
**Lasergestützte Strukturierung und
Gefügemodifikation der Elektrodenmaterialien
Lithiumcobaltoxid und Zinnoxid
für Lithium-Ionen-Batterien**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Robert Kohler

Tag der mündlichen Prüfung: 28.08.2013

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Hans Jürgen Seifert

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Reinhart Poprawe M. A.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	IV
Abstract	V
Nomenklatur	VI
Abkürzungen	VIII
1 Einleitung	1
1.1 Lithium-Ionen-Batterien (LIB)	2
1.1.1 Aufbau und Eigenschaften.....	2
1.1.2 Kathodenmaterialien	6
1.1.3 Anodenmaterialien	11
1.1.4 Elektrolyte	14
1.1.5 Dünnschicht-LIB	16
1.2 Lasermaterialbearbeitung.....	18
1.2.1 Lasermikrostrukturierung	19
1.2.2 Laser-Annealing.....	20
1.3 Zielsetzung	20
2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden	23
2.1 Ausgangsmaterialien	23
2.1.1 Dünnschichten	23
2.1.2 Pulver und Dickschichtelektroden	25
2.2 Laserstrukturierung.....	26
2.3 Wärmenachbehandlung	30
2.4 Charakterisierung der Oberflächentopographie.....	33
2.5 Strukturanalyseverfahren	34
2.5.1 Raman-Spektroskopie	34
2.5.2 Röntgenbeugung	35
2.6 Chemische Analyse.....	37
2.6.1 Integrale Elementbestimmung	37
2.6.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	38
2.6.3 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie.....	39
2.6.4 Koppelung von Laser-Ablation und Massenspektrometrie.....	39
2.7 Elektrochemische Charakterisierung	40

3	Versuchsergebnisse	44
3.1	Topographien nach Laserstrukturierung.....	44
3.1.1	Lithiumcobaltoxid	44
3.1.2	Zinnoxid	63
3.2	Gefügebeeinflussung von Lithiumcobaltoxid durch Laserstrukturierung.	66
3.2.1	Beeinflussung des strukturierten Materials	67
3.2.2	Massenspektrometrische Analyse des ablatierten Materials	72
3.3	Gefügeveränderungen von Lithiumcobaltoxid durch Wärmenach- behandlung.....	74
3.4	Gefüge von Zinnoxid	84
3.5	Elektrochemische Eigenschaften	86
3.5.1	Lithiumcobaltoxid	86
3.5.2	Zinnoxid	95
3.6	Gefügeveränderungen durch elektrochemische Zyklisierung.....	101
3.6.1	Lithiumcobaltoxid	101
3.6.2	Zinnoxid	104
4	Diskussion	106
4.1	Laserprozesse und Gefüge	106
4.1.1	Wärmenachbehandlung.....	106
4.1.2	Mikrostrukturierung	111
4.2	Erzeugung von Oberflächenstrukturen	113
4.2.1	Maskenabbildung.....	113
4.2.2	Entstehung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen	115
4.2.3	Technische Anwendbarkeit.....	125
4.3	Elektrochemische Zelleigenschaften	127
4.3.1	Lithiumcobaltoxid	128
4.3.2	Zinnoxid	131
5	Zusammenfassung	134
6	Literaturverzeichnis	137
	Danksagung	152
	Veröffentlichungen	153

Kurzfassung

Der hohe Bedarf an leistungsfähigen Energiespeichern für mobile Anwendungen mit Abmessungen bis in den Mikrometerbereich erfordert den Einsatz neuer Technologien und Forschungsansätze. Lithium-Ionen-Batterien haben sich aufgrund ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte als Speicher für elektrische Energie etabliert. Die Weiterentwicklung der Batteriematerialien, neben dem Elektrolyt vornehmlich die Kathode und die Anode ist dabei entscheidend, um den zukünftigen Anforderungen an Energiedichte, Zyklenstabilität und Hochstromfähigkeit gerecht zu werden.

Um die elektrochemischen Eigenschaften von Dünnschichtelektroden gezielt zu beeinflussen und zu optimieren, wurden Laserprozesse zur Modifizierung der Topographie und des Gefüges entwickelt. Zum einen wurde eine gezielte Mikrostrukturierung der Elektroden mittels UV-Excimer-Lasern eingesetzt, um die aktive Elektrodenoberfläche zu vergrößern und damit die Diffusion der Lithium-Ionen zu verbessern. Dabei wurden dreidimensionale Elektrodenarchitekturen erzeugt. Gleichzeitig konnten Volumenänderungen, die während des Ladens und Entladens auftreten, durch Mikrostrukturierung kompensiert werden. Zum anderen wurde eine gezielte Einstellung der kristallinen Phase und der Korngrößen durch einen lasergestützten Wärmenachbehandlungsprozess mit einem Diodenlaser durchgeführt. In dieser Arbeit wurden zwei Materialien, Lithiumcobaltoxid, ein gebräuchliches Kathodenmaterial mit geringer Volumenausdehnung sowie Zinnoxid, ein neuartiges Anodenmaterial mit hoher Volumenänderung während der Lithium-Ein- bzw. Auslagerung, betrachtet.

Es konnte durch elektrochemische Zelltests gezeigt werden, dass durch das Einbringen einer dreidimensionalen Mikrostruktur für beide Elektrodenmaterialien eine signifikante Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften möglich ist. Bei Lithiumcobaltoxid skaliert dieser Effekt linear mit der erzeugten Oberflächenvergrößerung. Ebenso konnte mit Hilfe des Laser-Annealings durch eine Variation der Annealing-Zeiten und -Temperaturen eine optimierte Kornstruktur und eine Erhöhung der Kapazität und Zyklenstabilität bei einer Laderate von 1C erreicht werden. In Zinnoxid-Dünnschichten konnten die durch Laserstrukturierung erhöhte Zyklenstabilität auf eine verringerte Schichtdelamination zurückgeführt werden, die aus reduzierten Schichtspannungen resultierte.

Abstract

The increasing demand for high-capacity energy storage systems for mobile applications down to the micrometer regime has generated the requirement for new technological approaches. Lithium-ion batteries have been established as the dominant storage device, due to their high energy and power density. The ongoing development of their main components, the electrolyte and the cathode and the anode is crucial to meet the requirements of future applications.

For the improvement of the electrochemical properties of thin film electrodes, different laser processes were developed and investigated to modify their topography and structure. On the one hand laser micro-structuring was applied to increase the active surface area and thereby enhance the lithium-ion diffusion. Furthermore, via micro-structuring the volume changes during charging and discharging of the battery could be compensated. UV excimer laser structuring was investigated for this purpose. On the other hand a targeted adjustment of the crystalline phase and the grain sized was studied using a laser-based thermal treatment applying a diode laser.

This investigation was performed on two very different electrode materials. One was lithium cobalt oxide, a commonly used cathode material with low volume changes during electrochemical cycling. The other was the anode material tin oxide, which undergoes a large volume expansion during lithium insertion.

Via battery testing it could be shown, that the manufacturing of three-dimensional micro-structures in the thin film electrodes could induce a significant improvement of electrochemical properties for both electrodes. A linear scaling of the electrochemical performance with increase of surface area by laser structuring was discovered for lithium cobalt oxide. By utilizing laser-annealing to optimize the grain size, a significant increase in capacity and cycling stability at a charging and discharging rate of 1C was possible. Delamination of the tin oxide thin film, which was identified as the main cause of capacity fading, could be significantly reduced by laser structuring and lead to an increased cycling stability.

Nomenklatur

Formel	Einheit	Beschreibung
A	[m ²]	Fläche
A _m	[W/kg]	Spezifische Leistung
A _s	[m ²]	strukturierte Oberfläche
A _u	[m ²]	unstrukturierte Oberfläche
A _V	[W/m ³]	Leistungsdichte
B	[rad]	Halbwertsbreite der Röntgenreflexe
C _t	[A]	C-Rate
E bzw. E _m	[Ah/kg]	Spezifische Energie
E _P	[J]	Laserpulsenergie
E _V	[Ah/m ³]	Energiedichte
F	[-]	Fresnel-Zahl
F _F	[C/mol]	Faraday-Konstante
N	[-]	Laserpulsanzahl
NA	[-]	Numerische Apertur
OV	[-]	Oberflächenvergrößerung
I	[A]	Stromstärke
K ₁	[-]	Scherrer-Formfaktor
K ₂	[μm]	Konstante
Q	[Ah]	Kapazität
R	[J/mol K]	Universelle Gaskonstante
R _L	[nm/Puls]	Abtragsrate
T	[°C]	Temperatur
U	[V]	Spannung
V	[m ³]	Volumen
b	[m]	Spaltbreite
c	[-]	Kornwachstumsexponent
d	[m]	Sputtertiefe
d _k	[nm]	Mittlere Korngröße
d _N	[nm]	Netzebenenabstand
d _s	[m]	Strukturdurchmesser
f	[Hz]	Frequenz

h_r	[m]	Restschichtdicke
h_s	[m]	Strukturhöhe
l_A	[m]	Strukturabstand auf der Maske
l_B	[m]	Strukturbreite auf der Maske
l_m	[m]	Länge des Bearbeitungsfeldes
l_p	[m]	Pulsversatz
l_s	[m]	Scanversatz
m	[kg]	Masse
n_0	[-]	Brechungsindex
n_{Li_2O}	[-]	Brechungsindex von Lithiumoxid
s	[m]	Minimaler Abstand zwischen zwei unterscheidbaren Strukturen
t	[s]	Zeit
v	[mm/s]	Verfahrgeschwindigkeit
x	[Mol-%]	Stoffmengenanteil
z	[-]	Anzahl der ausgetauschten Elektronen
z_0	[m]	Abstand zum Beugungsspalt
Λ	[nm]	Periodizität
α	[°]	Einfallswinkel der Laserstrahlung
α_{eff}	[m ⁻¹]	Effektiver Absorptionskoeffizient
α_T	[°]	Grenzwinkel zur Totalreflexion
λ	[nm]	Wellenlänge
ε	[J/cm ²]	Energiedichte
$\acute{\varepsilon}$	[-]	Emissivität
ε_S	[J/cm ²]	Abtragsschwelle
θ	[°]	Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene
μ_A	[V]	Elektrochemisches Potential der Anode
μ_K	[V]	Elektrochemisches Potential der Kathode
ν_{rep}	[Hz]	Pulsfrequenz
ρ_s	[m ⁻²]	Strukturdichte
T	[ns]	Pulsdauer

Abkürzungen

Al	Aluminium
Ar	Argon
C	Kohlenstoff
Co	Cobalt
Co ₃ O ₄	Cobalt(II,III)-Oxid
CoO	Cobalt(II)-Oxid
EC	Ethylencarbonat
EMK	Elektromotorische Kraft
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
FIB	Fokussierter Ionenstrahl
HF	Hochfrequenz
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
Li	Lithium
LIB	Lithium-Ionen-Batterien
Li ₂ CO ₃	Lithiumcarbonat
LiCoO ₂	Lithiumcobaltoxid
Li ₂ O	Lithiumoxid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LIPSS	laser-induced periodic surface structures
MEMS	Mikroelektromechanische Systeme
O	Sauerstoff
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFID	Radio-Frequency Identification
SEI	solid electrolyte interphase
SnO ₂	Zinndioxid
TGHE	Trägergasheißextraktion
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenbeugung
XRR	Röntgenreflektometrie

1 Einleitung

In den letzten beiden Dekaden hat das extreme wirtschaftliche Wachstum im Bereich mobiler elektronischer Geräte, wie Mobiltelefone und Laptops, ein großes Interesse an kompakten, leichten Energiespeichersystemen hervorgerufen [1]. Weiterhin forcieren industrielle und öffentliche Forschungseinrichtungen weltweit, bedingt durch die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Energieträger sowie aufgrund ökologischer Aspekte, die Forschung an Energiespeichern für Elektrofahrzeuge [2]. Dabei liegen einerseits Hybridfahrzeuge mit einem Energiespeicher zur Unterstützung eines Verbrennungsmotors wie auch reine Elektrofahrzeuge im Fokus des Interesses [3,4]. Auch der fortschreitende Ausbau erneuerbarer Energien, besonders der Wind- und Solarenergie, erfordert aufgrund der damit verbundenen zeitlich stark schwankenden Energiebereitstellung, effiziente Energiespeicher [5]. Ein weiterer Anwendungsbereich für wiederaufladbare Batterien ergibt sich durch die stetige Verkleinerung mobiler Geräte und dem damit verbundenen Bedarf an Energiespeichern mit immer geringeren Abmessungen [6,7]. Mögliche Anwendungen sind hierbei beispielsweise Sensoren und Radio-Frequency Identification (RFID) Chips [8].

Ein Vergleich unterschiedlicher Energiespeichertechnologien ist in Abb. 1-1 im sogenannten Ragone-Plot dargestellt. Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zeigen im Vergleich mit anderen Batterietypen, wie dem Bleiakkumulator, der Nickel-Cadmium- und der Nickel-Metallhydrid-Batterie, deutlich höhere spezifische Energien. Gegenüber Lithium-Metall-Systemen mit ihrer inhärenten hohen Reaktivität des metallischen Lithiums besitzt die Lithium-Ionen-Technologie signifikante Vorteile in Bezug auf die Betriebssicherheit [9]. Kondensatoren besitzen zwar sehr hohe spezifische Leistungen, stellen aber nur geringe Energiedichten zur Verfügung. Redox-Flow-Zellen sind zwar im Vergleich kostengünstiger, weisen aber auch geringere spezifische Energien und spezifische Leistungen auf [10].

Lithium-Ionen-Batterien mit spezifischen Energien von derzeit bis zu 200 Wh/kg und Energiedichten von 500 Wh/l sind jedoch fossilen Energieträgern, wie Benzin, das eine theoretische spezifische Energie von ca. 12 kWh/kg bzw. eine Energiedichte von 9 kWh/l [11] aufweist, deutlich unterlegen. Berücksichtigt man den mit ca. 20% deutlich geringeren Wirkungsgrad eines Verbrennungsmotors im Vergleich zum

Elektromotor, so verringert sich der Abstand zwar, es sind jedoch weitere Forschungsanstrengungen notwendig, bevor ein durch eine Lithium-Ionen-Batterie gespeistes Antriebssystem gegenüber dem Verbrennungsmotor im Bezug auf Kosten und Kenndaten, wie spezifische Energie und Lebensdauer, eine für den Verbraucher akzeptable Alternative darstellt [12].

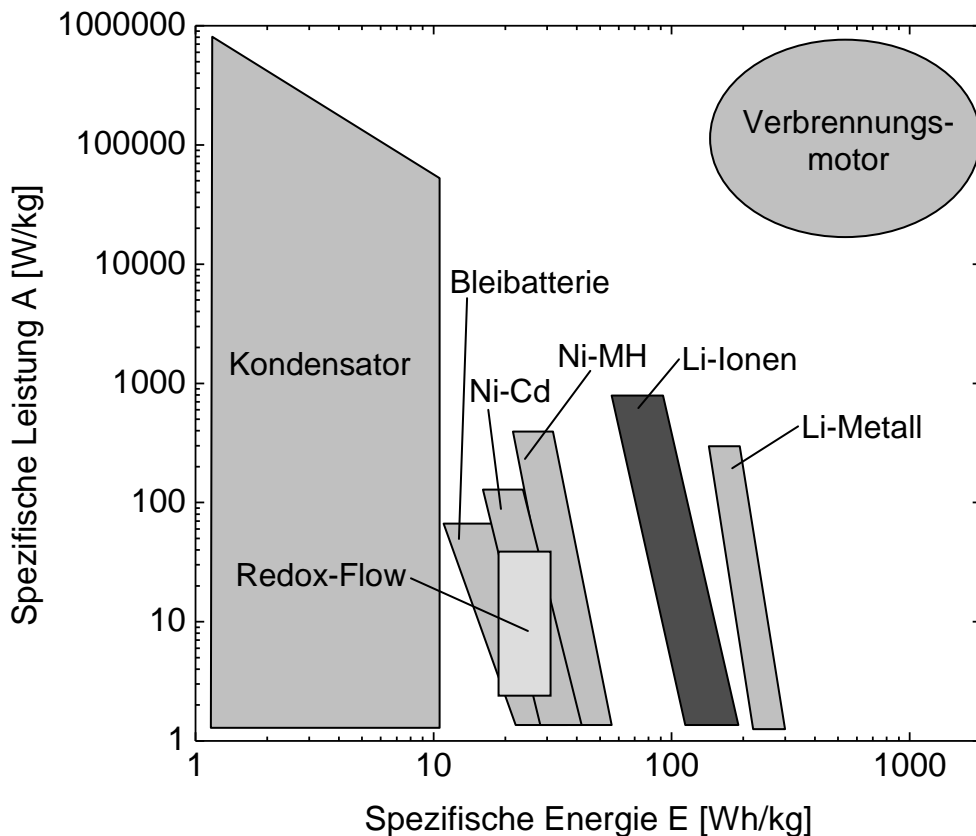


Abb. 1-1: Ragone-Plot der spezifischen Leistung und Energie ausgewählter Energiespeichertechnologien [10,11,13,14].

1.1 Lithium-Ionen-Batterien (LIB)

Der Begriff Batterie bezeichnet ursprünglich eine Zusammenschaltung mehrerer elektrochemischer Zellen inklusive der Steuerungselektronik. Es hat sich jedoch ein Bedeutungswandel des Begriffs vollzogen, so dass mit einer Batterie auch eine einzelne Zelle gemeint sein kann [15].

1.1.1 Aufbau und Eigenschaften

Die Funktionsweise einer wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Zelle beruht auf der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in beziehungsweise aus den

beiden Elektroden, der Kathode und der Anode. Die Kathode ist dadurch charakterisiert, dass an ihr eine Reduktionsreaktion abläuft, d.h. es werden Elektronen aus dem Stromkreis aufgenommen. An der Anode läuft gleichzeitig eine Oxidationsreaktion ab, bei der Elektronen an den Stromkreis abgegeben werden. Beim Laden wird der Stromfluss umgekehrt, somit wechselt auch die Elektrode an der die Oxidationsreaktion bzw. Reduktionsreaktion stattfindet. Die Elektrodenbezeichnungen müssten dann ebenso vertauscht werden. Es ist jedoch Konvention, die Elektroden nach der beim Entladen ablaufenden Reaktion zu benennen [15]. Unabhängig von der Stromrichtung können die Begriffe positive bzw. negative Elektrode verwendet werden.

Die neben den beiden Elektroden dritte wichtige Komponente einer Lithium-Ionen-Zelle ist der Elektrolyt. Dieser ist ein elektrischer Isolator, besitzt aber eine hohe Leitfähigkeit für Lithium-Ionen. Seine Hauptfunktionen sind die Ermöglichung eines Ionentransports zwischen Kathode und Anode sowie die Verhinderung eines elektrischen Kurzschlusses. Da die eingesetzten Stromableiter bestehend aus dünnen Metallfolien eine geringe mechanische Stabilität aufweisen, ist bei Verwendung eines flüssigen Elektrolyten zusätzlich ein Separator notwendig, um einen direkten Kontakt zwischen den Elektroden zu vermeiden [16].

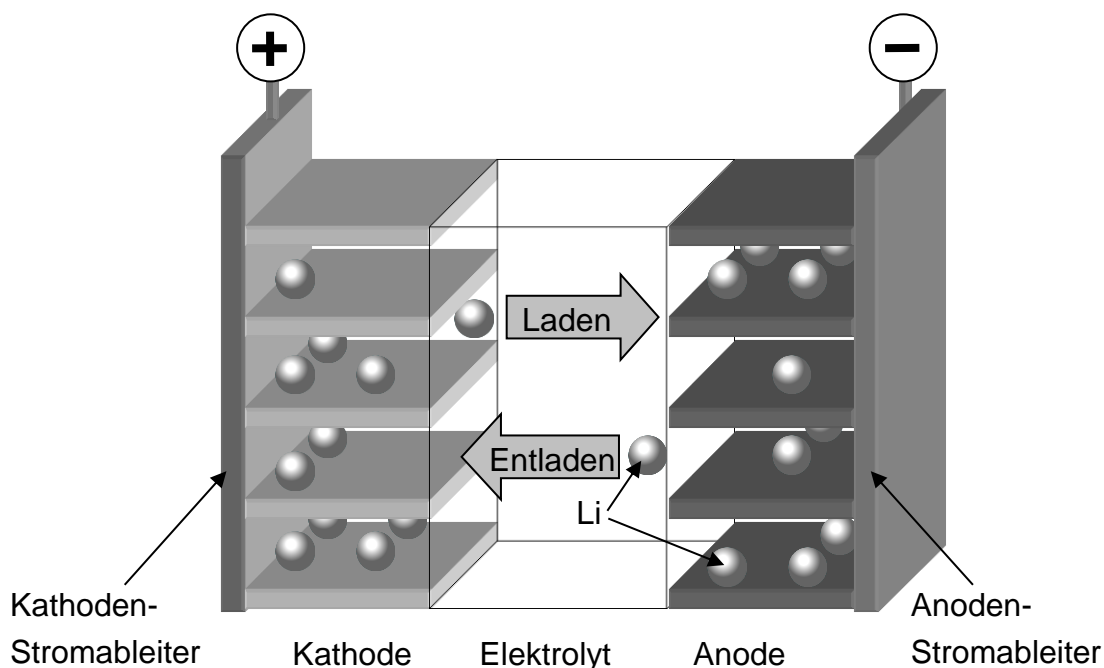


Abb. 1-2: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Lithium-Ionen-Diffusion beim Laden und Entladen einer Lithium-Ionen-Zelle.

Im entladenen Zustand sind die Lithium-Ionen in der Kathode eingelagert. Wird die Zelle geladen, diffundieren diese aus der Kathode in den Elektrolyt und lagern sich in

die Anode ein. Aufgrund der Ladungserhaltung wird für jedes Lithium-Ion ein Elektron transportiert. Beim Entladen werden Lithium-Ionen von der Anode aus- und in die Kathode eingelagert. Eine anschauliche Darstellung hierzu zeigt Abb. 1-2.

Die derzeit am häufigsten verwendeten Elektrodenmaterialien, LiCoO_2 als Kathodenmaterial, Graphit als Anodenmaterial, sind dieselben, die bei Einführung der Lithium-Ionen-Batterie Anfang der 1990er verwendet wurden [17,18]. Für diese Materialien sind die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen in Tab. 1-1 aufgelistet. Dabei ist zu beachten, dass bei Verwendung von LiCoO_2 als Kathodenmaterial maximal ca. 50% der vorhandenen Lithium-Ionen ausgelagert werden sollten, um irreversible Phasenumwandlungen zu vermeiden, die die Lebensdauer der Zelle drastisch reduzieren [19].

Tab. 1-1: Reaktionsgleichungen der beim Laden und Entladen an den Elektroden stattfindenden Vorgänge ($x \leq 0,5$, $y \leq 0,5$).

	Laden	Entladen
Anode	$\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$	$\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-y}\text{C}_6 + y\text{Li}^+ + ye^-$
Kathode	$\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li} + xe^-$	$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2 + y\text{Li} + ye^- \rightarrow \text{Li}_{0,5+y}\text{CoO}_2$
Gesamtreaktion	$\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$	$\text{LiC}_6 + \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-y}\text{C}_6 + \text{Li}_{0,5+y}\text{CoO}_2$

Batteriekenngrößen

Die Triebkraft für die Bewegung der Ladungsträger wird als elektromotorische Kraft (EMK) [V] bezeichnet. Diese ergibt sich aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale von Kathode μ_K [V] und Anode μ_A [V] mit

$$\text{EMK} = \mu_K - \mu_A \quad (1)$$

Im thermodynamischem Gleichgewicht entspricht die Zellspannung U [V] der EMK [V]. Die einzelnen Potentiale sind abhängig vom Lithierungsgrad der Elektroden. Im thermodynamischen Gleichgewicht lässt sich mit der Anzahl der ausgetauschten Elektronen z , der Zellspannung U [V] und der Faraday-Konstante F_F [C/mol] die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Gesamtreaktion der Zelle [kJ/mol] mit

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot U \quad (2)$$

bestimmen. Außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts, weicht die Zellspannung von der Ruhespannung ab.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG [kJ/mol] kann für eine Reaktionsgleichung



auch über die Nernst'sche Gleichung beschrieben werden

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}, \quad (4)$$

mit der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 [kJ/mol], der universellen Gaskonstante R [J/mol K], der Temperatur T [K] und den Aktivitäten der Produkte und Edukte $a_{A, B, C, D}$.

Die Gesamtladung Q , die auch als Kapazität einer Zelle bezeichnet wird, und in Coulomb [C] oder Amperestunden [Ah] angegeben wird, ergibt sich mit

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (5)$$

aus der zeitabhängigen Stromstärke $I(t)$ [A] im Zeitintervall von t_1 bis t_2 .

Aufgrund der Vielfalt unterschiedlicher Batteriesysteme, sind einheitliche Kenngrößen notwendig, um einen Vergleich vorzunehmen. Die Kapazität Q [Ah] einer Zelle ist beispielsweise entscheidend von der Masse der Aktivmaterialien abhängig. Es wird daher häufig die spezifische Energie E_m [Wh/g] oder Energiedichte E_v [Wh/m³] verwendet, in die auch die Zellspannung U [V] miteinbezogen wird:

$$E_m = \frac{Q \cdot U}{m} \quad \text{bzw.} \quad E_v = \frac{Q \cdot U}{V}, \quad (6)$$

mit der Kapazität Q [Ah], dem Volumen V [m³] und der Masse m [kg] der Zelle.

Von großer Bedeutung ist jedoch nicht nur die gespeicherte Energiemenge sondern auch wie schnell diese verfügbar ist, d.h. mit welcher elektrischen Leistung die Zelle betrieben werden kann. Dies wird durch die spezifische Leistung A_m [W/kg] oder die Leistungsdichte A_v [W/m³] beschrieben, die sich ergibt mit [15]:

$$A_m = \frac{I \cdot U}{m} \quad \text{bzw.} \quad A_v = \frac{I \cdot U}{V}, \quad (7)$$

wobei U [V] die Zellspannung, I [A] die Stromstärke, V [m³] das Volumen und m [kg] die Masse der Zelle bezeichnet.

Wie aus Gleichung (7) ersichtlich ist, hängt die elektrische Leistung einer Zelle direkt von der Stromstärke ab, die mit dem Ladungstransport pro Zeiteinheit in der Zelle

korreliert. Als eine von der Zellgröße unabhängige Kenngröße für den Lade- und Entladestrom wurde die sogenannte C-Rate C_t eingeführt. Sie bestimmt sich aus dem Quotient aus der Gesamtladung der Batterie Q [Ah] und der Zeit t [h] in der diese vollständig be- bzw. entladen wird:

$$C_t = \frac{Q}{t}. \quad (8)$$

Die C-Rate ändert sich kontinuierlich, da die Kapazität selbst eine Funktion des Lade-/Entladestroms ist. Üblicherweise wird ein repräsentativer Wert für die C-Rate aus der Anfangskapazität einer Zelle oder aus der theoretischen Kapazität bestimmt. Ein weiterer wichtiger Batteriekennwert ist die Zyklenstabilität oder Zyklierbarkeit. Diese beschreibt, in welchem Maße die verfügbare Kapazität mit steigender Anzahl der Lade- und Entladezyklen abnimmt.

Diese für die Gesamtbatterie entscheidenden Kenngrößen hängen direkt von den verwendeten Elektrodenmaterialien ab. Zur Verbesserung der Kennwerte, wie der spezifischen Kapazität, der Leistungsdichte und der Zyklenstabilität, einer Lithium-Ionen-Zelle ist demnach eine Weiterentwicklung der insbesondere der Kathoden- und Anodenmaterialien sowie deren Struktur notwendig [20-22].

1.1.2 Kathodenmaterialien

Ein Großteil der Forschungsaktivitäten im Bereich der Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien ist auf Lithiumübergangsmetalldioxyde $LiMO_2$ ($M = Co, Ni, Mn$) fokussiert [17,23,24]. Diese können in Schichtstrukturen kristallisieren, was eine effiziente Lithium-Ionen-Diffusion entlang dieser Schichten ermöglicht [25]. Man spricht hier auch von einer zweidimensionalen Ionen-Leiterstruktur. Die Ein- bzw. Auslagerung von Lithium aus der Kristallstruktur wird auch als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet.

Als erstes kommerziell verwendetes Kathodenmaterial wurde $LiCoO_2$ vielfach untersucht [26,27]. Es wurde bereits in den 50er Jahren des vergangenen Jahrhunderts synthetisiert [28,29] und ist eines der derzeit gebräuchlichsten Kathodenmaterialien [30,31].

Für $LiCoO_2$ sind drei unterschiedliche Phasen bekannt [32], die Hochtemperatur-(HT-)Phase, die Tieftemperatur-(LT-)Phase, sowie die Steinsalz-Phase. HT- bzw. LT- $LiCoO_2$ erhalten ihre Bezeichnung von ihrer Synthesetemperatur. LT- $LiCoO_2$ wird typischerweise über Feststoffreaktionen bei ca. 400°C gebildet, während sich HT- $LiCoO_2$ ab etwa 600°C erzeugen lässt [33,34]. Über Ionenaustauschreaktionen

beispielsweise ist jedoch eine Herstellung von HT-LiCoO₂ auch bei tieferen Temperaturen möglich [35]. Die Sauerstoff-Anionenordnung dieser drei LiCoO₂-Phasen ist identisch. Unterschiede zeigen sich jedoch in der Kationenordnung [26]. Die Kristallstrukturen der Phasen von LiCoO₂ sind schematisch in Abb. 1-3 dargestellt. Lithium- und Cobalt-Ionen bilden mit sechs Sauerstoff-Ionen Oktaeder aus, die sich an den Kanten berühren. Die kubische Steinsalz-Phase kristallisiert in NaCl-Struktur (Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m) mit einer regellosen Verteilung der Kationen. LT-LiCoO₂ besitzt eine Spinell-ähnliche Struktur (Raumgruppe Fd $\bar{3}$ m, Abb. 1-3 a). HT-LiCoO₂ kristallisiert in einer α -NaFeO₂-ähnlichen Struktur (Raumgruppe R $\bar{3}$ m, Abb. 1-3 b) mit dichtestgepacktem Sauerstoffuntergitter und mit Lithium- bzw. dem Übergangsmetall-Ion auf Oktaederlückenplätzen. Die Anordnung von abwechselnden Lithium- bzw. Übergangsmetallebenen in kubischer (111)-Richtung führt zu einer hexagonalen Verzerrung (Abb. 1-3 c). Dabei beträgt das Verhältnis der Gitterkonstanten $c/a=4,98$ im Vergleich zur kubisch dichtesten Kugelpackung mit $c/a=4,90$ [26].

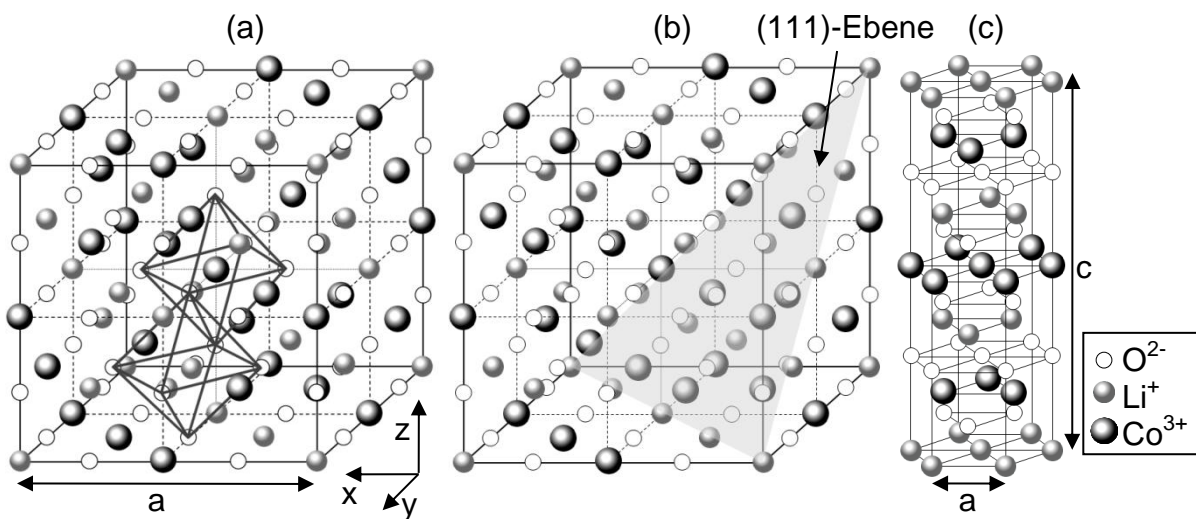


Abb. 1-3: Schematische Darstellung der Elementarzellen von LT-LiCoO₂ (a) sowie von HT-LiCoO₂ im kubischen Gitter unter Vernachlässigung der hexagonalen Verzerrung (b) und im hexagonalen Gitter (c) [32].

Da die Steinsalz-Phase aufwendig herzustellen und daher wenig untersucht ist, wird in der Literatur häufig von lediglich zwei LiCoO₂-Phasen (HT- und LT-) berichtet [26]. Die theoretische Kapazität des Materials liegt bei 274 mAh/g. Aufgrund irreversibler Phasenumwandlungen beim Ausbau des Lithiums ist jedoch nicht die gesamte Kapazität praktisch verfügbar. Als Kathodenmaterial wird vornehmlich HT-LiCoO₂

eingesetzt, das mit 140 mAh/g eine deutlich höhere reversible spezifische Kapazität als LT-LiCoO_2 besitzt und damit im Fokus der Forschung liegt [36].

Während der Lithium-Auslagerung aus $\text{HT-Li}_x\text{CoO}_2$ finden Phasenumwandlungen statt, diese sind im Phasendiagramm nach Reimers und Dahn dargestellt (Abb. 1-4 a) [37]. Für einen Lithiumanteil x von $0,93 \geq x \geq 1$ wird eine hexagonale Phase H_1 beobachtet. Im Bereich von $0,75 \geq x \geq 0,93$ koexistiert eine weitere hexagonale Phase H_2 mit H_1 . Diese unterscheiden sich in ihrem Gitterparameter c um etwa 0,7% während der Gitterparameter a nahezu gleich ist [37]. Die beiden Phasen weisen allerdings deutliche Unterschiede in ihrer elektronischen Struktur auf. Während H_1 ein elektrischer Isolator ist, besitzt H_2 metallischen Charakter [38]. Das Zweiphasengebiet $\text{H}_1 + \text{H}_2$ führt zu einem ausgeprägten Spannungsplateau während der Aus- und Einlagerung von Lithium bei etwa 3,9 V gegen Li/Li^+ . Für Lithiumanteile von $x < 0,55$ werden bei Temperaturen $< 60^\circ\text{C}$ Lithium-Ordnungsvorgänge beobachtet, die zur Bildung einer monoklinen Phase (Raumgruppe P2/m) führen [39]. Bis zu einem Lithiumgehalt von $x = 0,5$ findet eine Ausdehnung der c -Achse statt. Dies führt zu einer Volumenänderung von etwa 2,6% [37]. Eine weitere Lithium-Auslagerung führt zu einer deutlichen Verringerung der Länge der c -Achse um bis zu 11%, die mit einer signifikanten Verringerung der Reversibilität verbunden ist [40]. Unterstützt wird das Phasendiagramm durch Entropiemessung von Yazami [41] (Abb. 1-4 b). Insbesondere die Lithiumordnungsvorgänge bei Lithiumgehalten von $0,51 < x < 0,58$, die zur Bildung der monoklinen Phase führen, konnten hierdurch validiert werden.

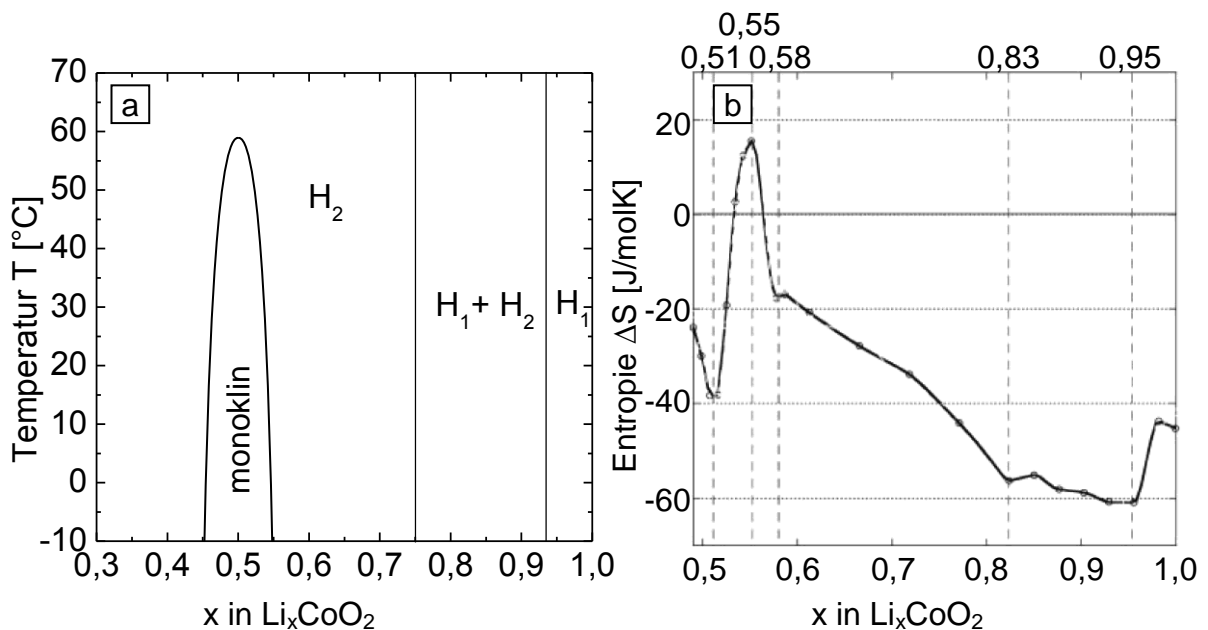


Abb. 1-4: Phasendiagramm als Funktion des Lithiumanteils x in Li_xCoO_2 (a) [37] sowie Entropie in Abhängigkeit des Lithiumanteils (b) [41].

Nachteilig an der Verwendung von LiCoO_2 als Kathodenmaterial sind der vergleichsweise hohe Rohstoffpreis von Cobalt sowie dessen Umwelt-unverträglichkeit. Da LiNiO_2 die gleiche Kristallstruktur wie HT- LiCoO_2 besitzt, Nickel aber nicht die erwähnten negativen Eigenschaften des Cobalts aufweist, wurde es als alternatives Kathodenmaterial untersucht [42,43]. Die maximalen Kapazitäten, die mit LiNiO_2 erreichbar sind, liegen mit 150 - 160 mAh/g höher als die von LiCoO_2 [44]. Jedoch ist die stöchiometrische Herstellung von LiNiO_2 schwierig, da sich bei der Synthese häufig $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ bildet, bei dem Lithium-Atome durch Nickel substituiert werden und eine störungsfreie Diffusion behindert wird [45]. Mischkristalle der Form $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, die einen Kompromiss zwischen positiven und negativen Eigenschaften von LiCoO_2 und LiNiO_2 darstellen, werden als vielversprechende Kathodenmaterialien diskutiert [46,47].

Da Mangan kostengünstiger als Nickel und vor allem Cobalt ist, wird auch orthorhombisches LiMnO_2 , das ebenso eine Schichtstruktur aufweist, als Kathodenmaterial untersucht [48,49]. Bei einem Manganoxidationszustand Mn^{3+} wird jedoch das Auftreten der Jahn-Teller-Verzerrung beobachtet [50]. Die MnO_6 -Oktaeder werden dabei gestaucht bzw. gestreckt, was sich negativ auf das Zyklierverhalten auswirkt [51]. Ein Vergleich der Kapazitäten und elektrochemischen Potentiale unterschiedlicher Kathodenmaterialien ist in Abb. 1-5 dargestellt.

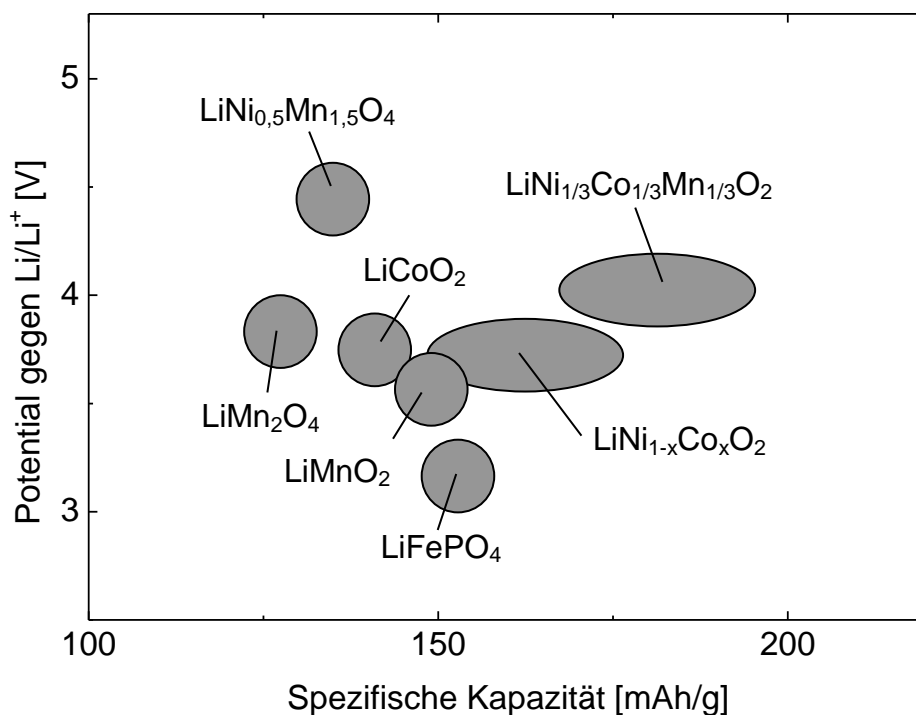


Abb. 1-5: Elektrochemisches Potential gegen Li/Li^+ und spezifische Kapazität ausgewählter Kathodenmaterialien [30,52].

Ein weiteres kommerziell eingesetztes Kathodenmaterial ist $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [23]. Die Vorteile dieses Mischkristalls sind die hohen spezifischen Kapazitäten bis zu 200 mAh/g, eine hohe Zyklenstabilität sowie eine Kostenreduzierung infolge des geringen Cobaltanteils [53].

Eine weitere Materialklasse für Kathoden sind Materialien mit Spinellstruktur, einer dreidimensionalen Lithium-Ionen-Leiterstruktur. Neben dem LiMn_2O_4 , das reversible Kapazitäten von ca. 110 mAh/g liefert, werden auch einige sogenannte Hochvoltspinnelle diskutiert [54]. $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_2$ zeigt beispielsweise eine Ein- bzw. Auslagerung von Lithium bei einer Spannung von 4,5 bis 5 V [55]. Eine hohe Energiedichte wird dabei durch eine hohe Spannung realisiert (vgl. Gleichung 6). Eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften unterschiedlicher Kathodenmaterialien kann beispielsweise durch eine Dotierung mit anderen Fremdatomen wie z.B. Aluminium, Magnesium oder Fluor erreicht werden, die eine Stabilisierung der Kristallstruktur bewirken [56].

Neben der Energiedichte, die sich aus der spezifischen Kapazität und der Zellspannung ergibt (Gleichung 6), ist die Leistungsdichte ein entscheidender Parameter (Gleichung 7). Diese wird wiederum durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen begrenzt. Eine Verringerung der Lithium-Ionen-Diffusionswege kann durch eine Verkleinerung der Aktivmaterialkörner ausgehend von Korngrößen im Mikrometerbereich bei konventionellen Elektroden bis hin zu Korngrößen im Nanometerbereich von > 2 nm erreicht werden [57]. Dies führt zu mehreren, für den Einsatz als Elektroden in Lithium-Ionen-Zellen positiven Eigenschaften [58]:

- Die elektrische Leitfähigkeit wird verbessert. Dies erlaubt die Verwendung von Materialien, die aufgrund von geringer elektrischer Leitfähigkeit nicht einsetzbar sind. Wichtigstes Beispiel hierfür ist Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) [59].
- Die mechanischen Spannungen im Aktivmaterial, die durch den Ein- und Ausbau von Lithium auftreten, werden durch eine geringe Teilchengröße reduziert.
- Die geringe Größe der Körner und die damit verbundenen kurzen Diffusionswege ermöglichen zusammen mit einem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis eine schnelle Lithium-Ionen-Diffusion und somit hohe Lade-/Entladeraten und Leistungsdichten.

Nachteilig sind jedoch die vergleichsweise aufwändige Herstellung der Nanopulver sowie die große Elektrodenoberfläche an der unerwünschte chemische Reaktionen ablaufen können (bspw. Oberflächenpassivierung, Verlust an Aktivmaterial), die die

Zyklenstabilität negativ beeinflussen [60]. Zur Vermeidung von Oberflächenreaktionen sowie zur generellen Verbesserung der Zyklenstabilität werden Prozesse zur Beschichtung bzw. Oberflächenmodifikation des Aktivmaterials entwickelt [61,62]. Weiterhin wird durch die hohe Porosität der Nanomaterialien die Energiedichte der Zelle verringert [63].

1.1.3 Anodenmaterialien

Um eine hohe Arbeitsspannung der Zelle zu gewährleisten, ist bei Anodenmaterialien ein möglichst geringes Potential notwendig. Metallisches Lithium besitzt eine hohe spezifische Kapazität von 3860 mAh/g und das geringste Redoxpotential aller Elemente. Seine schlechte Zyklenstabilität, die leichte Entflammbarkeit durch ausgeprägte Reaktivität mit Wasser und Sauerstoff sowie die Gefahr von Kurzschlüssen durch Lithium-Dendritenbildung stellen entscheidende Nachteile für die Verwendung als Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Zellen dar [64]. In sogenannten Lithium-Polymer-Batterien mit einem Polymergel als Elektrolyt wird metallisches Lithium als Anodenmaterial dennoch eingesetzt [65].

Das derzeit am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial ist Graphit, da es preisgünstig ist sowie eine hohe Zyklenstabilität aufweist [66]. Im Vergleich mit anderen Anodenmaterialien werden bei Graphit mit 372 mAh/g geringere spezifische Kapazitäten erreicht. Die Lithium-Ionen werden in einem Interkalationsprozess zwischen den Kohlenstoffschichten des Graphits eingelagert. Um leistungsfähigere Lithium-Ionen-Zellen zu erhalten, werden neue Anodenmaterialien mit höheren spezifischen Kapazitäten intensiv untersucht [67]. Lithium ist in der Lage mit vielen Metallen M intermetallische Phasen Li_xM bei geringen Potentialen zu bilden, die mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden können [68]:



Die Phasen durchlaufen bei der Reaktion mit Lithium bedeutende strukturelle Veränderungen. Die bei der Lithium-Einlagerung auftretenden Volumenänderungen können zum mechanischen Versagen der Anodenschichten führen. Ausgeprägte Rissbildung führt dabei zu einem Verlust des elektrischen Kontaktes und somit zu einer drastischen Reduzierung der Kapazität bereits nach wenigen Zyklen [68]. Beim Vergleich von Graphit mit intermetallischen Lithiumphasen wird deutlich, dass diese zwar deutlich höhere Kapazitäten aufweisen, gleichzeitig aber auch signifikante Volumenänderungen von über 300% während der Reaktion mit Lithium durchlaufen (Abb. 1-6).

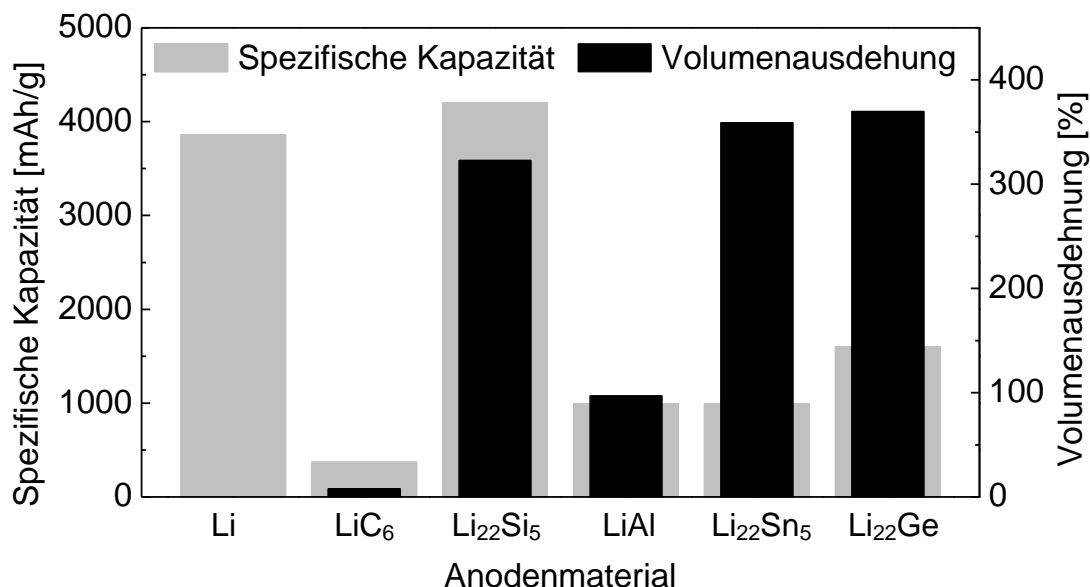


Abb. 1-6: Spezifische Kapazität und Volumenausdehnung ausgewählter Anodenmaterialien bei der Reaktion mit Lithium [69].

Metallisches Zinn erlaubt beispielsweise eine reversible Reaktion mit Lithium mit einem Potential von etwa 0,6 V gegen Lithium bei einer theoretischen spezifischen Kapazität von 994 mAh/g [70]. Dies ist mit einer Volumenausdehnung von bis zu 359% verbunden [71].

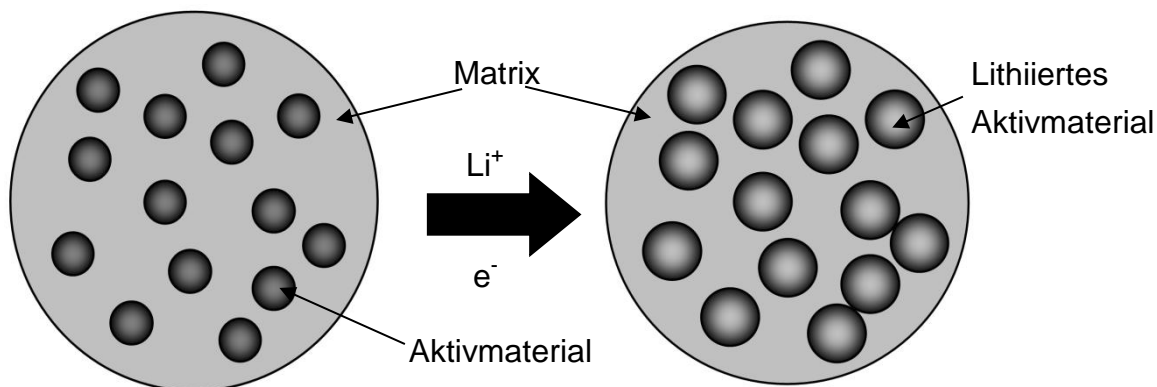


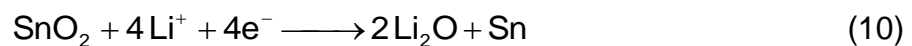
Abb. 1-7: Schematische Darstellung des Lithiierungsvorgangs bei einem Aktivmaterial (z. B. SnO₂), das in eine inaktive Matrix eingelagert ist.

Durch Verwendung von SnO₂ statt Sn als Anodenmaterial kann ein stabileres Zyklenverhalten erreicht werden [72]. Der dabei zugrunde liegende Mechanismus ist, dass Aktivmaterial in eine Matrix mit inaktiven oder weniger aktiven, leitfähigen Komponenten eingebracht wird. Die leitfähige Matrix verhindert dabei, dass der elektrische Kontakt zum Aktivmaterial durch Rissbildung verloren geht und verringert den damit verbundenen Kapazitätsverlust (Abb. 1-7). Zusammenfassend lassen sich

abhängig vom Mechanismus der Lithiumeinlagerung drei unterschiedliche Elektrodenmaterialklassen definieren [73]:

- Interkalationsmaterialien, bei denen Lithium in eine bestehende Struktur ein- und ausgelagert wird (z.B. Graphit) [74].
- Materialien, die mit Lithium unter Bildung einer intermetallischen Phase reagieren (z.B. Zinn) [70].
- Materialien, bei denen das Aktivmaterial bei Lithiumeinlagerung unter Bildung einer inaktiven Matrix entsteht (z.B. SnO₂) [75].

Die an einer SnO₂-Anode ablaufenden elektrochemischen Vorgänge lassen sich mit zwei Reaktionsgleichungen beschreiben [71]. In einer ersten Reaktion reagiert der Sauerstoff des Zinnoxids mit Lithium unter Bildung einer amorphen Matrix aus Li₂O und metallischem Zinn (Gleichung 10). Diese nur begrenzt reversible Umwandlung hat eine Kapazität von 711 mAh/g. Im zweiten Schritt reagiert Lithium unter Bildung einer intermetallischen Verbindung mit Zinn (Gleichung 11). Dabei können bei Bildung von Li₂₂Sn₅ maximal 4,4 Li-Atome pro Sn-Atom reversibel eingelagert werden, was bei Berücksichtigung der inaktiven Matrix einer Kapazität von 781 mAh/g entspricht.



Da sich das Material auf der mikrostrukturellen Ebene während der elektrochemischen Zyklisierung umwandelt, ist im Gegensatz zur den Interkalationsmaterialien das Vorhandensein einer definierten, stabilen Kristallstruktur keine Voraussetzung für den Einsatz als Anodenmaterial. So stellen Zusammensetzungen SnO_x, mit x im Bereich von 0 bis 2, potentielle Anodenmaterialien dar [76,77].

Ein Nachteil der SnO_x-Anode ist jedoch der hohe Bedarf an Lithium-Ionen zur Bildung der Li₂O-Matrix. Dieser muss durch einen Überschuss an Kathodenmaterial aufgebracht werden, was die Energiedichte der Zelle entsprechend verringert. Trotz der stabilisierenden Wirkung der Li₂O-Matrix ist die signifikante Volumenausdehnung ein entscheidendes Problem für die Zyklenbeständigkeit [78]. Zur Kompensierung der Volumenausdehnung wird einerseits der bereits erwähnte Ansatz verfolgt, ein feinkörnigeres Gefüge bis hin zu nanoskaligen Materialien einzusetzen [79], andererseits wird die Verwendung von Kompositmaterialien auf Basis von Kohlenstoff (z.B. C-SnO₂ oder C-Si) untersucht [80].

1.1.4 Elektrolyte

Die Hauptfunktion des Elektrolyts ist die Ermöglichung des Transports von Lithium-Ionen zwischen der Kathode und der Anode unter definierten Bedingungen (Spannungsfenster, Temperatur, Strom). Zusätzlich sind Eigenschaften, wie elektrische Isolation, Dicke, Umweltverträglichkeit und Kosten zu beachten. Für die Begrenzung der Selbstentladung einer Zelle auf ca. 10% pro Monat sollte die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyts einen Wert von 10^{-12} S/cm nicht überschreiten [81].

Der Elektrolyt ist maßgeblich für den schnellen Ionentransport und somit für hohe Leistungsdichten verantwortlich. Die ionische Leitfähigkeit ist daher ein entscheidendes Leistungsmerkmal. In kommerziellen Lithium-Ionen-Zellen werden vornehmlich Flüssigelektrolyte auf Basis von wasserfreien, organischen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) oder Diethylcarbonat (DEC) in Verbindung mit einem Lithiumleitsalz, wie beispielsweise Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 , verwendet [82]. Die organischen Komponenten bieten den Vorteil einer hohen Lithium-Ionen-Leitfähigkeit mit Werten im Bereich von 10^{-2} S/cm. Allerdings ist zu beachten, dass sich die Elektrolyte auf Basis anorganischer Lösungsmittel bei Spannungen $< 0,8$ V gegen Li/Li^+ zersetzen [83]. An der Anode bildet sich daher eine Passivierungsschicht aus Zersetzungsprodukten, die *solid electrolyte interphase* (SEI) genannt wird. Diese Fest-Flüssig-Grenzphase verhindert eine weitere Zersetzung des Elektrolyts. Die Ausbildung einer stabilen SEI, die eine hohe Durchlässigkeit für Lithium-Ionen aufweist, ist entscheidend für die Funktionsfähigkeit einer Lithium-Ionen-Batterie. Für die Anode wurde die SEI vielfältig charakterisiert [83] aber auch für die Kathode ist die Ausbildung einer SEI nachgewiesen [84]. Die organischen Komponenten der Elektrolyte sind leicht entflammbar sowie thermisch instabil. Auch das Auslaufen des Elektrolyten aus einer beschädigten Lithium-Ionen-Zelle stellt ein Sicherheitsrisiko dar. Besonders aufgrund dieser für den Einsatz in mobilen Anwendungen wichtigen Sicherheitskriterien werden Alternativen zu den konventionellen Elektrolyten erforscht [81,85,86]. Dabei ist neben den Kenndaten, wie der ionischen Leitfähigkeit oder der Entflammbarkeit, auch auf Kompatibilität mit den verwendeten Elektrodenmaterialien zu achten. Eine Bewertung der unterschiedlichen Elektrolyttypen im Bezug auf die erreichbaren ionischen Leitfähigkeiten, deren Sicherheit sowie des kommerziellen Einsatzes ist in Tab. 1-2 dargestellt.

Ein Forschungsansatz ist die Verwendung von geeigneten ionischen Flüssigkeiten. Dies sind bei Raumtemperatur flüssige Salzschnmelzen [87]. Diese Schmelzen sind

thermisch und elektrochemisch beständig und bieten typischerweise ionische Leitfähigkeiten von bis zu 10^{-3} S/cm [88].

Tab. 1-2: Qualitativer Vergleich unterschiedlicher Elektrolyttypen.

Elektrolyttyp	Organische Lösungsmittel	Ionische Flüssigkeiten	Polymergele	anorganische Feststoffe
Aggregatzustand	flüssig	flüssig	fest	fest
Leitfähigkeit	sehr gut	gut	befriedigend	gut
Sicherheit	mangelhaft	gut	gut	sehr gut
kommerzielle Einsetzbarkeit	sehr gut	befriedigend	gut	ausreichend

Um ein Auslaufen des Elektrolyten und damit eine Kontamination der Umwelt zu vermeiden, wurden Elektrolyte aus festen Stoffen entwickelt [89]. Dabei werden polymerbasierte [85], keramische [90] und glaskeramische [91] Lithium-Ionen-Leiter untersucht. Diese Feststoffe machen die Verwendung eines Separators überflüssig. Polymere, die in fester Form [92] oder in Form von Gelen [93] eingesetzt werden können, lassen sich einfach verarbeiten, bieten jedoch mit ca. 10^{-4} S/cm vergleichsweise geringe Leitfähigkeiten [89]. Im Vergleich dazu besitzen keramische Feststoffelektrolyte mit bis zu 10^{-3} S/cm bei Raumtemperatur höhere ionische Leitfähigkeiten [94]. Als anorganische Elektrolyte eignen sich besonders Materialien, die als Nasicon – Natrium superionic conductors – bezeichnet werden. Diese besitzen eine Zusammensetzung vom Typ $AM_1M_2(PO_4)_3$, wobei A ein Alkali-Ion oder Erdalkali-Ion (z.B. Li^+ und Na^+) sein kann. Die M_1 - und M_2 -Positionen können von di-, tri-, tetra- und pentavalenten (z.B. Zn^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+}) Übergangsmetall-Ionen besetzt werden [95]. Die rhomboedrische $AM_1M_2(PO_4)_3$ -Struktur besteht aus einem starren Netzwerk, das dreidimensionale Ionenleitpfade entlang der „A“-Positionen bereitstellt. Ein entscheidendes Problem bei Feststoffelektrolyten stellt jedoch die Kontaktierung der Elektroden mit dem Elektrolyt dar [96]. Daher wurden unterschiedliche Beschichtungsverfahren wie Sol-Gel-Verfahren [96], die Abscheidung mit gepulster Laserstrahlung [97] sowie die Kathodenzerstäubung [98] untersucht.

Für den schnellen Ionentransport in einem Feststoff muss die ionische Leitfähigkeit maximiert und/oder die Schichtdicke minimiert werden. So kann ein Feststoffelektrolyt mit vergleichsweise geringer Leitfähigkeit und geringer Dicke eine vergleichbare Leistungsfähigkeit aufweisen wie ein mit Flüssigelektrolyt gefüllter, poröser Separator. Ein Feststoffelektrolyt, der mittels Hochfrequenz-(HF)-Kathodenzerstäubung in dünnen Schichten $< 1 \mu m$ aufgebracht werden kann, ist amorphes Lithiumphosphoroxinitrid ($Li_xPO_yN_z$) mit einer ionischen Leitfähigkeit von ca.

$2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ [99,100]. Ein derartiger Feststoffelektrolyt kann eine verbesserte Energiedichte des Gesamtsystems ermöglichen [101]. Die mit diesen Verfahren hergestellten Dünnschicht-Feststoffelektrolyte eröffnen außerdem die Möglichkeit, Feststoff-Dünnschichtbatterien zu erzeugen [102].

1.1.5 Dünnschicht-LIB

In den letzten Jahren hat sich die Größe zahlreicher mobiler Geräte und Sensoren drastisch verkleinert. Mikroprozessoren und mikroelektromechanische Systeme (MEMS) besitzen Abmessungen im Mikrometerbereich [103]. Die Energieversorgung dieser Geräte ist noch nicht gelöst, jedoch ist die Integration von Dünnschichtbatterien in diese Bauteile ein vielversprechender Ansatz [104,105]. Obwohl der Absatzmarkt für Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterien derzeit vergleichsweise klein ist, zeigen Marktanalysen ein signifikantes Potential für die Zukunft [106]. Als mögliche Anwendungen werden u. a. Mikroraumfahrzeuge [107], mobile Sensoren und Chipkarten [99] oder insbesondere medizinische Implantate [108-110] (z. B. Herzschrittmacher) diskutiert.

Der schematische Aufbau einer Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterie ist in Abb. 1-8 gezeigt, mit den Grundelementen einer Lithium-Ionen-Zelle (Kathode, Anode und Elektrolyt). Wesentliche Merkmale sind die Verwendung eines Feststoffelektrolyts sowie die Dicke der jeweiligen Komponenten [111]. Die Schichtdicken der einzelnen Komponenten haben üblicherweise Abmessungen im Mikrometerbereich. Die Gesamtdicke einer Dünnschicht-Batterie liegt typischerweise im Bereich von 5 bis 20 μm . Sie sind daher für die Integration in mikroelektronische Komponenten geeignet [99].

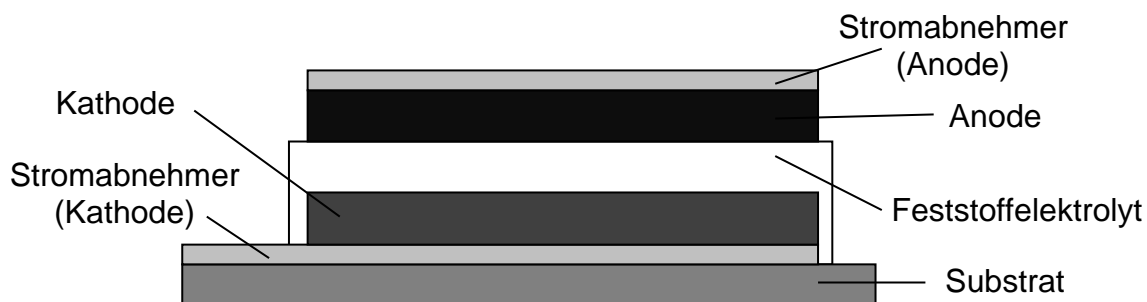


Abb. 1-8: Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-Lithium-Ionen-Zelle [111].

Zur Herstellung der Komponenten einer Dünnschichtbatterie können unterschiedliche Verfahren eingesetzt werden. LiCoO_2 -Dünnschichten beispielsweise sind über Sol-Gel-Verfahren [112], Abscheidung mittels gepulster Laserstrahlung (PLD) [113], chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [114] sowie physikalische Gasphasenab-

scheidung (PVD) [115] herstellbar. Zur Erzeugung einer geeigneten Phase (z.B. HT-LiCoO₂) ist abhängig vom Herstellungsverfahren eine Wärmenachbehandlung notwendig [116].

Eine Standarddünnenschichtbatterie besitzt einen zweidimensionalen Aufbau mit paralleler Anordnung der Komponenten, d.h. dass die Aktivmaterialien in zwei Dimensionen in Kontakt mit dem Elektrolyt stehen [117]. Eine Kapazitätsvergrößerung bei einer solchen zweidimensionalen Dünnenschichtbatterie kann bei gegebener Fläche nur über eine Erhöhung der Schichtdicke der Aktivmaterialien erfolgen [118]. Dadurch werden allerdings die Diffusionswege der Lithium-Ionen erhöht, was sich negativ auf die Hochstromfähigkeit auswirkt. Gleichzeitig erhöht sich auch der elektrische Widerstand. Es wird also eine erhöhte Energiedichte durch einen Verlust an Leistungsdichte erlangt. Eine Lösung dieses Problems ist durch eine dreidimensionale Anordnung der Elektroden möglich [7]. Bei gleicher Grundfläche ergibt sich dadurch eine Erhöhung der Leistungsdichte [105].

Unterschiedliche Strukturdesigns werden dabei diskutiert (Abb. 1-9) [119]. Durch eine Verringerung der Strukturgröße erfolgt eine Vergrößerung des Verhältnisses der Oberfläche zum Volumen. Dadurch wird eine schnelle Lithium-Ionen-Diffusion und somit eine hohe Leistungsdichte möglich. Bei dreidimensionaler Anordnung der Elektroden ist die Stromdichte in den Elektroden ungleichförmig verteilt. Dies kann zu einer ungleichförmigen Verteilung der elektrischen Spannungen und der Wärmeentwicklung führen [117,120].

Die Herstellung von 3D-Batterien mit Hinterschneidungen (Abb. 1-9 b) stellt ein entscheidendes Problem dar, da die gesamte Elektrodenoberfläche mit Elektrolyt gleichmäßig beschichtet werden muss. Derartige Elektroden können beispielsweise über den Einsatz von Templaten erzeugt werden [121,122]. Das Aktivmaterial wird dabei in den Hohlräumen des Templates abgeschieden. Nach selektiver Herauslösung des Templatmaterials erhält man die 3D-Elektrode. Als Template zur Herstellung nanoskaliger, dreidimensionaler Kathoden eignen sich neben Silizium [123], Metalle wie Aluminium [124] oder Polymere [125] auch biologische Strukturen, wie modifizierte Viren [126].

Zur Herstellung von 3D-Elektroden ohne Hinterschneidungen wird häufig der Weg über eine Strukturierung des Substrates gewählt [7,90,127]. Hierbei wird bevorzugt Silizium verwendet, da die aus der Halbleitertechnologie bekannten Ätzverfahren einsetzbar sind [128,129]. Ebenso ist eine elektrochemische Abscheidung von beispielsweise Nickel möglich, um entsprechende Substrate herzustellen [130]. Es

lassen sich über derartige Verfahren 3D-Batterien mit Strukturen, wie in Abb. 1-9 (c - e) dargestellt, erzeugen.

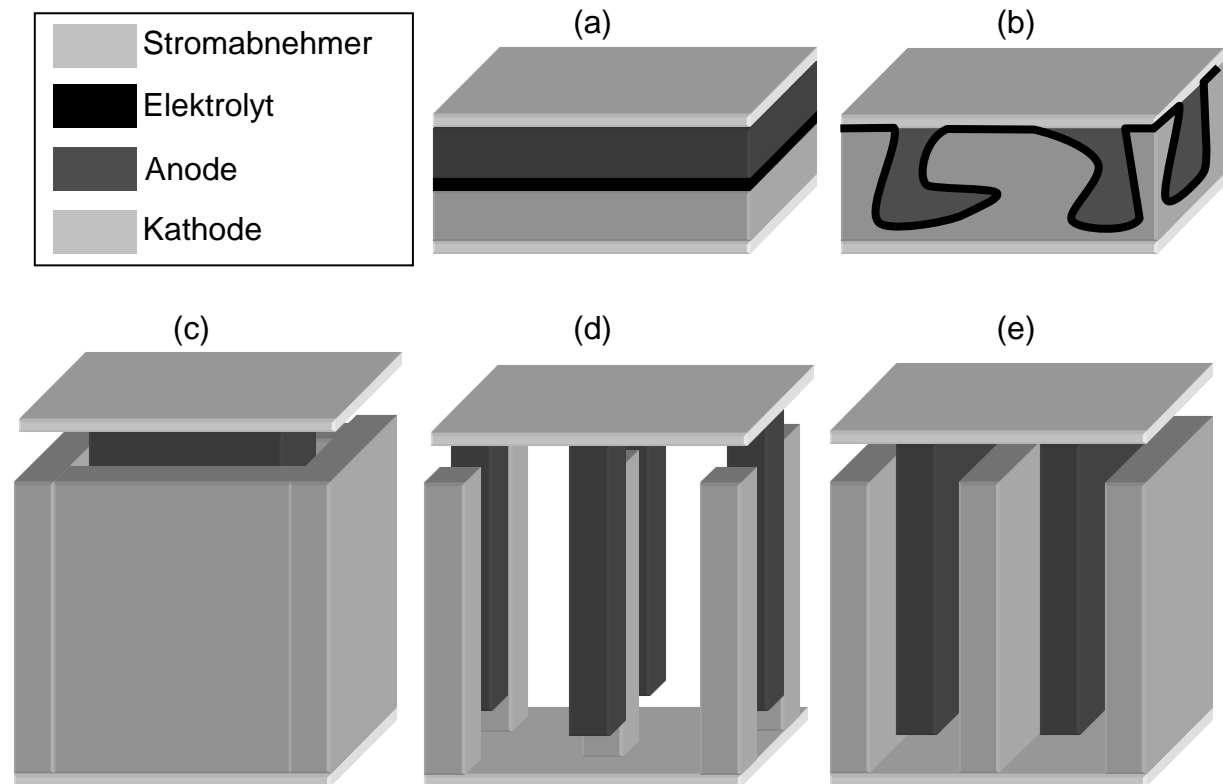


Abb. 1-9: Schematische Darstellung des Aufbaus einer 2D-Dünnschichtbatterie (a) sowie unterschiedlicher 3D-Batteriestrukturen (b - e) [119]. Zur besseren Sichtbarkeit ist für (c) - (e) der Elektrolyt nicht dargestellt.

Auch eine direkte Erzeugung dreidimensionaler Elektroden über Ätzverfahren ist möglich [131]. Dadurch können beispielsweise carbonisierte Säulenstrukturen als Anoden hergestellt werden. Über Maskenbelichtung werden entsprechende Strukturen in einem SU-8 Fotolack hergestellt, die durch Pyrolyse in Kohlenstoffsäulen umgewandelt werden [132].

1.2 Lasermaterialbearbeitung

Zwei mögliche Prozesse, die für die Materialbearbeitung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien einsetzbar sind, sind die Lasermikrostrukturierung und das Laser-Annealing. In der Patentliteratur wird über den Einsatz der Laserstrukturierung in konventionellen Elektrodenmaterialien berichtet [133,134]. Die Strukturabmessungen liegen dabei im Bereich $> 100 \mu\text{m}$ [133,134]. Die Verwendung von Laser-Annealing-Prozessen für Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien ist bisher nicht

untersucht worden. Als eine vielversprechende Methode zur Wärmenachbehandlung werden diese jedoch vorgeschlagen [135,136].

1.2.1 Lasermikrostrukturierung

Bei der Lasermikrostrukturierung werden durch einen Materialabtrag (Ablation) Strukturen mit Abmessungen im Mikrometerbereich erzeugt. Dabei können prinzipiell zwei Verfahren unterschieden werden [137]:

- Das direkte Schreiben von Strukturen in die Oberfläche. Der Fokus der Laserstrahlung liegt auf der Oberfläche.
- Der Einsatz von Maskentechniken (z.B. Abbildungsmasken), die auf die Probe projiziert werden. Die Probenoberfläche liegt bei Verwendung von Abbildungsmasken in der Abbildungsebene.

Für die Verwendung der Laserstrukturierung mittels Maskenabbildung eignen sich insbesondere UV-Excimer-Laser aufgrund ihres rechteckigen Strahlprofils [137]. Das theoretische Auflösungsvermögen eines Lasersystems bei der Maskenabbildung hängt, unter Vernachlässigung der Divergenz der Laserstrahlquelle, von der eingesetzten Abbildungsoptik und der Wellenlänge der Laserstrahlung ab. Näherungsweise berechnen lässt sich der minimale Abstand s [m] zwischen zwei unterscheidbaren Strukturen mit der Wellenlänge λ [nm] der Laserstrahlung und der numerischen Apertur NA der Abbildungsoptik über das Abbe-Kriterium [138]:

$$s = \frac{0,5 \cdot \lambda}{NA} \quad (12)$$

Für die Ablation mit Hilfe von Excimer-Laserstrahlung werden drei unterschiedliche Mechanismen diskutiert [139]: die photochemische, die photothermische und die photophysikalische Ablation.

Ein photochemischer Abtrag findet statt, wenn die Photonenenergie die Bindungsenergie des bestrahlten Materials übersteigt. Die chemischen Bindungen werden dadurch direkt gebrochen, es findet im Idealfall kein thermischer Eintrag ins Material statt. Die Abtragsrate R_L [m] pro Laserpuls lässt sich hierbei in Abhängigkeit von der Energiedichte ε [J/cm²] hierbei bestimmen [140]:

$$R_L = \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}} \ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_s}\right) \quad (13)$$

mit dem effektiven Absorptionskoeffizienten α_{eff} [m⁻¹] und der Abtragschwelle ε_s [J/cm²].

Bei der photothermischen Ablation wird die einfallende Strahlung von den Elektronen des Substratmaterials absorbiert. Innerhalb von einigen Picosekunden geben die Elektronen die absorbierte Energie an das Gitter in Form von Schwingungen weiter (Elektronen-Phonen-Koppellung), was zur lokalen Erhöhung der Temperatur führt [141]. Abhängig vom Substratmaterial finden bei ausreichender Energiezufuhr Schmelz- und Verdampfungsprozesse bzw. eine Zersetzung des Materials statt. Tritt eine Kombination der beiden Abtragsprozesse auf, wird dies als photophysikalische Ablation bezeichnet [139].

1.2.2 Laser-Annealing

Beim Laser-Annealing wird eine thermische Materialmodifikation unterhalb der Abtragschwelle durchgeführt. Es wird eingesetzt für die Kristallisierung und Einstellung der Korngröße insbesondere in Silizium [142]. Wesentliche Eigenschaften des Laser-Annealings sind [143]:

- kontaktlose Bearbeitung,
- kurze Aufheiz- und Abkühlzeiten,
- sowohl lokale als auch großflächige Bearbeitung.

Durch Laser-Annealing mit gepulster Laserstrahlung können Aufheiz- und Abkühlraten von bis zu 10^{15} K/s erreicht werden [142]. Dies wird beispielsweise in der Halbleiterindustrie eingesetzt, um eine Rekristallisierung von Silizium zu erreichen, das durch einen Ionenimplantationsprozess amorph ist [142]. Durch die hohen Abkühlraten wird eine Diffusion der implantierten Dotierungselemente verhindert. Für eine gezielte Erhöhung der Korngröße ist materialabhängig ein erhöhter Wärmeeintrag erforderlich. Dies kann durch eine Erhöhung der Pulsdauer bis zum Dauerstrichbetrieb erfolgen [144].

1.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss unterschiedlicher dreidimensionaler Topographien und Gefüge von Dünnschichtelektroden auf das elektrochemische Verhalten zu bestimmen. Zur gezielten Einstellung der Phase, der Korngröße und einer dreidimensionalen Oberflächenstruktur sollen unterschiedliche Laserprozesse entwickelt werden. Die Vorgehensweise dabei zeigt Abb. 1-10.

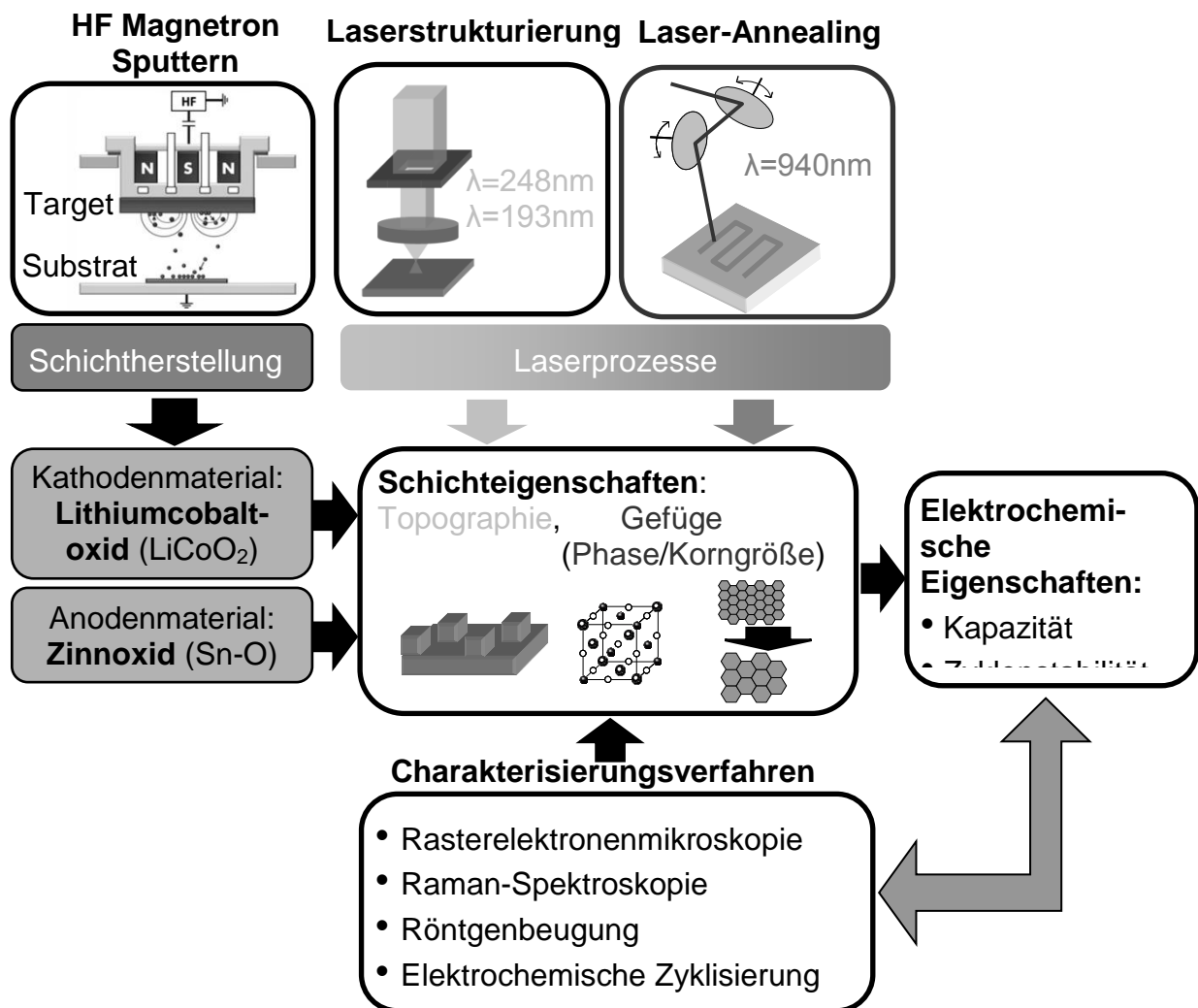


Abb. 1-10: Schematische Darstellung der Vorgehensweise.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Herstellungsverfahren für die Dünnschichtelektroden ist die Hochfrequenz-Kathodenerstäubung. Als Material auf der Kathodenseite wird das Standardkathodenmaterial Lithiumcobaltoxid verwendet. Für die Herstellung dreidimensionaler Topographien, die eine möglichst hohe Oberflächenvergrößerung bewirken sollen, müssen zunächst geeignete Laserparameter für die Ablation entwickelt werden. Bei Lithiumcobaltoxid, einem Interkalationsmaterial mit einer zweidimensionalen Ionenleiterstruktur, ist das Vorliegen einer stabilen Kristallstruktur eine wichtige Voraussetzung. Bei dem eingesetzten Herstellungsverfahren ist dafür eine Wärmenachbehandlung notwendig. Hohe Wärmenachbehandlungstemperaturen, die zu groben Körnern führen, scheinen hierbei zunächst vorteilhaft. Jedoch hängt die Kinetik der Lithium-Diffusion entscheidend von den Lithiumdiffusionswegen ab, was für den Einsatz von nanoskaligen Materialien spricht. Mittels Laser-Annealing, soll durch Wahl geeigneter Annealing-Temperaturen und -Zeiten die Phase und Korngröße gezielt eingestellt und untersucht werden. Durch die

Kombination der beiden Prozesse soll eine gezielte Einstellung der makroskopischen Topographie und des mikroskopischen Gefüges, also eine hierarchische Strukturierung, erreicht werden, die im Hinblick auf die elektrochemischen Zelleigenschaften charakterisiert wird.

Als Anodenmaterial wird das Konversionsmaterial Zinnoxid untersucht. Die Erzeugung dreidimensionaler Strukturen soll hierbei im Hinblick auf eine Kompensierung der signifikanten Volumenänderungen des Materials während der Zyklisierung erfolgen. Aufgrund der Art der bei Zinnoxid ablaufenden Elektrodenreaktion mit Lithium ist eine Wärmenachbehandlung nicht notwendig. Es werden daher unterschiedliche Gefüge betrachtet, die aus unterschiedlichen Herstellungsparametern resultieren.

Die durch die Laserbehandlungen induzierten chemischen Veränderungen sollen identifiziert werden, um Zusammenhänge zu den Ergebnissen der elektrochemischen Zyklisierung herzustellen. Eine Übertragung geeigneter Laserprozesse auf konventionelle Elektrodenmaterialien soll untersucht und bewertet werden.

2 Versuchsmaterialien und experimentelle Methoden

Im Folgenden werden die untersuchten Materialien sowie die Prozesse zu deren Strukturierung und Wärmenachbehandlung erläutert. Außerdem werden die eingesetzten Charakterisierungsverfahren beschrieben.

2.1 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien wurden einerseits Dünnschichten aus Lithiumcobaltoxid und Zinnoxid eingesetzt. Andererseits wurden auch kommerziell verfügbare Pulver und Lithiumcobaltoxid-Elektroden untersucht, die im Folgenden, aufgrund ihrer Abmessungen, als Dickschichtelektroden bezeichnet werden.

2.1.1 Dünnschichten

Die Abscheidung der Lithiumcobaltoxid- und Zinnoxid-Dünnschichten erfolgte mittels Hochfrequenz-(HF)-Kathodenzerstäubung (Magnetronspütern, Abb. 2-1). Durch eine an die zu zerstäubende Elektrode (Target) angelegte Hochfrequenzspannung wurde dabei ein Plasma erzeugt. Durch Stoßvorgänge mit Ionen aus dem Ar-Plasma werden aus der Target-Oberfläche Atome herausgelöst, die auf der Substratoberfläche kondensieren. Die Plasmadichte wurde durch einen hinter dem Target angeordneten Permanentmagneten (Magnetron) erhöht, was letztlich zur Erhöhung der Sputterausbeute führte.

Als Substratmaterialien dienten einkristallines, (100)-orientiertes Silizium (Breite 10 mm, Länge 10 mm) sowie polierte, rostfreie Edelstahlplättchen (X5CrNi18-10) mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 0,5 mm. Nach der Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad wurden jeweils ca. 20 nm der Substratoberfläche vor der Beschichtung in einem Ar-Plasma-Ätzprozess mit einer Leistung von 500 W und einer Ätzzeit von 5 min abgetragen.

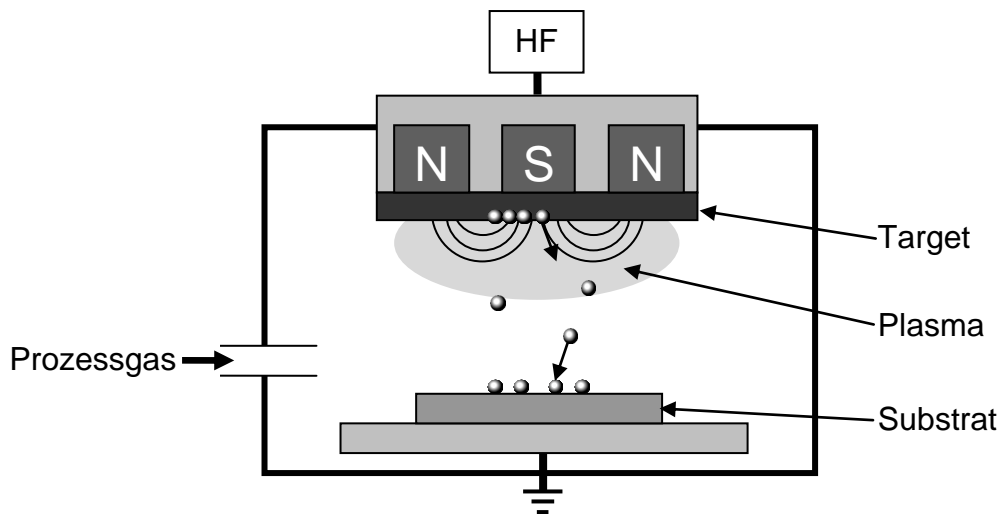


Abb. 2-1: Schematischer Aufbau einer HF-Magnetronsputteranlage.

Lithiumcobaltoxid

Zur Herstellung der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde eine Beschichtungsanlage vom Typ Z550 der Fa. Leybold eingesetzt. Als Target wurde eine Scheibe mit der chemischen Zusammensetzung LiCoO_2 (Fa. MaTeck, Reinheit 99,9%) verwendet, welche auf einen wassergekühlten Target-Halter mit Zweikomponenten-Epoxidharz-Klebstoff aufgeklebt wurde. Das Target hatte einen Durchmesser von 75 mm und eine Dicke von 6 mm. Der Abstand zwischen Substrat und Target betrug 60 mm. Aufgrund der Ergebnisse von Voruntersuchungen [145-147] wurde eine HF-Leistung von 200 W sowie ein Argon-Arbeitsgasdruck (Reinheit 99,9999%) von 10 Pa ohne zusätzliche Substratvorspannung für die Schichtherstellung gewählt. Die Dichte der ca. 3 μm dicken Schichten, die mittels Röntgenreflektometrie (XRR) gemessen wurde, betrug $3,5 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ [147]. Vor der Abscheidung der Dünnschicht wurde eine ca. 100 nm dicke Gold-Zwischenschicht aufgebracht. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein epitaktisches Aufwachsen von LiCoO_2 -Dünnschichten bei Schichtdicken von $>250 \text{ nm}$ nicht möglich ist [148].

Zinnoxid

Zinnoxid-Dünnschichten wurden mit einer PVD-CVD-Hybridanlage hergestellt. Als Sputter-Target wurde eine 6 mm dicke SnO_2 -Scheibe (Fa. Kurt J. Lesker, Reinheit 99,9%) eingesetzt. Der Durchmesser des Targets betrug 75 mm. Die Schichtabscheidung erfolgte sowohl im reaktiven, als auch im nichtreaktiven Modus. Der Abstand zwischen Substrat und Target betrug 130 mm. Die Substrattemperatur wurde während der Beschichtung mit einem Thermoelement gemessen und lag

zwischen 40°C und 60°C. Die Zinnoxid-Dünnschichten wurden mit einer HF-Leistung von 100 W mit einem Prozessgasdruck von 1 Pa hergestellt. Bei der Verwendung von reinem Argon als Prozessgas ist keine Herstellung von stöchiometrischem SnO₂ möglich [149]. Daher wurde die Zusammensetzung des Prozessgases verändert. So wurde neben reinem Argon, auch ein Argon-Sauerstoff-Gemisch (O₂:Ar = 10%) eingesetzt (Reinheit jeweils 99,9999%). Damit wurden zwei unterschiedliche Herstellungsparameter zur reaktiven und nicht-reaktiven Schichtabscheidung gewählt, mit denen unterschiedliche Gefüge erzeugt werden sollen. Die Schichtdicke betrug jeweils ca. 3 µm. Die mit Hilfe von XRR-Messungen ermittelte Dichte der Schichten bei einem O₂:Ar-Verhältnis von 0% betrug 4,6 g/cm³ [149]. Bei einem O₂:Ar-Verhältnis von 10% wurde eine Dichte von 5,3 g/cm³ gemessen, die unterhalb der theoretischen Dichte von 6,95 g/cm³ liegt [149].

2.1.2 Pulver und Dickschichtelektroden

LiCoO₂-Pulver mit einer Reinheit von 99,8% der Fa. Sigma Aldrich wurde für Referenzmessungen verwendet. Zur Laserstrukturierung des Referenzpulvers wurde dieses in einer Axialpresse zu Pellets verdichtet. Für elektrochemische Untersuchungen, wie z. B. galvanostatische Zelltests, sind Zusätze an Leitruß und Binder notwendig [1].

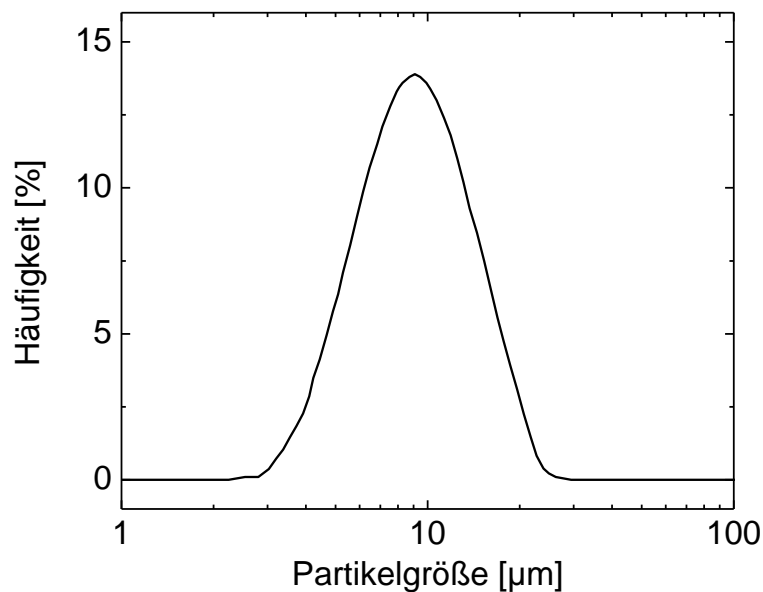


Abb. 2-2: Partikelgrößenverteilung der LiCoO₂-Partikel der Dickschichtelektroden laut Hersteller.

Daher wurden für diese Untersuchungen kommerziell verfügbare Lithiumcobaltoxid-Dickschichtelektroden eingesetzt (Fa. MTI Corporation). Diese bestehen aus einer

ca. 15 µm dicken Aluminiumfolie, die mit einer Schicht bestehend aus Aktivmaterial (LiCoO₂), Leitrüß und Binder (Polyvinylidenfluorid) mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 80 µm beschichtet wurde. Der Aktivmasseanteil betrug laut Hersteller 95,5 Ma% bei einer Flächendichte der Masse von 220 g/m² - 225 g/m². Die mittlere Größe der Aktivmaterialpartikel betrug ca. 9 µm (Abb. 2-2).

Alle Elektrodenmaterialien wurden unter Argon-Atmosphäre in einer Handschuhbox (UNIlab, Fa. M. Braun Inertgas-Systeme GmbH) gelagert, um unerwünschte chemische Reaktionen mit der Umgebung zu vermeiden.

2.2 Laserstrukturierung

Für die Laserstrukturierung wurden zwei Excimer-Lasersysteme eingesetzt. Ein System verwendet eine ArF-Excimer-Laserstrahlquelle, beim anderen wurde KrF als laseraktives Medium eingesetzt. Entscheidende Parameter des Laserstrukturierungsprozesses sind, neben der Wellenlänge λ [nm] und der Pulsdauer τ [ns], die durch die Strahlquelle festgelegt sind, die Anzahl der pro Fläche aufgetragenen Laserpulse N , deren Pulsfrequenz ν_{rep} [Hz] sowie die Energiedichte ϵ [J/cm²], die sich aus der Pulsenergie E_P und der bestrahlten Fläche ergibt.

ArF-Excimer-Lasersystem

Als Strahlquelle wurde ein Laser vom Typ ATLEX-300-M (Fa. ATL Lasertechnik GmbH) verwendet. Dessen Kenndaten sind in Tab. 2-1 aufgeführt.

Tab. 2-1: Eigenschaften der verwendeten Excimer-Laserstrahlquellen.

Laserstrahlquelle	ATLEX-300-M	ATLEX-500Si
Lasermedium	ArF	KrF
Wellenlänge λ [nm]	193	248
Pulsdauer τ [ns]	4 - 6	4 - 6
Max. Pulsfrequenz ν_{rep} [Hz]	300	500
Max. Pulsenergie E_P [mJ]	10	20
Strahlprofil [mm ²]	4 x 6	4 x 6
Divergenz [mrad] (vertikal x horizontal)	2 x 1	2 x 1

Die Mikrobearbeitungsanlage setzt das Positioniersystem Unidex 600 der Fa. Aerotech ein, das einem computergesteuerten 5-Achsen-Tischsystem besteht. Gearbeitet wurde mit einem Objektiv mit Abbildungsmaßstab 1:10 und einer

numerischen Apertur von 0,105. Der Rohstrahl wurde durch ein Teleskop geformt, so dass sich auf der Maske ein quadratisches Intensitätsprofil ergab. Die Energiedichte der Laserstrahlung wurde über einen Abschwächer manuell eingestellt.

KrF-Excimer-Lasersystem

Der Excimer-Laser ATLEX-500i (Fa. ATL Lasertechnik GmbH) bildet in Kombination mit einer Mikrostrukturiereinrichtung die Einheit ProMaster. Der Laserstrahl wird über Optiken auf einen x-y-Bearbeitungstisch mit integrierter Vakuumsaugung geführt (Abb. 2-3).

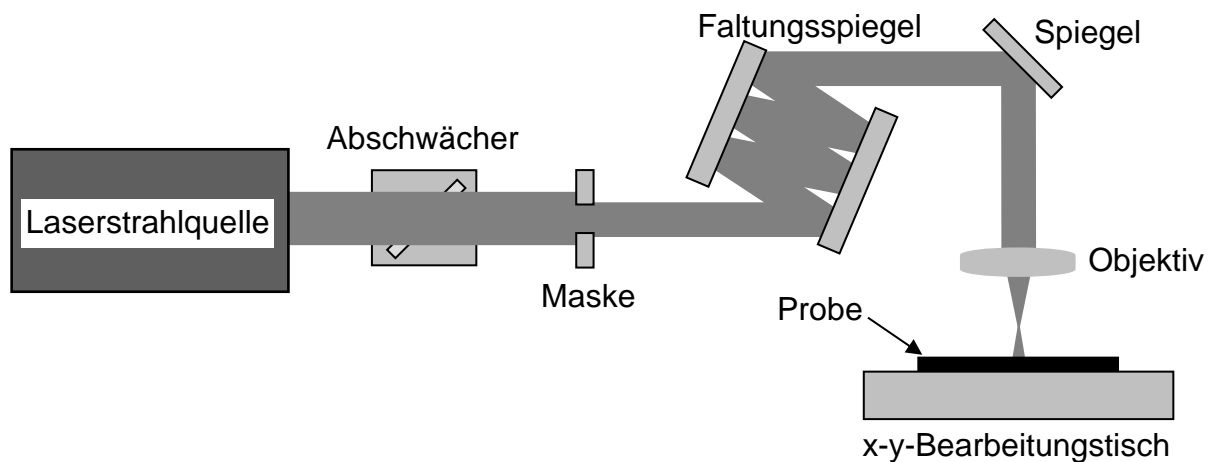


Abb. 2-3: Schematische Darstellung des Strahlengangs des KrF-Excimer-Lasersystems.

Dabei wurde ein Faltungsspiegel eingesetzt der den optischen Weg zwischen Maske und Objektiv z_0 auf ca. 1 m erhöht und somit die notwendige Gegenstandsweite für eine Abbildung ermöglicht.

Über eine motorisierte Abschwächereinheit wurde die Pulsenergie E_P [μJ] angepasst (Abb. 2-4), so dass eine definierte Energiedichte ε [J/cm^2] auf der vom Laser bestrahlten Fläche A [cm^2] mit

$$\varepsilon = \frac{E_P}{A} \quad (14)$$

erreicht wurde. Die mittlere Standardabweichung der Pulsenergie betrug dabei ca. 6,1%.

Die Eigenschaften der Strahlquelle sind in Tab. 2-1 aufgelistet. Die eingesetzte Abbildungsoptik besaß einen Verkleinerungsmaßstab von 1:10 und eine numerische Apertur von 0,105.

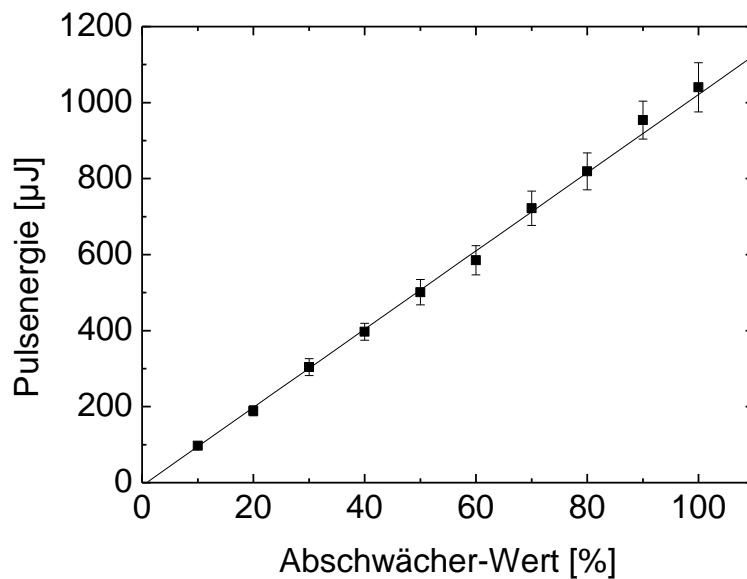


Abb. 2-4: Pulsenergie bei unterschiedlicher Einstellung des Abschwächers bei einer Pulsfrequenz von 100 Hz.

Für die Strukturierung mittels Maskentechniken wurde für Abmessungen im Bereich $> 10 \mu\text{m}$ eine motorisierte, verstellbare Apertur eingesetzt. Für kleinere Abmessungen wurden Chrom/Quarzmasken verwendet.

Diese bestehen aus einer lichtundurchlässigen, ca. 100 nm dicken Chromschicht auf einem Suprasil®-Substrat, mit hoher Transparenz für UV-Strahlung. Die Chromschicht wurde durch UV-Laserablation lokal abgetragen, so dass die für die Maske gewünschten Strukturen entstehen (Abb. 2-5).

Die Maske wurde im Rohstrahl der Laserquelle platziert. Somit wurden die auf der Maske vorhandenen Strukturen über die verwendete Abbildungsoptik auf der Probenoberfläche verkleinert abgebildet. Die im Rohstrahl vorliegende Energiedichte reichte nicht aus, um die Chromschicht abzutragen.

Die Vorteile einer Chrom/Quarzmaske sind einerseits die im Vergleich zu Stahlmasken deutlich dünnere Maskendicke und die damit verbundene verbesserte Auflösung. Weiterhin bietet sie die Möglichkeit auch freistehende Strukturen zu erzeugen.

Es wurden zwei unterschiedliche Maskendesigns eingesetzt, die in Abb. 2-5 dargestellt sind. Sowohl Linienmasken, bei denen die Linienbreite l_B sowie der Linienabstand l_A variiert wurden, als auch Gittermasken mit unterschiedlichen Abständen l_A und Breiten l_B wurden eingesetzt. Die Abmessungen der Gittermasken wurden dabei stets in beide Raumrichtungen gleichermaßen verändert. Die Gesamtgröße der Masken betrug jeweils 2 mm x 2 mm. Zur großflächigen Bestrahlung der Oberflächen mit homogener Energieverteilung wurde eine quadratische

Stahlmaske mit einer Kantenlänge von 2 mm eingesetzt. Mit dem eingesetzten 1:10 Objektiv ergab sich dabei eine maximale Bearbeitungsfläche von 200 µm x 200 µm.

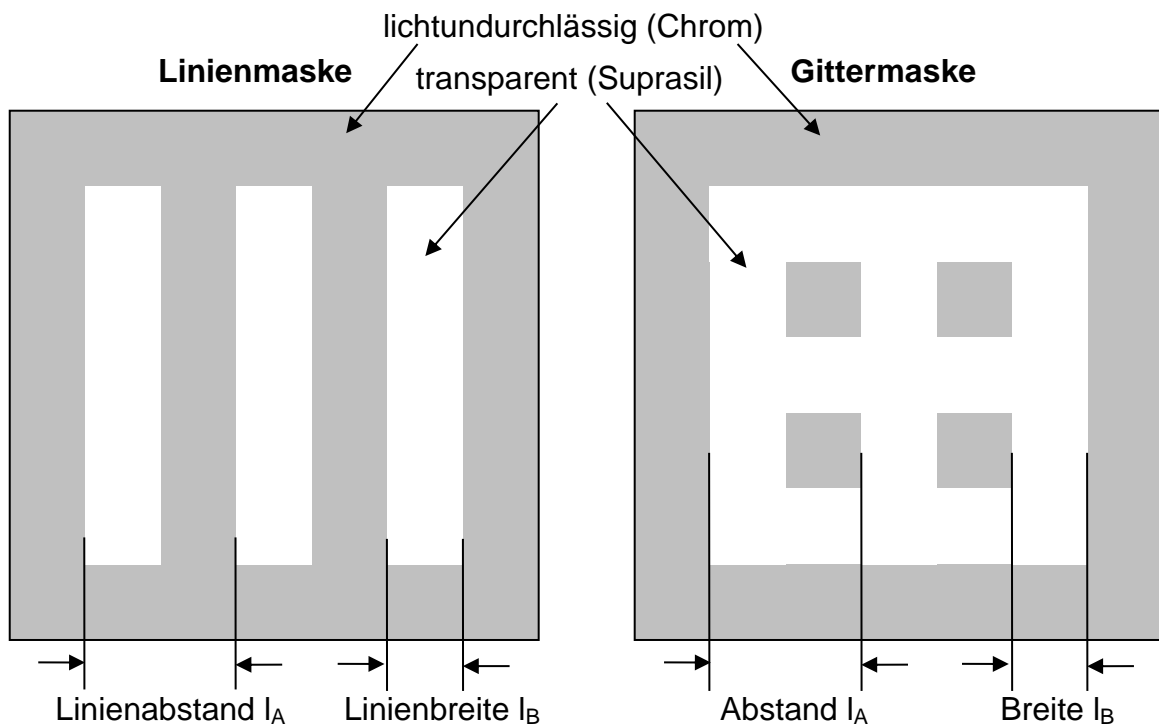


Abb. 2-5: Schematische Darstellung der eingesetzten Chrom/Quarzmasksen mit Linien- und Gittermuster.

Für die Laserbearbeitung der gesamten Probenoberflächen wurden zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt, Step-and-Repeat und Scannen (Abb. 2-6). Beim Step-and-Repeat-Verfahren wird zunächst ein Teil der Oberfläche mit dem Laser bearbeitet, im nächsten Arbeitsschritt wird die Probe bzw. der Laser um die Länge des Bearbeitungsfeldes l_m [m] verfahren. Dort wird der nächste Bearbeitungsschritt durchgeführt. Beim Scannen dagegen wird die Probe bzw. der Laser kontinuierlich bewegt. In der Zeit zwischen zwei Laserpulsen legt die Probe einen definierten Pulsversatz l_p [m] zurück, der sich aus der Verfahrensgeschwindigkeit v [mm/s] sowie der Pulsfrequenz ν_{rep} [Hz] des Lasers mit

$$l_p = \frac{v}{\nu_{rep}} \quad (15)$$

ergibt.

Der Vorteil beim Scannen im Gegensatz zum Step-and-Repeat-Verfahren ist die geringere Prozesszeit, da bei der Strukturierung keine Nebenzeiten durch den Positioniervorgang auftreten.

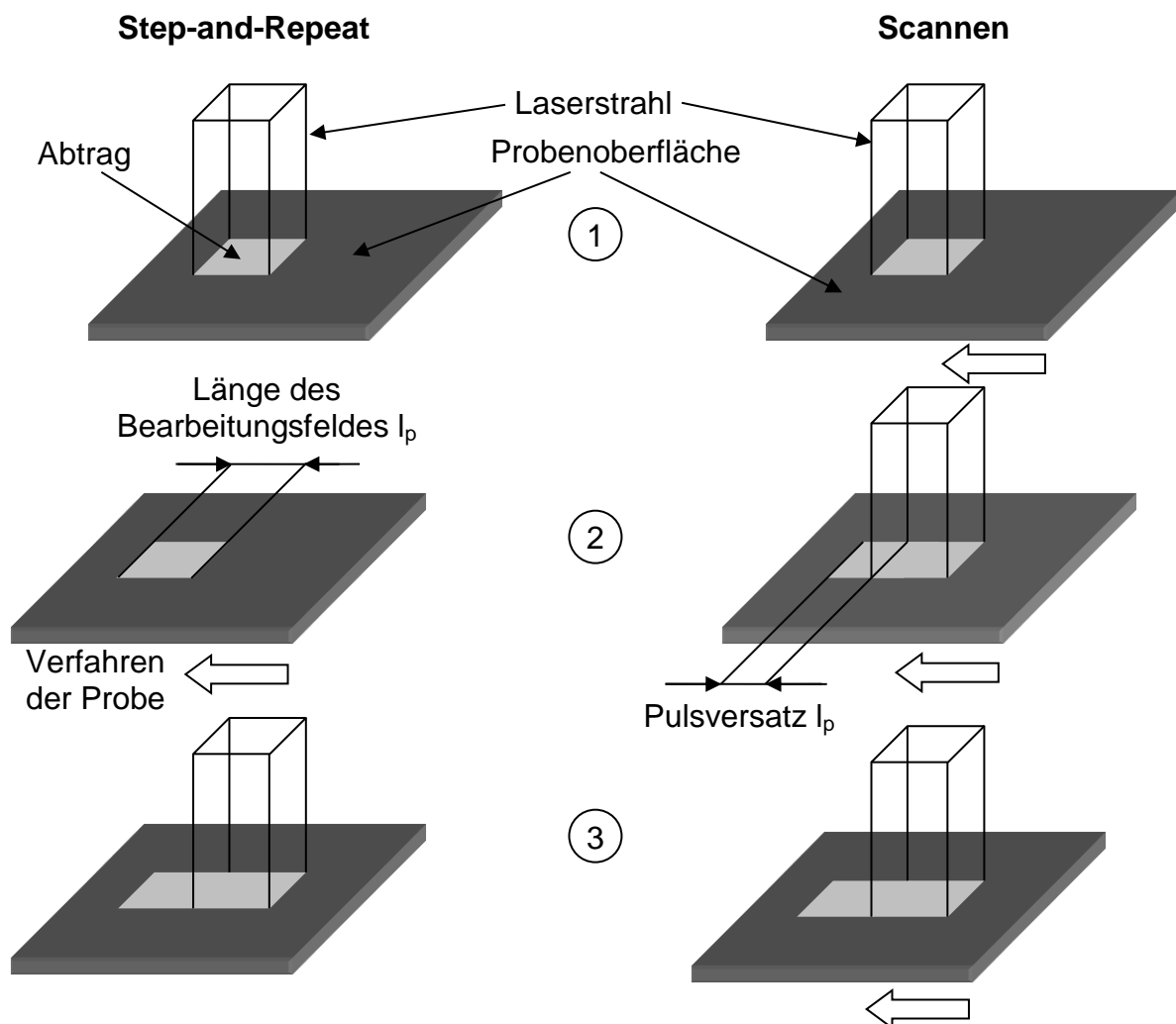


Abb. 2-6: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs (Schritte 1, 2 und 3) der Laserstrukturierung mittels Step-and-Repeat-Verfahren und Scannen.

2.3 Wärmenachbehandlung

Die lasergestützte Wärmenachbehandlung (Laser-Annealing) wurde mit Hilfe eines Diodenlasersystems durchgeführt. Als Strahlquelle wurde ein Hochleistungsdiodenlaser vom Typ FLS IronScan 50/940 der Fa. FISBA Optik AG eingesetzt, der über ein Scannersystem mit bis zu 2000 mm/s im Dauerstrichbetrieb über die Probenoberfläche gerastert werden konnte. Entscheidend ist neben der Laserscangeschwindigkeit v [mm/s] auch der Scanversatz l_s [m], d.h. der Abstand zwischen den einzelnen gescannten Linien (Abb. 2-7 a). Die Wellenlänge der Laserstrahlquelle betrug

940 nm bei einer maximalen Leistung von 50 W. Es wurde eine Planfeldoptik mit einer Brennweite von 163 mm eingesetzt. Der Laser kann entweder leistungsgesteuert mit definierter Ausgangsleistung oder über ein angeschlossenes Einfarben-Pyrometer temperaturgeregelt betrieben werden. Das Pyrometer mit Messfleck von ca. 0,5 mm ermöglichte eine berührungslose Temperaturmessung mit einer Abtastrate von 1 ms. Der Messbereich des Pyrometers und somit der regelbare Temperaturbereich lag zwischen 120°C und 700°C.

Für die Wärmenachbehandlung der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde eine Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s mit einem Scanversatz von 0,25 mm gewählt. Das Abrastern der gesamten Probeoberfläche (Fläche von ca. 113 mm²) erfolgte mit diesen Parametern in etwa 180 ms, was eine gleichmäßige Erwärmung der Probe sicherstellen sollte. Da bei einer konstanten Scanrichtung eine deutlich sichtbare Verformung der Probe beobachtet wurde, wurde nach umfangreichen Untersuchungen eine Drehung der Scanrichtung in vier Schritten um jeweils 45° während des Wärmenachbehandlungsprozesses durchgeführt (Abb. 2-7 b).

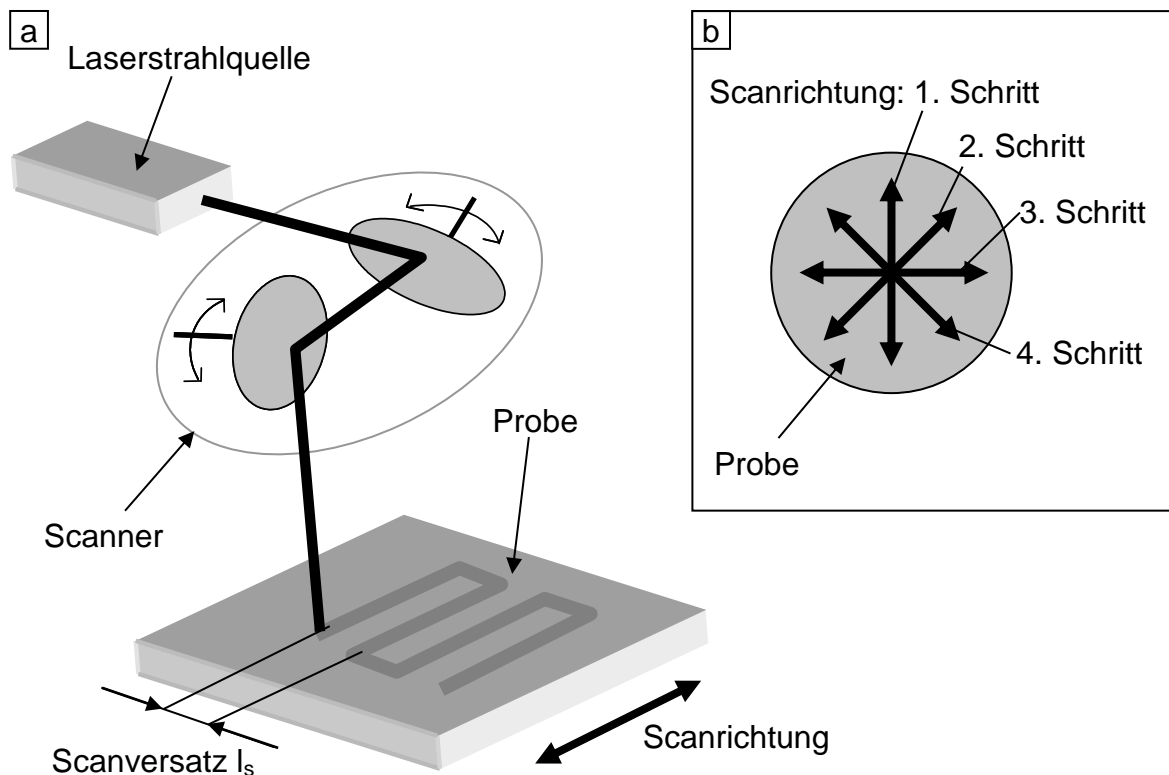


Abb. 2-7: Schematische Darstellungen des Laser-Annealingprozesses (a) sowie der schrittweisen Veränderung der Scanrichtung (b).

Entscheidend für die Temperaturmessung mit einem Pyrometer ist der Emissionsgrad oder die Emissivität ϵ des Probenmaterials. Diese gibt das Verhältnis der

abgestrahlten Leistung der Probe zur abgestrahlten Leistung eines schwarzen Strahlers gleicher Temperatur an.

Tab. 2-2: Emissivität ϵ unterschiedlicher Oberflächen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Oberfläche \ Temperatur [°C]	150	200	320	410
graphitisierte Oberfläche	1,0	0,97	1,0	0,94
unbehandelte Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht	0,8	0,89	0,81	0,7
strukturierte Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht	0,76	0,77	0,85	0,8

Die Emissivität von strukturierten und unstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde durch Kalibrierung der Temperaturmesswerte des Pyrometers mit denen eines Thermoelements bestimmt. Als Referenz wurde ein graphitisiertes Edelstahlsubstrat mit einer aus der Literatur bekannten Emissivität von ca. 0,98 untersucht. Dabei wurde die Probe mit einer Heizplatte homogen erhitzt. Die mit diesem Messaufbau ermittelte gemittelte Emissivität der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten im Temperaturbereich von 150°C bis 410°C betrug $\epsilon = 0,8 \pm 0,05$ (Tab. 2-2).

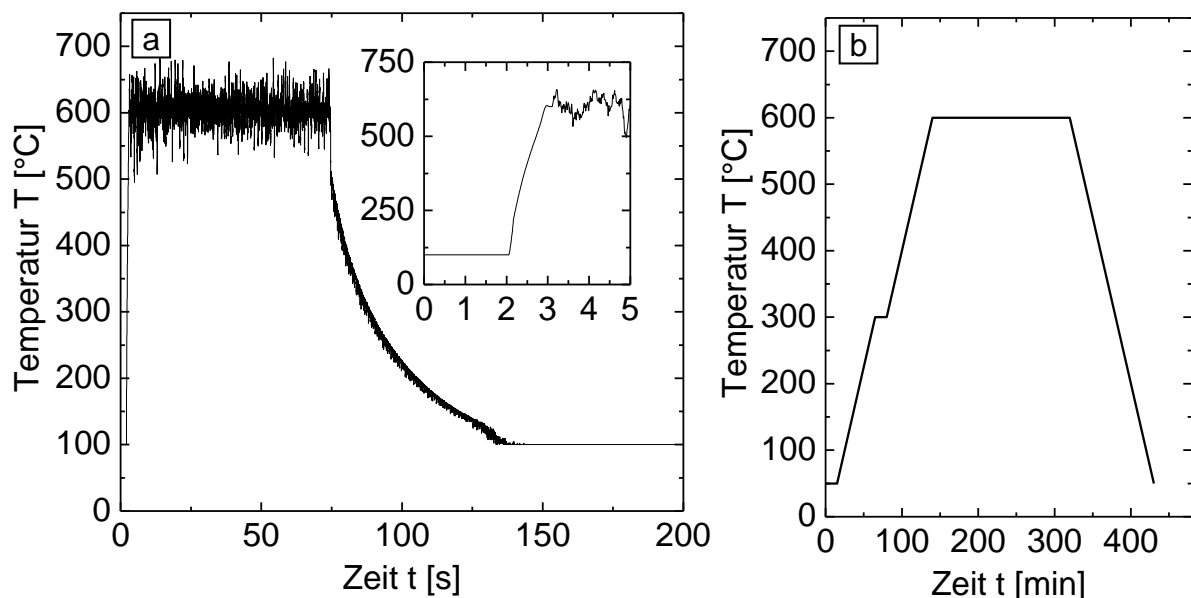


Abb. 2-8: Zeitlicher Verlauf der Temperatur T während des Laser-Annealingprozesses und zu Beginn des Prozesses (Inset) (a) sowie der Solltemperatur T im Rohrfen (b).

Ein typischer Temperatur-Zeit-Verlauf beim Laser-Annealing (Abb. 2-8 a) zeigt, dass bei einer Solltemperatur von 600°C eine Aufheizdauer von ca. 1 s benötigt wurde. Diese wurde bei Bestimmung der Annealing-Zeiten berücksichtigt. Die Abkühlzeit betrug ca. 30 s. Die Standardabweichung der gemessenen Temperatur von der Solltemperatur betrug 21,4 K.

Zur Wärmenachbehandlung der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde neben der lasergestützten Prozessführung auch ein konventioneller Rohrofen (Fa. Gero Hot Solutions) eingesetzt. Die dreistündige Wärmenachbehandlung der Schichten fand in Ar/O₂-Atmosphäre (O₂:Ar = 10%) bei 10 Pa statt. Um eine Delamination der Schichten zu vermeiden, wurde eine Aufheiz- und Abkühlrate von 300 K/h verwendet (Abb. 2-8 b).

2.4 Charakterisierung der Oberflächentopographie

Die Oberflächentopographie wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Für die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen wurde ein REM vom Typ XL 30 SEM der Fa. Philips verwendet. REM-Aufnahmen der Oberflächentopographie wurden in Aufsicht oder unter einem definierten Kippwinkel von 45° aufgenommen. REM-Aufnahmen der Bruchflächen wurden von Dünnschichten angefertigt, die auf Silizium-Substraten abgeschieden wurden. Die Substrate wurden dabei auf der unbeschichteten Seite angeritzt und konnten dann gebrochen werden. Eine Vermessung der mittels Laserstrukturierung erzeugten Strukturen im Mikrometer- und sub-Mikrometerbereich wurde anhand der REM-Aufnahmen durchgeführt.

Weiterhin wurde ein fokussierter Ionenstrahl (FIB) verwendet, um Querschnitte von Oberflächenmikrostrukturen anzufertigen. Hierfür wurde ein FIB/REM vom Typ Strata 400 der FEI Company mit in-situ Nanomanipulator eingesetzt. Dabei wurde zunächst eine Pt-Schicht auf der zu untersuchenden Struktur aufgebracht, um diese zu schützen.

Die Bestimmung der Abmessungen der Oberflächenstrukturen erfolgte mit der Software Digital Image Processing System der Fa. Soft Point GmbH anhand von REM-Aufnahmen. Die Messgenauigkeit wird dabei durch die Auflösung und die Vergrößerung der REM-Aufnahme begrenzt. Für in dieser Arbeit angefertigte Aufnahmen betrug die Auflösung ca. 27 nm pro Bildpunkt. Die beobachteten Schwankungen in der Geometrie waren teilweise um etwa eine Größenordnung höher. Diese sind auf lokale Inhomogenität des Materials oder der einfallenden

Laserstrahlung zurückzuführen. Zur Bestimmung der Abmessungen der Mikrostrukturen wurden jeweils mindestens fünf Messungen durchgeführt.

2.5 Strukturanalyseverfahren

Zur Identifikation der Kristallstruktur und Phase wurden die Raman-Spektroskopie und die Röntgenbeugung eingesetzt.

2.5.1 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird das von Festkörpern inelastisch gestreute Licht analysiert. Die bei der Untersuchung des gestreuten Lichts auftretenden Raman-Banden lassen sich charakteristischen Schwingungsmoden eines Moleküls oder Kristallgitters zuordnen. Dadurch sind Aussagen über die Phase und Kristallinität der untersuchten Probe möglich.

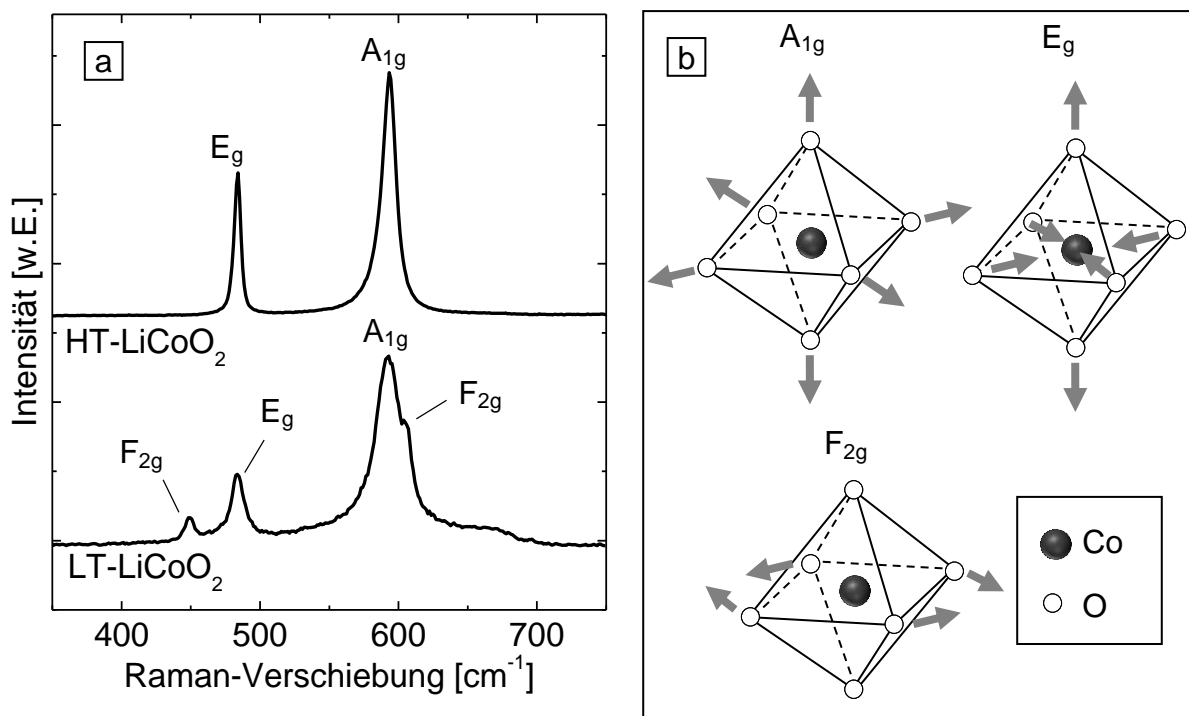


Abb. 2-9: Darstellung der Raman-Spektren von LT-LiCoO₂ und HT-LiCoO₂ (a) sowie der Schwingungsmoden der CoO₆-Oktaeder (b) [150].

Referenzspektren von HT- und LT-LiCoO₂ sind in Abb. 2-9 (a) dargestellt. HT-LiCoO₂ weist dabei zwei Peaks bei 484 cm⁻¹ und 594 cm⁻¹ auf, die den in Abb. 2-9 (b) gezeigten Schwingungsmoden E_g bzw. A_{1g} der CoO₆-Oktaeder zugeordnet werden können. Für LT-LiCoO₂ können zwei weitere Raman-Banden bei 449 cm⁻¹ bzw. 605 cm⁻¹ gemessen werden, die zu F_{2g}-Moden gehören.

Raman-Spektroskopie wurde bei Raumtemperatur mit einem Renishaw-1000 System der Fa. Renishaw durchgeführt. Zur Anregung wurde ein Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 514,5 nm und einer Ausgangsleistung von 21 mW eingesetzt. Vor der Messung wurde eine Referenzierung auf den Peak eines einkristallinen Siliziumwafers bei $520,0 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Die Auflösung des Messsystems liegt bei ca. 1 cm^{-1} . Um laserinduzierte Strukturänderung zu vermeiden, wurde die Leistung über einen Abschwächer auf 10% der Ausgangsleistung bei einer Messzeit von 180 s reduziert. Der Messfleck des Raman-Mikroskops hatte einen Durchmesser von ca. $2 \mu\text{m}$. Zur Reduzierung des Signalrauschens wurde der Mittelwert aus mindestens drei Messungen gebildet. Dabei wurden mehrere Positionen auf der Probenoberfläche analysiert, um lokale Inhomogenitäten auszuschließen. Halbwertsbreite und Position der Raman-Peaks wurden durch Näherung mittels Lorentz-Funktionen ermittelt.

2.5.2 Röntgenbeugung

Die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) ist ein zerstörungsfreies Analyseverfahren, mit dem der strukturelle Aufbau eines Festkörpers bestimmt werden kann. Das Verfahren beruht auf Beugungseffekten, die bei der Interaktion zwischen der einfallenden Röntgenstrahlung und den Netzebenen des Materials auftreten. Dabei macht man sich zunutze, dass die Röntgenstrahlung eine definierte Wellenlänge besitzt, die im Bereich der Größe von Atomabständen oder Molekülen liegt. Kristalle stellen ein aus Atomen bzw. Molekülen bestehendes dreidimensionales Gitter dar, das durch seine periodische Struktur wie ein Beugungsgitter auf die einfallende Strahlung wirkt.

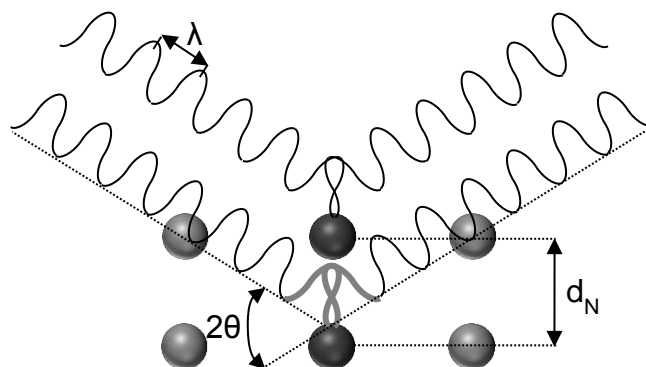


Abb. 2-10: Schematische Darstellung der Bragg-Bedingung mit der Wellenlänge λ , dem Netzebenenabstand d_N und Glanzwinkel θ .

Von besonderem Interesse ist der Abstand der Netzebenen. Die unter definiertem Winkel einfallende Röntgenstrahlung kann mit dem an den Netzebenen gebeugten

Wellen konstruktiv interferieren, wenn der Gangunterschied einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht (Abb. 2-10). Die Bedingung, unter der es zu konstruktiver Interferenz kommt, wird durch die Bragg'sche Gleichung beschrieben:

$$n\lambda = 2d_N \sin\theta \quad , \quad (16)$$

hierbei ist d_N [nm] der Netzebenenabstand, θ [°] der zwischen den Netzebenen und der einfallenden Strahlung eingeschlossene Glanzwinkel und λ [nm] die Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Messungen wurden mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ Seifert PAD II durchgeführt, das Cu $K_{\alpha 1,2}$ Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,154$ nm einsetzt. In Tab. 2-3 sind die Netzebenen mit den zugehörigen Glanzwinkeln von LT-LiCoO₂ und HT-LiCoO₂ dargestellt. Die jeweils korrespondierenden Ebenen im kubischen und hexagonalen Gitter sind dabei in derselben Zeile zu finden. Aufgrund der Abweichung des c/a -Verhältnisses der hexagonalen zur kubischen Kristallstruktur kann eine Aufspaltung der kubischen (222)- und (440)-Reflexe in zwei Reflexe beobachtet werden.

Es ist ersichtlich, dass eine Unterscheidung der beiden Phasen prinzipiell möglich ist. Halbwertsbreite und Position der Röntgenreflexe wurden durch Näherung mittels Gauß-Funktionen ermittelt.

Tab. 2-3: Netzebenen und Reflexpositionen von LT-LiCoO₂ und HT-LiCoO₂ [32].

LT-LiCoO₂ (kubisch)		HT-LiCoO₂ (hexagonal)	
Netzebene	2θ [°]	Netzebene	2θ [°]
111	19,19	003	18,95
311	37,24	101	37,43
222	38,96	006	38,44
		012	39,10
400	45,29	104	45,27
331	49,62	015	49,49
333	60,02	107	59,67
440	65,98	018	65,50
		110	66,41
531	69,43	113	69,75

2.6 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung wurde einerseits integral über die gesamte Schichtdicke ermittelt und andererseits mit oberflächensensitiven Verfahren wie der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und der Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie. Über eine an ein Excimer-Lasersystem gekoppelte massenspektrometrische Elementanalyse wurde eine Charakterisierung des ablatierten Materials durchgeführt.

2.6.1 Integrale Elementbestimmung

Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma

Mit Hilfe der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, ICP-OES) kann eine qualitative und quantitative Elementbestimmung durchgeführt werden. Es lassen sich die Elemente von Lithium bis Uran mit Ausnahme der Edelgase, der Halogene, des Kohlenstoffs, des Stickstoffs, sowie des Sauerstoffs detektieren. Die Probe wurde zunächst in einem Gemisch aus 30-prozentiger Salzsäure-Lösung und 65-prozentiger Salpetersäure-Lösung aufgelöst und anschließend zerstäubt, um im induktiv gekoppelten Plasma ionisiert zu werden. Im Plasma wurden die Ionen zur Emission angeregt. Das emittierte Licht wurde daraufhin durch einen Mono- und Polychromator aufgespalten und auf einen Detektor (Photomultiplier, CCD-Chip) gelenkt. Dieser analysierte die Strahlung bezüglich der elementspezifischen Wellenlängen. Die Intensitäten der einzelnen charakteristischen Strahlungen verhalten sich dabei proportional zu der Menge der angeregten Atome und Ionen einer Sorte.

Die ICP-OES wurde eingesetzt, um eine quantitative Analyse der Metalle Cobalt, Zinn und Lithium durchzuführen. Verwendet wurde ein optisches Emissionsspektrometer vom Typ OPTIMA 4300DV der Fa. Perkin-Elmer. Die Nachweisgrenze lag je nach Element zwischen 0,05 µg/l und 10 µg/l. Zur Bestimmung des Lithium-zu-Cobalt-Verhältnisses wurden drei Proben aus unterschiedlichen Chargen untersucht und der Mittelwert der Messwerte gebildet.

Trägergasheißeextraktion

Die Trägergasheißeextraktion (TGHE) ist eine Methode zur Bestimmung der Nichtmetalle Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff in anorganischen Werkstoffen. Funktionsprinzip ist die Analyse von gasförmigen

Reaktionsprodukten, die bei hohen Temperaturen durch Reaktionen gebildet werden. Die TGHE wurde eingesetzt, um eine quantitative Analyse des Sauerstoffgehaltes der Dünnschichten durchzuführen. Die Proben wurden dabei in einem Graphittiegel unter Heliumgasfluss erhitzt und geschmolzen. Der Sauerstoff in der Probe reagierte zu CO₂/CO und wurde über einen Heliumträgergasstrom einem Stickstoff-/Sauerstoffanalysator vom Typ TC-600 der Fa. LECO zugeführt und dort analysiert. Die Nachweisgrenze lag bei ca. 0,1 µg/g. Es wurde der Mittelwert aus drei Messungen gebildet, um den Sauerstoffgehalt der unbehandelten Proben zu ermitteln. Nach einer Wärmenachbehandlung war eine Messung des Sauerstoffgehaltes aufgrund der Oxidation des Substrates nicht möglich. Die Abweichungen sind bei der TGHE im Vergleich zur ICP-OES deutlich höher, da hier nicht mit einem internen Standard gearbeitet werden konnte.

2.6.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) wurden die elementare Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich ermittelt. Mit einem K-Alpha XPS-Spektrometer der Fa. ThermoFisher Scientific, das eine mit einem Monochromator versehene Al K_α Röntgenquelle besitzt, wurden die Proben untersucht. Die fokussierte Röntgenstrahlung löst aus der Probenoberfläche Photoelektronen, die in einem Detektor bezüglich ihrer kinetischen Energie analysiert werden. Aus der kinetischen Energie lässt sich die Bindungsenergie der Elektronen berechnen. Diese kann dann Elementen und deren Bindungsverhältnissen bzw. Oxidationszuständen zugeordnet werden. Um elektrische Aufladungen an der Oberfläche zu vermeiden, wurde eine Ladungskompensierung mit einer niederenergetischen Elektronenstrahlquelle (8 eV) und Argon-Ionen durchgeführt. Nach Abzug des Untergrundes wurden die Spektren mit Voigt-Funktionen genähert und über den C1s-Peak bei 285,0 eV referenziert. Bei XPS-Messungen ist zu beachten, dass die Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Photoelektrons energieabhängig und elementspezifisch ist. Deshalb müssen die Werte für die Flächen, die unter den jeweiligen Linien ermittelt werden, um sog. Sensitivitätsfaktoren oder Wirkungsquerschnitte korrigiert werden (Tab. 2-4).

Tab. 2-4: Wirkungsquerschnitte der untersuchten Elemente nach Scofield [151].

Elementsignal	C1s	Co2p _{3/2}	Li1s	O1s
Wirkungsquerschnitt	1,00	12,20	0,0593	2,85

Die Messempfindlichkeit bei der Elementanalyse und damit auch die Genauigkeit hängen direkt von dem Wirkungsquerschnitt des Elementes ab. Da Lithium den geringsten Wirkungsquerschnitt aller Elemente besitzt sind hier die höchsten Schwankungen zu erwarten.

Die Informationstiefe bei XPS-Messungen liegt typischerweise im Bereich von 1 - 10 nm. Um Aufschluss über die chemische Zusammensetzung tiefer im Materialinneren zu erlangen wurden XPS-Tiefenprofile angefertigt. Dazu wurde eine dünne Oberflächenschicht durch einen mit 1 keV beschleunigten Argon-Ionenstrahl unter einem Einfallswinkel von 30° abgetragen. Die Abtragsrate wurde in Referenz zu Ta₂O₅ bestimmt. Nach definierten Abtrags- bzw. Sputterzeiten wurde die elementare Zusammensetzung der Probenoberfläche gemessen und daraus eine tiefenabhängige Elementverteilung bestimmt. Der bei der XPS-Tiefenprofilmessung untersuchte Messfleck hatte einen Durchmesser von 400 µm.

2.6.3 Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (ToF-SIMS) wurde durchgeführt, um quantitativ die elementare Zusammensetzung der Oberfläche zu bestimmen. Dabei wurde die Probenoberfläche mit Primärionen beschossen. Durch die kinetische Energie der eintreffenden Ionen werden aus der Oberfläche ionisierte und neutrale Teilchen emittiert. Die neutralen Teilchen werden nicht detektiert, die geladenen Teilchen, die sogenannten Sekundärionen, werden mit Hilfe eines Flugzeit-Massenspektrometers charakterisiert. Das eingesetzte ToF-SIMS vom Typ TOF.SIMS⁵ der Fa. ION-TOF GmbH verwendete Bismut-Clusterionen als Primärionen und einen nicht-linearen Flugzeitmasseanalysator zur Analyse der Sekundärionen. Die Bismut-Quelle wurde gepulst betrieben und lieferte 100 ns Bi₁⁺ Ionenpulse mit einer Energie von 25 keV und einer lateralen Auflösung von ca. 300 nm. Die Spektren wurden über die C⁻, Li⁻ and O₂⁻-Peaks kalibriert.

Vergleichbar zur Tiefenprofilbestimmung mittels XPS, wurden auch hier nach definierten Sputterzeiten mit einem 2 keV Cs⁺ Ionenstrahl mit einer Rastergröße von 300 x 300 µm² sequenzielle Analysen durchgeführt. Als Referenzmaterial zur Bestimmung der Abtragsrate wurde Ta₂O₅ eingesetzt.

2.6.4 Koppelung von Laser-Ablation und Massenspektrometrie

Um Informationen über die chemische Zusammensetzung des bei der Laserstrukturierung ablatierten Materials zu erhalten, wurde das Verfahren der Laserablation

Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA ICP-MS) eingesetzt. Hierfür wurde eine Anlage vom Typ UP-193FX der Fa. New Wave Research verwendet, in die ein UV-Excimer-Laser der Fa. ATL Lasertechnik integriert ist. Diese Strahlquelle vom Typ ATLEX-300SI ist baugleich zum ArF-Excimer-Laser, der für die Strukturierungsversuche eingesetzt wurde (Tab. 2-1).

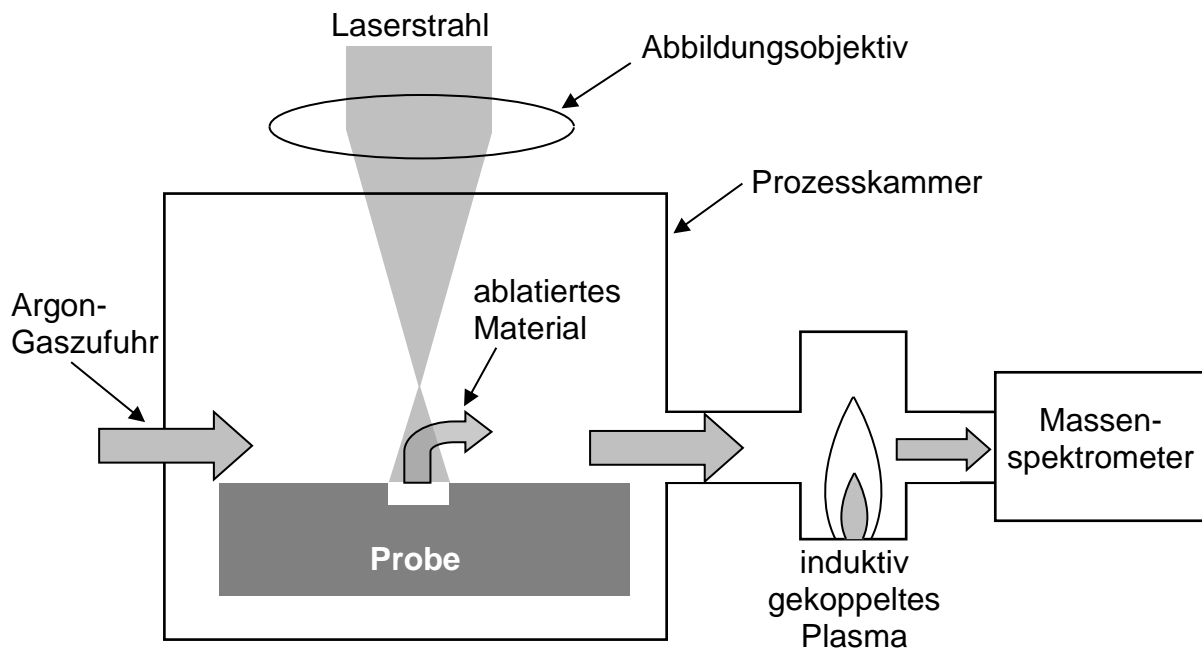


Abb. 2-11: Schematischer Aufbau der Laserablation Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma.

Durch Laserablation wurde Material von der Probenoberfläche abgetragen und mit einem Argongasstrom einem Massenspektrometer mit einem induktiv gekoppeltem Plasma (Agilent 7500) zugeführt (Abb. 2-11). Für die Elementanalyse wurde für Lithium die Massezahl 7, für Kohlerstoff die Massezahl 12, für Eisen die Massezahl 54 und für Cobalt die Massezahl 59 verwendet.

2.7 Elektrochemische Charakterisierung

Die Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften wurde mit einem Galvanostat vom Typ BT2000 der Fa. Arbin Instruments durchgeführt. Die auf Edelstahlsubstraten abgeschiedenen Elektrodenmaterialien wurden dazu in sog. Swagelok®-Testzellen eingebaut. Diese bestehen aus modifizierten Swagelok®-Rohrverschraubungen, in die die Zellkomponenten montiert wurden (Abb. 2-12).

Die Zellen wurden durch Polytetrafluorethylenringe abgedichtet, die über eine Schraubverbindung verpresst werden. Die Elektroden wurden über Edelstahlstempel kontaktiert, die von beiden Seiten in das Gehäuse eingeführt werden. Zur elektrischen Isolierung wird zusätzlich eine dünne Polyimid-Folie zwischen das Gehäuse und die Stempel bzw. die Elektroden eingefügt. Eine Feder die zwischen Stempel und Anode eingefügt wurde sorgte für eine definierte Pressung von ca. $0,17 \text{ N/mm}^2$.

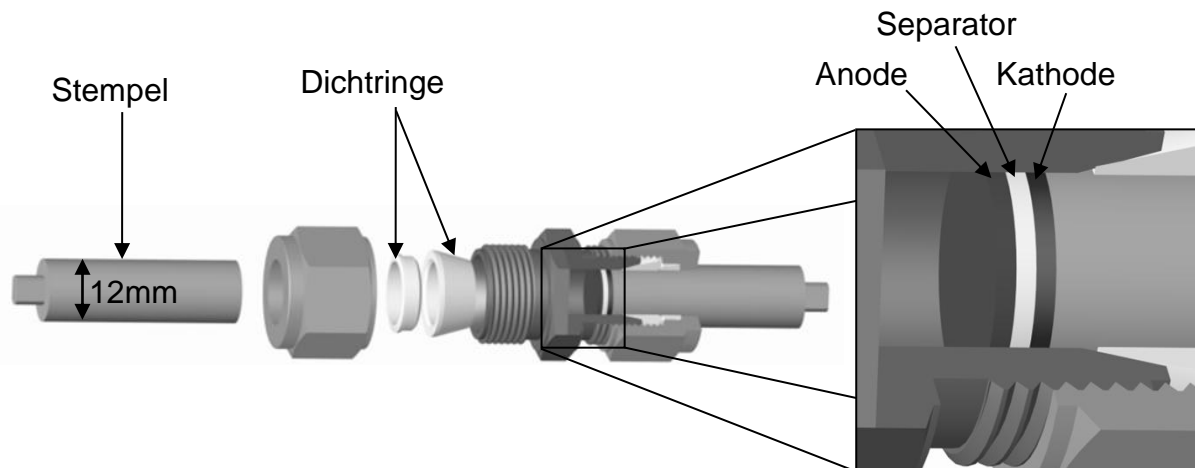


Abb. 2-12: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Swagelok®-Testzelle.

Zwischen Kathode und Anode wurde ein Separator (GF/A Quarz-Filter, Fa. Whatman, Dicke $0,26 \text{ mm}$) platziert, der mit Hilfe einer Pipette mit $100 \mu\text{l}$ Elektrolyt getränkt wurde. Der konventionelle Elektrolyt LP30 der Fa. Merck, bestehend aus den organischen Lösungsmitteln Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) im Verhältnis 1:1 mit Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als Lithium-Leitsalz mit einer Konzentration von 1 mol/l , wurde hierfür verwendet. Als Referenzanode wurde eine metallische Lithiumfolie (Dicke $375 \mu\text{m}$, Fa. Sigma Aldrich) eingesetzt, die auch als Lithiumreservoir diente. Dieses wurde auch bei Charakterisierung des Anodenmaterials Zinnoxid verwendet. Sämtliche gezeigten Spannungen sind somit als Potentialdifferenz zu einer Li/Li^+ -Elektrode zu verstehen. Aufgrund der hohen Reaktivität des metallischen Lithiums mit Sauerstoff und Stickstoff wurden die Testzellen in einer mit Argon gefluteten Handschuhbox vom Typ UNIlab der Fa. M. Braun zusammengebaut. Da für die chemische Beständigkeit des verwendeten Elektrolyts ein geringer Wassergehalt von $< 20 \text{ ppm}$ vorausgesetzt wird, wurden die Bauteile der Testzellen für mind. 4 h bei 90°C ausgeheizt. Die Elektrodenmaterialien wurden für 1 h bei 150°C im Ofen wärmebehandelt, um auch hier einen geringen Wassergehalt sicherzustellen.

Zur Bestimmung der Kapazität und Zyklenbeständigkeit der Elektroden wurden Lade-/Entladeversuche mit konstanten Strömen in definierten Spannungsfenstern

durchgeführt (Abb. 2-13 a). Um den Lade-/Entladestrom festzulegen, wurde zunächst aus der Aktivmasse die Kapazität der Zelle berechnet, aus der wiederum die C-Rate bestimmt wurde. Für deren Bestimmung wurde bei Lithiumcobaltoxid als Elektrodenmaterial eine praktische Kapazität im untersuchten Spannungsbereich (3,0 V - 4,2 V) von 140 mAh/g zu Grunde gelegt [152]. Für Zinnoxid wurde eine Kapazität von 781 mAh/g angenommen, was der Umsetzung von 4,4 Lithiumatomen pro SnO₂-Formeleinheit entspricht. Die Masse der Dünnschichten wurde aus der Dichte der Schichten sowie der Schichtdicke ermittelt. Für konventionelle, pulverförmige Elektroden wurde zunächst die Schichtmasse gravimetrisch bestimmt. Mit dem vom Hersteller angegebenen Aktivmasseanteil wurde dann die Aktivmasse berechnet. Der Masseverlust durch Strukturierung wurde jeweils gravimetrisch bestimmt und für die Berechnung der C-Rate bzw. der spezifischen Kapazität berücksichtigt. In Tab. 2-5 sind die Zyklenzahlen und Laderaten für die beiden untersuchten Elektrodenmaterialien aufgeführt. Aus dem angelegten konstanten Strom und der Lade- bzw. Entladedauer konnten die Lade- bzw. Entladekapazitäten gemäß Gleichung (5) bestimmt werden. Bei Lithiumcobaltoxid wurden zunächst 10 Zyklen bei einer Lade-/Entladerate von C/5 gemessen. Mit dieser vergleichsweise geringen C-Rate sollte überprüft werden, ob eine Kapazität von ca. 140 mAh/g erreicht werden kann. Durch Erhöhung der C-Rate auf 1C kann das Hochstromverhalten der Elektroden charakterisiert werden. Durch weitere elektrochemische Zyklisierung bei einer reduzierten C-Rate von C/5 können reversible und irreversible Kapazitätsverluste als Folge der vorangegangenen elektrochemischen Untersuchungen identifiziert werden. Aufgrund der geringen Zyklenstabilität von Zinnoxid-Elektroden wurde die elektrochemische Charakterisierung bei einer konstanten C-Rate von C/2 durchgeführt.

Tab. 2-5: Ablaufplan der galvanostatischen Zelltests.

Lithiumcobaltoxid		Zinnoxid	
10 Zyklen bei C/5	100 Zyklen bei 1C	10 Zyklen bei C/5	100 Zyklen bei C/2

Die sich bei den galvanostatischen Zelltests ergebenden Spannungsplateaus (Abb. 2-13 a) können definierten Lithium-Ein- und Auslagerungsreaktionen zugeordnet werden. Bei zykl voltammometrischen Messungen sind diese Plateaus als Strom-Peaks erkennbar. Es wird eine definierte Spannungsänderung pro Zeit auf die Zelle aufgeprägt und der sich ergebende Strom aufgezeichnet (Abb. 2-13 b). Ströme mit positivem Vorzeichen bedeuten dabei eine Auslagerung von Lithium aus der Kathode, also eine Oxidation des Kathodenmaterials. Für Ströme < 0 mA erfolgt entsprechend eine Lithium-Einlagerung bzw. Reduktion der untersuchten Kathode. Als Spannungsbereich für zykl voltammometrische Messungen wurde 3,0 V bis 4,3 V

für Lithiumcobaltoxid und für Zinnoxid 0,02 V bis 1,2 V bzw. 0,02 V bis 2,8 V verwendet.

Zur Untersuchung der Dünnschichten nach der elektrochemischen Charakterisierung wurden die Zellen in der Handschuhbox demontiert. Die Schichten wurden in Dimethylcarbonat für zehn Minuten gewaschen, um Elektrolytreste zu entfernen und anschließend für eine Stunde im Vakuum bei Raumtemperatur ausgelagert, um Lösemittelreste zu verdampfen.

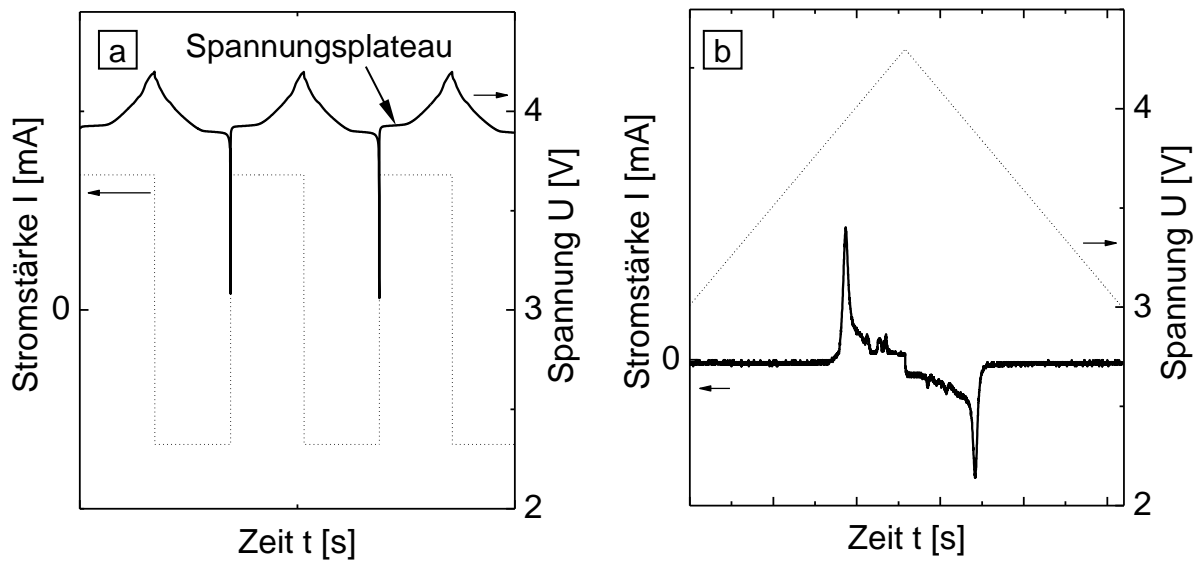


Abb. 2-13: Typischer zeitabhängiger Strom- und Spannungsverlauf bei galvanostatischen Zelltests (a) und Cyclovoltammetrie (b).

3 Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit beschrieben. Zunächst wurde die Topographieeinstellung durch Laserstrukturierung untersucht. Für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde daraufhin die Gefügebeeinflussung durch die Laserstrukturierung sowie die gezielte Veränderung des Gefüges durch Wärmenachbehandlung betrachtet. Ebenso wurde das Gefüge der Zinnoxid-Schichten charakterisiert. Der Einfluss der durchgeführten Topographie- und Gefügemodifikationen auf das elektrochemische Verhalten wurde identifiziert und abschließend eine Charakterisierung der elektrochemisch zyklisierten Elektroden durchgeführt.

3.1 Topographien nach Laserstrukturierung

Im Folgenden wird die gezielte Erzeugung von 3D-Topographien durch UV-Excimer-Laserstrahlung in den Materialien Lithiumcobaltoxid und Zinnoxid behandelt.

3.1.1 Lithiumcobaltoxid

Zunächst wurde für Lithiumcobaltoxid eine Untersuchung der Abtragscharakteristik durchgeführt. Mit den daraus gewonnenen Erkenntnissen wurden unterschiedliche Verfahren zur Lasermikrostrukturierung untersucht.

3.1.1.1 Abtragscharakteristik

Für eine Wellenlänge von $\lambda = 248$ nm sind Abtragsfelder bei unterschiedlichen Energiedichten in Abb. 3-1 dargestellt. Bei einer Energiedichte ϵ von $0,5 \text{ J/cm}^2$ ist eine deutliche Aufrauung der Oberfläche erkennbar (Abb. 3-1 a). Es bildeten sich dabei selbstorganisierte Oberflächentopographien aus.

Mit steigender Energiedichte nahm die Abtragstiefe zu. Es bildeten sich ab einer Energiedichte von $1,0 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-1 b) freistehende, konische Oberflächenstrukturen. Die Anzahl der Strukturen auf der bestrahlten Fläche nahm bei weiterer Erhöhung der Energiedichte ab. Insbesondere bei einer Strukturierung mit einer

Energiedichte von $3,0 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-1 e) ist eine deutlich geringere Höhe der Strukturen feststellbar.

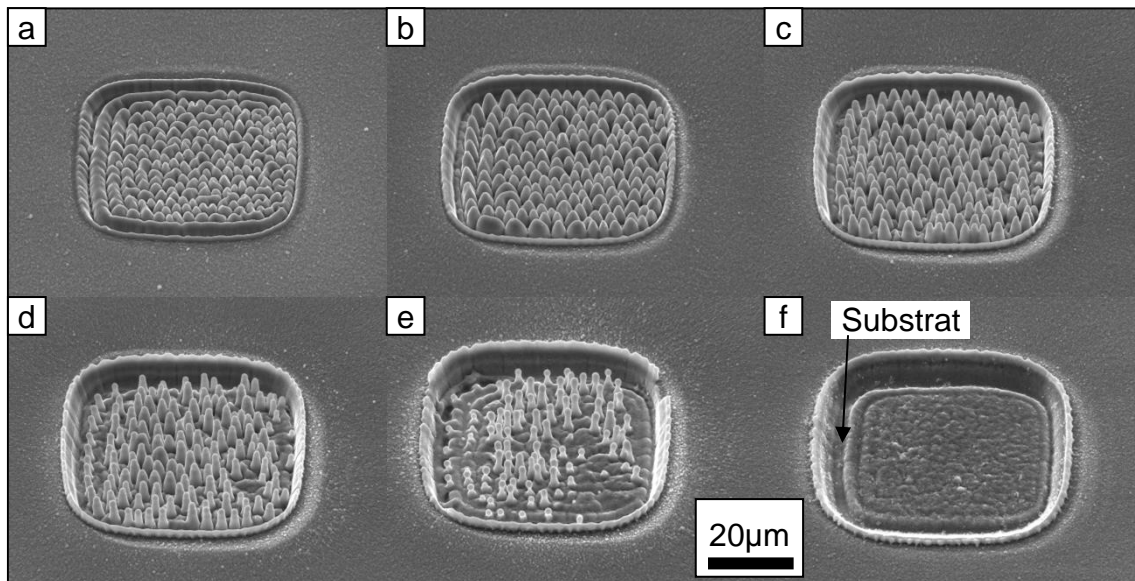


Abb. 3-1: REM-Aufnahmen von Abtragsfeldern in Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit Energiedichten ϵ von $0,5 \text{ J/cm}^2$ (a), $1,0 \text{ J/cm}^2$ (b), $1,5 \text{ J/cm}^2$ (c), $2,0 \text{ J/cm}^2$ (d), $3,0 \text{ J/cm}^2$ (e) und $4,5 \text{ J/cm}^2$ (f) mit einer Pulsanzahl N von 60 (a-e) bzw. 30 (f) ($v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$, $\lambda = 248 \text{ nm}$).

Bei einer Energiedichte von $4,5 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-1 f) wurde ein Materialabtrag ohne selbstorganisierte Oberflächenstrukturen festgestellt. Es ist weiterhin erkennbar, dass an den Rändern der Abtragsfelder ein erhöhter Materialabtrag stattfand. Dies wird insbesondere in Abb. 3-1 (f) deutlich, in der an den Abtragsrändern eine Freilegung des Substrates sichtbar ist.

Zur Analyse der Abtragscharakteristik wurde die Abtragstiefe als Funktion der Energiedichte für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit Excimer-Laserstrahlung mit Wellenlängen von 193 nm und 248 nm bestimmt (Abb. 3-2). Aufgrund der durch die selbstorganisierten Strukturen erzeugten Aufrauung der Oberfläche, wurde zur Bestimmung der Abtragstiefe der tiefste Punkt eines Abtragsfeldes herangezogen. Der Energiedichtebereich in dem selbstorganisierte Oberflächenstrukturen beobachtet wurden, lag zwischen $0,2 \text{ J/cm}^2$ und 3 J/cm^2 .

Aus der Linearisierung der Abtragkurven im einfach logarithmisch dargestellten Schaubild lassen sich für das Abtragsverhalten charakteristische Kennwerte entnehmen (Gleichung 13). Die reziproke Steigung der Geraden ergibt den effektiven Absorptionskoeffizienten, während der Schnittpunkt mit der Abszisse die Abtragschwelle definiert. Die Abtragschwelle für eine Wellenlänge von $\lambda = 193 \text{ nm}$ war mit ca. $0,64 \text{ J/cm}^2$ im Vergleich zu $\lambda = 248 \text{ nm}$ mit $0,2 \text{ J/cm}^2$ deutlich erhöht. Der effektive

Absorptionskoeffizient α_{eff} von $10,3 \mu\text{m}^{-1}$ wurde für $\lambda = 193 \text{ nm}$ ermittelt. Im Vergleich dazu wurde bei $\lambda = 248 \text{ nm}$ ein höherer effektiver Absorptionskoeffizient von $12,7 \mu\text{m}^{-1}$ bestimmt.

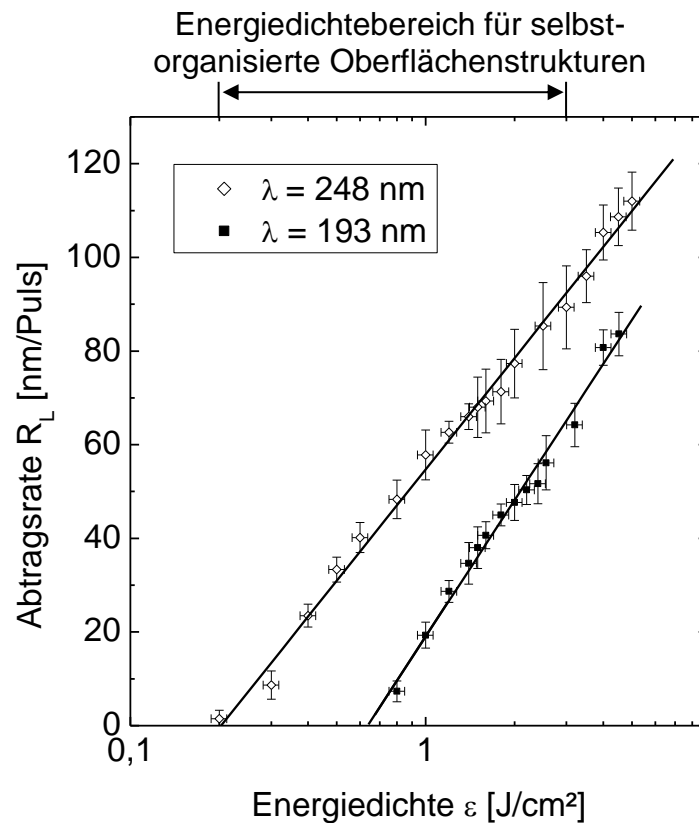


Abb. 3-2: Abtragsrate R_L von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Energiedichte ϵ für ArF- und KrF-Excimer-Laserstrahlung ($v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Aufgrund des charakteristischen Abtragsverhaltens der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten ergeben sich zwei mögliche Ansätze zur gezielten Vergrößerung der Oberfläche durch Laserstrukturierung: Der erste ist die Erzeugung von selbstorganisierten Oberflächenstrukturen. Dieses Verfahren wird in Kapitel 3.1.1.3 vertieft. Als weitere Möglichkeit wurde die direkte Erzeugung von Oberflächenstrukturen mittels Maskenabbildung betrachtet.

3.1.1.2 Oberflächenmikrostrukturen durch Maskenabbildung

Bei der Laserstrukturierung durch Maskenabbildung sind, neben den Abmessungen der eingesetzten Maske und den Eigenschaften des Abbildungssystems, wie der numerischen Apertur, der Strahlqualität und der Wellenlänge, die verwendeten Laserprozessparameter von entscheidender Bedeutung. Zu diesen gehören

insbesondere die Energiedichte ϵ der Laserstrahlung und die Anzahl der Laserpulse N .

Zunächst wurde jedoch untersucht, welche Maskenabmessungen sich für die Oberflächenmikrostrukturierung eignen. Hierfür wurde die praktische Auflösungsgrenze des Lasersystems über Linienmasken mit variabler Linienbreite l_B ermittelt. Der Abstand der Linien l_A besaß dabei die zweifache Breite l_B . Die Masken wiesen somit einen durchlässigen Flächenanteil von 50% auf.

Aus REM-Aufnahmen der Strukturen (Abb. 3-3), die mit Hilfe der Masken erzeugt wurden, folgt, dass sich eine Linienbreite von $l_B = 10 \mu\text{m}$ nicht für eine großflächige Strukturierung eignet, da hier in der Dünnschicht keine durchgehenden Kanalstrukturen erzeugt werden können. Ab einer Linienbreite von $l_B = 15 \mu\text{m}$ können die Linien getrennt dargestellt werden. Die minimale Kanalbreite im Kanalgrund betrug dabei ca. 400 nm. Bei Linienbreiten größer als $l_B = 25 \mu\text{m}$ in der Maske waren an den Rändern der erzeugten Kanalstrukturen Materialaufwürfe erkennbar (Abb. 3-3 d).

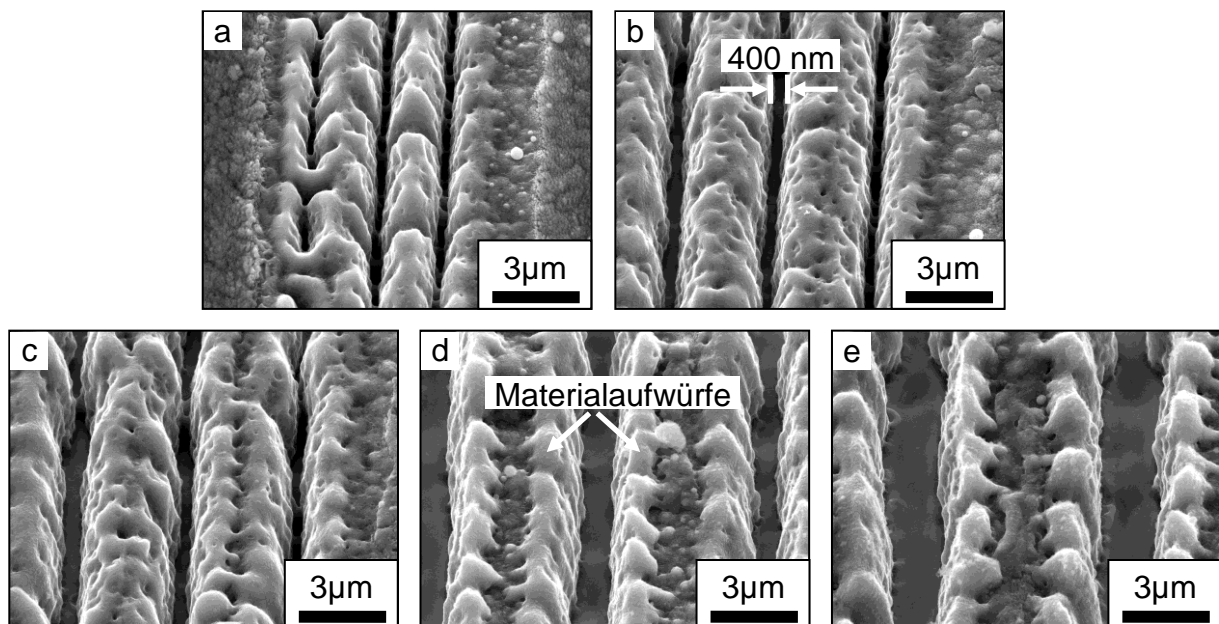


Abb. 3-3: REM-Aufnahmen von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die mittels Linienmasken laserstrukturiert wurden, mit Linienbreiten von $l_B = 10 \mu\text{m}$ (a), $15 \mu\text{m}$ (b), $20 \mu\text{m}$ (c), $25 \mu\text{m}$ (d) und $40 \mu\text{m}$ (e) und Abständen $l_A = 2 l_B$ auf der Maske ($\epsilon = 3 \text{ J/cm}^2$, $N = 50$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Bei dem durchlässigen Anteil der Masken von ca. 50%, wäre ein Materialabtrag in von ebenfalls 50% zu erwarten. Es ist jedoch erkennbar, dass ein deutlich geringerer Prozentsatz des Materials ablatiert wurde. Dies ist insbesondere im Hinblick auf das Ziel einen geringen Aktivmasseverlust durch die Laserstrukturierung zu erzielen, von großer Bedeutung.

Für eine Linienmaske mit einer Linienbreite $l_B = 20 \mu\text{m}$ und einem Linienabstand $l_A = 40 \mu\text{m}$ wurden der Einfluss der Laserparameter Energiedichte und Pulsanzahl untersucht.

Linienmaske – Einfluss von Energiedichte und Pulsanzahl

Linienstrukturen, die mit unterschiedlicher Energiedichte bei gleicher Pulsanzahl hergestellt wurden, sind in Abb. 3-4 dargestellt. Bei einer Energiedichte von $1,0 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-4 a) sind keine durchgehenden Kanalstrukturen erkennbar. Die Strukturen sind unterbrochen und der Materialabtrag ist gering. Mit steigender Energiedichte wurde eine Erhöhung der Abtragtiefe beobachtet. Bei $3,0 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-4 e) wurde eine Abtragtiefe von $3 \mu\text{m}$ erreicht. Damit wurde eine Strukturierung bis auf das Substrat durchgeführt, d. h. es wurden freistehende Stegstrukturen erzeugt.

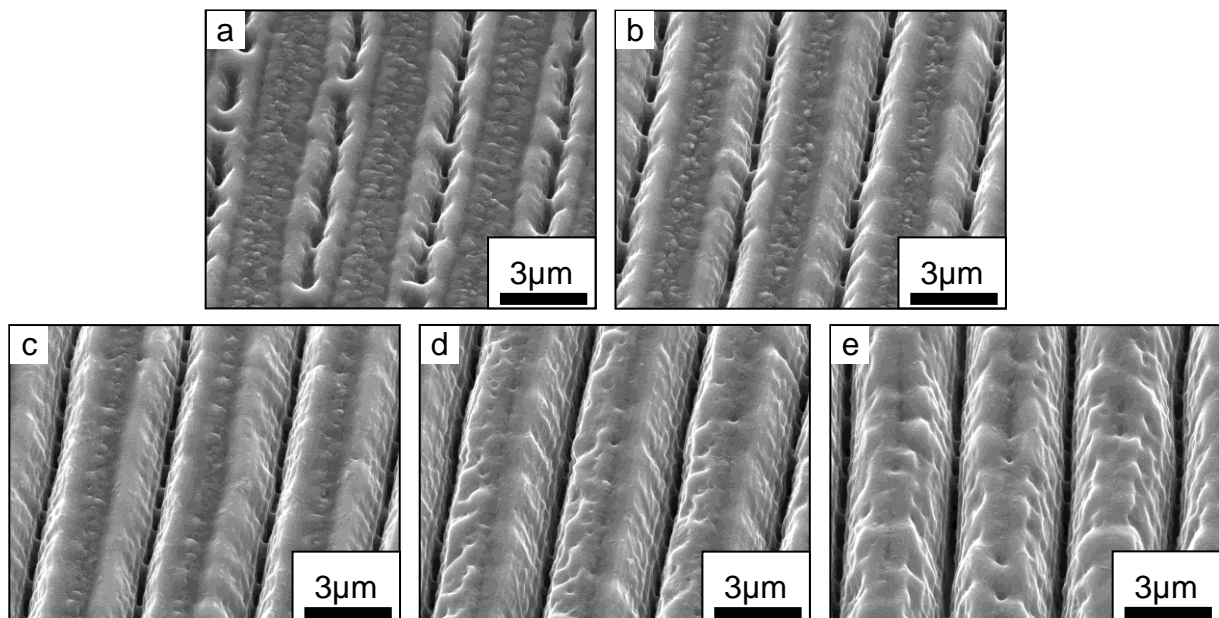


Abb. 3-4: REM-Aufnahmen von mittels Linienmaske ($l_A = 40 \mu\text{m}$, $l_B = 20 \mu\text{m}$) laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit Energiedichten ϵ von $1,0 \text{ J/cm}^2$ (a), $1,5 \text{ J/cm}^2$ (b), $2,0 \text{ J/cm}^2$ (c), $2,5 \text{ J/cm}^2$ (d) und $3,0 \text{ J/cm}^2$ (e) ($N = 50$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Strukturen, die mit der gleichen Linienmaske bei konstanter Energiedichte und unterschiedlicher Pulsanzahl hergestellt wurden, sind in Abb. 3-5 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Kanaltiefe mit steigender Pulsanzahl zunahm. Bei einer Pulsanzahl von 10 Pulsen (Abb. 3-5 a) entstanden vergleichsweise breite Kanäle. Die Kanalbreite betrug hier etwa $2 \mu\text{m}$ und hatte somit etwa die gleichen Abmessungen wie die Stegbreite. Die Kanalbreite am Kanalgrund nahm mit steigender Pulsanzahl ab und erreichte Werte von $< 400 \text{ nm}$ bei 40 Pulsen (Abb. 3-5 d). Bei

weiterer Erhöhung der Pulsanzahl war eine Verringerung der Stegbreite feststellbar, bei 200 Laserpulsen konnte eine Zerstörung der Strukturen beobachtet werden (Abb. 3-5 f).

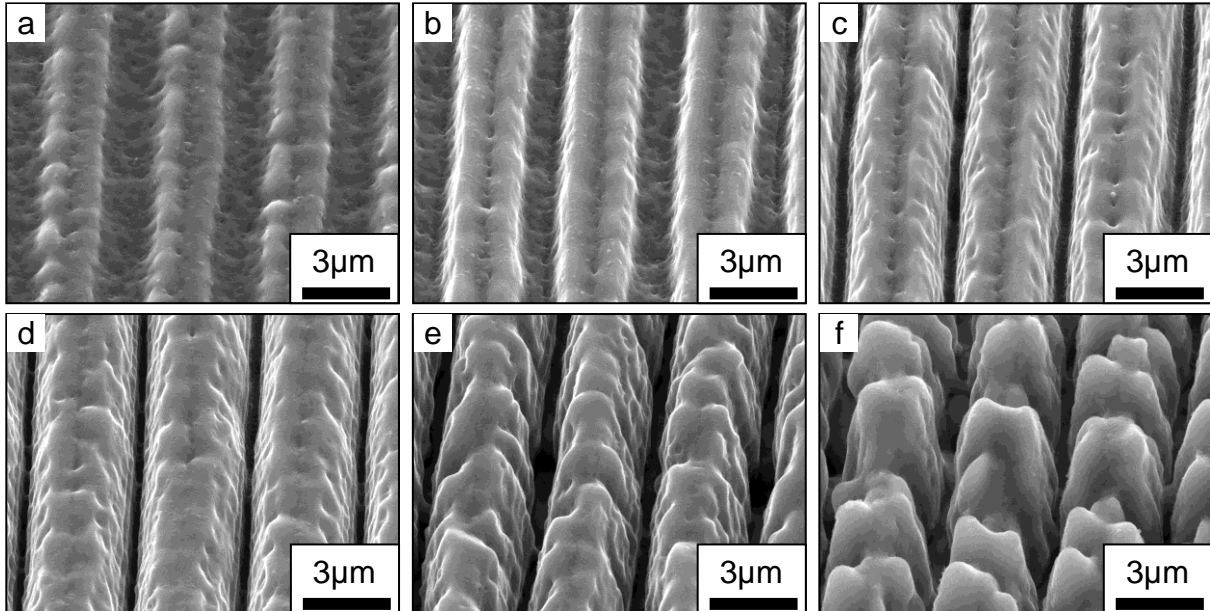


Abb. 3-5: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Eine Linienmaske ($l_A = 40 \mu\text{m}$, $l_B = 20 \mu\text{m}$) wurde mit Pulsanzahlen von 10 (a), 20 (b), 30 (c), 40 (d), 100 (e) und 200 (f) verwendet ($\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$, $\nu_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Gittermaske

Zur weiteren Erhöhung der aktiven Oberfläche wurde die Erzeugung von freistehenden, konischen Strukturen untersucht. In einem ersten Ansatz wurde dazu eine Linienmaske eingesetzt, bei der die Probe nach einem Strukturierungsschritt um 90° gedreht wurde, um ein weiteres Mal mit der Linienmaske strukturiert zu werden. Wie in Abb. 3-6 (a) erkennbar, entstanden dadurch keine freistehenden Strukturen, sondern die im ersten Prozessschritt erzeugten Kanalstrukturen wurden im zweiten Schritt mit Material gefüllt und somit zerstört.

Es wurde daher eine Gittermaske mit zur Linienmaske vergleichbaren Abmessungen mit einer Breite von $20 \mu\text{m}$ und einem Abstand von $40 \mu\text{m}$ gefertigt (Abb. 2-5). Die Einflüsse der Laserparameter Energiedichte und Pulsanzahl wurden ebenso untersucht. Es zeigten sich dabei vergleichbare Zusammenhänge zu den Abtragsuntersuchungen bei Verwendung der Linienmaske.

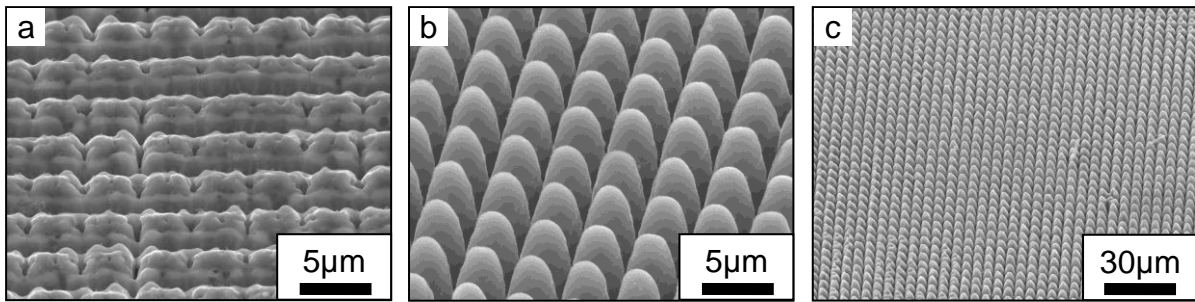


Abb. 3-6: REM-Aufnahmen laserstrukturierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Strukturierung erfolgte mit einer Linienmaske ($I_A = 40 \mu\text{m}$, $I_B = 20 \mu\text{m}$) in zwei Schritten (a) sowie mit einer Gittermaske ($I_A = 40 \mu\text{m}$, $I_B = 20 \mu\text{m}$) (b, c) ($\epsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$, $N = 50$).

Mit den identischen Laserparametern lassen sich somit sowohl mit der Linien- als auch mit der Gittermaske freistehende Strukturen erzeugen. In Abb. 3-6 (b) und (c) sind derartige Strukturen bei unterschiedlicher Vergrößerung gezeigt. Es konnte somit gezeigt werden, dass eine großflächige Erzeugung konischer Strukturen mit einer Periodizität von $4 \mu\text{m}$ mittels Maskenabbildung möglich ist.

3.1.1.3 Selbstorganisierte Oberflächenstrukturen

Wie bereits in Kapitel 3.1.1.1 gezeigt wurde, bilden sich bei Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten bei definierten Laserparametern und großflächiger Bestrahlung der Probenoberfläche selbstorganisierte Oberflächenmikrostrukturen. Eine REM-Aufnahme der Bruchfläche einer solchen Struktur ist in Abb. 3-7 dargestellt.

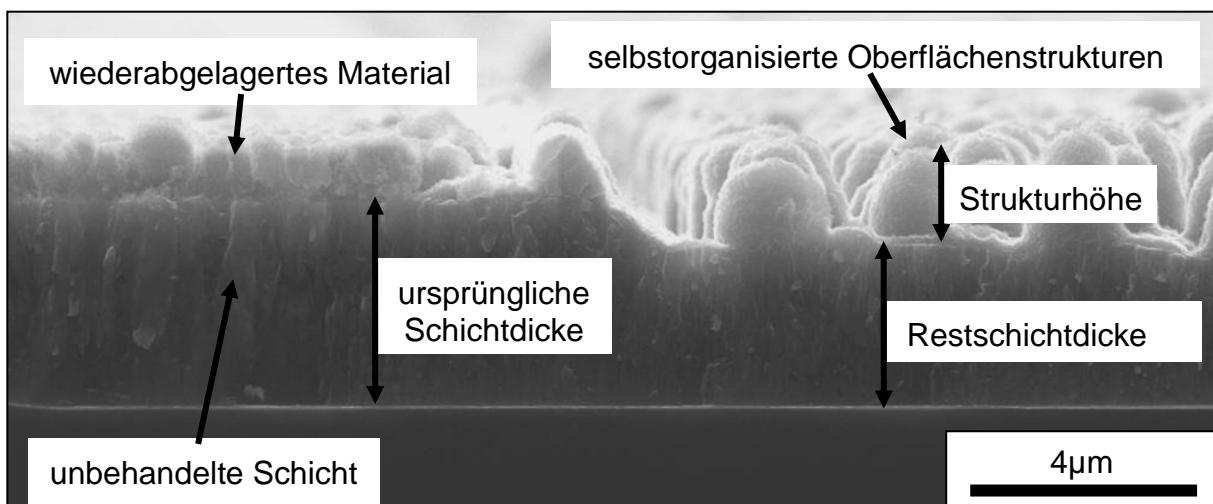


Abb. 3-7: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht (Laserparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 15$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Die laserinduzierten, selbstorganisierten Oberflächenstrukturen sowie die unbehandelte Dünnschicht sind hierbei erkennbar. Es wird auch deutlich, dass ein Wachstum der Strukturen erfolgt ist. So ist die Summe aus Restschichtdicke und Strukturhöhe größer als die ursprüngliche Schichtdicke (Abb. 3-7). Eine Wiederablagerung von Material wurde auch im nicht laserbehandelten Bereich beobachtet, wobei auffällig ist, dass sich dabei eine kompakte Schicht bildet. Durch das Wachstum der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen konnten Aspektverhältnisse > 4 realisiert werden. So ist in Abb. 3-8 erkennbar, dass aus einer unstrukturierten Dünnschicht mit einer Schichtdicke von $3,5 \mu\text{m}$ selbstorganisierte Strukturen mit einer Höhe von bis zu $8,4 \mu\text{m}$ hergestellt werden konnten. Außerdem fand, bedingt durch die Wiederablagerung des Materials, ein reduzierter Materialverlust statt. Aus hohen Aspektverhältnissen resultiert eine hohe Vergrößerung der Oberfläche, bei gleichzeitig geringem Verlust an Aktivmaterial.

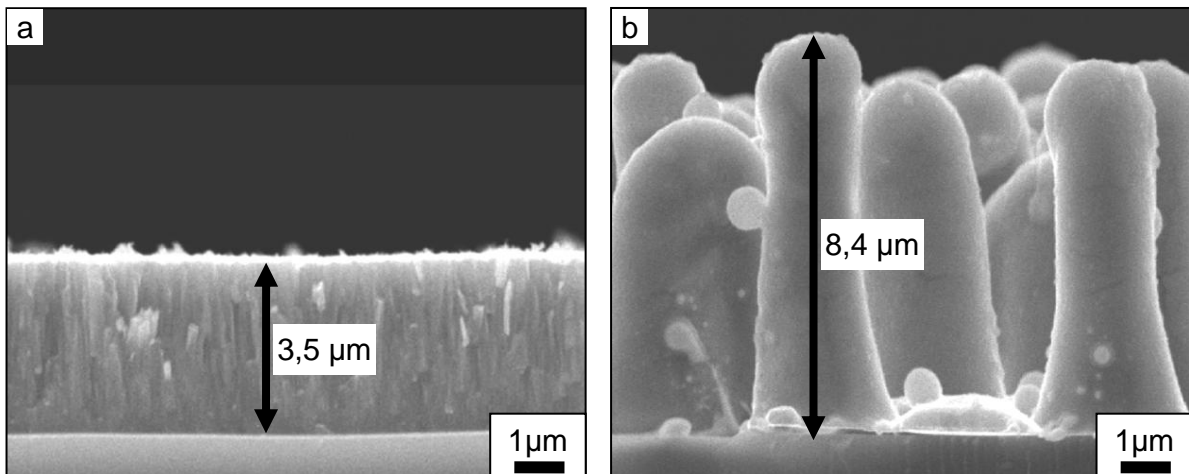


Abb. 3-8: REM-Aufnahmen der Bruchfläche einer unstrukturierten (a) sowie einer laserstrukturierten (b) Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht (Laserparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 0,5 \text{ J/cm}^2$, $\epsilon_2 = 2,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$, vgl. S. 60).

Neben der durch Laserstrahlung erzeugten Veränderung der Topographie ist auch davon auszugehen, dass eine laserinduzierte Modifizierung der Zusammensetzung des laserstrukturierten Materials erfolgt. Diese Fragestellung wird in Kapitel 3.2 ausführlich thematisiert.

Die Wahl der Laserparameter hat einen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen. Daher wurden unterschiedliche Strukturkenndaten untersucht, um die Auswirkungen der Laserparameter zu quantifizieren (siehe Abb. 3-9):

- Die Restschichtdicke h_r : Die Differenz von ursprünglicher Schichtdicke und Restschichtdicke wurde als Abtragtiefe zur Bestimmung der Abtragskurven bereits herangezogen (siehe Kapitel 3.1.1.1).
- Die Strukturhöhe h_s : Die Höhe der selbstorganisierten Mikrostrukturen ohne Berücksichtigung der Restschichtdicke.
- Der Durchmesser der Strukturen d_s : Der Durchmesser an der Spitze der selbstorganisierten Mikrostrukturen.
- Die Strukturdicke ρ_s : Die Anzahl der Mikrostrukturen bezogen auf eine Flächeneinheit.

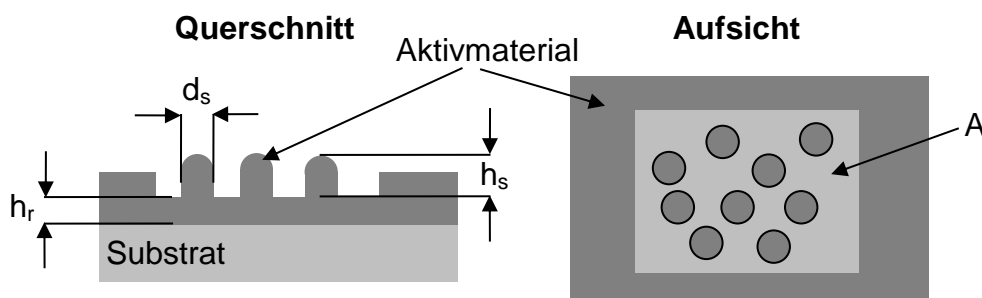


Abb. 3-9: Schematische Darstellung der Strukturhöhe h_s , der Restschichtdicke h_r , des Strukturdurchmessers d_s . Die Strukturdicke ρ_s ergibt sich aus der Anzahl der Strukturen bezogen auf die strukturierte Fläche A .

Strukturhöhe

Selbstorganisierte Oberflächenmikrostrukturen, die bei unterschiedlichen Energiedichten und Pulsanzahlen mit einer Wellenlänge von 193 nm hergestellt wurden, sind in Abb. 3-10 dargestellt. Bei Erhöhung der Energiedichte im Bereich von $0,5 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-10 a) über $1,0 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-10 b) und $1,5 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-10 c) bis $2,5 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-10 e) bei konstanter Pulsanzahl ist eine Vergrößerung der Strukturhöhe feststellbar.

Auch eine Veränderung der Form der selbstorganisierten Mikrostrukturen wurde beobachtet. So wiesen mit einer Energiedichte von $1,0 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-10 b) erzeugte Strukturen eine konische Form auf, während mit einer höheren Energiedichte von $2,5 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 3-10 e) eher stabförmige Strukturen gebildet wurden. Mit Erhöhung der Laserpulsanzahl von 30 (Abb. 3-10 d) auf 60 (Abb. 3-10 e) bei konstanter Energiedichte fand eine Erhöhung der Strukturhöhe statt. Nach weiteren 140 Pulsen war eine deutliche Verringerung der Strukturhöhe auf unter $3 \mu\text{m}$ feststellbar (Abb. 3-10 f).

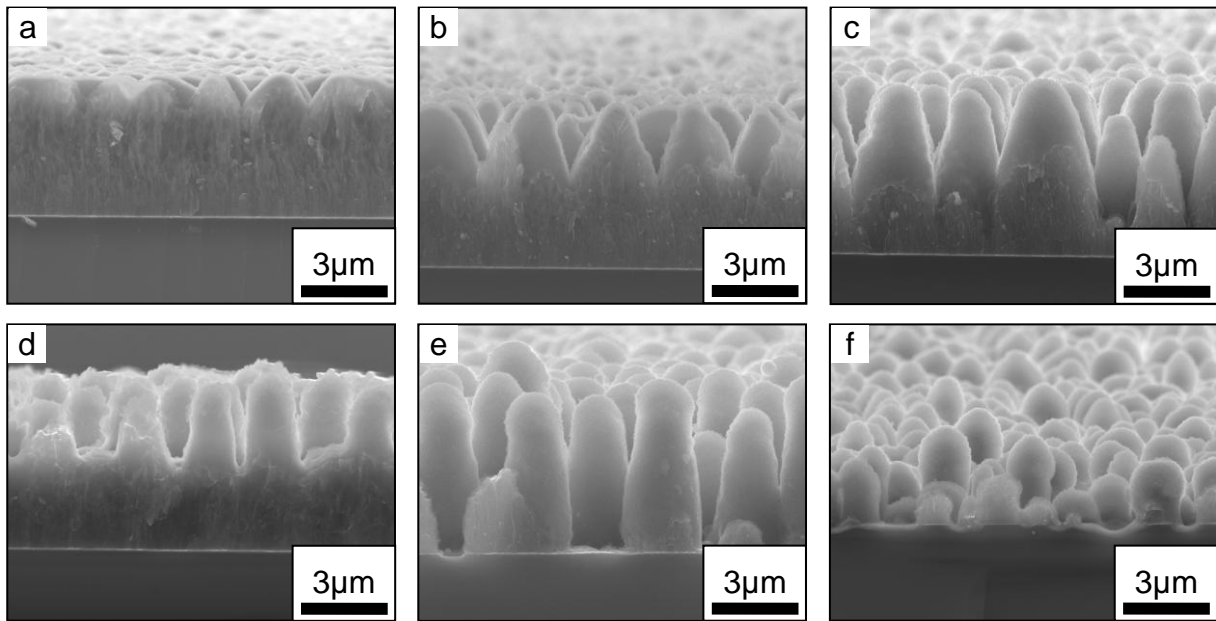


Abb. 3-10: REM-Aufnahmen von Bruchflächen laserstrukturierter Lithiumcobalt-oxid-Dünnschichten mit Energiedichten ϵ von $0,5 \text{ J/cm}^2$ (a), $1,0 \text{ J/cm}^2$ (b), $1,5 \text{ J/cm}^2$ (c) und $2,5 \text{ J/cm}^2$ (d, e, f) bei Pulsanzahlen N von 30 (d), 60 (a, b, c, e) beziehungsweise 200 (f) (Laserparameter: $\lambda = 193 \text{ nm}$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Die Messwerte der Strukturhöhe in Abhängigkeit von Energiedichte und Pulsanzahl sind in Abb. 3-11 dargestellt. Es ist erkennbar, dass bei einer Wellenlänge von 193 nm die Strukturhöhe mit steigender Energiedichte zunimmt (Abb. 3-11 a). Es lässt sich ein logarithmischer Anstieg der Strukturhöhe h_s als Funktion der Energiedichte ϵ feststellen. Bei einer Wellenlänge von 248 nm lässt sich ebenso ein Bereich mit $h_s \sim \log \epsilon$ feststellen. Allerdings wurde ab ca. $1,6 \text{ J/cm}^2$ eine Sättigung festgestellt. Dies wurde sowohl mit 30 Pulsen bei einer Strukturhöhe von $4,5 \mu\text{m}$ als auch bei 60 Pulsen bei einem Wert von ca. $7 \mu\text{m}$ beobachtet.

In Abhängigkeit von der Pulsanzahl ergab sich für die Strukturhöhe der in Abb. 3-11 (b) gezeigte Verlauf. Bei Energiedichten $\leq 1,0 \text{ J/cm}^2$ ist ein stetiger Anstieg der Strukturhöhe bis zu 1000 Pulsen festzustellen. Wurden höhere Energiedichten eingesetzt, stieg die Strukturhöhe bei gleicher Pulsanzahl an, bis sie ein Maximum bei ca. $7 \mu\text{m}$ erreichte. Dies entspricht einer Verdoppelung der Höhe bei einer Ausgangsschichtdicke von $3 \mu\text{m}$. Bei weiterer Erhöhung der Pulsanzahl war ein Abfall der Strukturhöhe feststellbar. Eine vollständige Zerstörung der Strukturen, d.h. eine Strukturhöhe von $0 \mu\text{m}$, wurde bei Pulsanzahlen von 1000 festgestellt. Es ist ein Zusammenhang zwischen der Verringerung der Strukturhöhe und der Restschichtdi-

cke erkennbar. Der Rückgang der Strukturhöhe begann zu dem Zeitpunkt, an dem keine Restschichtdicke mehr vorhanden war.

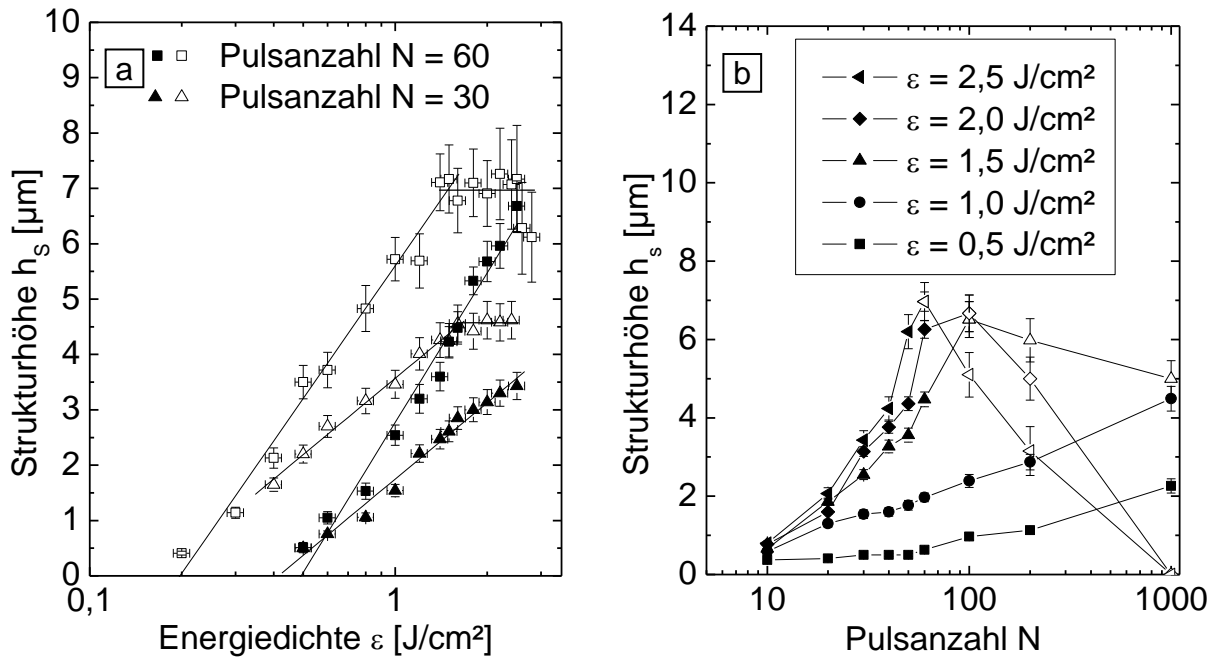


Abb. 3-11: Strukturhöhe h_s selbstorganisierter Oberflächenstrukturen in Abhängigkeit von der Energiedichte ϵ (a) für Wellenlängen $\lambda = 193 \text{ nm}$ (ausgefüllte Symbole) und $\lambda = 248 \text{ nm}$ (offene Symbole) sowie in Abhängigkeit von der Pulsanzahl N für $\lambda = 193 \text{ nm}$ (b) für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten (offene Symbole bedeuten eine Restschichtdicke von $0 \mu\text{m}$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Strukturdurchmesser

Der Strukturdurchmesser wurde an der Spitze der Strukturen bestimmt (Abb. 3-12). In Abb. 3-12 (a-d) ist eine Variation der Energiedichte gezeigt, während in Abb. 3-12 (d-f) eine Variation der Pulsanzahl mit unterschiedlichen Energiedichten dargestellt ist. Bei einer Energiedichte von $0,4 \text{ J}/\text{cm}^2$ beträgt der Durchmesser ca. 500 nm (Abb. 3-12 a). Eine Erhöhung der Energiedichte führte zu einer Erhöhung des Strukturdurchmessers.

Auch eine Veränderung der Form der Oberflächenstrukturen ist erkennbar. Während diese bei einer Energiedichte von $0,5 \text{ J}/\text{cm}^2$ eine konische Form besaßen (Abb. 3-12 b), traten bei $1,5 \text{ J}/\text{cm}^2$ vermehrt säulenförmige Strukturen auf (Abb. 3-12 c). Bei $2,0 \text{ J}/\text{cm}^2$ konnten Hinterschneidungen beobachtet werden (Abb. 3-12 e). Eine Erhöhung der Pulsanzahl von 30 auf 50 Pulse bei konstanter Energiedichte von $2,0 \text{ J}/\text{cm}^2$ zeigte keine deutliche Veränderung des Strukturdurchmessers (Abb. 3-12 d, e). Eine weitere Erhöhung auf 100 Pulse resultierte in einer signifikanten

Erhöhung des Strukturdurchmessers auf bis zu 3 μm (Abb. 3-12 f). In Abb. 3-12 (c) ist ringförmig um eine Oberflächenstruktur ein erhöhter Materialabtrag feststellbar.

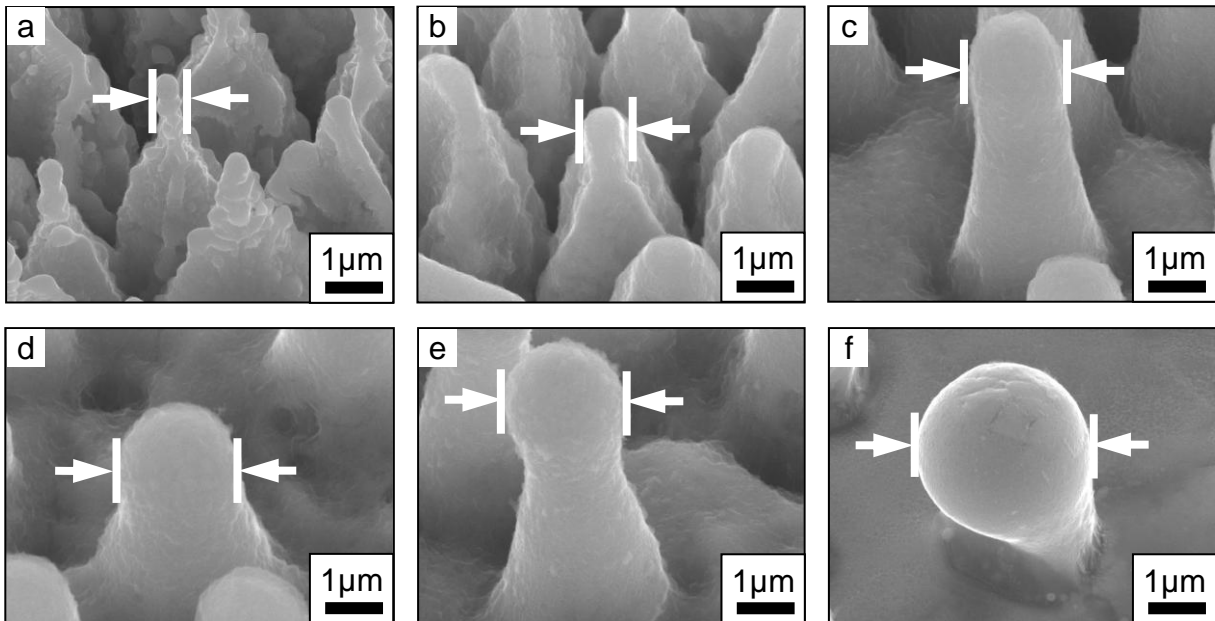


Abb. 3-12: REM-Aufnahmen laserstrukturierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Die Energiedichte ϵ betrug 0,4 J/cm² (a), 0,5 J/cm² (b), 1,5 J/cm² (c) und 2,0 J/cm² (d, e, f) bei Pulsanzahlen N von 1000 (a), 200 (b), 60 (c), 30 (d), 50 (e) und 100 (f) ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

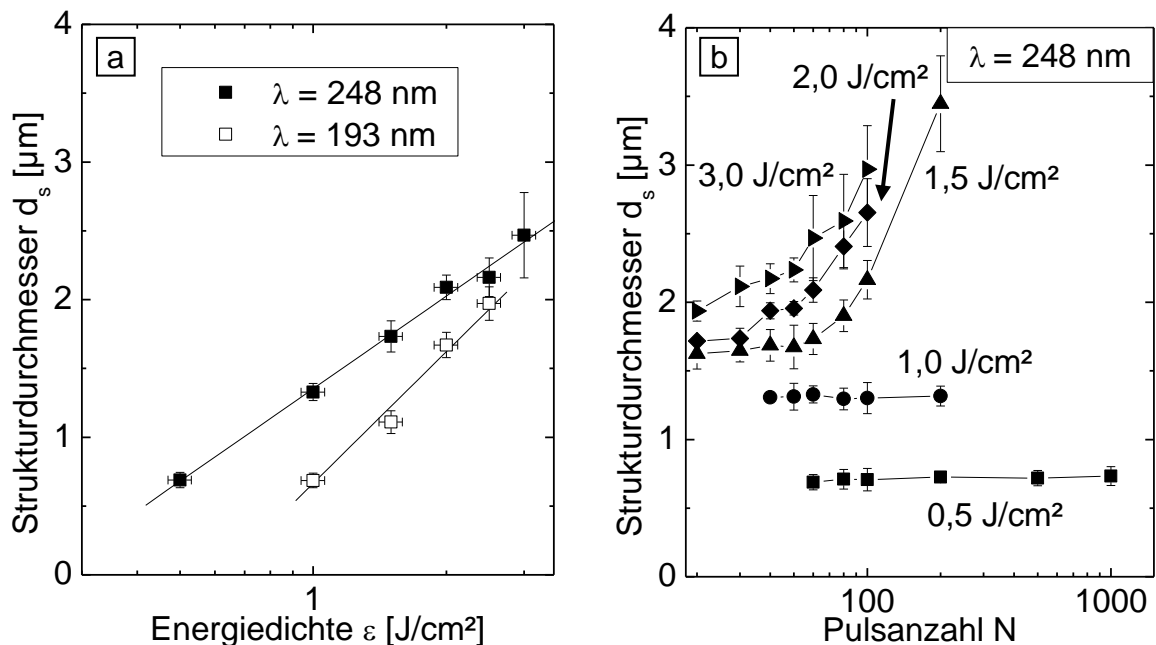


Abb. 3-13: Strukturdurchmesser d_s selbstorganisierter Oberflächenstrukturen in Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Energiedichte ϵ bei 60 Laserpulsen (a) und der Pulsanzahl N (b) ($v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Die Messwerte für die Strukturdurchmesser sind in Abb. 3-13 dargestellt. Sowohl für eine Wellenlänge von 193 nm als auch 248 nm ergab sich ein logarithmischer Anstieg des Durchmessers der Strukturen bei Erhöhung der Energiedichte (Abb. 3-13 a). Es zeigte sich, dass der Strukturdurchmesser für Energiedichten $\leq 1,0 \text{ J/cm}^2$ nahezu unabhängig von der Pulsanzahl ist (Abb. 3-13 b). Bei höheren Energiedichten fand eine Erhöhung des Strukturdurchmessers mit zunehmender Pulsanzahl statt.

Strukturdichte

Ein für die Oberflächenvergrößerung wichtiger Faktor ist die Dichte der Oberflächenstrukturen. In Abb. 3-14 sind selbstorganisierte Oberflächenstrukturen dargestellt, die mit unterschiedlichen Energiedichten hergestellt wurden.

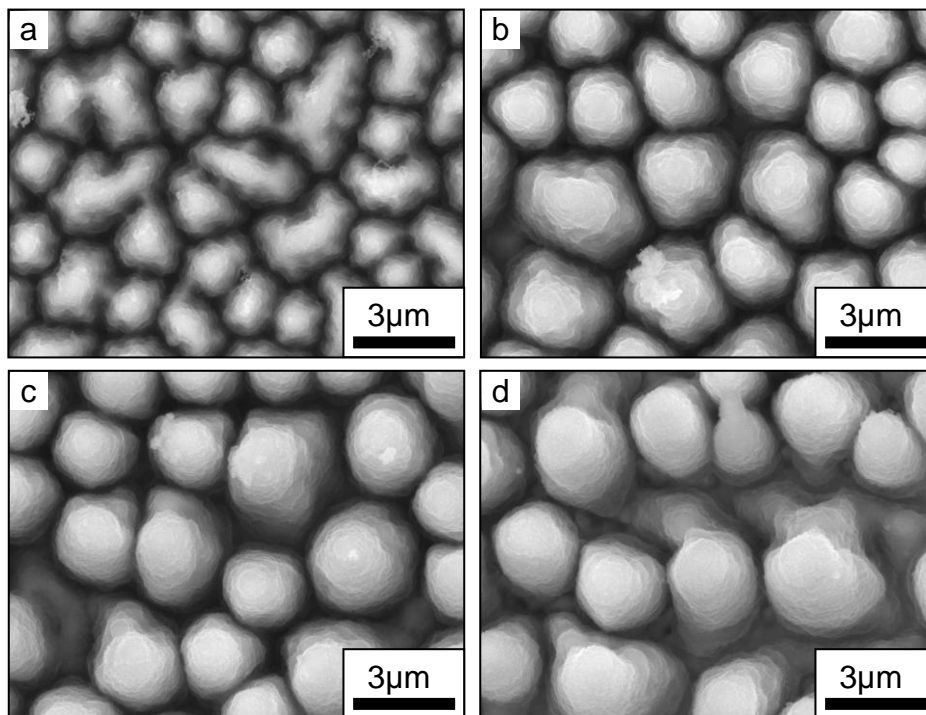


Abb. 3-14: REM-Aufnahmen (Aufsicht) laserstrukturierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit Energiedichten ϵ von $1,0 \text{ J/cm}^2$ (a), $1,5 \text{ J/cm}^2$ (b), $2,0 \text{ J/cm}^2$ (c) und $2,5 \text{ J/cm}^2$ (d) ($\lambda = 193 \text{ nm}$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Deutlich ist dabei die Zunahme der Strukturdurchmesser mit Erhöhung der Energiedichte erkennbar. Insbesondere lässt sich jedoch eine Reduzierung der Anzahl der Strukturen pro Flächeneinheit mit steigender Energiedichte erkennen. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 3-15 veranschaulicht.

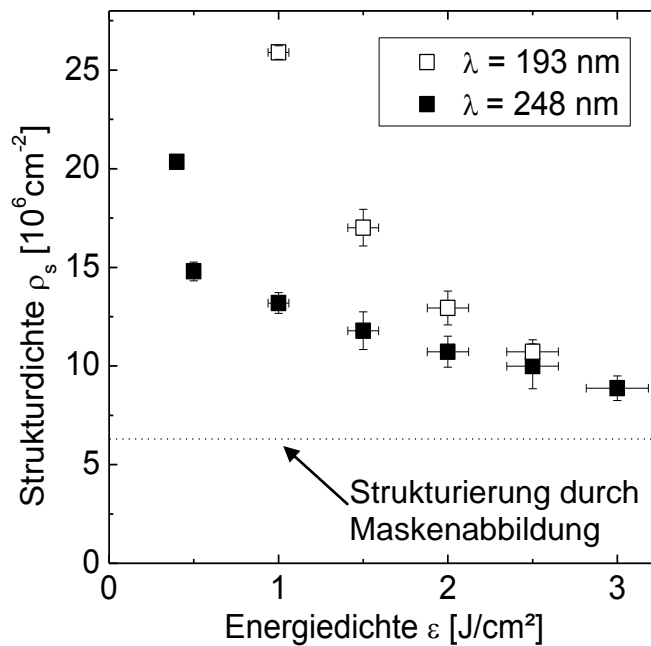


Abb. 3-15: Strukturdichte ρ_s in Abhängigkeit von der Energiedichte ϵ für laserstrukturierte Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten ($N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 100$ Hz).

Eine kontinuierliche Verringerung der Strukturdichte mit zunehmender Energiedichte für die beiden eingesetzten Wellenlängen ist erkennbar. Bei $\lambda = 193$ nm wurden dabei im Vergleich die höchsten Strukturdichten von über $25 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ erzielt. Es kann zudem festgestellt werden, dass auch bei hohen Energiedichten von $3,0 \text{ J/cm}^2$ und einer Wellenlänge von 248 nm die Strukturdichte mit ca. $9 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ höher ist als mittels Maskenabbildung (Abb. 3-6), wo $6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ erreicht wurden. In Abhängigkeit von der Pulsanzahl wurde bei konstanter Energiedichte keine Veränderung der Strukturdichte festgestellt.

Einfluss des Einfallswinkels der Laserstrahlung

Bisher wurde lediglich eine Strukturierung mit Laserstrahlung normal zur Oberfläche, d.h. unter einem Einfallswinkel von 0° , untersucht. Um die Bildung der selbstorganisierten Strukturen besser zu verstehen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Einfallswinkeln vorgenommen. In Abb. 3-16 sind Strukturen dargestellt, die mit Einfallswinkeln von 0° (a) sowie von 30° (b) bzw. 45° (c) erzeugt wurden. Die Ausbildung der selbstorganisierten Strukturen erfolgt dabei parallel zur Einfallsrichtung der Laserstrahlung.

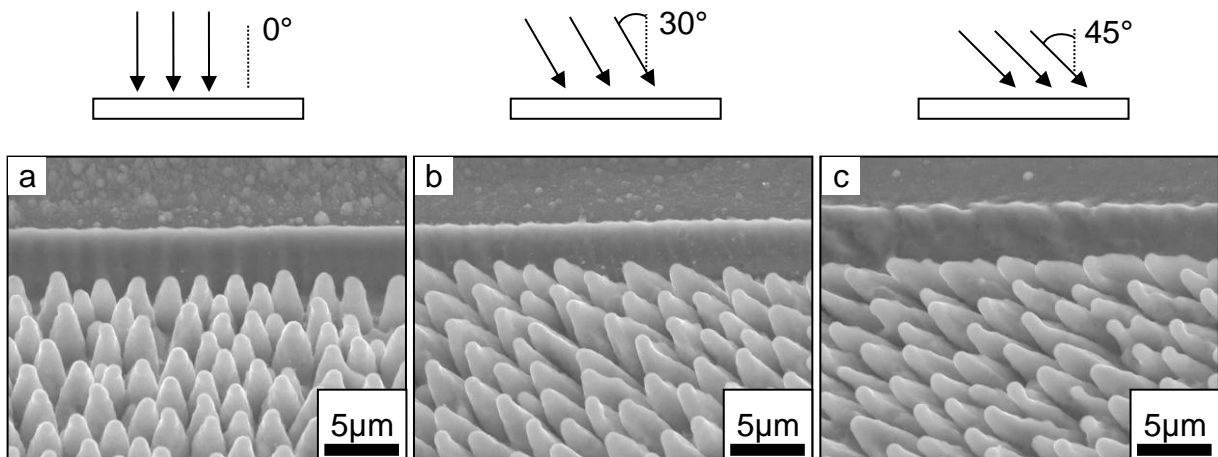


Abb. 3-16: REM-Aufnahmen von laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Die Oberflächen wurden unter einem Einfallswinkel von 0° (a), 30° (b) und 45° (c) mit einer auf die projizierte Fläche bezogenen Energiedichte ϵ von $1,5 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Einfluss der Bearbeitungsstrategie

Alle bisher gezeigten Strukturen wurden in Form von einzelnen Abträgen im Step-and-Repeat-Verfahren hergestellt. Der Abstand zwischen den einzelnen Abträgen wurde entsprechend groß gewählt, um eine Beeinflussung der Abträge untereinander, beispielsweise durch Materialredeposition, zu vermeiden.

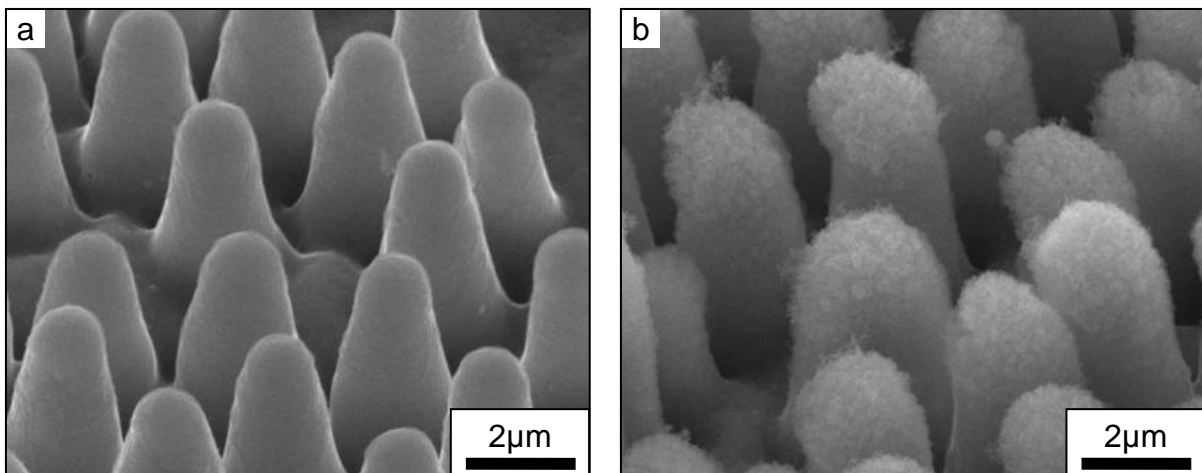


Abb. 3-17: REM-Aufnahmen selbstorganisierter Oberflächenstrukturen in Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die als Einzelabträge (a) und über Scannen (b) erzeugt wurden ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Vergleicht man derartig hergestellte Strukturen mit solchen, die großflächig über Laserscannen hergestellt wurden (Abb. 3-17), so zeigen sich deutliche Unterschiede.

Die Strukturen, die großflächig mittels Scannen erzeugt wurden, zeigen ausgeprägte, poröse Materialablagerungen auf der Oberfläche (Abb. 3-17 b), während die über Einzelabträge hergestellten Strukturen kompakte Oberflächen aufweisen (Abb. 3-17 a). Bei der Verwendung der beiden Prozessstrategien, Laserscannen und Step-and-Repeat-Verfahren (vgl. Abb. 2-6), für eine großflächige Bearbeitung wurde eine unterschiedliche Ausprägung der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen festgestellt (Abb. 3-18). Aufgrund der auf die großflächige Bearbeitung zurückzuführenden Materialwiederablagerungen zeigten beide Bearbeitungsverfahren eine poröse Oberflächenstruktur (Abb. 3-18 a, b).

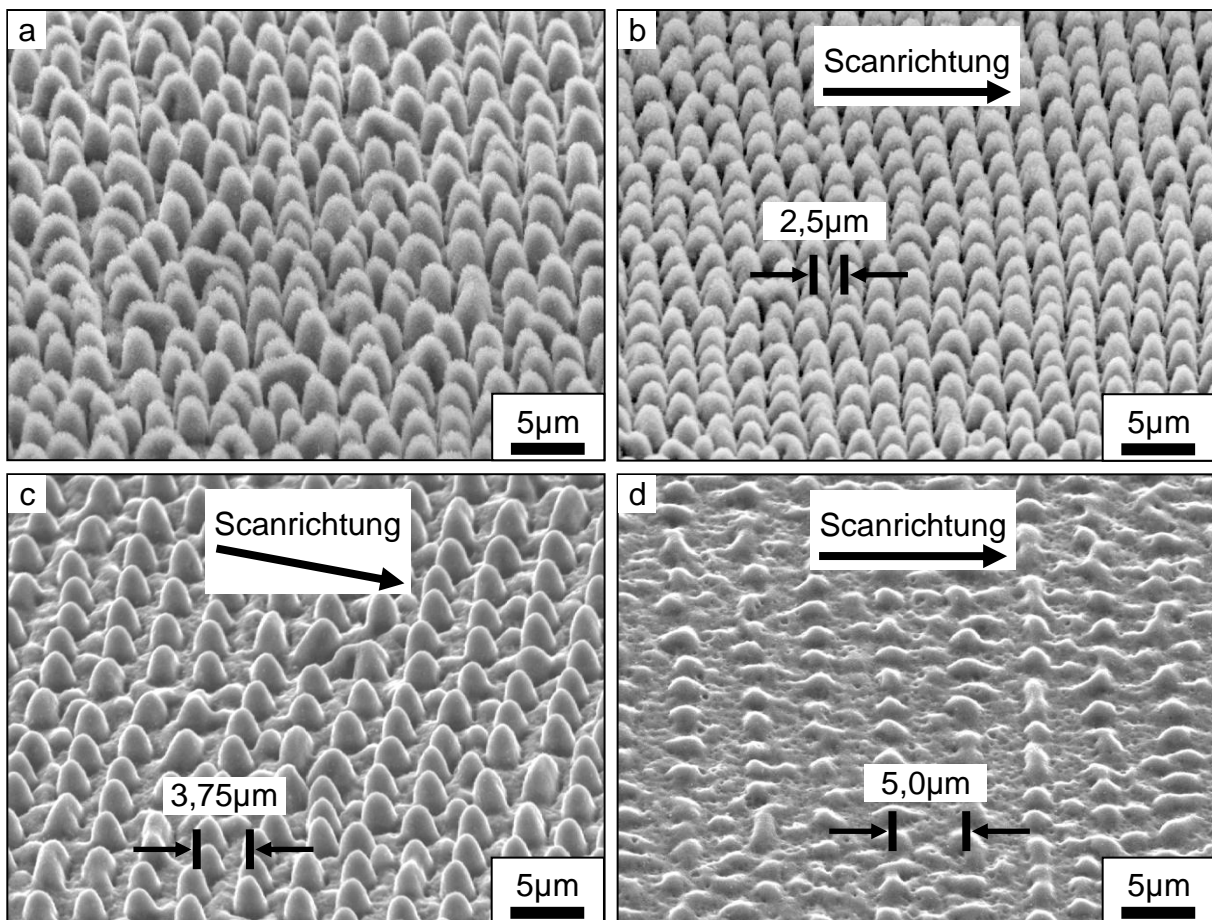


Abb. 3-18: REM-Aufnahmen von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die mit dem Step-and-Repeat-Verfahren (a) und mittels Laser-Scannen mit einem Pulsversatz I_p von $2,5\ \mu\text{m}$ (b), $3,75\ \mu\text{m}$ (c) und $5,0\ \mu\text{m}$ (d) hergestellt wurden ($\lambda = 193\ \text{nm}$, $v_{\text{rep}} = 100\ \text{Hz}$; a, b: $\epsilon = 1,0\ \text{J}/\text{cm}^2$, $N = 40$; c: $\epsilon = 0,8\ \text{J}/\text{cm}^2$, $N = 20$; d: $\epsilon = 0,7\ \text{J}/\text{cm}^2$, $N = 40$).

In Abb. 3-18 sind Strukturen, die mit identischen Laserparametern mit den beiden Verfahren hergestellt wurden, gezeigt. Die mit dem Step-and-Repeat-Verfahren bearbeiteten Schichten zeigen die typische regellose Anordnung der Oberflächen-

strukturen (Abb. 3-18 a). Wurden identische Laserparameter beim Scannen verwendet, entstanden senkrecht zur Scanrichtung periodisch angeordnete Strukturen. Eine direkte Korrelation zwischen der Periodizität der Strukturen und dem Pulsversatz I_p konnte festgestellt werden. So konnten Periodizitäten im Bereich von $2,5 \mu\text{m}$ (Abb. 3-18 b) über $3,75 \mu\text{m}$ (Abb. 3-18 c) bis zu $5 \mu\text{m}$ (Abb. 3-18 d) durch Einstellung des Pulsversatzes auf $2,5 \mu\text{m}$, $3,75 \mu\text{m}$ bzw. $5 \mu\text{m}$ erreicht werden.

Zweistufige Prozessführung

Ein weiterer Aspekt zur Untersuchung der Entstehung der selbstorganisierten Strukturen war eine zweistufige Prozessführung, d.h. dieselbe Oberfläche wurde in zwei Prozessschritten mit unterschiedlichen Laserparametern bestrahlt. Zuerst wurde dabei eine geringe Energiedichte von beispielsweise $0,5 \text{ J/cm}^2$ verwendet. Im zweiten Schritt wurde eine Bestrahlung mit hoher Energiedichte von beispielsweise $3,0 \text{ J/cm}^2$ durchgeführt. Anschaulich sind in Abb. 3-19 selbstorganisierte Oberflächenstrukturen gezeigt, die bei den beiden einzelnen Prozessschritten entstehen sowie einen zweistufigen Bereich in dem sich die beiden Bearbeitungsschritte überlappen. Die selbstorganisierten Strukturen, die in dem Überlappungsbereich gebildet wurden, unterscheiden sich signifikant von denen, die ausschließlich mit der hohen Energiedichte bearbeitet wurden. Die Strukturdichte wurde hier ebenso wie die Strukturhöhe und der jeweilige Strukturdurchmesser erhöht. Mit diesem Strukturierungsverfahren ließen sich Strukturhöhen vom über $8 \mu\text{m}$ erzeugen (vgl. Abb. 3-8).

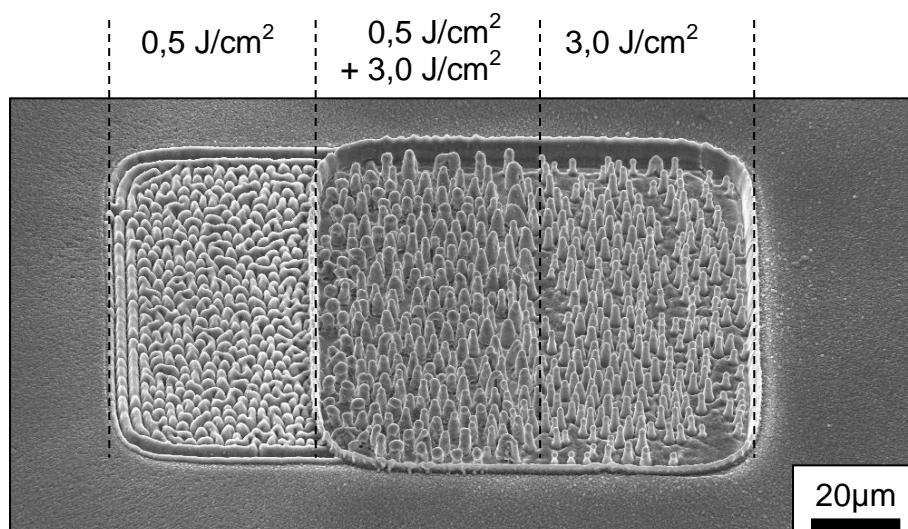


Abb. 3-19: REM-Aufnahme einer laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht, bei der durch Überlappung zweier Abträge mit unterschiedlichen Energiedichten ϵ eine zweistufige Prozessführung erreicht wurde ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Pulverförmiges Lithiumcobaltoxid

Die bisher gezeigten Ergebnisse waren ausschließlich auf Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten bezogen. Um die Entstehung der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen besser zu verstehen, wurden zusätzlich Untersuchungen an kommerziell verfügbarem LiCoO_2 durchgeführt. Dies diente dazu, zu verifizieren, dass die Bildung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen nicht auf Dünnschichten oder deren Herstellungsprozess via Magnetronspütern beschränkt ist.

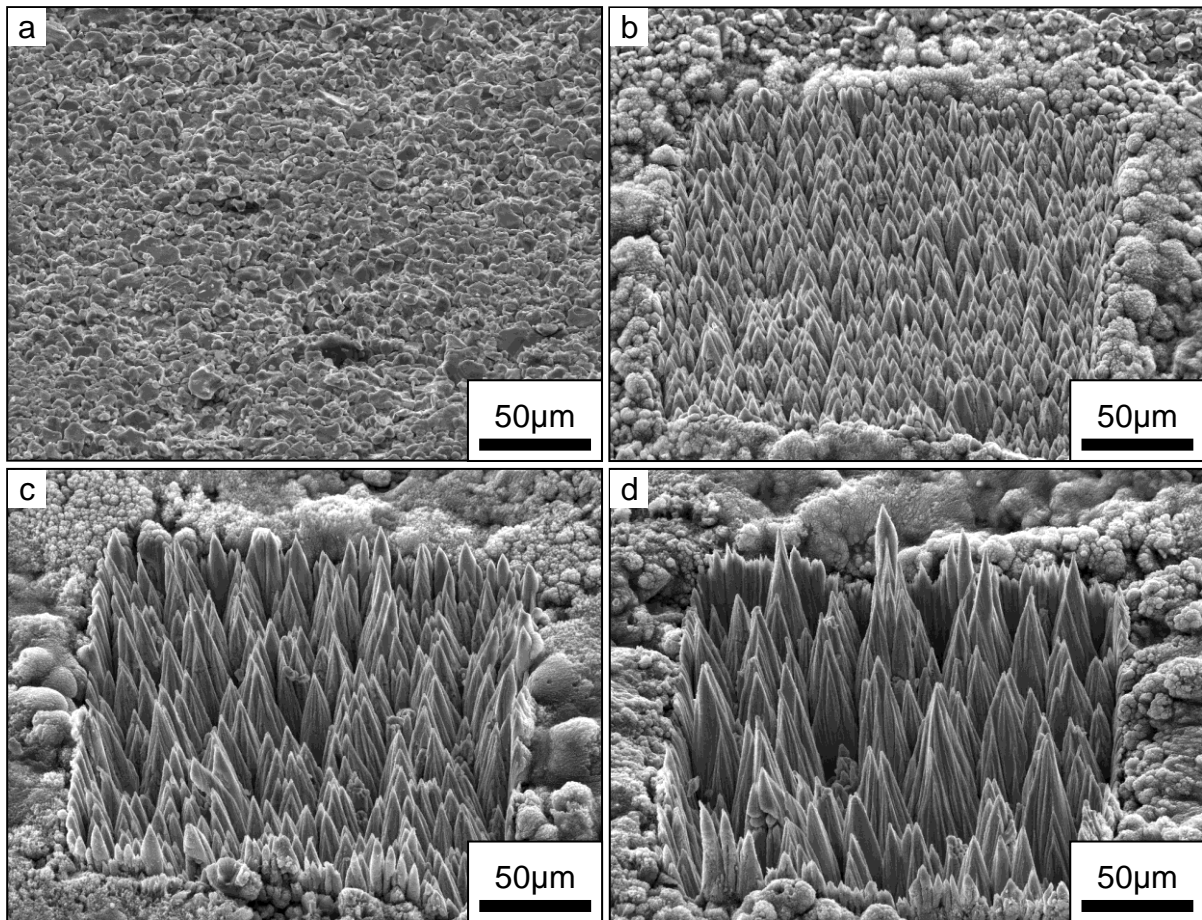


Abb. 3-20: REM-Aufnahmen der Oberfläche von unbehandelten (a) sowie laserstrukturierten LiCoO_2 -Pellets. Die Energiedichten betragen $1,0 \text{ J/cm}^2$ (b), $1,5 \text{ J/cm}^2$ (c) und $2,0 \text{ J/cm}^2$ (d) ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $N = 5000$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Als kommerzielles LiCoO_2 in Pulverform wurden einerseits aus LiCoO_2 -Pulver gepresste Pellets untersucht. Bei diesen ist aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit keine elektrochemische Untersuchung in Testzellen möglich. Daher wurde andererseits auch eine Laserstrukturierung von kommerziell verfügbarem LiCoO_2 -Elektrodenmaterial durchgeführt. Hierbei handelte es sich um Schichten mit einer Schichtdicke von ca. $80 \mu\text{m}$ bestehend aus LiCoO_2 -Pulver, das in einer Matrix

bestehend aus Leitrüß zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und Binder zur verbesserten Schichthaftung, auf eine ca. 15 µm dicke Aluminiumfolie aufgebracht wurde.

Die REM-Aufnahmen eines Pulverpellets, das nicht laserstrukturiert wurde, zeigt einzelne LiCoO_2 -Körner, die einen porösen Festkörper bilden (Abb. 3-20 a). Eine Laserstrukturierung mit identischen Laserparametern wie bei Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten zeigte nur geringfügige Veränderungen der Oberfläche. Durch eine Anpassung der Pulsanzahl auf 5000 ergaben sich jedoch ebenso selbstorganisierte Oberflächenmikrostrukturen (Abb. 3-20 b-d). Die Energiedichten waren mit $1,0 \text{ J/cm}^2$ bis $2,0 \text{ J/cm}^2$ vergleichbar mit denen, die bei Dünnschichten eingesetzt wurden. Es zeigte sich eine mit Erhöhung der Energiedichte zunehmende Strukturhöhe sowie eine Abnahme der Strukturdichte. Auch ein Wachstum der Strukturen über die ursprüngliche Oberfläche hinaus ist insbesondere in Abb. 3-20 (d) feststellbar.

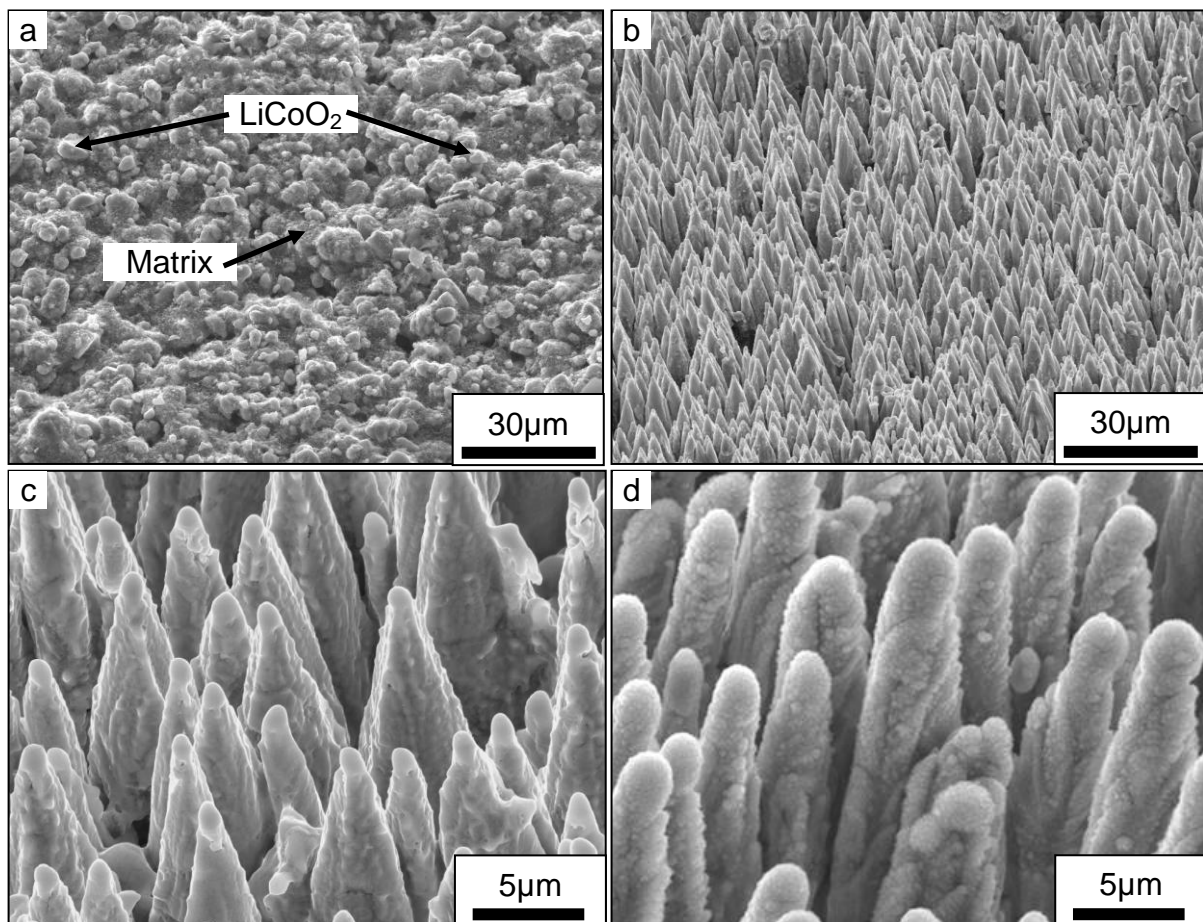


Abb. 3-21: REM-Aufnahmen un behandelter (a) und laserstrukturierter (b-d), kommerzieller LiCoO_2 -Elektroden ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 500$, $v_{\text{rep}} = 300 \text{ Hz}$). Einzelne Abträge in unterschiedlicher Vergrößerung (b, c) sowie großflächige Bearbeitung durch Laser-Scannen (d).

Die Aktivmaterialkörner aus LiCoO_2 sind ebenso wie die Matrix aus Binder und Leitruß bei dem untersuchten kommerziellen Elektrodenmaterial in Abb. 3-21 (a) erkennbar. Es zeigte sich, dass auch bei diesen Kompositmaterialien eine laserinduzierte Erzeugung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen möglich war. In Abb. 3-21 sind zusätzlich Strukturen gezeigt, die einerseits als einzelne Abträge (c) und andererseits durch großflächige Bearbeitung (d) hergestellt wurden. Auf der Oberfläche dieser Strukturen sind, vergleichbar mit der großflächigen Bearbeitung der Dünnschichten, Wiederablagerungen erkennbar.

3.1.2 Zinnoxid

Es wurden Zinnoxid-Dünnschichten, die mit zwei unterschiedlichen Parametern hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer Strukturierbarkeit mit Excimer-Laserstrahlung untersucht. Bei sonst gleichen Abscheidebedingungen wurde der Sauerstoffgehalt in der Abscheideatmosphäre zwischen 0% und 10% variiert.

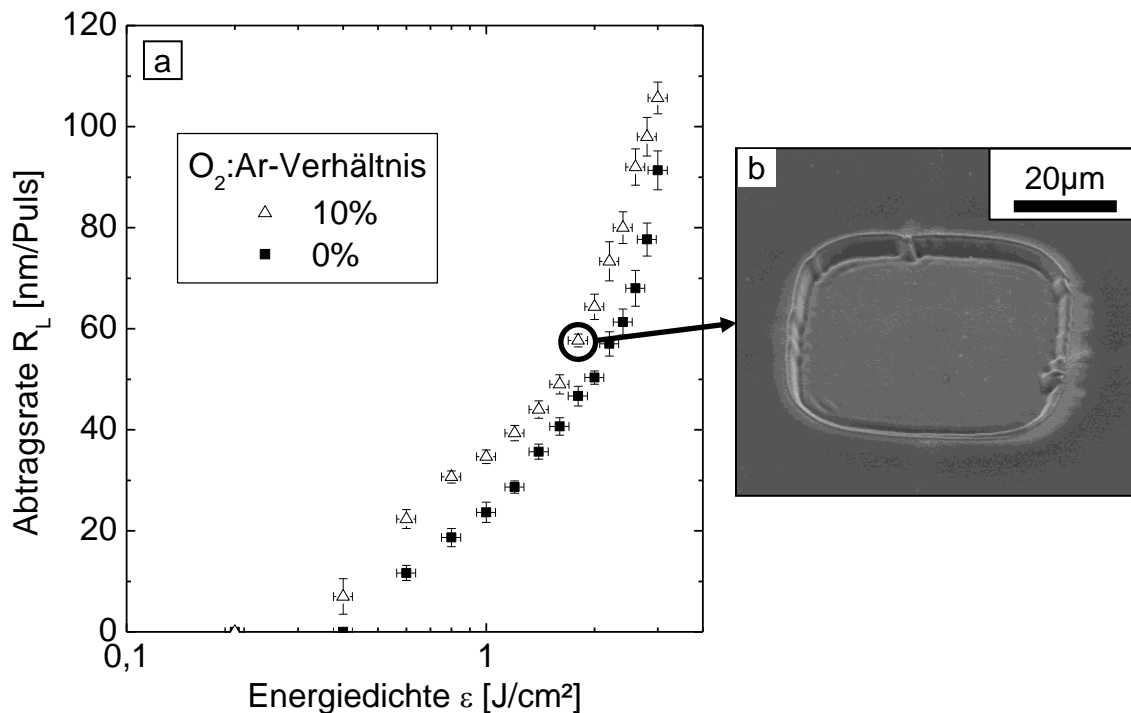


Abb. 3-22: Abtragsrate R_L von Zinnoxid-Dünnschichten (a) in Abhängigkeit von der Energiedichte ϵ bei einer Wellenlänge von 248 nm und einer Pulsfrequenz von 100 Hz an Luft sowie REM-Aufnahme eines Abtrags in einer Zinnoxid-Dünnschicht (b) ($\text{O}_2:\text{Ar}$ 10%; $\lambda = 248$ nm, $\epsilon = 2,0$ J/cm^2 , $N = 30$, $v_{\text{rep}} = 100$ Hz).

Zur Untersuchung des Ablationsverhaltens wurden auch hier Abtragsraten als Funktion der Energiedichte für Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm

ermittelt (Abb. 3-22 a). Nicht-reaktiv hergestellte Schichten (0% Sauerstoff) zeigen eine geringere Abtragsrate als reaktiv abgeschiedene (10% Sauerstoff). Bei Energiedichten von 3 J/cm^2 waren Abtragsraten von über 100 nm/Puls möglich. Im Energiedichtebereich von $0,2 \text{ J/cm}^2$ bis 3 J/cm^2 konnten bei Zinnoxid-Dünnschichten, im Gegensatz zu Lithiumcobaltoxid, keine selbstorganisierenden Oberflächenstrukturen beobachtet werden. Es wurden jeweils flache Abträge erzeugt (Abb. 3-22 b).

Es wurden zunächst über Maskenabbildung freistehende, quadratische Strukturen mit einer Kantenlänge von $20 \mu\text{m}$ und einem Abstand von $10 \mu\text{m}$ hergestellt (Abb. 3-23). Dazu wurde die Oberfläche mit einer Linienmaske ($l_A = 300 \mu\text{m}$, $l_B = 100 \mu\text{m}$) mittels Laserscannen strukturiert. Hierzu wurde die Probe nach dem ersten Strukturierungsschritt um 90° gedreht, um dann nach einem zweiten Strukturierungsschritt freistehende Strukturen zu erhalten. Es wurde zuerst in x- und danach in y-Richtung strukturiert. Es lassen sich deutlich Materialwiederablagerungen auf der Oberfläche erkennen (Abb. 3-23 a). Durch Strukturierung unter einem konstanten Helium-Gasstrom konnte dieses deutlich reduziert werden (Abb. 3-23 b). Im Kreuzungsbereich der erzeugten Gräben zeigten sich Aufwürfe, die aus einer Beschädigung des Edelstahlsubstrates resultierten.

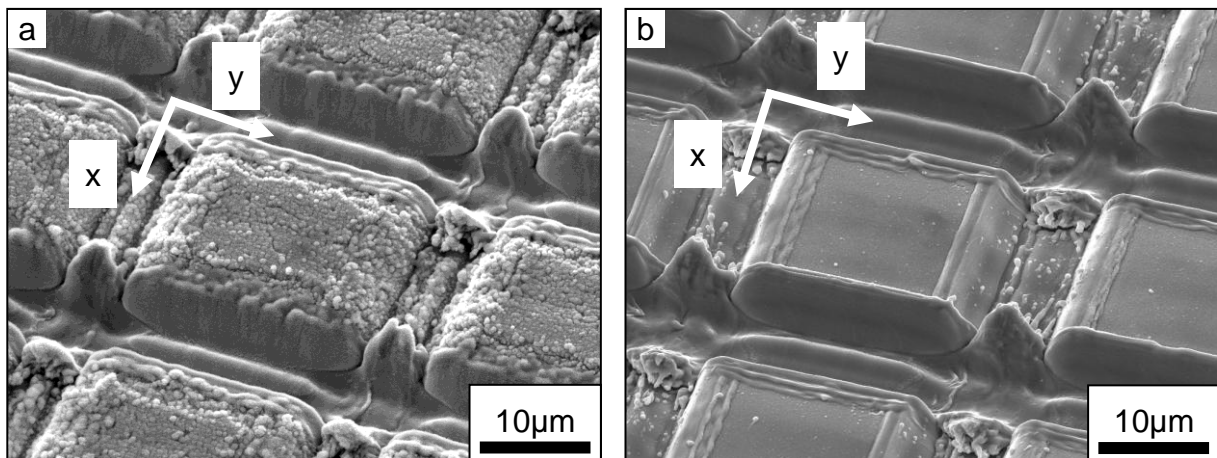


Abb. 3-23: REM-Aufnahmen von Zinnoxid-Dünnschichten ($0\% \text{ O}_2$), die mit einer Linienmaske ($l_A = 300 \mu\text{m}$, $l_B = 100 \mu\text{m}$) strukturiert wurden, mit Luft (a) bzw. Helium (b) als Prozessgas. Es wurde zuerst in x- und anschließend in y-Richtung strukturiert ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Um derartige Strukturdefekte zu vermeiden, wurde eine Anpassung der Laserparameter vorgenommen. Durch eine Reduzierung der Energiedichte ϵ bei gleichzeitiger Erhöhung der Pulsanzahl N konnte die Abtragstiefe konstant gehalten werden. Eine

Verringerung der Energiedichte bewirkte eine Reduzierung der Beeinflussung des Substrates (Abb. 3-24).

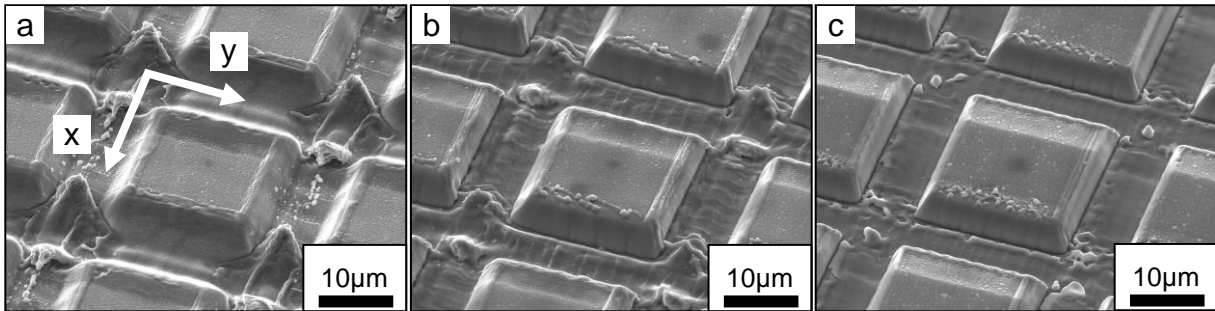


Abb. 3-24: REM-Aufnahme von Zinnoxid-Dünnschichten (10% O₂), die mittels Maskenabbildung ($I_A = 300 \mu\text{m}$, $I_B = 100 \mu\text{m}$) strukturiert wurden. Es wurden Energiedichten ϵ von $2,0 \text{ J/cm}^2$ (a), $1,0 \text{ J/cm}^2$ (b) und $0,6 \text{ J/cm}^2$ (c), Pulsanzahlen N von 60 (a), 100 (b) und 200 (c) unter Helium eingesetzt. Strukturierung erfolgte zuerst in x- und anschließend in y-Richtung ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Während 60 Laserpulse bei einer Energiedichte von 2 J/cm^2 noch deutliche Aufwürfe im Kreuzungsbereich der Kanalstrukturen zeigten (Abb. 3-24 c), sind diese bei 1 J/cm^2 und 100 Pulsen signifikant reduziert (Abb. 3-24 b). Bei einer Energiedichte von $0,6 \text{ J/cm}^2$ und 200 Pulsen ist lediglich eine Aufschmelzung der Substratoberfläche erkennbar (Abb. 3-24 a). Während die in Abb. 3-23 dargestellten Strukturen in Zinnoxid-Dünnschichten mit einem Sauerstoffgehalt in der Abscheideatmosphäre von 0% erzeugt wurden, wurden die in Abb. 3-24 gezeigten Ergebnisse mit Dünnschichten erzielt, die mit 10% O₂ hergestellt wurden. Aufgrund der nur geringen Unterschiede im Abtragsverhalten ließen sich vergleichbare Strukturierungsergebnisse mit identischen Laserparametern für beide Schichttypen erzielen.

Zur weiteren Reduzierung der Strukturabmessungen wurde eine Gittermaske mit einer Linienbreite von $I_B = 20 \mu\text{m}$ und einem Linienabstand von $I_A = 40 \mu\text{m}$ eingesetzt. Dabei wurde eine Parametervariation von Energiedichte ϵ und Pulsanzahl N durchgeführt (Abb. 3-25).

Bei einer vergleichsweise geringen Energiedichte von $0,6 \text{ J/cm}^2$ war die Erzeugung von periodischen Mikrolöchern möglich (Abb. 3-25 a). Diese hatten einen Durchmesser von ca. $1,5 \mu\text{m}$. Durch eine Erhöhung der Energiedichte auf $1,0 \text{ J/cm}^2$ konnten freistehende, konische Strukturen erzeugt werden (Abb. 3-25 b). Der minimale Abstand zwischen den Strukturen auf der Substratoberfläche betrug dabei ca. 400 nm . Durch weitere Erhöhung der Energiedichte bei gleichzeitiger Reduzierung der Pulsanzahl von 200 auf 100, konnte der Abstand zwischen den Strukturen auf

ca. $1\ \mu\text{m}$ bei $1,5\ \text{J}/\text{cm}^2$ bzw. ca. $2\ \mu\text{m}$ bei $2\ \text{J}/\text{cm}^2$ erhöht werden (Abb. 3-25 c, d). Da bei den Strukturierungsexperimenten die gleiche Maske verwendet wurde, war die Periodizität der erzeugten Mikrostrukturen konstant.

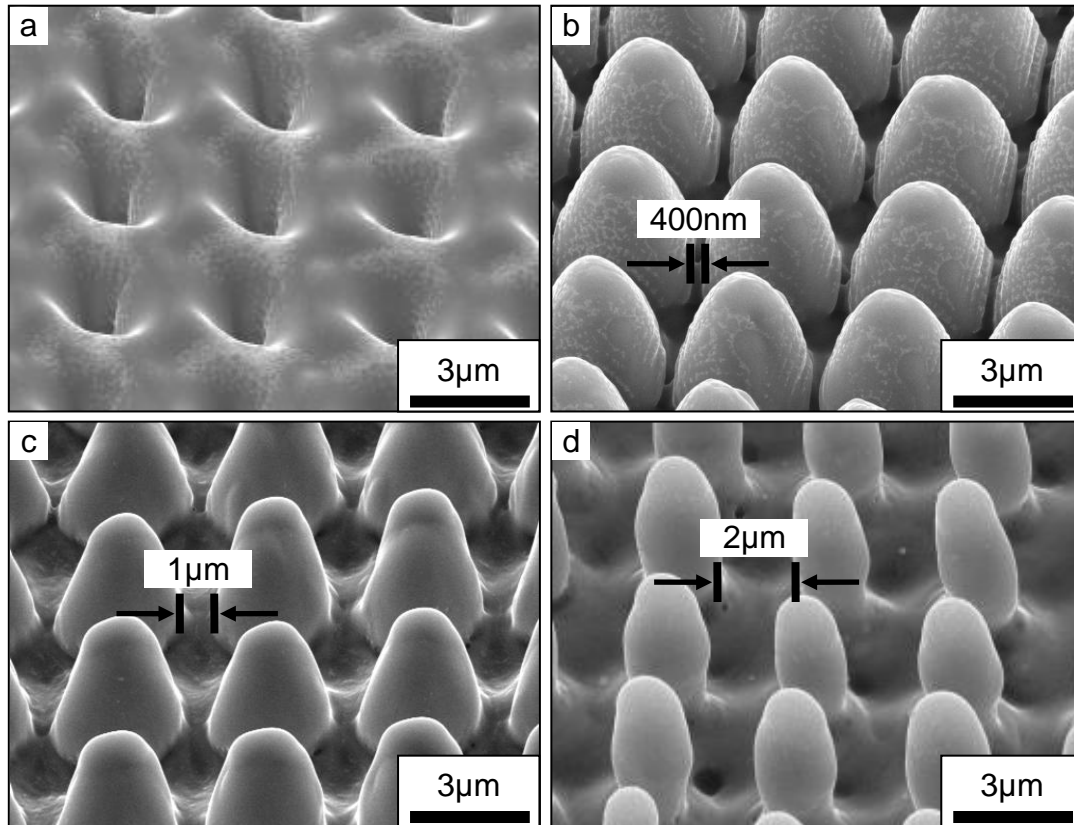


Abb. 3-25: REM-Aufnahmen durch Maskenabbildung mit einer Gittermaske ($I_A = 40\ \mu\text{m}$, $I_B = 20\ \mu\text{m}$) strukturierter Zinnoxid-Dünnschichten ($10\% \text{O}_2$). Es wurden Energiedichten ϵ von $0,6\ \text{J}/\text{cm}^2$ (a), $1,0\ \text{J}/\text{cm}^2$ (b), $1,5\ \text{J}/\text{cm}^2$ (c), $2,0\ \text{J}/\text{cm}^2$ (d) und Pulsanzahlen N von 200 (a, b) und 100 (c, d) eingesetzt ($\lambda = 248\ \text{nm}$, $v_{\text{rep}} = 100\ \text{Hz}$, Prozessgas: Helium).

3.2 Gefügebeeinflussung von Lithiumcobaltoxid durch Laserstrukturierung

Die durch Laserstrukturierung auftretenden Materialveränderungen sind insbesondere für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten interessant, da dadurch Rückschlüsse auf Prozesse, die zur Entstehung der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen führen, möglich sind. Zur Charakterisierung der Mechanismen der Laserablation von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurden zwei Ansätze gewählt: Einerseits wurde das bei der Strukturierung abgetragene Material untersucht. Dies war über die Koppelung der Laserablation mit einem Massenspektrometer möglich. Andererseits

wurde die strukturierten Dünnschichten direkt analysiert. Dabei wurde zum einen Röntgenbeugung eingesetzt, die Informationen über die gesamte Dünnschicht liefert. Zum anderen wurden oberflächensensitive Messmethoden verwendet (XPS, ToF-SIMS und Raman-Spektroskopie), um die durch den Laser modifizierte Randschichten zu charakterisieren. Von besonderer Bedeutung ist dies bei der Erzeugung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen bei der eine Redeposition von abgetragene Material erfolgte. Dies ist aus REM-Aufnahmen einer Bruchfläche (Abb. 3-26 a) deutlich erkennbar. In einer einzelnen konischen Struktur sind drei Bereiche gekennzeichnet (Abb. 3-26 a). Ein Bereich mit Körnern deren Morphologie der unstrukturierter Dünnschichten entspricht (1). Im Bereich (2) lässt sich eine veränderte Kornmorphologie erkennen. Der dritte Bereich schließlich weist keine erkennbaren Korngrenzen auf. In Abb. 3-26 (b) ist ein mittels fokussiertem Ionenstrahl präparierter Querschnitt einer selbstorganisierten Oberflächenstruktur dargestellt. Deutlich sind darin Nanoporen im Material erkennbar. Hier sind zwei Bereiche unterschiedlicher Morphologie identifizierbar. Es lässt sich an der Spitze der konischen Struktur eine deutlich veränderte Kornform erkennen. In der Mikrostruktur, die im „Step-and-Repeat“-Verfahren hergestellt wurde (Abb. 3-26 b), sind nur zwei unterschiedliche Bereiche (1 und 2) identifizierbar.

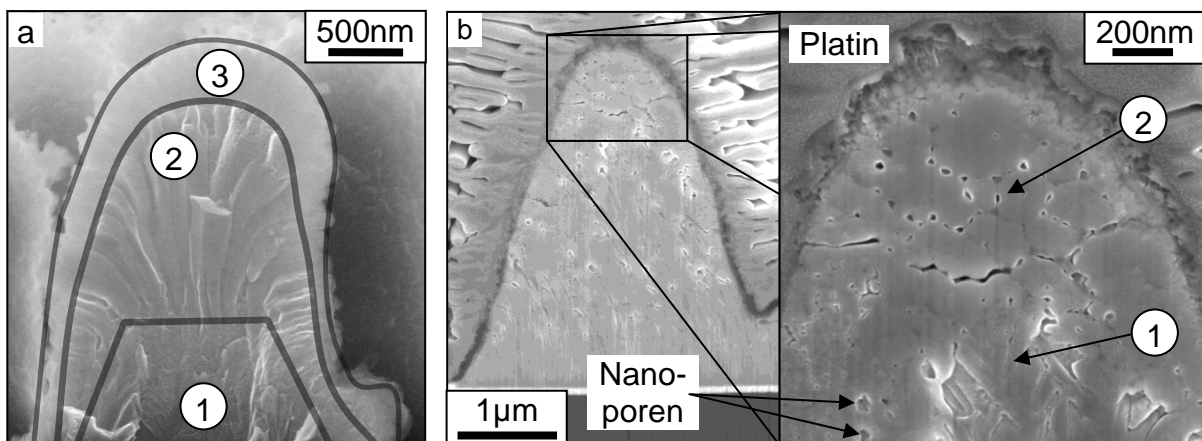


Abb. 3-26: REM-Querschnitte selbstorganisierter Oberflächenstrukturen in Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$):
a: Bruchfläche durch Laser-Scannen hergestellt ($N = 30$, $\epsilon = 1,5 \text{ J/cm}^2$).
b: Einzelabtrag, mittels Fokussiertem Ionenstrahl präpariert ($N = 60$, $\epsilon = 1,0 \text{ J/cm}^2$).

3.2.1 Beeinflussung des strukturierten Materials

Zur Bestimmung der Stöchiometrie und der Bindungsverhältnisse an der Oberfläche der strukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurden Röntgen-Photo-

elektronenspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Entfaltungen des O1s-Rumpfniveaus einer laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht vor sowie nach einer Ar-Sputterzeit von 10000 s, was einer Sputtertiefe von ca. 710 nm entspricht, sind in Abb. 3-27 dargestellt. Vor dem Sputtern, also an der Oberfläche, ist eine O1s-Hauptemission bei einer Bindungsenergie von 531,7 eV sowie eine Schulterkomponente mit geringer Intensität bei 533,9 eV erkennbar (Abb. 3-27 a). Nach dem Sputtern mittels Argon-Ionen zeigten sich zwei O1s-Komponenten mit vergleichbarer Intensität bei Bindungsenergien von 529,5 eV bzw. 532,6 eV (Abb. 3-27 b). Diese beiden Emissionen wurden bei der Auswertung der Tiefenprofile berücksichtigt und als A bzw. B bezeichnet. Auch bei der Entfaltung des Li1s-Signals konnte eine Aufspaltung in zwei Komponenten, bei 54,0 eV bzw. 55,1 eV beobachtet werden. Analog werden sie im Folgenden A bzw. B genannt.

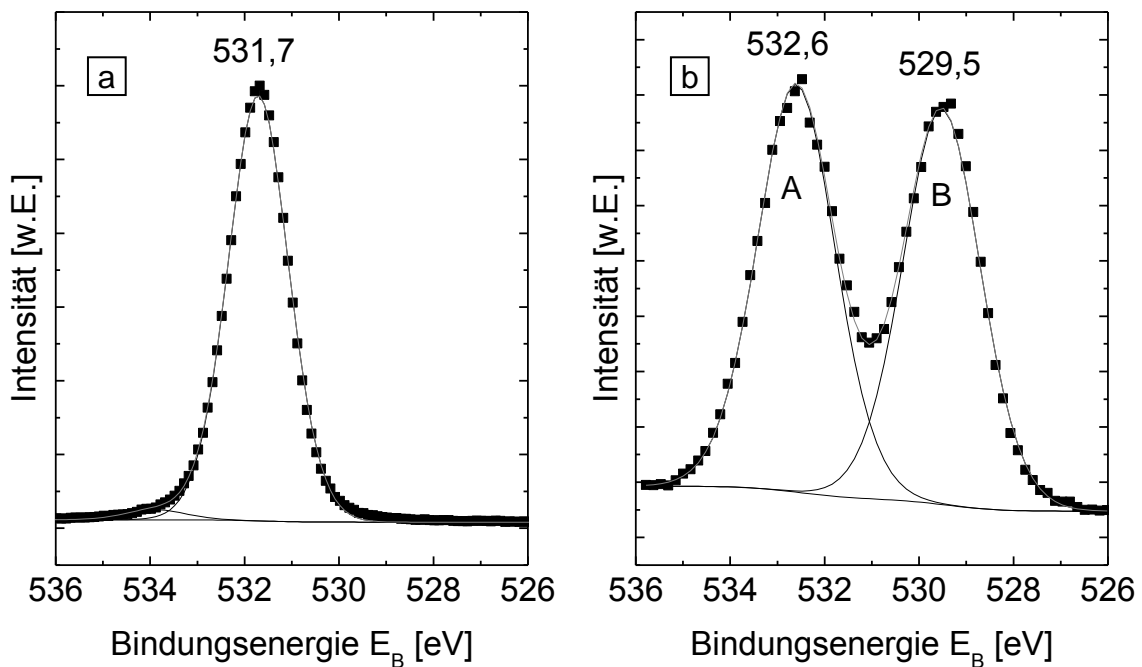


Abb. 3-27: Entfaltung der Komponenten des O1s-Rumpfniveaus einer laserstrukturierten Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht an der Oberfläche (a) und nach einer Sputterzeit von 10000 s (b) (Laserparameter: $\lambda = 248$ nm, $\varepsilon = 2,0$ J/cm², $N = 60$, $v_{rep} = 100$ Hz).

Die tiefenabhängige Elementzusammensetzung einer unstrukturierten sowie einer laserstrukturierten Dünnschicht sind in Abb. 3-28 gezeigt. Abhängig von der Sputtertiefe zeigten sich für die unbehandelte Dünnschicht zwei Bereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung und einer klaren Trennung bei ca. 90 nm (Abb. 3-28 a). Im oberflächennahen Bereich (< 90 nm) ergab sich eine gemittelte Zusammensetzung von Li_{1,9}CO_{2,9}. Der Cobaltanteil betrug hier weniger als 1 at-%.

Für Sputtertiefen > 90 nm sank der Kohlenstoffanteil im Mittel auf unter 2 at-%. Der Lithiumgehalt sank auf etwa 20 at-%. Der Cobalt- bzw. Sauerstoffanteil stieg auf ca. 20 at-% bzw. 60 at-% an. Es bildete sich ein konstantes Li:Co-Verhältnis von 1:1,03 aus. Betrachtet man die beiden Komponenten des O1s-Rumpfniveaus, so lassen sich auch hier zwei Zonen identifizieren. Im oberflächennahen Bereich wurde vornehmlich die Komponente bei einer Bindungsenergie von 532,6 eV festgestellt. Nach ca. 90 nm sinkt deren Anteil stark auf ca. 5 at-% ab. Entsprechend steigt der Anteil der O1s-Komponente bei einer Bindungsenergie von ca. 529,5 eV auf ca. 50 at-% an. Ein vergleichbares Verhalten wurde für das Li1s-Signal gemessen. Im oberflächennahen Bereich wurde vornehmlich die Li1s-Komponente (B) bei 55,1 eV detektiert, diese war ab einer Sputtertiefe von 90 nm nicht mehr messbar. Der Li1s-Peak bei einer Bindungsenergie von 54,0 eV konnte bis zu einer Tiefe von 90 nm nur in Anteilen < 10 at-% nachgewiesen werden.

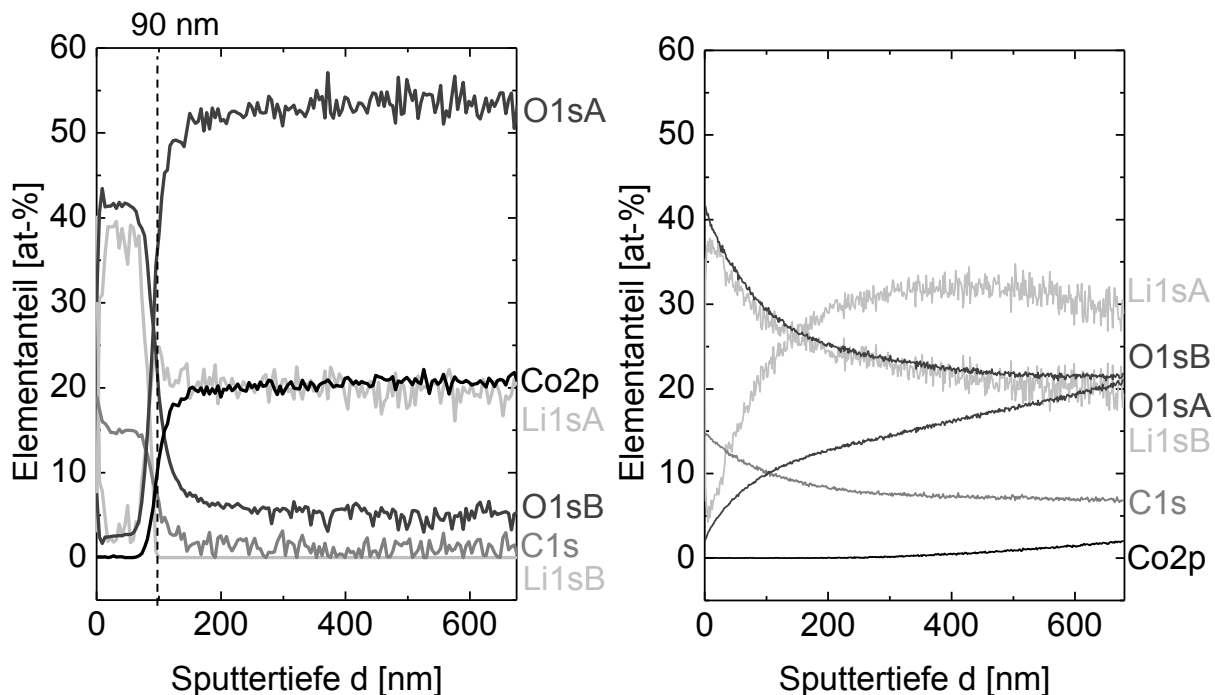


Abb. 3-28: XPS-Tiefenprofile in Abhängigkeit von der Sputtertiefe einer unbehandelten (a) sowie einer laserstrukturierten (b) Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht mit durch Scannen hergestellten, selbstorganisierten Oberflächenstrukturen (Laserparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 2,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Nach der Strukturierung mit Laserstrahlung der Wellenlänge 248 nm mit einer Energiedichte von $2,0 \text{ J/cm}^2$ und 60 Pulsen bei 100 Hz zeigten sich signifikante Veränderungen der Oberflächenstöchiometrie im Vergleich zur unbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht (Abb. 3-28 b). Es ist keine eindeutige Trennung in

zwei Bereiche mit konstanter Zusammensetzung möglich. Der Cobaltanteil in der untersuchten Messtiefe von ca. 710 nm war mit einem Maximalwert von 2 at-% signifikant reduziert. Kohlenstoff, der bei der unbehandelten Schicht nur im oberflächennahen Bereich nachweisbar war, konnte in der gesamten Messtiefe nachgewiesen werden. Der Anteil verringerte sich dabei mit zunehmender Sputtertiefe von 19 at-% auf 7 at-%. Der Gesamtsauerstoffgehalt blieb in der untersuchten Schichttiefe nahezu konstant. Der Sauerstoffanteil der Emission (O1sB) bei einer Bindungsenergie von 532,6 eV nahm kontinuierlich ab, während der Anteil bei 529,5 eV (O1sA) zunimmt. Bei einer Sputtertiefe von ca. 710 nm erreichten beide Anteile den gleichen Wert von ca. 21 at-%. Besonders deutliche Unterschiede im Vergleich zur unbehandelten Dünnschicht ergaben sich für den Lithiumgehalt. Hier wurden mit integralen Anteilen von über 50 at-% eine signifikante Erhöhung festgestellt. Es wurde dabei eine Zunahme des Li1s-Signals bei einer Bindungsenergie von 54,0 eV mit steigender Sputtertiefe gemessen, während die Li1s-Emission bei 55,1 eV abnahm.

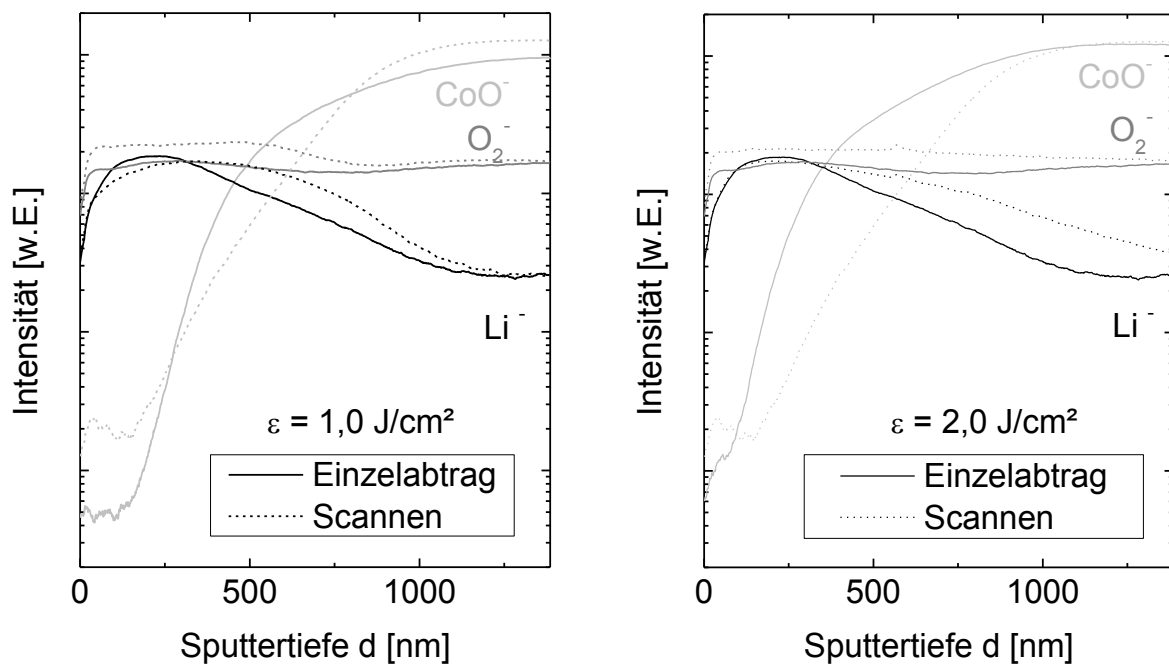


Abb. 3-29: ToF-SIMS-Messsignale in Abhängigkeit von der Sputtertiefe d für selbstorganisierte Oberflächenstrukturen in Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die über Laserscannen und Einzelabträge mit unterschiedlichen Energiedichten $\epsilon = 1 \text{ J/cm}^2$ (a) und $\epsilon = 2 \text{ J/cm}^2$ (b) hergestellt wurden (Laserparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen wurden ToF-SIMS Tiefenprofile gemessen. Abb. 3-29 zeigt die

Messsignale unterschiedlicher Ionenspezies für mittels Scannen und Einzelabträgen hergestellter Oberflächen.

Wie bereits in Abb. 3-17 gezeigt, sind in Abhängigkeit von der gewählten Bearbeitungsstrategie Unterschiede bei der Materialwiederablagerung feststellbar. Eine getrennte Unterscheidung ist daher sinnvoll und war aufgrund der im Vergleich zur XPS-Anlage erhöhten Ortsauflösung der ToF-SIMS-Messeinrichtung möglich.

Es wurden dabei selbstorganisierte Oberflächenstrukturen untersucht, die mit Energiedichten von $1,0 \text{ J/cm}^2$ und $2,0 \text{ J/cm}^2$ mit 60 Pulsen erzeugt wurden. Für beide Herstellungsverfahren zeigten sich charakteristische Verläufe der Ionenspezies (Abb. 3-29). Das Messsignal der O_2^- -Ionen zeigte über die gesamte Tiefe einen nahezu konstanten Verlauf. Das Li^- -Signal stieg zunächst an und sank dann auf ein konstantes Niveau ab. Für die CoO^- -Ionen wurde ein starker Anstieg des Messsignals um mehr als drei Größenordnungen beobachtet. Es zeigten sich nur geringfügige Unterschiede für die beiden untersuchten Energiedichten. Zwischen Strukturen, die über Laserscannen hergestellt wurden und Einzelabträgen zeigten sich Unterschiede in der an Cobalt verarmten Deckschicht. Für Einzelabträge konnte jeweils eine geringere Dicke der Deckschicht festgestellt werden.

Zur weiteren Charakterisierung der durch die UV-Laserstrukturierung veränderten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde Raman-Spektroskopie durchgeführt. Die entsprechenden Spektren für unbehandelte, sowie mit Energiedichten von $1,0 \text{ J/cm}^2$ und $2,0 \text{ J/cm}^2$ strukturierte Schichten sind in Abb. 3-30 (a) dargestellt. Die unbehandelte Probe zeigte zwei breite Banden bei ca. 500 cm^{-1} bzw. 590 cm^{-1} . Nach der Laserstrukturierung wurde eine breite Bande bei ca. 520 cm^{-1} festgestellt, die Li_2O zugeordnet werden kann. Zwischen den beiden Raman-Spektren der strukturierten Schichten sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar.

Röntgendiffraktogramme von strukturierten und unstrukturierten Dünnschichten sind in Abb. 3-30 (b) gezeigt. Neben den Substrat-Reflexen weist die unbehandelte Schicht dabei einen Reflex auf, der der (104)-Ebene im hexagonalen HT- LiCoO_2 -Gitter oder der (400)-Ebene im kubischen LT- LiCoO_2 -Gitter zugeordnet werden kann. Nach Laserstrukturierung wurde ein weiterer Reflex bei $2\theta = 43,7^\circ$ festgestellt, der dem verwendeten Edelstahlsubstrat zugeordnet werden konnte. Vergleichbar mit den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie konnten auch durch Röntgendiffraktometrie keine signifikanten Unterschiede nach Laserstrukturierung bei der Verwendung von Energiedichten von $1,0 \text{ J/cm}^2$ und $2,0 \text{ J/cm}^2$ beobachtet werden.

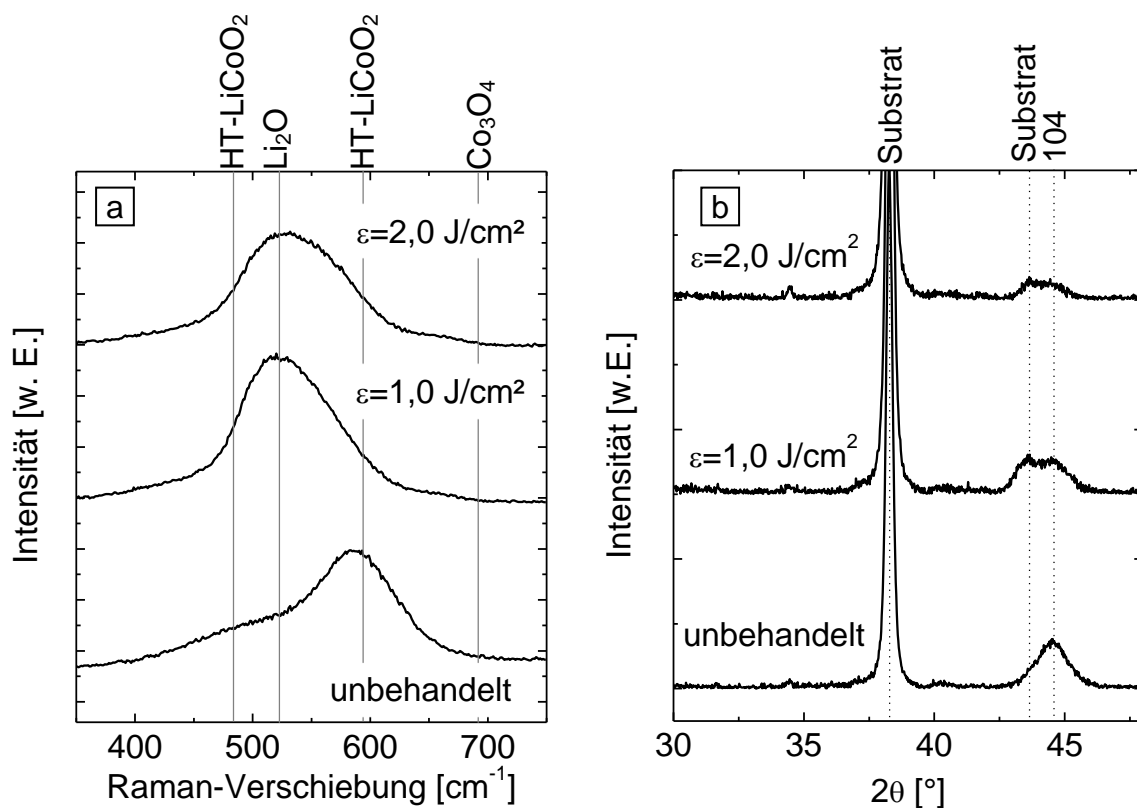


Abb. 3-30: Raman-Spektren (a) sowie Röntgendiffraktogramme (b) unstrukturierter sowie laserstrukturierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit unterschiedlichen Energiedichten ϵ ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

3.2.2 Massenspektrometrische Analyse des ablatierten Materials

Zur Untersuchung des beim Strukturierungsvorgang ablatierten Materials, wurde ein an ein Lasersystem gekoppeltes Quadrupol-Massenspektrometer eingesetzt. Das abgetragene Material wird dabei über einen Inertgasstrom dem ICP-Massenspektrometer zugeführt. Die Elementzusammensetzung des vom Laser ablatierten Materials lässt sich so bestimmen.

Abb. 3-31 zeigt Messdaten bei unterschiedlichen Energiedichten. Die Li-, C-, Co- und Fe-Signale sind zeitabhängig dargestellt. Bei der verwendeten Pulsfrequenz von 10 Hz und 60 Laserpulsen entspricht dies einer Strukturierungsdauer von 6 s. Die Signale, die auf den Ablationsprozess zurückzuführen sind, treten aufgrund des benötigten Materialtransports zum Detektor zeitverzögert auf. Es konnten deutlich Signale von Cobalt und Lithium identifiziert werden. Bei einer Energiedichte von $1,5 \text{ J/cm}^2$ wurde auch ein Fe-Peak mit geringer Intensität bei ca. 16 s festgestellt. Dieser ist darauf zurückzuführen, dass die Dünnschicht bis auf das Edelstahlsubstrat abgetragen wurde und Edelstahl bei dieser Energiedichte ebenfalls ablatiert wurde. Kohlenstoff ließ sich ebenso in der Schicht nachweisen.

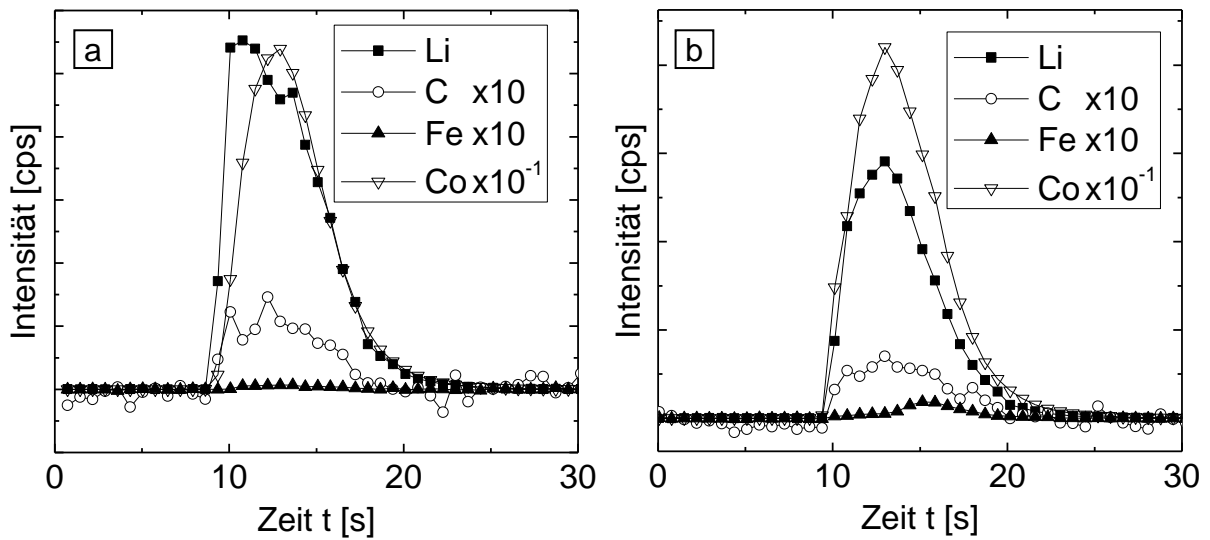


Abb. 3-31: Massenspektroskopische Signale während der Laserablation von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten bei Energiedichten ε von $0,9 \text{ J/cm}^2$ (a) und $1,5 \text{ J/cm}^2$ (b) ($\lambda = 193 \text{ nm}$, $N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 10 \text{ Hz}$).

Die Intensität des Kohlenstoffsignals war jedoch gering und mit starkem Rauschen verbunden. Der Vergleich der beiden Energiedichten zeigte eine Veränderung des Intensitätsverhältnisses des Li- zum Co-Signal. Bei einer Energiedichte von $0,9 \text{ J/cm}^2$ zeigte sich in Relation zu der Messung bei $1,5 \text{ J/cm}^2$ eine Erhöhung dieses Intensitätsverhältnisses um ca. 50%.

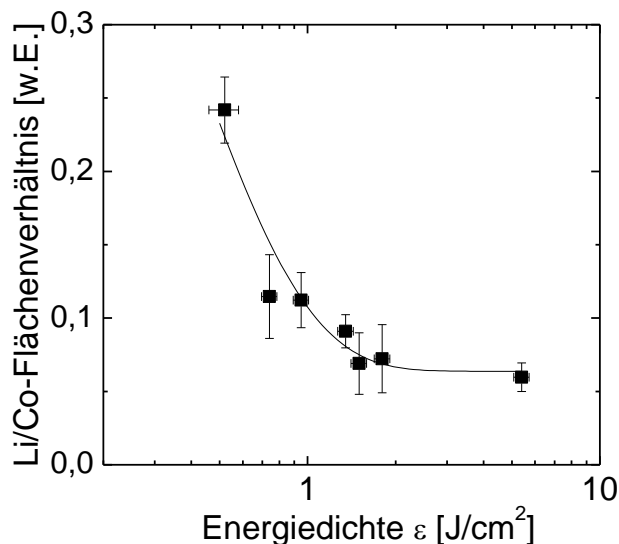


Abb. 3-32: Verhältnis der Intensitäten der Lithium- und Cobalt-Signale in Abhängigkeit von der Energiedichte ε ($\lambda = 193 \text{ nm}$, $N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 10 \text{ Hz}$).

Betrachtet man das Li- zu Co-Flächenverhältnisses, so zeigt sich eine Verringerung mit zunehmender Energiedichte (Abb. 3-32).

3.3 Gefügeveränderungen von Lithiumcobaltoxid durch Wärmenachbehandlung

Um eine gezielte Einstellung der Korngröße und der kristallinen Phase zu ermöglichen, ist es notwendig den Einfluss der Wärmenachbehandlungstemperatur sowie der Wärmenachbehandlungszeit zu untersuchen.

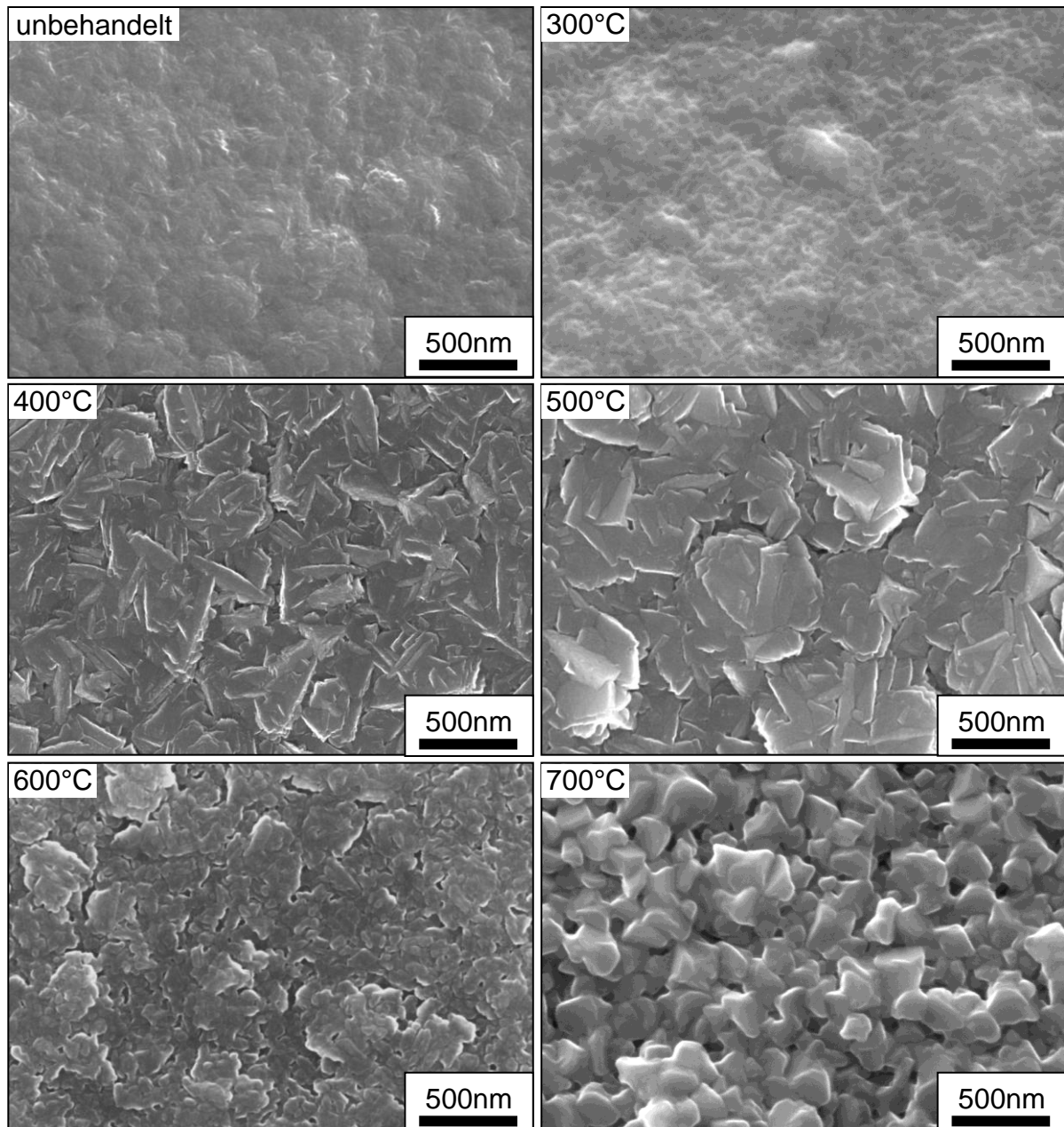


Abb. 3-33: REM-Oberflächenaufnahmen einer unbehandelten sowie nachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten (Laser-Annealing bei unterschiedlichen Temperaturen für 1000 s).

Abb. 3-33 zeigt die Oberflächen einer unbehandelten sowie lasergestützt wärmenachbehandelter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Die Annealing-Temperatur wurde zwischen 300°C und 700°C bei konstanter Wärmenachbehandlungszeit von 1000 s variiert.

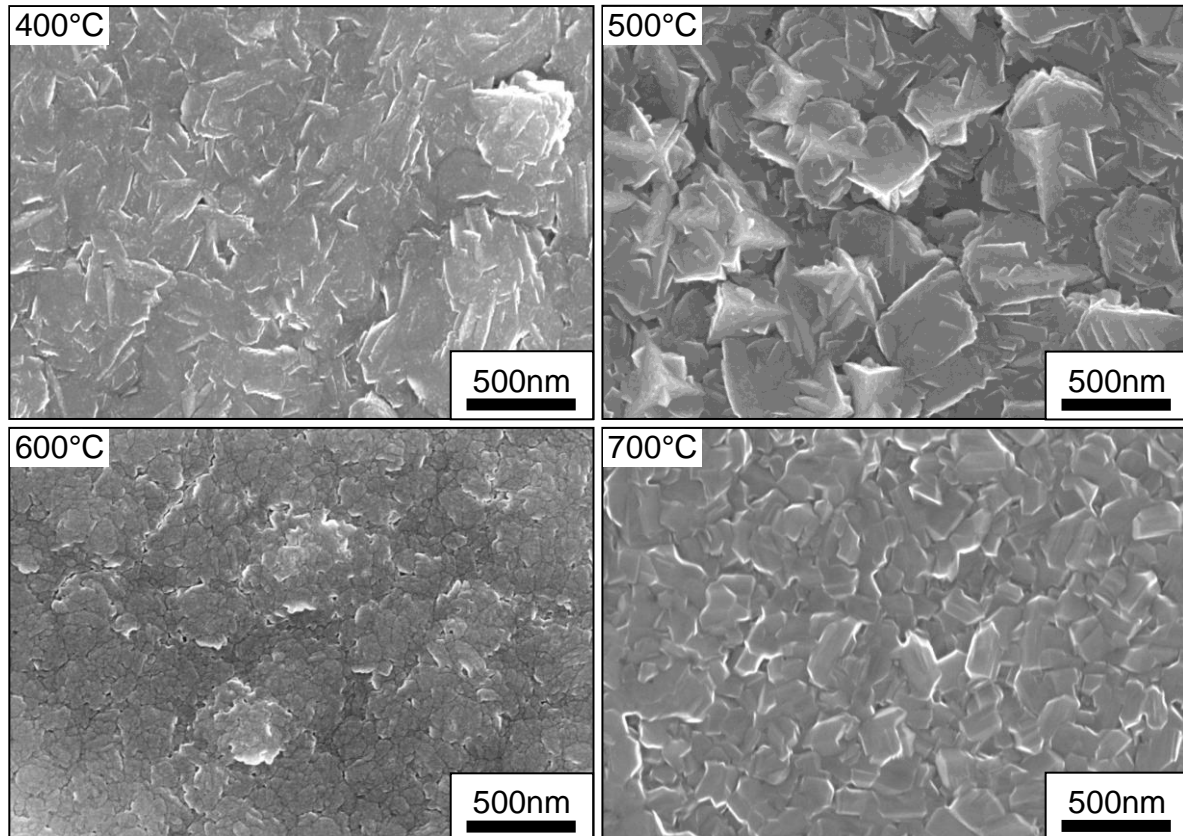


Abb. 3-34: REM-Aufnahmen der Oberflächen von lasergestützt wärmenachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit unterschiedlichen Annealing-Temperaturen und einer Annealing-Zeit von 100 s.

Auf der unbehandelten Dünnschicht lassen sich keine Kristallite identifizieren. Nach einer lasergestützten Wärmenachbehandlung bei 300°C sind nur geringfügige Veränderungen in Form einer Vergrößerung der Oberflächenstrukturen erkennbar. Bei 400°C sind an der Oberfläche plättchenförmige Kristallite feststellbar. Eine Erhöhung der Temperatur auf 500°C hat wiederum eine Strukturvergrößerung zur Folge. Deutliche Veränderungen der Oberfläche lassen sich durch eine Wärmenachbehandlung bei 600°C feststellen. Hier lassen sich einzelne Körner mit einem mittleren Durchmesser von < 100 nm erkennen. Bei weiterer Temperaturerhöhung konnte ein stark erhöhtes Kornwachstum beobachtet werden. Es lassen sich mit einer Annealing-Temperatur von 700°C Korngrößen im Bereich von 100 - 200 nm feststellen.

Nach einem lasergestützten Wärmenachbehandlungsprozess mit einer verringerten Annealing-Zeit von 100 s wurden die in Abb. 3-34 gezeigten Oberflächenaufnahmen erstellt.

Bei einer Annealing-Temperatur von 400°C konnten an der Oberfläche plättchenförmige Kristallite festgestellt werden. Eine Wärmenachbehandlungstemperatur von 500°C hatte die Entstehung plättchenförmiger Oberflächenstrukturen zur Folge. Nach dem Laser-Annealingprozess bei 600°C konnten nahezu runde Körner mit Abmessungen von ca. 30 nm festgestellt werden. Die durch eine Wärmenachbehandlung bei 700°C erzeugten Oberflächen wiesen Kristallite mit Abmessungen von ca. 100 nm auf.

Es wurde somit festgestellt, dass eine Wärmenachbehandlungstemperatur von 600°C große Einstellmöglichkeiten in Bezug auf die Korngröße im Nanometerbereich ermöglicht. Daher wurde bei dieser Temperatur eine Variation der Annealing-Zeit durchgeführt. Die dabei erzeugten Oberflächen sind in Abb. 3-35 abgebildet.

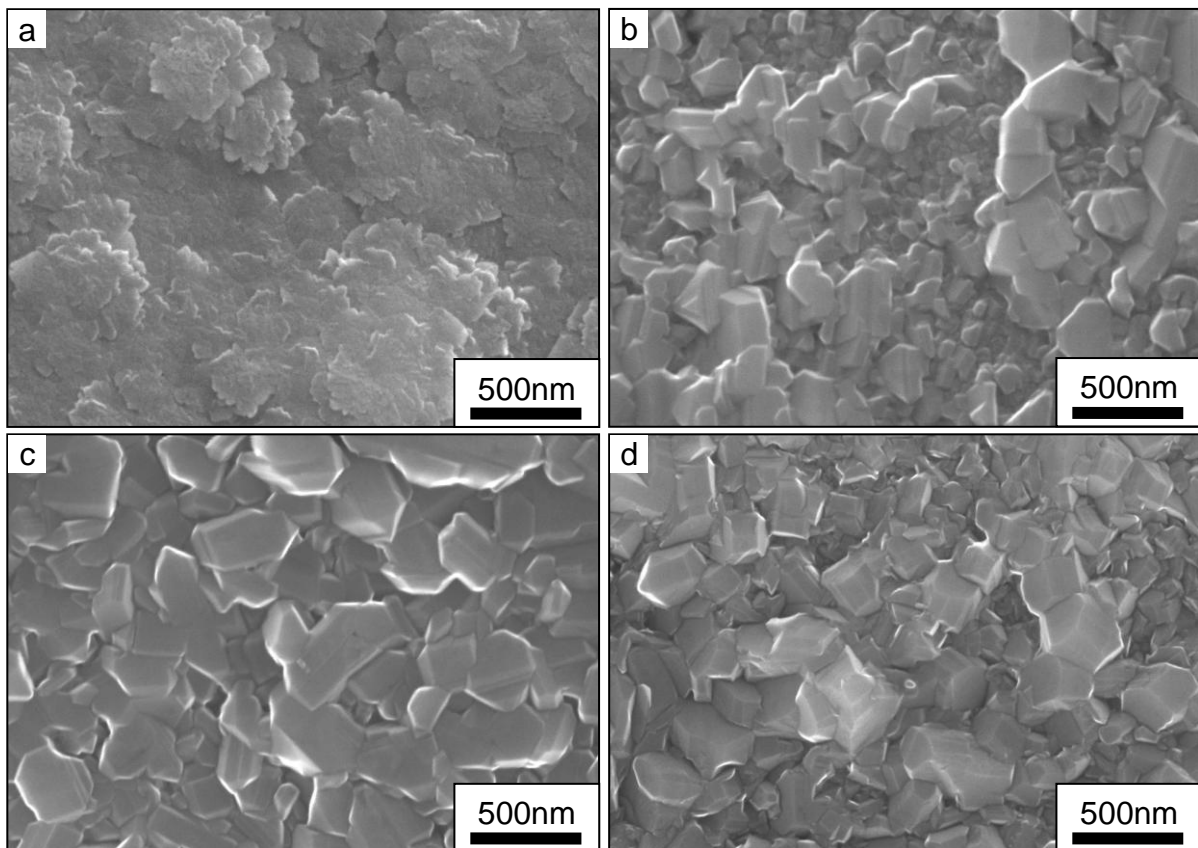


Abb. 3-35: REM-Aufnahmen der Oberflächen bei 600°C wärmenachbehandelter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Laser-Annealing wurde mit Annealing-Zeiten von 10 s (a), 2000 s (b) und 3600 s (c) durchgeführt. Ofentemperatur wurde mit einer Haltezeit von 3 h eingesetzt (d).

Bei einer Annealing-Zeit von 10 s zeigten sich plättchenförmige Oberflächenstrukturen. In diesen lassen sich Körner mit Abmessungen im Bereich von ca. 20 nm identifizieren. Annealing-Zeiten von 100 s bzw. 1000 s wurden in Abb. 3-34 und Abb. 3-33 gezeigt. Es ergaben sich dabei Korngrößen von ca. 30 nm bzw. 100 nm.

Eine Erhöhung der Annealing-Dauer auf 2000 s führte zur Vergrößerung der Körner, wie in Abb. 3-35 (b) erkennbar ist. Die Korngrößen lagen dabei im Bereich von 50 nm bis 200 nm. Durch eine weitere Erhöhung der Annealing-Zeit auf 3600 s wurde eine weitere Kornvergrößerung beobachtet (Abb. 3-35 c). Korngrößen bis ca. 400 nm wurden dabei gemessen. Vergleichend ist in Abb. 3-35 (d) auch die Probenoberfläche einer im Ofen getemperten Probe dargestellt. Die Korngrößen sind mit denen der lasergestützt wärmenachbehandelten Probe mit einer Annealing-Zeit von 3600 s vergleichbar.

Bei der lasergestützten Wärmenachbehandlung wurden ausgeprägte Risse in den Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten beobachtet (Abb. 3-36). Diese traten bei Annealing-Temperaturen von $> 300^{\circ}\text{C}$ auf. Die Dünnschicht wurde von Rissen durchzogen, es bildeten sich Inseln mit einer mittleren Größe von ca. $10\ \mu\text{m}$. Durch Erhöhung der Temperatur auf 600°C bei gleichbleibender Annealing-Dauer zeigt sich eine Erhöhung der Rissdichte (Abb. 3-36 b). Die Inselstrukturen wiesen dabei einen mittleren Durchmesser von ca. $5\ \mu\text{m}$ auf. Eine Erhöhung der Annealing-Zeit auf 2000 s bei gleichbleibender Temperatur von 600°C führte dazu, dass keine Risse beobachtbar waren (Abb. 3-36).

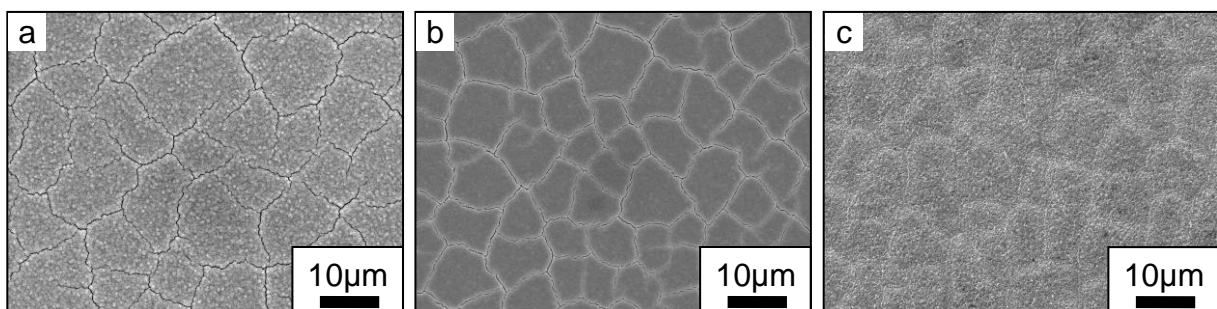


Abb. 3-36: REM-Aufnahmen der Oberflächen von lasergestützt wärmenachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten mit Annealing-Zeiten von 1000 s (a, b) und 2000 s (c) bei 300°C (a) und 600°C (b, c).

Zur Untersuchung von Veränderungen der kristallinen Phase in den Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, wurde Raman-Spektroskopie durchgeführt. In Abhängigkeit von der Annealing-Temperatur zeigten sich deutliche Veränderungen (Abb. 3-37). Das Raman-Spektrum der unbehandelten Dünnschicht zeigt zwei breite Banden bei ca. $500\ \text{cm}^{-1}$ und $590\ \text{cm}^{-1}$. Eine lasergestützte Wärmenachbehandlung im Temperatur-

bereich von 200°C bis 600°C führte zur stetigen Erhöhung der Intensität der Banden. Eine Peak-Verschiebung mit steigender Temperatur und eine Verringerung der Peak-Breite sind feststellbar. Die beiden Banden können den E_g - und A_{1g} -Schwingungsmoden von HT-LiCoO₂ zugeordnet werden. Bei 600°C ist ein weiterer Peak mit geringer Intensität bei ca. 675 cm⁻¹ erkennbar, der mit dem A_{1g} -Schwingungszustand von CoO korrespondiert. Nach Wärmenachbehandlung bei 700°C sind zwei weitere Banden bei 450 cm⁻¹ und 607 cm⁻¹ feststellbar, die den beiden F_{2g} -Moden von LT-LiCoO₂ zugeordnet werden können.

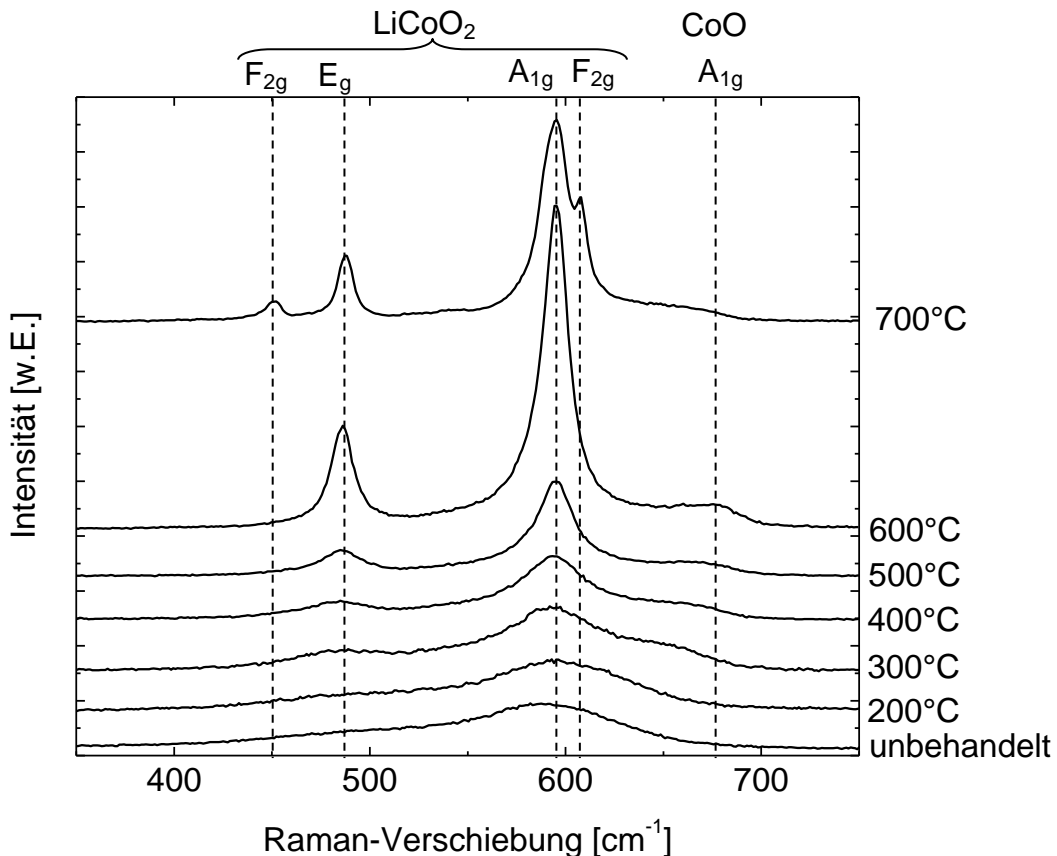


Abb. 3-37: Raman-Spektren von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Annealing-Zeit von 1000 s wärmenachbehandelt wurden.

Die abhängig von der Annealing-Temperatur gemessene Veränderung der Peak-Breite der Raman-Spektren ist in Abb. 3-38 (a) dargestellt. Mit steigender Annealing-Temperatur kann eine kontinuierliche Verringerung der Peak-Breite beobachtet werden konnte. Auffällig ist, dass die Peak-Breiten der beiden Banden für Annealing-Temperaturen im Bereich von 300°C bis 600°C vergleichbare Werte aufweisen, bei höheren bzw. niedrigeren Temperaturen wurde ein höherer bzw. geringerer Wert der A_{1g} -Bande im Vergleich zur E_g -Bande gemessen. Die Position der Raman-Banden ist

separat in Abb. 3-38 (b) dargestellt. Bei einer Erhöhung der Annealing-Temperatur von 200°C auf 300°C fand ein Sprung in der Position der Raman-Peaks hin zu geringeren Wellenzahlen statt. Eine Wärmenachbehandlung bei Temperaturen über 300°C bewirkte eine kontinuierliche Verschiebung der A_{1g} - und E_g -Banden zu höheren Wellenzahlen.

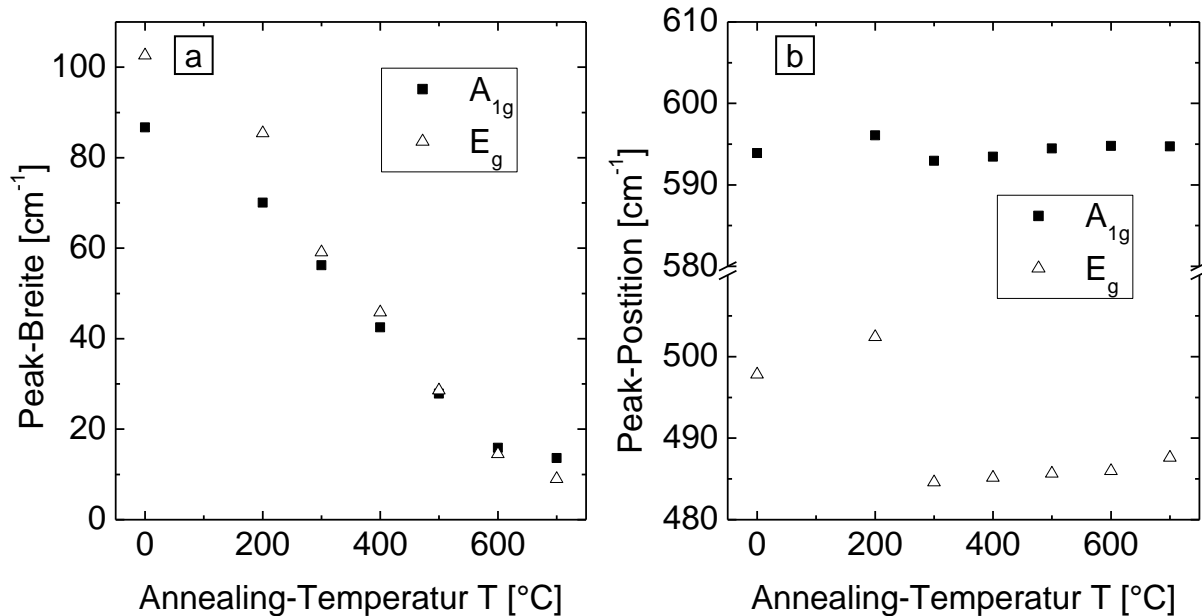


Abb. 3-38: Halbwertsbreite (a) und Position (b) der Raman-Banden von lasergestützt wärmenachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Annealing-Temperatur bei einer Annealing-Zeit von 1000 s.

Der Einfluss der Annealing-Zeit bei gleichbleibender Annealing-Temperatur von 600°C auf die Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde ebenso mit Raman-Spektroskopie untersucht. In Abb. 3-39 sind die Spektren dargestellt. Im Vergleich zur unbehandelten Dünnschicht zeigte sich bereits bei einer Annealing-Zeit von 10 s eine deutliche Ausbildung der A_{1g} - und E_g -Banden von HT-LiCoO₂. Mit zunehmender Annealing-Zeit wurde eine deutliche Verringerung der Peak-Breite festgestellt. Die Intensität der zu CoO gehörigen Bande bei ca. 675 cm⁻¹ nimmt dabei ab. Nach einer Annealing-Zeit von 3600 s ist diese nicht mehr feststellbar. Die Verringerung der Halbwertsbreite mit zunehmender Annealing-Dauer wird in Abb. 3-40 (a) veranschaulicht. Bereits nach einer kurzen Annealing-Zeit von 10 s erfolgte eine deutliche Reduzierung der Peak-Breite um mehr als das Dreifache. Eine Erhöhung der Annealing-Dauer führt zu weiterer Reduzierung der Halbwertsbreite. Nach Laser-Annealing mit einer Haltedauer von 3600 s wurden geringere Peak-Breiten festgestellt als bei einem ofengestützten Prozess mit einer Haltezeit von 3 h.

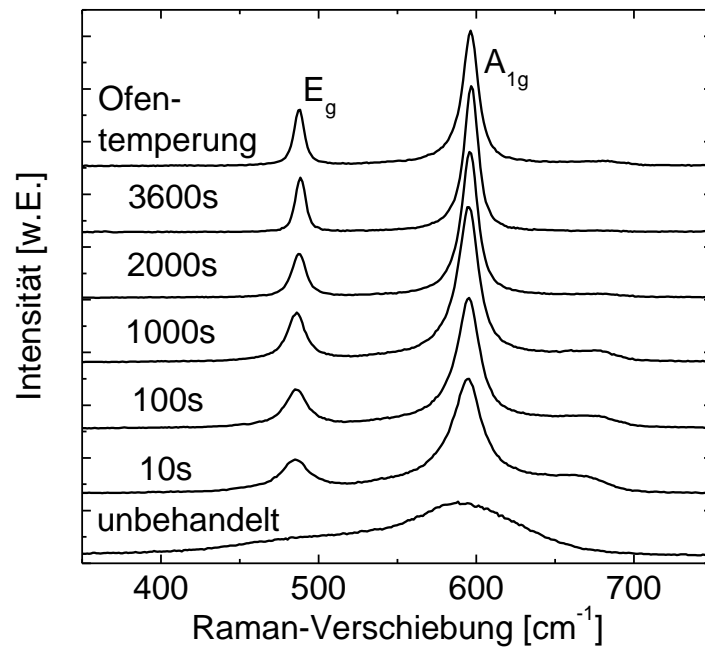


Abb. 3-39: Raman-Spektren von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei 600°C wärmenachbehandelt wurden.

Die Peak-Positionen der Raman-Banden verschieben sich kontinuierlich mit steigender Temperatur hin zu höheren Wellenzahlen (Abb. 3-40 b).

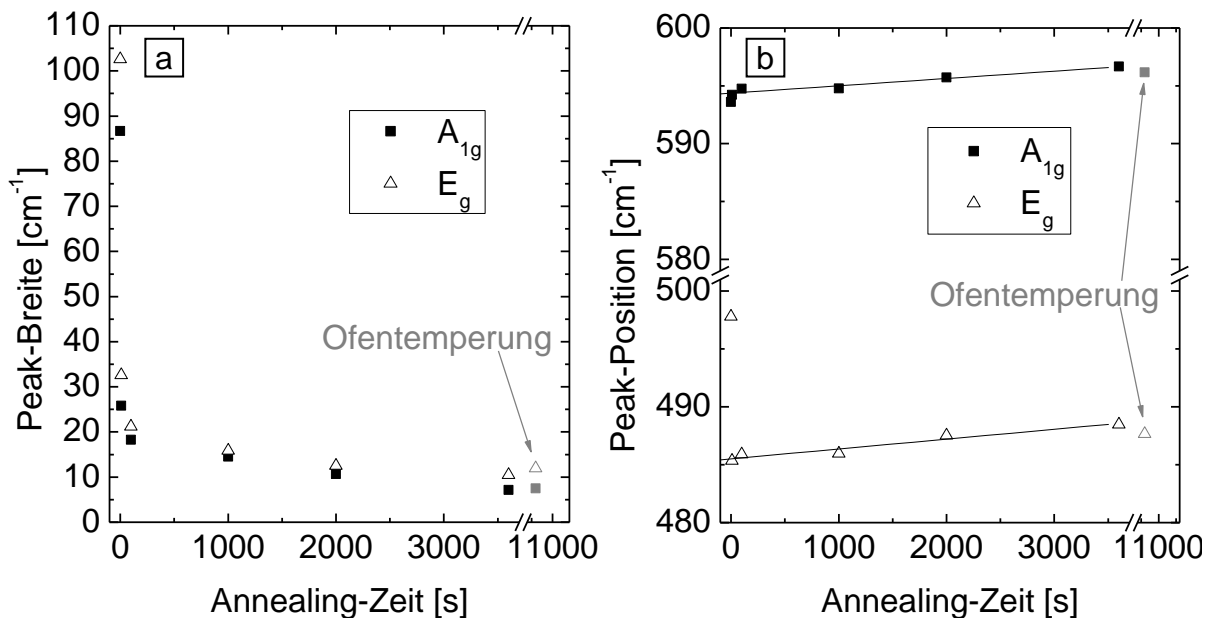


Abb. 3-40: Halbwertsbreite (a) und Position (b) der Raman-Banden in Abhängigkeit von der Annealing-Zeit bei einer Temperatur von 600°C.

Eine Ausnahme stellt hier die zum E_g-Schwingungsmodus korrespondierende Bande dar. Bei dieser findet nach einer Wärmenachbehandlung eine deutliche Verschiebung um 12 cm⁻¹ im Vergleich zur unbehandelten Dünnschicht statt.

Als weitere Charakterisierungsmethode wurden Röntgendiffraktometrie an wärmenachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten durchgeführt. Die dabei ermittelten Diffraktogramme für unterschiedliche Annealing-Temperaturen sind in Abb. 3-41 dargestellt. Die unbehandelte Dünnschicht zeigte zwei Reflexe bei ca. $38,3^\circ$ bzw. $44,5^\circ$. Mit steigender Annealing-Temperatur fand eine Verschiebung der Reflexe zu höheren Winkeln statt. Ab einer Temperatur von 300°C wurde der Reflex konstant bei ca. $45,2^\circ$ gemessen. Für den Reflex bei $38,3^\circ$ konnte bis zu einer Temperatur von 500°C keine Verschiebung festgestellt werden. Bei einer Annealing-Temperatur von 600°C wurden drei Reflexe bei $37,5^\circ$, $38,5^\circ$ und $39,4^\circ$ beobachtet. Nach lasergestützter Wärmenachbehandlung bei 700°C ist ein weiterer Reflex bei $35,6^\circ$ erkennbar.

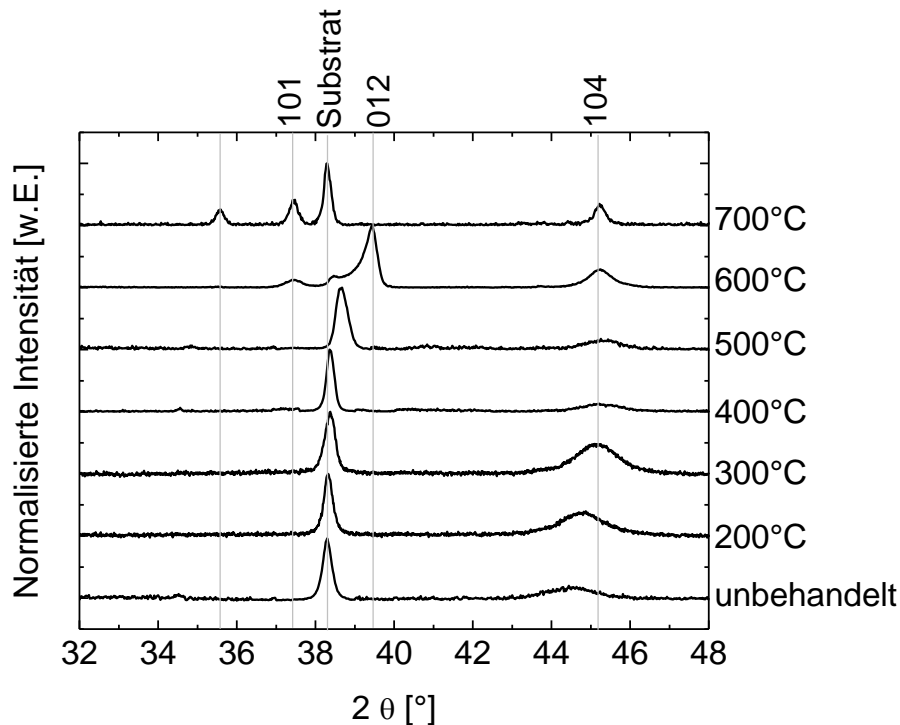


Abb. 3-41: Röntgendiffraktogramme lasergestützt wärmenachbehandelter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Die Annealing-Zeit betrug 1000 s.

Die Röntgendiffraktogramme nach der Wärmenachbehandlung mit unterschiedlichen Annealing-Zeiten bei einer konstanten Annealing-Temperatur von 600°C sind in Abb. 3-42 gezeigt. Nach einer Annealing-Zeit von 100 s wurde ein Reflex bei $45,2^\circ$ gemessen, der ebenso bei höheren Annealing-Temperaturen auftrat. Nach einer Wärmenachbehandlung für ≥ 1000 s wurde ein Reflex bei $37,5^\circ$ beobachtet. Der Reflex, der bei der unbehandelten Dünnschicht bei $38,3^\circ$ auftrat, wurde mit steigender Temperatur bei höheren Winkeln gemessen. Bei einer Annealing-Zeit von

2000 s wurde er bei $39,6^\circ$ gemessen. Nach einer weiteren Erhöhung der Annealing-Zeit auf 3600 s wurde ein Reflex bei $38,2^\circ$ beobachtet.

Das Diffraktogramm, das nach einem ofengestützten Temperprozess ermittelt wurde, zeigt eine vergleichbare Ausprägung wie nach einer lasergestützten Wärmebehandlung mit einer Annealing-Zeit von 2000 s.

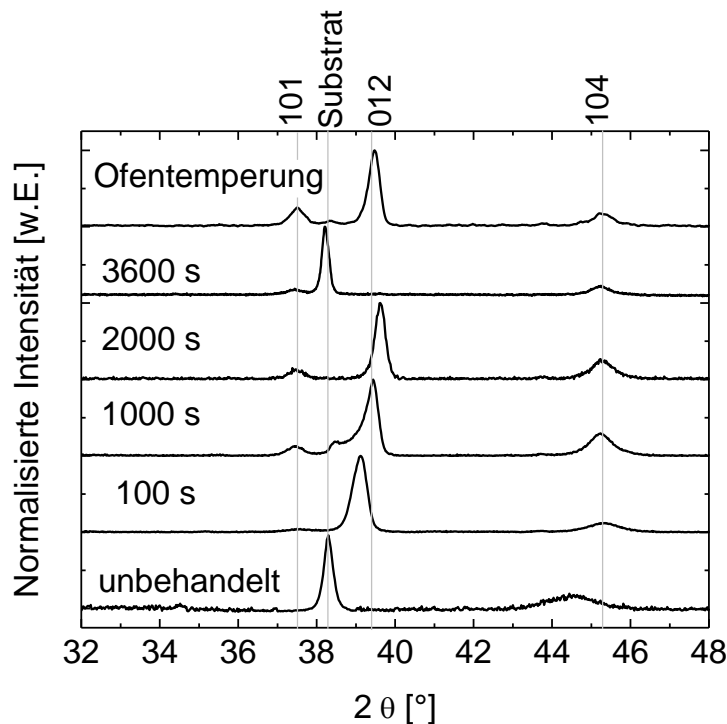


Abb. 3-42: Röntgenbeugungsdiffraktogramme bei 600°C wärmenachbehandelter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten.

Aus den Peak-Breiten der Röntgenreflexe können unter anderem Rückschlüsse auf die Korngrößen gezogen werden. Für drei charakteristische Reflexe sind diese in Abhängigkeit von der Annealing-Temperatur sowie der Annealing-Zeit in Abb. 3-43 dargestellt. Der dem Substrat zuzuordnende Reflex bei ca. 39° zeigt dabei für unterschiedliche Annealing-Temperaturen und -Zeiten nur geringe Veränderungen in seiner Breite.

Insbesondere die Breite des (104)-Reflexes bei ca. 45° zeigt eine deutliche Abhängigkeit von den Wärmenachbehandlungsparametern. Mit steigender Temperatur fand eine kontinuierliche Reduzierung der Reflexbreite statt. Eine Erhöhung der Annealing-Zeit bei gleicher Annealing-Temperatur führte ebenso zu einer Verringerung der Breite der Röntgenreflexe.

Der (101)-Reflex bei ca. $37,5^\circ$, der erst ab einer Annealing-Temperatur von 500°C beobachtet wurde, zeigte ebenfalls eine direkte Abhängigkeit vom gewählten

Wärmenachbehandlungsprozess. Auch hier war eine deutliche Verringerung der Reflexbreite mit steigender Annealing-Temperatur und -Zeit feststellbar.

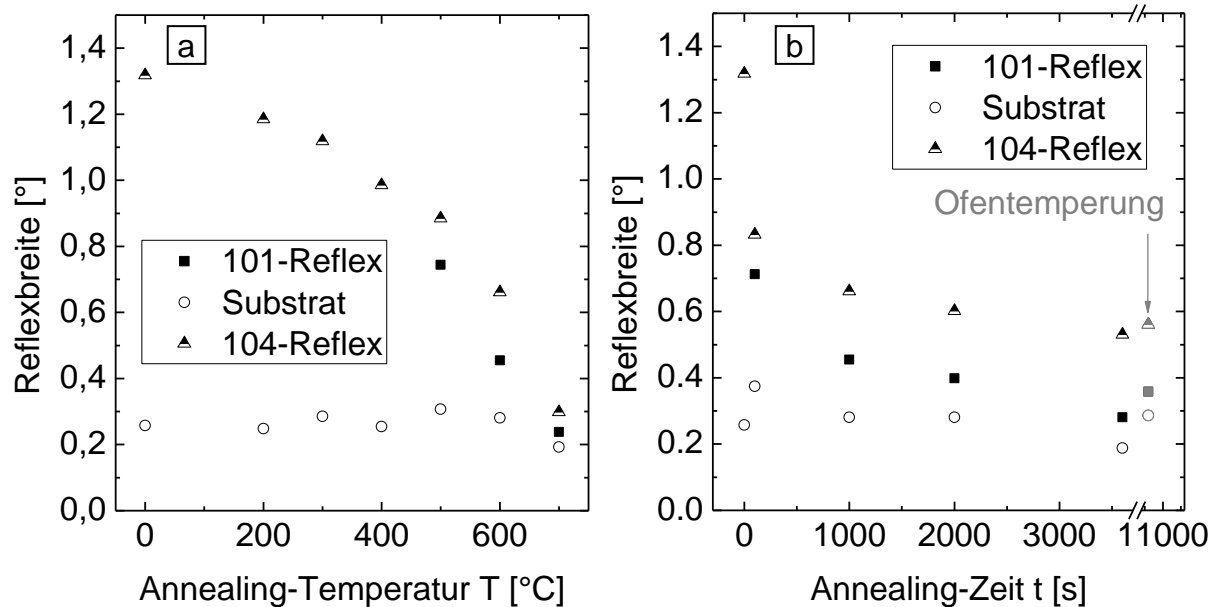


Abb. 3-43: Röntgen-Reflexbreiten von drei charakteristischen Reflexen in Abhängigkeit von der Annealing-Temperatur (a) und der Annealing-Zeit (b) von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten bei einer Wärmenachbehandlungsdauer von 1000 s bzw. einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 600°C.

Weiterhin wurde auch die integrale chemische Zusammensetzung der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten vor und nach einer lasergestützten Wärmenachbehandlung bestimmt. Für eine unbehandelte Dünnschicht ergab sich ein Lithium/Cobalt-Verhältnis von $1 : 1,03 \pm 0,05$. Nach dem Laser-Annealing mit einer Haltezeit von 1000 s bei einer Temperatur von 600°C wurde ein Lithium/Cobalt-Verhältnis von $1 : 1,05$ gemessen. Ein Lithiumverlust durch Wärmenachbehandlung war somit nicht nachweisbar.

Es wurden XPS-Analysen durchgeführt, um weitere chemische Informationen über die durch den Wärmenachbehandlungsprozess entstehenden Veränderungen zu erhalten. In Abb. 3-44 sind die XPS-Tiefenprofile von Dünnschichten nach laser- sowie ofengestützten Wärmenachbehandlungen gezeigt. Es wurden dabei sowohl strukturierte als auch unstrukturierte Schichten untersucht. Für die Li1s-, O1s-, und Co2p_{3/2}-Singale wurde jeweils eine Komponente bei 44,5 eV, 529,8 eV bzw. 780,3 eV gemessen. An der Oberfläche der Schichten konnten geringe Kohlenstoffanteile eines C1s-Signals bei 285,0 eV nachgewiesen werden. Es konnte im oberflächennahen Bereich auch eine Verringerung des Cobaltgehaltes festgestellt

werden. Zwischen den untersuchten Schichten, nach lasergestützter oder nach ofengestützter Wärmebehandlung, mit oder ohne Strukturierung, konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Das hohe Rauschen der Elementanteile ist im Wesentlichen auf die vergleichsweise hohen Schwankungen des Lithium-Signals zurückzuführen, was aus dessen geringem Scofield-Wirkungsquerschnitt resultiert (Tab. 2-4).

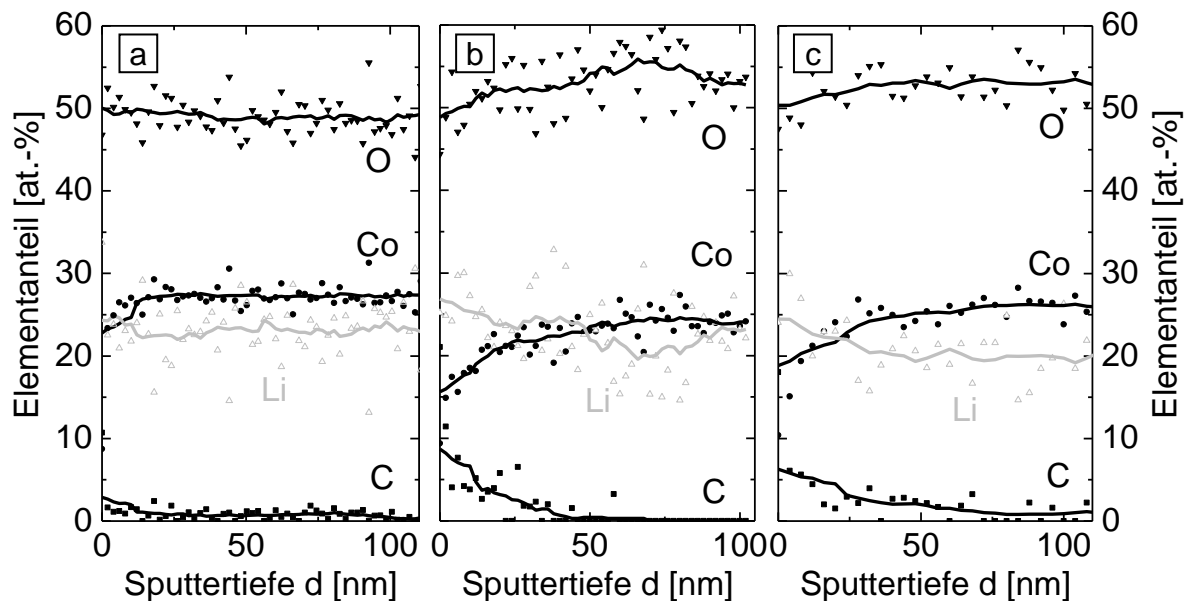


Abb. 3-44: XPS-Tiefenprofile wärmenachbehandelter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten. Es wurde Laser-Annealing bei einer Temperatur von 600°C für 100 s (a, b) und Ofentemperatur (c) für unstrukturierte (a) und strukturierte (b, c) Schichten eingesetzt. (Strukturierungsparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

3.4 Gefüge von Zinnoxid

Für die Funktionsweise von Zinnoxid als Elektrode in Lithium-Ionen-Batterien ist das Vorhandensein einer speziellen Phase keine Grundvoraussetzung. Daher wurden die unterschiedlichen Zinnoxid-Gefüge nicht über einen Wärmenachbehandlungsprozess sondern über eine Variation der Herstellungsparameter erreicht. Für die beiden untersuchten Herstellungsbedingungen, mit und ohne zusätzlichen Sauerstoff im Sputterplasma, ergaben sich unterschiedliche chemische Zusammensetzungen. Für nicht-reaktiv abgeschiedene Dünnschichten wurde eine Zusammensetzung von $\text{SnO}_{1,71 \pm 0,10}$ gemessen, während für einen Sauerstoffanteil von 10% im Prozessgas eine Summenformel von $\text{SnO}_{2,02 \pm 0,12}$ bestimmt werden konnte. Aus den REM-Aufnahmen der Bruchfläche (Abb. 3-45) lassen sich deutliche Unterschiede

resultieren aus den beiden Herstellungsparametern erkennen. Während die nicht-reaktiv erzeugten Dünnschichten keine Kristallite erkennen lassen, wiesen die reaktiv hergestellten Schichten eine nanokristalline Kornstruktur auf.

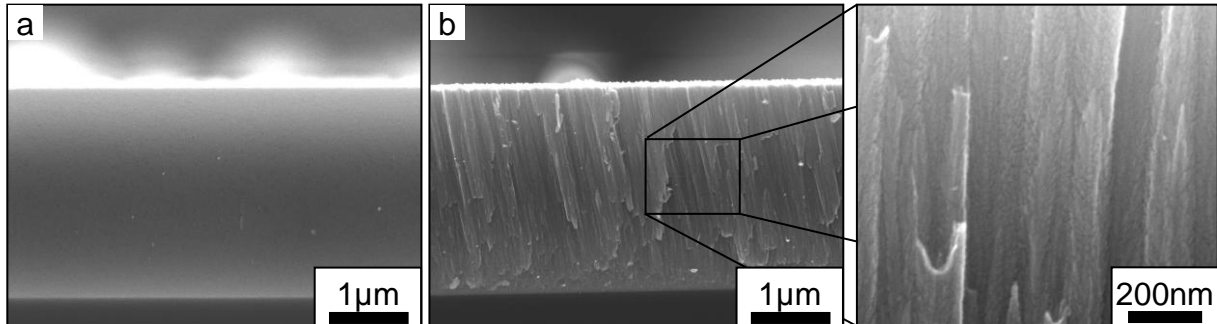


Abb. 3-45: REM-Aufnahmen der Bruchfläche unbehandelter Zinnoxid-Dünnschichten, die mit 0% (a) und 10% (b) Sauerstoffgehalt im Prozessgas hergestellt wurden.

Der amorphe bzw. kristalline Charakter der Zinnoxid-Dünnschichten konnte durch Raman-Spektroskopie (Abb. 3-46 a) und Röntgenbeugung (Abb. 3-46 b) bestätigt werden.

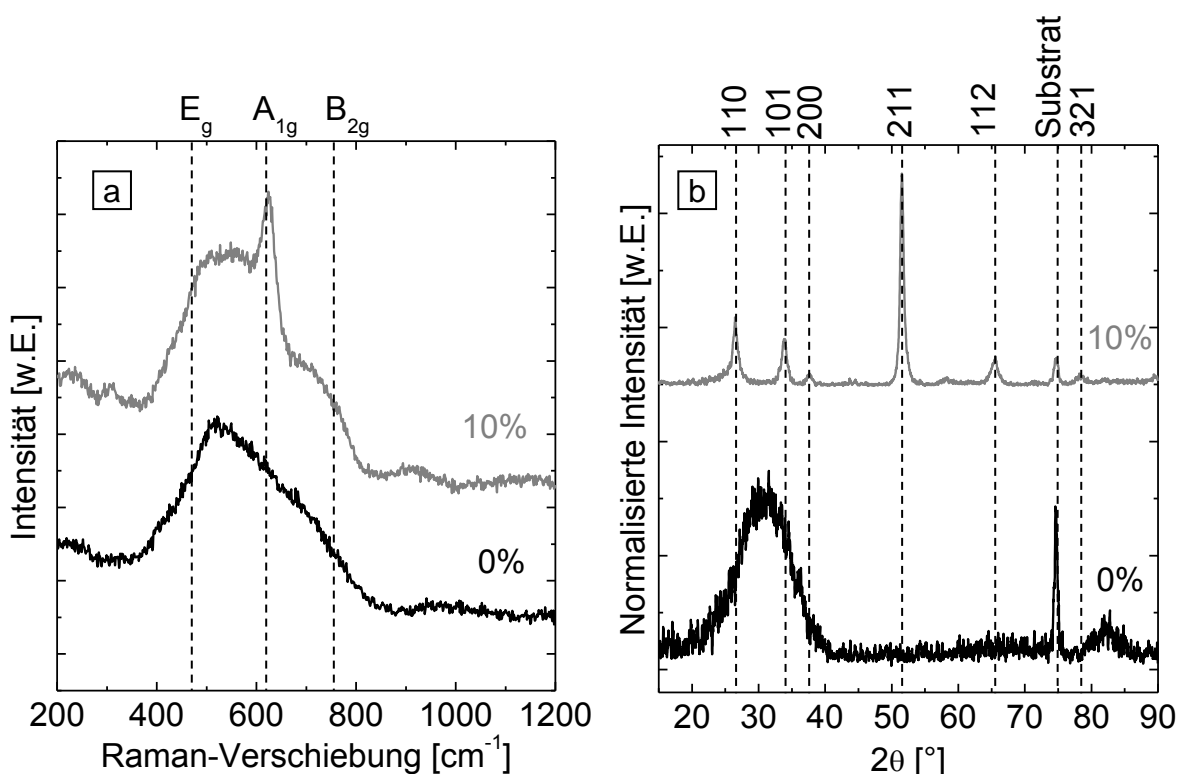


Abb. 3-46: Raman-Spektren (a) und Röntgendiffraktogramme (b) der mit unterschiedlichem O₂-Anteil hergestellten Zinnoxid-Dünnschichten.

Die nicht-reaktiv abgeschiedenen Schichten zeigten breite Raman-Banden im Bereich zwischen 400 cm^{-1} und 800 cm^{-1} . Reaktiv hergestelltes Zinnoxid zeigte eine deutliche Bande bei 625 cm^{-1} , die dem A_{1g} -Schwingungsmodus von SnO_2 zugeordnet werden kann.

Das Diffraktogramm der nicht-reaktiv hergestellten Schichten zeigt zwei Reflexe bei ca. 31° bzw. 82° (Abb. 3-46 b). Aus der vergleichsweise hohen Breite der Reflexe kann auf einen amorphen Schichtaufbau geschlossen werden. Die mit einem Reaktivgasanteil von 10% hergestellten Zinnoxid-Dünnschichten wiesen sechs Reflexe auf, die der tetragonalen Struktur von SnO_2 zugeordnet werden können.

3.5 Elektrochemische Eigenschaften

Um die Einflüsse der Laserprozesse, Strukturierung und Annealing, auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden zu untersuchen, wurden diese in Testzellen assembliert und galvanostatisch be- und entladen. Diese Zelltests dienen der Ermittlung der spezifischen Kapazität und Zyklenstabilität der Elektroden. Zur weiteren Charakterisierung wurden zykelvoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Aus den hierbei ermittelten charakteristischen Stromverläufen können Informationen über die an den Elektroden ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen gewonnen werden.

3.5.1 Lithiumcobaltoxid

Für Lithiumcobaltoxid-Elektroden wurde ein Testverfahren eingesetzt, bei dem zunächst eine Laderate von C/5 für zehn Lade-/Entladezyklen angelegt wurde (vgl. Tab. 2-5). Danach wurde eine Laderate von 1C eingestellt. In den darauffolgenden 100 Zyklen konnte somit die Zyklenstabilität bei hohen Strömen ermittelt werden. Es wurden anschließend weitere zehn Zyklen bei einer Laderate von C/5 untersucht, um die Degradation durch die vorherige Zyklisierung zu charakterisieren. Zur besseren Übersicht sind in den folgenden Abbildungen nur die Entladekapazitäten dargestellt.

Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten

In einer ersten Versuchsreihe wurden die elektrochemischen Eigenschaften von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten evaluiert, die bei unterschiedlichen Annealing-Temperaturen lasergestützt wärmenachbehandelt wurden (Abb. 3-47). Unbehandelte Dünnschichten zeigten mit spezifischen Kapazitäten von weniger als 2 mAh/g keine signifikante elektrochemische Aktivität. Nach Wärmenachbehandlung bei 300°C wurden spezifische Kapazitäten von ca. 80 mAh/g erreicht. Eine Erhöhung der

Laderate führte zu einer deutlichen Reduzierung der Kapazität auf 19 mAh/g. Durch weitere Zyklierung sank dieser Wert um etwa 50%. Ab einer Annealing-Temperatur von 400°C wurden spezifische Kapazitäten von ca. 140 mAh/g im ersten Zyklus erreicht. Dies entspricht der praktisch in dem gewählten Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,2 V erreichbaren spezifischen Kapazität von LiCoO₂. Es wurde ein Abfall in den ersten zehn Zyklen um ca. 14 mAh/g festgestellt. Durch Erhöhung der Laderate erfolgte ein weiterer Abfall auf 74 mAh/g. Bei einer Annealing-Temperatur von 400°C wurde die in dieser Versuchsreihe höchste Zyklenstabilität ermittelt. So waren nach 100 Zyklen bei 1C noch über 35 mAh/g messbar.

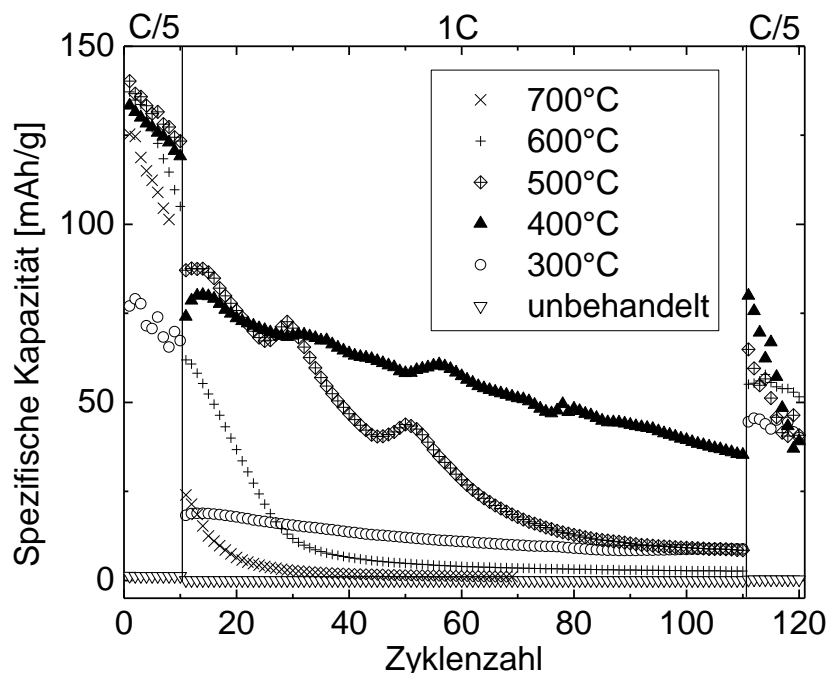


Abb. 3-47: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 1000 s lasergestützt wärmenachbehandelt wurden.

Eine Erhöhung der Annealing-Temperatur auf 500°C führte zu einem vergleichbaren Kapazitätsverlauf in den ersten zehn Zyklen. Die nach einer Erhöhung der Laderate gemessene Kapazität von 87 mAh/g war höher als bei einer Annealing-Temperatur von 400°C und auch die höchste, die in dieser Untersuchungsreihe erzielt wurde. Es wurde nach einer Wärmenachbehandlung bei 500°C jedoch im weiteren Verlauf eine Verringerung der Zyklenstabilität festgestellt. Die Kapazität fiel auf einen Wert von < 10 mAh/g nach 110 Zyklen ab. Eine weitere Erhöhung der Annealing-Temperatur führte zu einer weiteren Reduzierung der Zyklenstabilität. Mit Temperaturen von 600°C wurde ein Kapazitätsabfall von 32 mAh/g in den ersten zehn Zyklen, gefolgt von einem Abfall auf 62 mAh/g bei Erhöhung der Laderate festgestellt. Durch weitere

Zyklisierung sank die Kapazität nach 30 Zyklen auf unter 10 mAh/g ab. Eine Annealing-Temperatur von 700°C führte zu weiterer Reduzierung der Kapazitäten. Nach 17 Zyklen wurden spezifische Kapazitäten von weniger als 10 mAh/g gemessen. Bei Reduzierung der Laderate auf einen Wert von C/5 zeigte sich eine teilweise Erholung der Kapazitäten. Es konnte jedoch ein signifikanter irreversibler Kapazitätsverlust festgestellt werden.

Als weitere Messreihe wurden Dünnschichten mit einer reduzierten Annealing-Zeit von 100 s elektrochemisch charakterisiert. Die entsprechenden Kapazitätsverläufe für Annealing-Temperaturen von 400°C bis 700°C sind in Abb. 3-48 dargestellt.

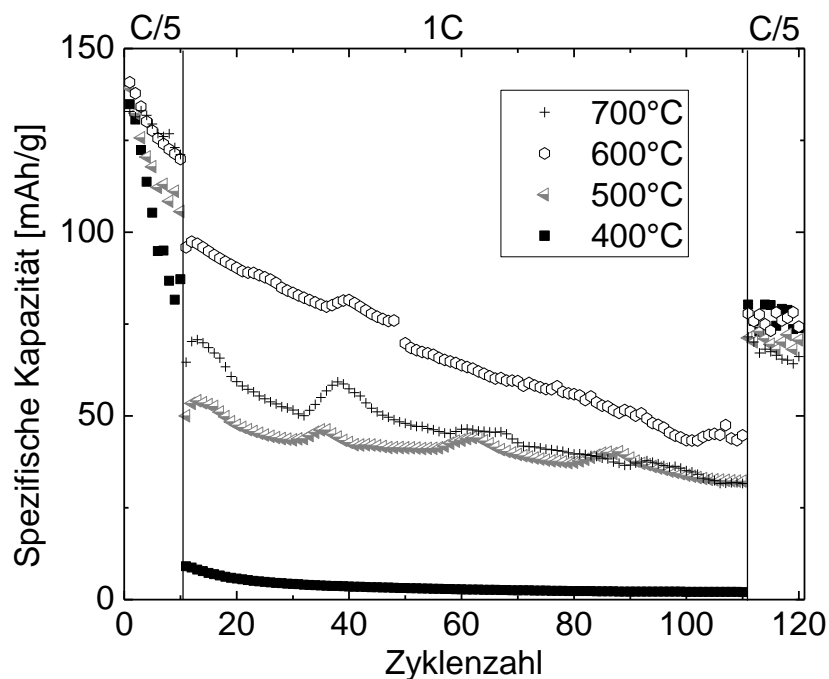


Abb. 3-48: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen für 100 s lasergestützt wärmenachbehandelt wurden.

Alle hier untersuchten Proben erreichen eine spezifische Kapazität von ca. 140 mAh/g im ersten Zyklus. Die geringste Zyklenstabilität wird dabei mit einer Annealing-Temperatur von 400°C erreicht. Bei Erhöhung der Laderate auf 1C wurden Kapazitäten von weniger als 10 mAh/g erreicht. Eine lasergestützte Wärmenachbehandlung bei 500°C ermöglichte Kapazitäten von 50 mAh/g bei 1C. Nach 100 Zyklen bei dieser Laderate wurde eine Kapazität von 32 mAh/g gemessen. Ein vergleichbarer Wert wurde auch von Dünnschichten erreicht, die bei 700°C lasergestützt wärmenachbehandelt wurden. Für diese wurden beim Wechsel auf eine Laderate von 1C nach 10 Zyklen höhere Kapazitäten von 70 mAh/g ermittelt. Die in dieser Messreihe höchsten spezifischen Entladekapazitäten wurden bei einer

Annealing-Temperatur von 600°C bestimmt. In den ersten zehn Zyklen erfolgte dabei ein Kapazitätsabfall von 21 mAh/g und nach Erhöhung der Laderate wurden Kapazitäten von über 100 mAh/g gemessen. Nach 110 Zyklen waren Kapazitäten von 45 mAh/g möglich. Nach Verringerung der Laderate auf C/5 wurden hier bei allen Dünnschichten vergleichbare Werte gemessen.

In einer weiteren Messreihe wurden Dünnschichten untersucht, bei denen eine Wärmenachbehandlung bei einer Temperatur von 600°C durchgeführt wurde. Die Kapazitäten, die sich abhängig von den Annealing-Zeiten und dem Wärmenachbehandlungsverfahren ergaben, werden in Abb. 3-49 gezeigt.

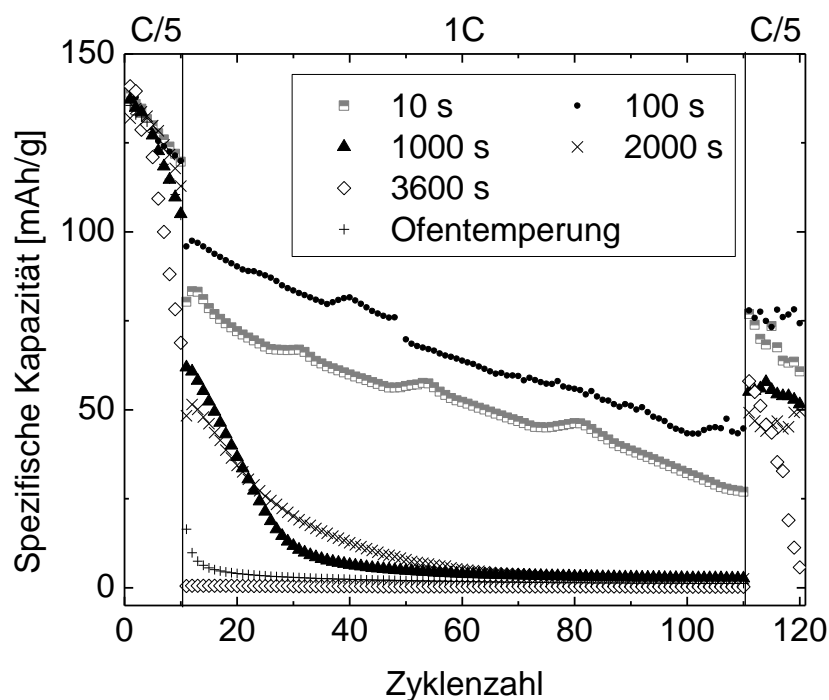


Abb. 3-49: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei einer Temperatur von 600°C wärmenachbehandelt wurden.

Dünnschichten mit einer Wärmenachbehandlungsdauer von 3600 s zeigten eine geringe Zyklenstabilität. In den ersten 10 Zyklen fand ein Kapazitätsverlust von ca. 50% statt. Bei einer Laderate von 1C konnten nur Kapazitäten kleiner 1 mAh/g gemessen werden. Die durch Ofentemperatur modifizierte Schichten zeigten bei der hohen Laderate eine nur geringfügig höhere Zyklenstabilität. Nach 20 Zyklen konnten lediglich Kapazitäten von 4 mAh/g ermittelt werden. Dünnschichten bei denen eine Annealing-Dauer von 1000 s bzw. 2000 s verwendet wurden, zeigten vergleichbare Kapazitätsverläufe, wobei mit einer Annealing-Zeit von 1000 s bei Erhöhung der Laderate eine mit 62 mAh/g gegenüber 51 mAh/g erhöhte Kapazität erreicht wurde.

Die Zyklenstabilität ist bei Dünnschichten mit einer Wärmenachbehandlung für 2000 s jedoch leicht erhöht. Nach 60 Zyklen werden bei beiden Schichten jedoch keine signifikanten Kapazitäten bei einer Laderate von 1C gemessen. Eine Annealing-Zeit von 100 s bei 600°C erbrachte auch in dieser Testreihe die höchsten Kapazitäten. Es bleibt jedoch festzustellen, dass durch eine weitere Verringerung der Wärmenachbehandlungszeit vergleichsweise hohe Kapazitäten erreicht werden konnten. Die Kapazitäten bei einer Laderate von 1C nach dem Laser-Annealing für 10 s waren im Vergleich zu 100 s um einen mittleren Wert von 14 mAh/g reduziert.

Strukturierte Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten

Unterschiedliche Strukturen, die in Kapitel 3.1.1 beschrieben sind, wurden hinsichtlich ihres Zyklierverhaltens charakterisiert.

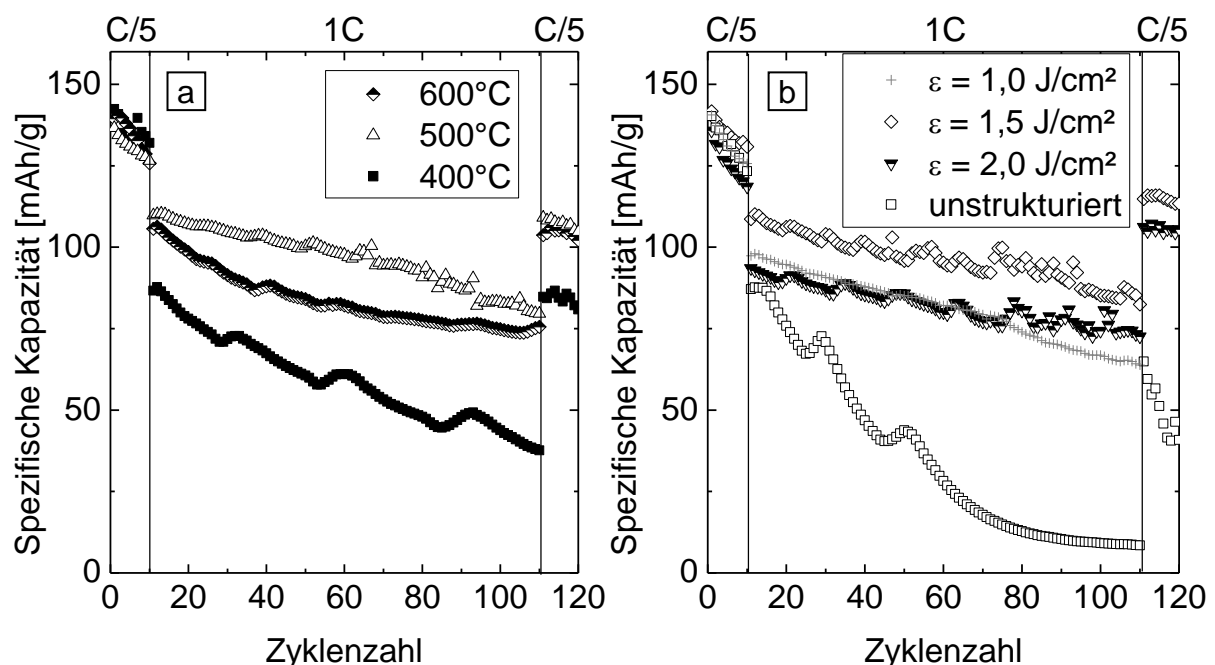


Abb. 3-50: Spezifische Entladekapazitäten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten:

a: Laserstrukturierte Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen bei einer Haltedauer von 1000 s lasergestützt wärmenachbehandelt wurden (Strukturierungsparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 0,5 \text{ J/cm}^2$, $\epsilon_2 = 2,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$)

b: Mit unterschiedlichen Energiedichten laserstrukturierte Schichten (Strukturierungsparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $N = 60$, $\nu_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$, Annealing-Temperatur 500°C, Annealing-Dauer 1000 s).

Zunächst wurde jedoch auch hier der Einfluss der Annealing-Temperatur untersucht. Die spezifischen Kapazitäten laserstrukturierter Dünnschichten für Temperaturen von 400°C, 500°C und 600°C sind in Abb. 3-50 (a) dargestellt. In den ersten zehn Zyklen bei einer Laderate von C/5 ließen sich bei den untersuchten Annealing-Temperaturen keine signifikanten Unterschiede nachweisen.

Ein Vergleich der Kapazitätsverläufe bei 1C zeigt, dass für eine Annealing-Temperatur von 400°C die niedrigsten Kapazitäten erreicht wurden. Es wurden dabei Kapazitäten von 88 mAh/g und 38 mAh/g im elften bzw. 110. Zyklus gemessen. Mit Annealing-Temperaturen von 500°C und 600°C war eine Kapazität von ca. 108 mAh/g nach Erhöhung der Laderate auf 1C messbar. Allerdings zeigte die Dünnschicht mit einer Annealing-Temperatur von 500°C eine verbesserte Zyklenstabilität und erbrachte Kapazitäten von 80 mAh/g nach 110 Zyklen.

Abb. 3-50 (b) zeigt die Kapazitätsverläufe von Dünnschichten auf denen mit Energiedichten von 1,0 J/cm², 1,5 J/cm² und 2,0 J/cm² selbstorganisierte Oberflächenstrukturen erzeugt wurden. Zum Vergleich ist auch die Messkurve einer unbehandelten Dünnschicht dargestellt. Es ist der bereits beschriebene Abfall der Kapazität einer unbehandelten Dünnschicht auf Werte kleiner 10 mAh/g bei hohen Laderaten erkennbar. Deutlich zeigte sich eine Erhöhung der Zyklenstabilität für die untersuchten Strukturierungsparameter. Nach 110 Zyklen wurden hier Kapazitäten von mehr als 60 mAh/g gemessen. Strukturierungsparameter von 1,0 J/cm² und 2,0 J/cm² zeigten vergleichbare Kapazitätsverläufe. Die im Vergleich dazu höheren Kapazitäten wurden jedoch für Dünnschichten erreicht, die mit einer Energiedichte von 1,5 J/cm² strukturiert wurden. Hier wurde eine Kapazität von 85 mAh/g nach 110 Zyklen gemessen. Für die strukturierten Dünnschichten wurde nach Verringerung der Laderate eine signifikante Reduzierung des irreversiblen Kapazitätsverlustes festgestellt.

Der Vergleich weiterer unterschiedlicher Oberflächenstrukturen mit einer unstrukturierten Dünnschicht ist in Abb. 3-51 gezeigt. Dabei sind neben Zelltests von selbstorganisierten Oberflächenstrukturen auch solche von Strukturen dargestellt, die über Maskenabbildung hergestellt wurden. Es lassen sich deutliche Unterschiede der spezifischen Kapazitäten zwischen der unstrukturierten Dünnschicht und den mit Linien- und Gittermasken erzeugten Strukturen feststellen. Linienstrukturen zeigten Kapazitäten im 11. bzw. 110. Zyklus von 74 mAh/g bzw. 14 mAh/g. Mit Gittermaske hergestellte Strukturen lieferten, im Vergleich zu der Linienstruktur, bei 1C im Mittel Kapazitäten die ca. 14 mAh/g höher lagen. Im Vergleich dazu wurden für die unbehandelte Dünnschicht Kapazitäten von 62 mAh/g bzw. 3 mAh/g im 11. bzw. 110.

Zyklus gemessen. Die selbstorganisierten Strukturen wiederum zeigten mittlere Kapazitäten bei 1C, die um 19 mAh/g größer waren als die der Gitterstrukturen. Bei Reduzierung der Laderate auf C/5 zeigt sich eine Erholung der Kapazitäten. Insbesondere bei den selbstorganisierten Strukturen wurden Kapazitäten von über 100 mAh/g gemessen.

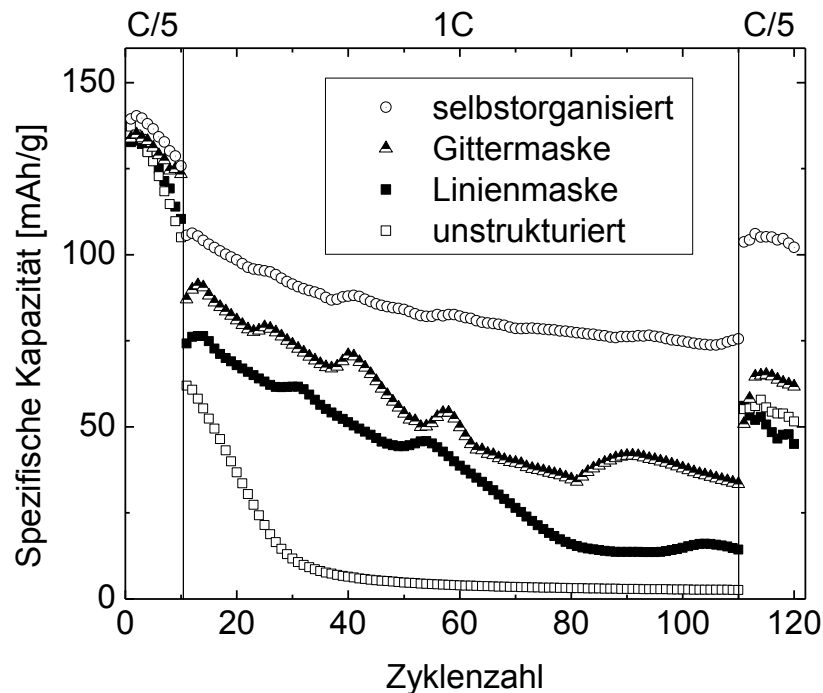


Abb. 3-51: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl laserstrukturierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei einer Temperatur von 600°C und einer Haltedauer von 1000 s lasergestützt wärmenachbehandelt wurden. Strukturierungsparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\nu_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$, Gittermaske, Linienmaske: $l_A = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $l_B = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $\varepsilon = 3,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 50$; selbstorganisiert: $\varepsilon_1 = 0,5 \text{ J/cm}^2$, $\varepsilon_2 = 2,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$.

Lithiumcobaltoxid-Dickschichten

Zur Übertragung der Ergebnisse der Dünnschichtelektroden auf Dickschichtelektroden wurden Zelltests für die Lithiumcobaltoxid-Dickschichtelektroden durchgeführt. Wie in Kapitel 3.1.1.3 gezeigt, war auch hier die Erzeugung selbstorganisierter, konischer Oberflächenstrukturen möglich.

Die Ergebnisse der Zelltests für eine strukturierte sowie eine unstrukturierte Elektrode sind in Abb. 3-52 dargestellt. Bei geringen Laderaten waren dabei keine signifikanten Unterschiede feststellbar. Nach Erhöhung der Laderate auf 1C wurden von beiden Kathoden Kapazitäten von über 100 mAh/g erreicht. Bei weiterer

elektrochemischer Zyklisierung zeigten sich jedoch erhebliche Unterschiede in der Zyklenstabilität. Die strukturierte Elektrode zeigte nach 110 Zyklen Kapazitäten von 75 mAh/g, während für das unstrukturierte Material eine deutlich geringere Kapazität von 41 mAh/g gemessen wurde. Nach Reduzierung der Laderate auf C/5 erhöhten sich die Kapazitäten beider Elektroden auf ca. 110 mAh/g. Bei dieser Laderate waren ebenso keine deutlichen Unterschiede sichtbar. Festzuhalten ist, dass die strukturierte Kathode eine verbesserte Zyklenstabilität bei hohen Laderaten aufwies.

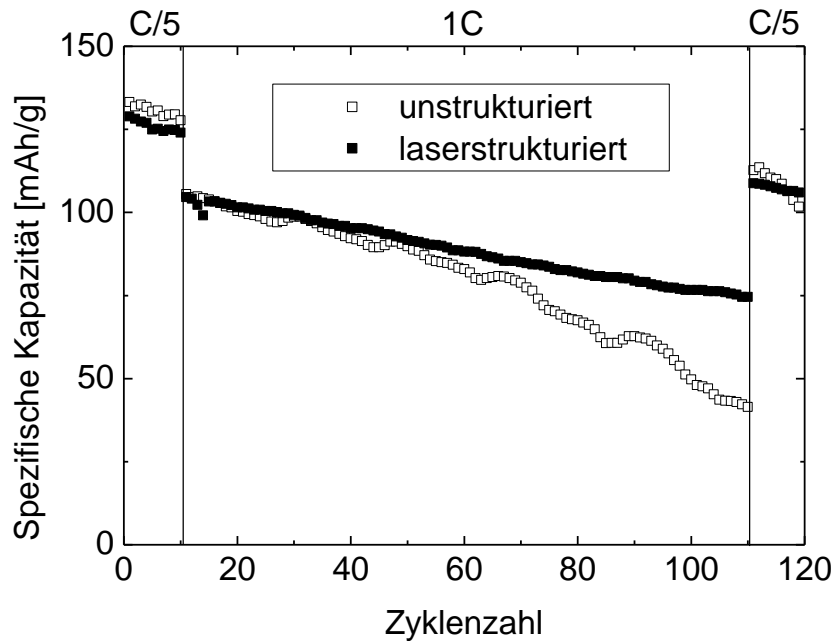


Abb. 3-52: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für unstrukturierte und strukturierte Lithiumcobaltoxid-Dickschichten. Strukturierungsparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 500$, $v_{\text{rep}} = 300 \text{ Hz}$.

Cyclovoltammogramme

Die Cyclovoltammogramme von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen lasergestützt wärmenachbehandelt wurden, sind in Abb. 3-53 (a) gezeigt. Für Dünnschichten, die mit einer Annealing-Temperatur von 400°C wärmenachbehandelt wurden, zeigten sich im positiven Strombereich, der eine Oxidation und somit die Lithiumauslagerung aus der Kathode kennzeichnet, zwei Strommaxima bei $3,74 \text{ V}$ und $3,90 \text{ V}$ mit vergleichbarer Intensität. Der negative Strombereich wies ebenso zwei Minima bei $3,88 \text{ V}$ und $3,6 \text{ V}$ auf. Dünnschichten die bei einer Annealing-Temperatur von 500°C wärmenachbehandelt wurden, zeigten ebenso zwei Oxidations-Peaks bei $3,74 \text{ V}$ und $3,90 \text{ V}$. Allerdings konnte eine deutliche Veränderung des Intensitätsverhältnisses der beiden Peaks beobachtet

werden. Das Signal bei 3,90 V wies einen um ein Vielfaches höheren Wert auf. Bei der Reduktion wurden zwei Peaks bei 3,89 V und 3,6 V beobachtet.

Nach einer Erhöhung der Annealing-Temperatur auf 600°C war für die Oxidation nur ein einziger Peak bei 3,91 V erkennbar. Der dazugehörige Reduktions-Peak wurde bei 3,87 V beobachtet. Als Referenz ist in Abb. 3-53 (b) das Cyclovoltammogramm einer konventionellen Lithiumcobaltoxid-Elektrode dargestellt. Aufgrund der etwa zwölfmal höheren Aktivmasse wurden hier deutlich höhere Ströme gemessen. Es zeigte sich ein dominantes Redoxpaar bei 3,88 V bzw. 3,95 V. Weiterhin sind zwei weitere Strom-Peaks bei 4,07 V bzw. 4,18 V für die Oxidation mit geringerer Intensität erkennbar. Bei der Reduktion wurden diese bei um ca. 20 mV geringeren Spannungen von 4,05 V bzw. 4,16 V gemessen.

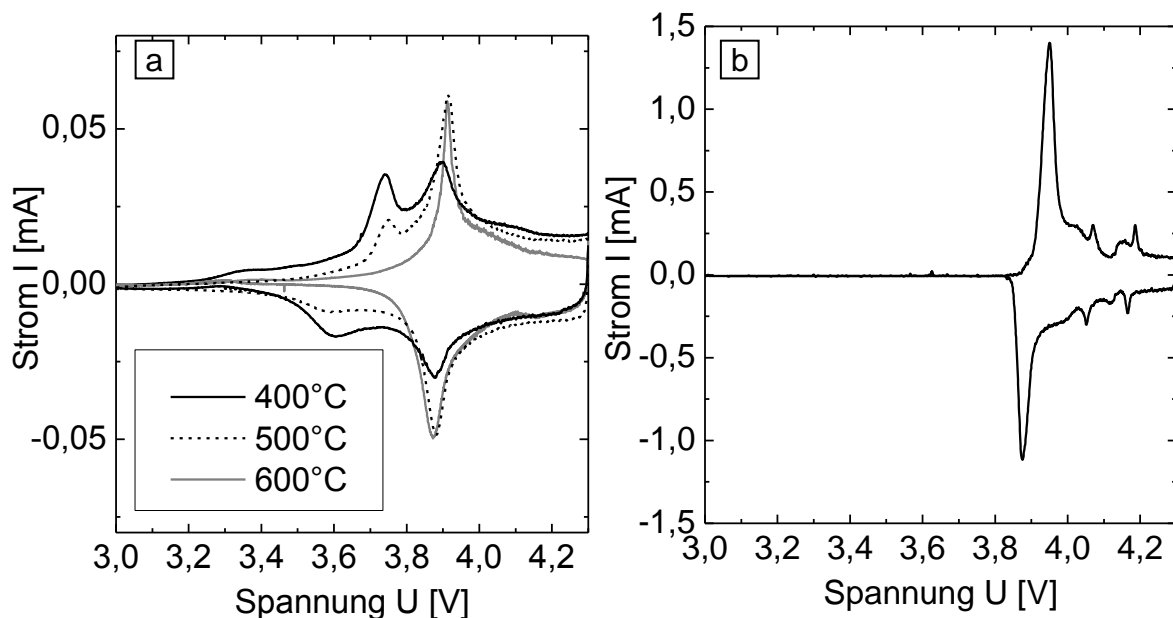


Abb. 3-53: Cyclovoltammogramme mit einer Scanrate von 10 $\mu\text{V/s}$ im Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,3 V von bei unterschiedlichen Temperaturen lasergestützt wärmenachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten (a) sowie einer Lithiumcobaltoxid-Dickschichtelektrode (b).

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine stufenweise Erhöhung der Scanrate nach jedem Zyklus vorgenommen. Beispielhaft sind die entsprechenden Cyclovoltammogramme für eine Annealing-Temperatur von 500°C in Abb. 3-54 (a) dargestellt. Es ist mit steigender Scanrate eine kontinuierliche Verschiebung des Strommaximums hin zu höheren Potentialen für die Oxidation bzw. zu niedrigeren Potentialen für die Reduktion zu beobachten. Gleichzeitig stieg das Strommaximum mit Erhöhung der Scanrate kontinuierlich an.

In Abb. 3-54 (b) sind die Strommaxima von Dünnschichten mit unterschiedlichen Wärmenachbehandlungsparametern als Funktion der Quadratwurzel der Scanrate aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass sich für die untersuchten Schichten ein linearer Anstieg der Strommaxima ergibt. Während Dünnschichten mit einer Annealing-Temperatur von 400°C bzw. 600°C vergleichbare Werte zeigten, wurde bei einer Annealing-Temperatur von 500°C eine Erhöhung der Steigung festgestellt (Abb. 3-54 b).

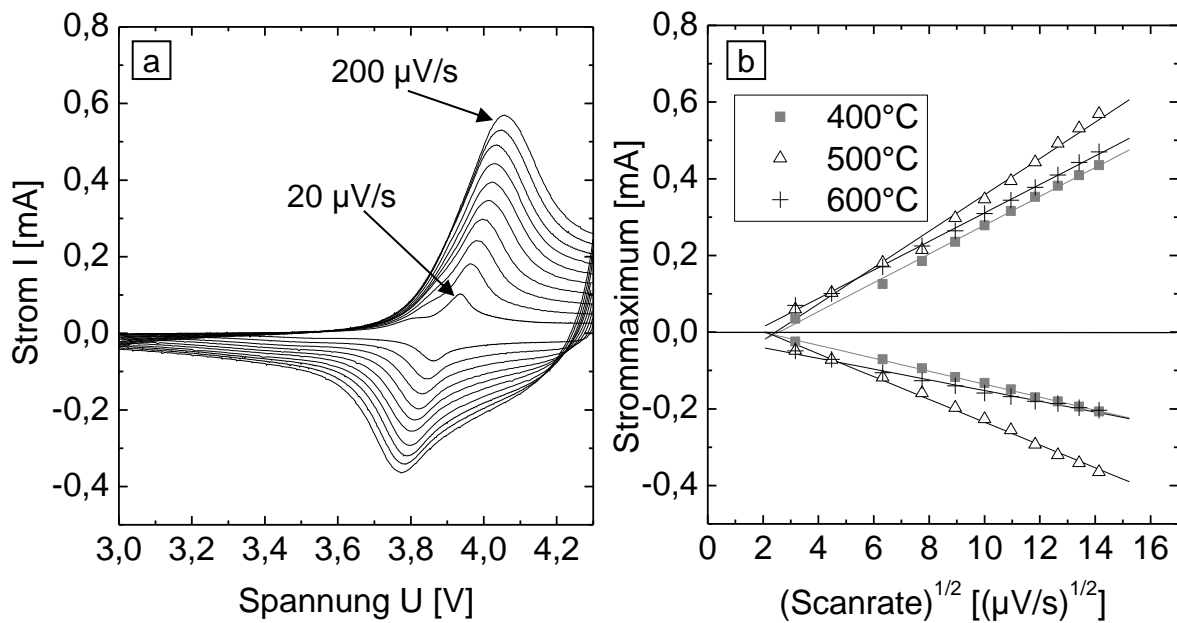


Abb. 3-54: Cyclovoltammogramme einer Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht, die bei 500°C lasergestützt wärmenachbehandelt wurde (in 20 $\mu\text{V/s}$ -Schritten erhöhte Scanrate von 20 $\mu\text{V/s}$ bis 200 $\mu\text{V/s}$) (a) sowie der aus Cyclovoltammogrammen gemessene Peak-Strom in Abhängigkeit von der Scanrate (b) von lasergestützt für 1000 s wärmenachbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten.

3.5.2 Zinnoxid

Für Zinnoxid-Dünnschichten wurde ein anderes Zelltestverfahren gewählt als für Lithiumcobaltoxid (vgl. Tab. 2-5). Aufgrund der erwartungsgemäß geringen Zyklenstabilität wurde eine konstante Laderate von C/2 für 100 Zyklen angelegt. Zunächst wurden Zinnoxid-Dünnschichten, die bei den unterschiedlichen Abscheidatmosphären abgeschieden wurden, im Spannungsbereich von 0,02 V bis 2,8 V elektrochemisch zyklisiert. Die dabei gemessenen Kapazitätsverläufe sind in Abb. 3-55 dargestellt.

Im Diagramm sind auch die spezifischen Kapazitäten markiert, die sich bei einer Ein-/Auslagerung von 4,4 bzw. 8,4 Lithium-Ionen pro Formeleinheit Zinn ergeben. Zum Vergleich ist ebenso die spezifische Kapazität von Graphit dargestellt.

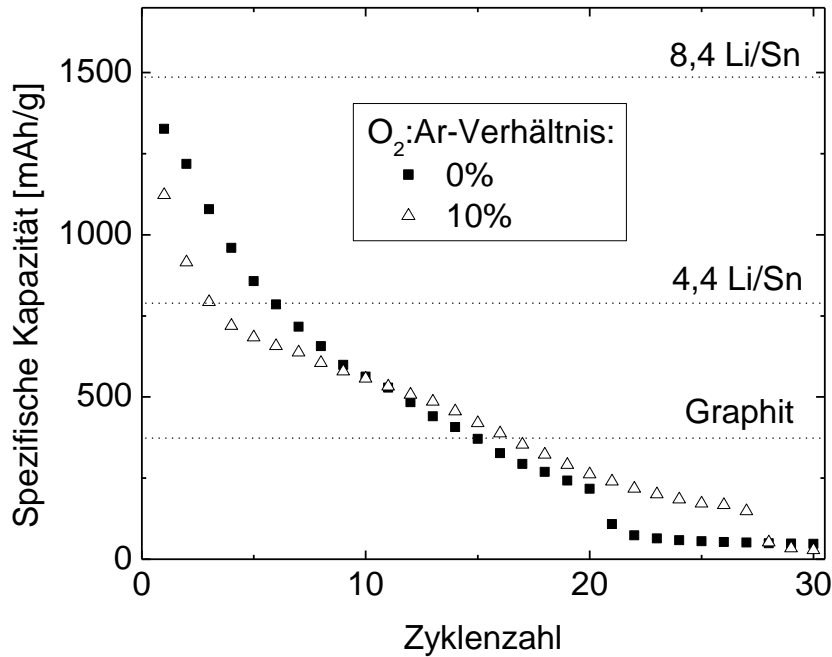


Abb. 3-55: Spezifische Entladekapazität unstrukturierter Zinnoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Abscheidebedingungen hergestellt wurden (Spannungsbereich 0,02 V - 2,8 V, Laderate C/2). Gestrichelte Referenzgeraden siehe Text.

Im ersten Entladezyklus wurden Kapazitäten im Bereich von 1100 mAh/g bis 1350 mAh/g gemessen. Diese sind signifikant höher als die 781 mAh/g, die für eine Auslagerung 4,4 Li/Sn zu erwarten wären, liegen aber unter dem theoretischen Maximum von 8,4 Li/Sn. Alle Zinnoxid-Dünnschichten zeigten einen starken Abfall der Kapazität mit steigender Zyklenzahl. So wurden nach 30 Zyklen Kapazitäten von weniger als 50 mAh/g gemessen. Die mit ca. 1350 mAh/g höchste Anfangskapazität wurde für nicht-reaktiv hergestellte Dünnschichten (0% O₂) ermittelt. Reaktiv abgeschiedene Dünnschichten (10% O₂) zeigten höhere Zyklusstabilitäten, da erst nach 17 Zyklen die Vergleichskapazität von Graphit unterschritten wurde.

Im gleichen Spannungsbereich wurden ebenso mittels Maskenabbildung laserstrukturierte Dünnschichten untersucht (Abb. 3-56). Die entsprechenden Strukturen sind in Abb. 3-25 (a-d) abgebildet. Die in Zinnoxid-Dünnschichten erzeugten Mikrolöcher (Abb. 3-56 a) führten zu einer Verringerung der Kapazitäten im Vergleich zu unstrukturierten Schichten um ca. 30%. Durch die Erzeugung von freistehenden Strukturen (Abb. 3-56 b-d) konnte eine Erhöhung der Zyklusstabilität erreicht werden.

Für konische Strukturen (Abb. 3-56 b) wurden dabei die höchsten Kapazitäten bestimmt. Nach 30 Zyklen wurde die theoretische Kapazität einer Graphitanode unterschritten. Freistehende stäbchenförmige Strukturen (Abb. 3-56 d) zeigten nach mehr als 40 Zyklen die höchsten Kapazitäten. Unabhängig von der gewählten Laserstrukturierung wurden nach 50 Zyklen spezifische Kapazitäten von weniger als 100 mAh/g erreicht.

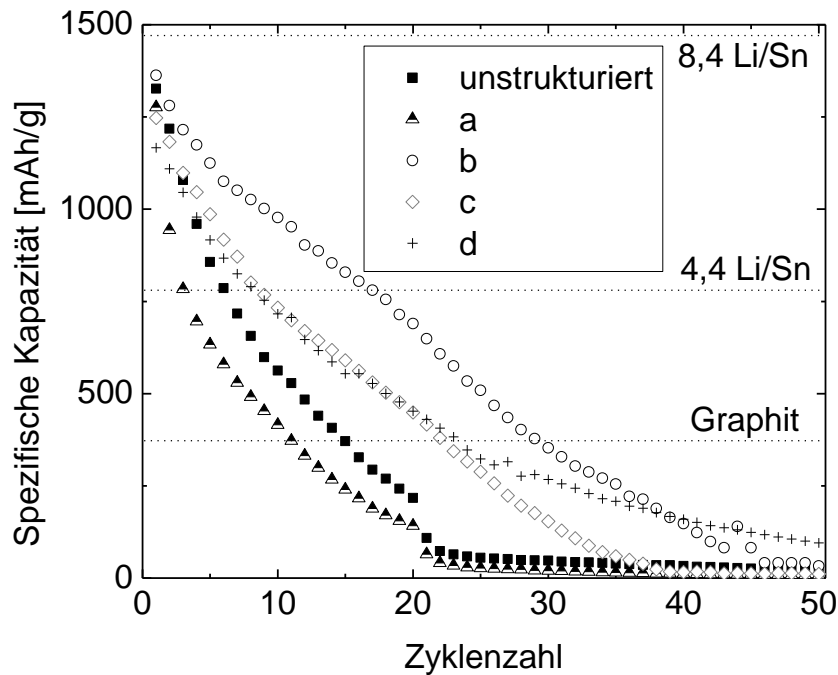


Abb. 3-56: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl laserstrukturierter Zinnoxid-Dünnschichten, die nicht-reaktiv abgeschieden wurden (Spannungsbereich 0,02 V - 2,8 V, Laderate C/2). Die Strukturierungsparameter entsprechen denen der in Abb. 3-25 (a-d) gezeigten Strukturen).

In einer weiteren Untersuchung wurde der Einfluss des Spannungsfensters der elektrochemischen Zyklisierung auf unstrukturierte und strukturierte Zinnoxid-Schichten bestimmt. Hierfür wurden die freistehenden, konischen Strukturen ausgewählt, die in der vorherigen Testreihe die höchsten Kapazitäten erreichten (Abb. 3-56). Für die obere Abschaltspannung wurde hierfür neben 2,8 V auch ein Wert von 1,2 V gewählt. Abb. 3-57 zeigt die dabei gemessenen spezifischen Kapazitäten abhängig von der Zykluszahl. Für das Spannungsfenster bis 2,8 V wurde der bereits beschriebene Kapazitätsverlauf beobachtet, bei dem Kapazitäten von umgerechnet mehr als 4,4 Li/Sn erreicht wurden. Dies war aber mit einem vergleichsweise starken Abfall der Kapazitäten verbunden. Als die obere Abschaltspannung auf einen Wert von 1,2 V reduziert wurde, zeigten sich deutliche

Veränderungen der Kapazitätsverläufe. Die Kapazität der unstrukturierten Dünnschicht erreichte nun vom ersten Entladezyklus an Werte die weniger als 4,4 Li/Sn entsprechen. Dies bedeutete, dass die Kapazität in den ersten 18 Zyklen geringer war als bei der höheren Abschaltspannung. Im weiteren Verlauf wurden für die niedrigere Abschaltspannung höhere Kapazitätswerte gemessen. Nach ca. 35 Zyklen wurden jedoch Kapazitäten kleiner 100 mAh/g beobachtet. Für die strukturierte Dünnschicht wurde durch Veränderung der oberen Abschaltspannung auf 1,2 V eine Stabilisierung des Zyklierverhaltens erreicht. Es wurden dabei Kapazitäten bestimmt, die etwa der Ein- bzw. Auslagerung von 4,4 Li/Sn entsprachen. Diese blieb in den ersten 20 Zyklen konstant und sank dann kontinuierlich, so dass nach 40 Zyklen eine Kapazität von ca. 500 mAh/g zu beobachten war.

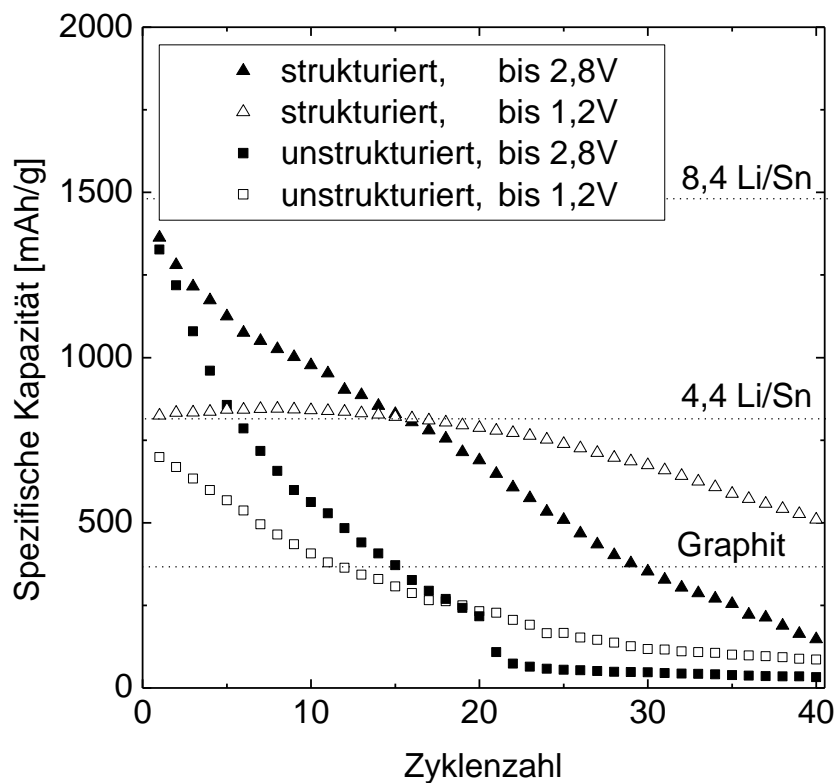


Abb. 3-57: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl strukturierter und unstrukturierter Zinnoxid-Dünnschichten (O_2/Ar 0%, Laderate $C/2$) bei Spannungsbereichen von 0,02 V - 1,2 V bzw. 0,02 V - 2,8 V (Strukturierungsparameter: Gittermaske, $l_A = 40 \mu m$, $l_B = 20 \mu m$, $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon = 1,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 200$, $v_{rep} = 100 \text{ Hz}$, Prozessgas: Helium).

Ein Vergleich der Kapazitätsverläufe für zwei unterschiedliche Strukturen ist in Abb. 3-58 dargestellt. Die zum Vergleich dargestellte unstrukturierte Dünnschicht zeigt den bereits beschriebenen Verlauf. Die Linienstruktur mit einer Linienbreite von ca.

10 μm und einem Abstand von 20 μm zeigte bereits eine signifikante Erhöhung der Zyklenstabilität. Eine Verringerung der Strukturgröße hin zu freistehenden konischen Strukturen (Abb. 3-25 b) führte zu einer weiteren Verbesserung der Zyklenstabilität. Somit konnte mit diesen Strukturen nach 50 Zyklen eine Kapazität von ca. 372 mAh/g erreicht werden, was der theoretischen Kapazität von Graphit entspricht.

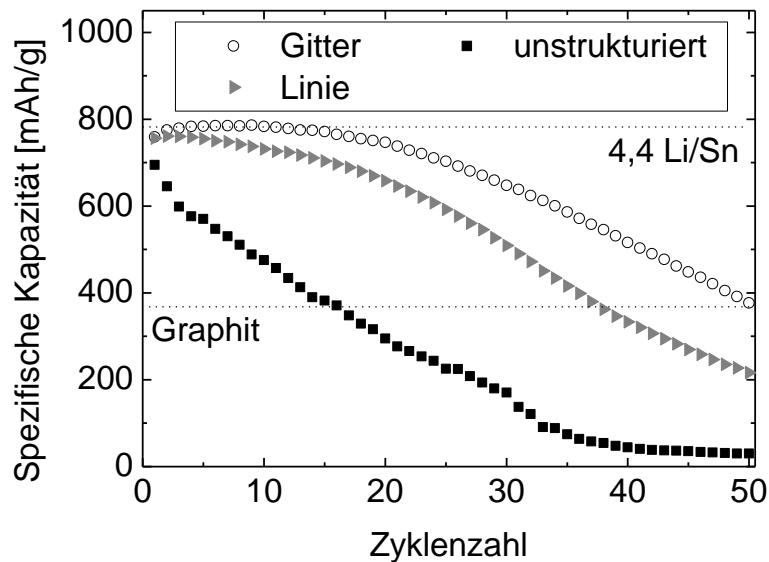


Abb. 3-58: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zykluszahl strukturierter und unstrukturierter Zinnoxid-Dünnschichten (O_2/Ar 10%, Laderate $C/2$, 0,02 V - 1,2 V; Strukturierungsparameter: $\lambda = 248$ nm, $\epsilon = 1,0$ J/cm², $N = 200$, $v_{\text{rep}} = 100$ Hz, Prozessgas: Helium, Gittermaske: $l_A = 40$ μm , $l_B = 20$ μm ; Linienmaske: $l_A = 300$ μm , $l_B = 100$ μm).

Cyclovoltammogramme

Aufgrund der zu erwartenden hohen elektrochemischen Degradation der Zinnoxid-Elektroden war eine Untersuchung mit variabler Scanrate nicht sinnvoll. Der Fokus wurde hingegen auf den Einfluss unterschiedlicher Spannungsbereiche und die dabei ablaufenden Reaktionen gelegt. Die Cyclovoltammogramme von Zinnoxid-Dünnschichten mit den beiden unterschiedlichen Herstellungsparametern sind in Abb. 3-59 dargestellt. Dabei wurden für die obere Abschaltspannung Werte von 1,2 V und 2,8 V gewählt, während die untere Abschaltspannung mit 0,02 V konstant gehalten wurde.

Betrachtet man zunächst die Cyclovoltammogramme, die mit einer oberen Abschaltspannung von 2,8 V gemessen wurden, so ließen sich Strom-Peaks bei der Reduktion im ersten Zyklus bei 0,66 V bzw. 0,42 V für Dünnschichten, die mit den

beiden untersuchten Abscheidebedingungen hergestellt wurden ($O_2/Ar = 0\%$ bzw. $O_2/Ar = 10\%$), feststellen.

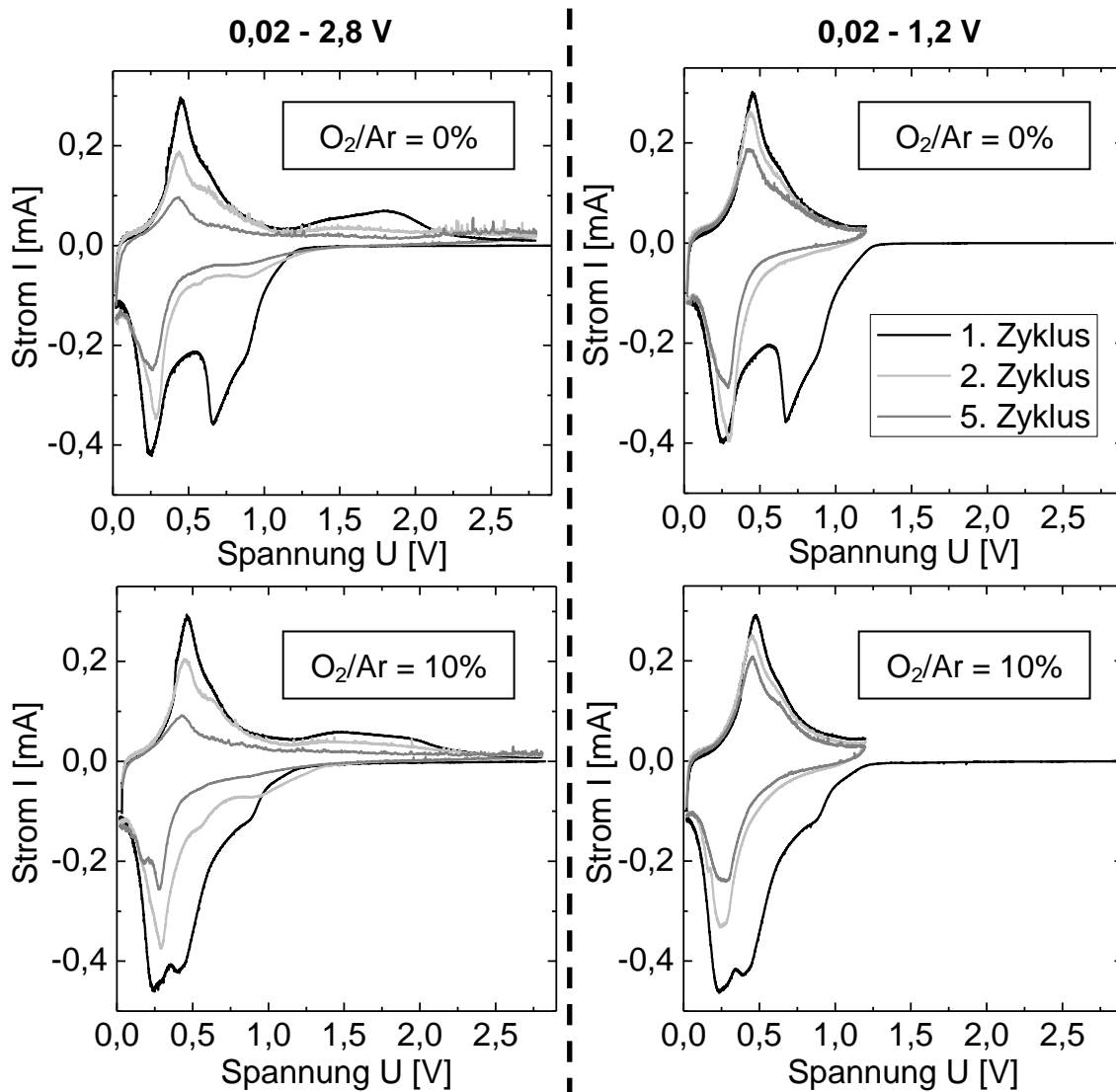


Abb. 3-59: Cyclovoltammogramme von unstrukturierten Zinnoxid-Dünnschichten, die mit unterschiedlicher Arbeitsgaszusammensetzung hergestellt wurden und in unterschiedlichen Spannungsbereichen mit einer Scanrate von $20 \mu V/s$ bestimmt wurden.

Ein zweites Maximum konnte für beide Herstellungsparameter bei $0,25 \text{ V}$ gemessen werden. Im zweiten Reduktionszyklus wurde eine Verschiebung dieses Signals auf etwa $0,29 \text{ V}$ festgestellt. Für die Reduktion bei $0,42 \text{ V}$ bis $0,66 \text{ V}$ wurde eine deutliche Verringerung der Ströme festgestellt. Es wurde dabei ein breites Stromsignal bei etwa $0,9 \text{ V}$ beobachtet. Mit steigender Zyklenzahl war eine deutliche Verringerung der Intensität der Stromsignale erkennbar.

Die Position der Maxima blieb dabei jedoch unverändert. Bei der Oxidation wurde unabhängig von der Schichtherstellung ein Strommaximum bei 0,45 V sowie eine Schulter bei 0,65 V beobachtet. Im Bereich von 1,2 V bis etwa 2,0 V konnte ein weiteres breites Stromsignal nachgewiesen werden. Auch hier führte eine weitere Zyklisierung zur Verringerung der Intensität unter Beibehaltung der Signalposition bei 0,45 V bzw. 0,65 V.

Da die Ausgangsspannung der Zinnoxid-Schichten bei ca. 3 V lag, konnten für den ersten Reduktionszyklus keine Veränderungen bei unterschiedlichen Abschaltspannungen festgestellt werden. Für das engere Spannungsfenster mit einer oberen Abschaltspannung von 1,2 V konnten ebenso keine signifikanten Verschiebungen des intensitätsstärksten Redoxpaares bei 0,29 V bzw. 0,45 V festgestellt werden. Im Gegensatz zu der Abschaltspannung von 2,8 V konnte bei reduzierter Abschaltspannung kein Reduktionssignal bei 0,9 V beobachtet werden. Weiterhin ist festzuhalten, dass die Stromabnahme mit steigender Zyklenzahl im kleineren Spannungsfenster weniger stark ausgeprägt war.

3.6 Gefügeveränderungen durch elektrochemische Zyklisierung

Nach Durchführung der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen elektrochemischen Zelltests wurden die Dünnschichten „post mortem“ erneut charakterisiert, um auftretende Strukturveränderungen festzustellen. Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurden im lithiierten Zustand, Zinnoxid-Dünnschichten im delithiierten Zustand untersucht.

3.6.1 Lithiumcobaltoxid

Betrachtet man die Oberfläche zyklisierter, strukturierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten (Abb. 3-60 b), so wird deutlich, dass die Strukturen erhalten bleiben.

Es ließen sich keine Risse in den Mikrostrukturen erkennen. Auch die unstrukturierten Dünnschichten zeigten keine Schichtablösung oder zusätzliche Rissbildung. Die in Abb. 3-60 (a) erkennbaren Risse entsprachen denen, die durch die lasergestützte Wärmenachbehandlung erzeugt wurden. Auf den Oberflächen unstrukturierter Schichten ist in den REM-Aufnahmen eine dünne Deckschicht zu erkennen (Abb. 3-61). Die Körner an der Oberfläche weisen zudem eine deutliche Einrundung der Kanten auf.

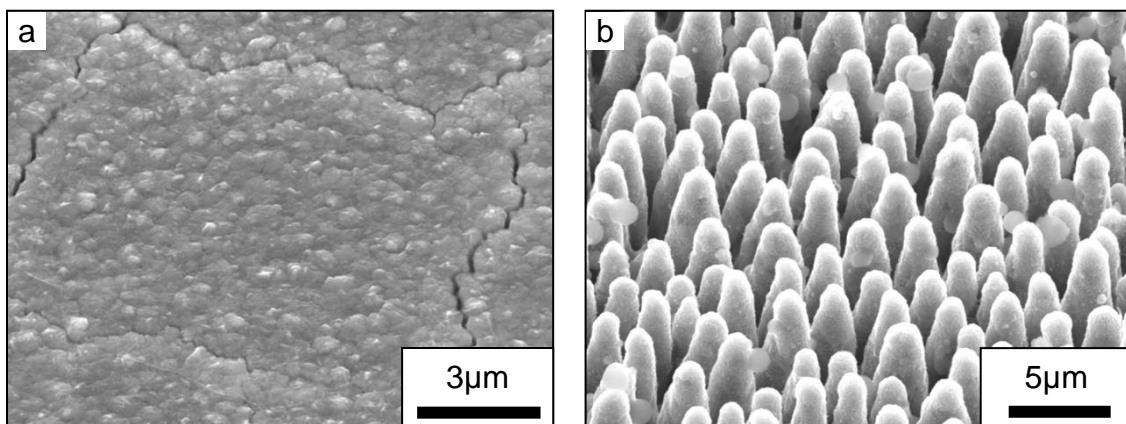


Abb. 3-60: Post mortem REM-Aufnahmen elektrochemisch zyklisierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten ohne (a) und mit (b) laserinduzierten, selbstorganisierten Oberflächenstrukturen (Strukturierungsparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\epsilon_1 = 0,5 \text{ J/cm}^2$, $\epsilon_2 = 2,0 \text{ J/cm}^2$, $N = 60$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

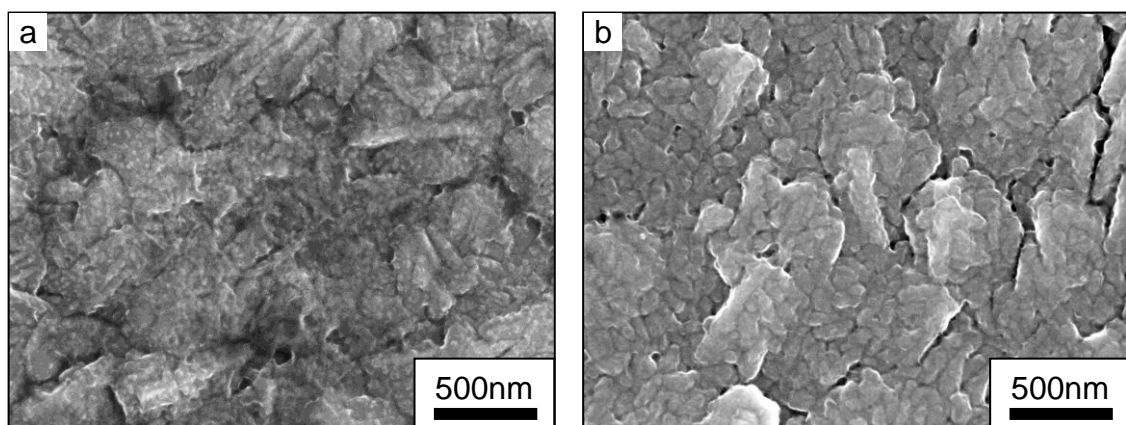


Abb. 3-61: Post mortem REM-Aufnahmen der Oberfläche zyklisierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei 400°C (a) bzw. 600°C (b) für 1000 s laserbegünstigt wärmenachbehandelt wurden.

Chemische Veränderungen, die sich durch die elektrochemische Zyklisierung ergaben, wurden mit Hilfe der Raman-Spektroskopie charakterisiert. Abb. 3-62 zeigt die Raman-Spektren zweier Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen wärmenachbehandelt wurden, vor und nach Zyklisierung. Sowohl für Dünnschichten mit einer Annealing-Temperatur von 400°C als auch mit 600°C ist eine deutliche Verbreiterung der Banden erkennbar. Für Dünnschichten, die bei 400°C wärmenachbehandelt wurden, ist eine zusätzliche Bande bei ca. 690 cm^{-1} sichtbar.

Um oberflächennahe Veränderungen zu detektieren, wurden ToF-SIMS-Messungen durchgeführt. Die F^- - und PO_3^- -Signale sind abhängig von der Sputterzeit in Abb. 3-63 gezeigt.

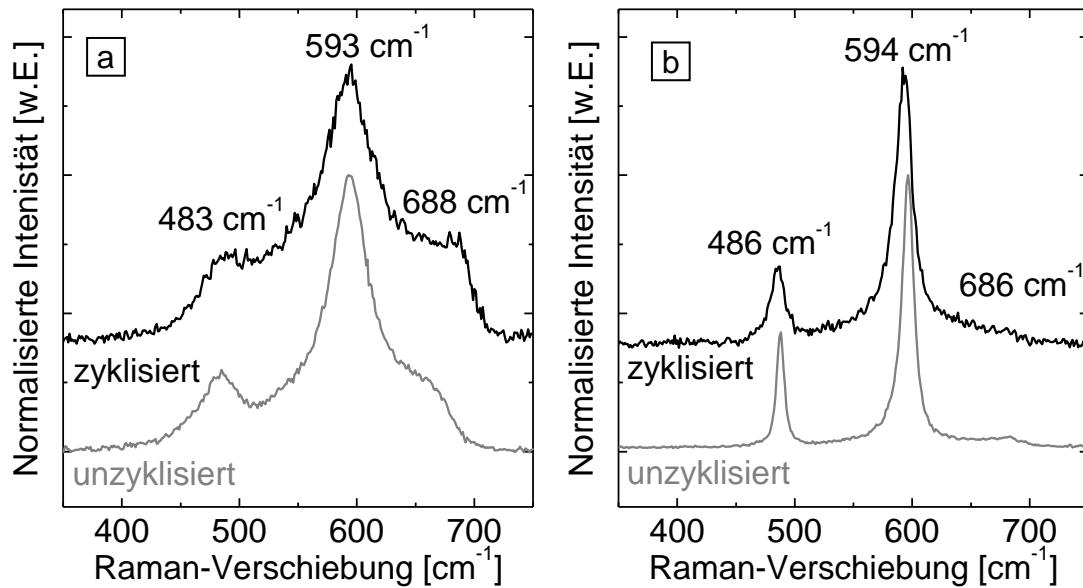


Abb. 3-62: Post mortem Raman-Spektren zyklisierter Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten im Vergleich mit unbehandelten Schichten. Es wurde eine lasergestützte Wärmenachbehandlung bei 400°C (a) bzw. 600°C (b) für 1000 s durchgeführt.

Beide Elemente bzw. Verbindungen sind in der ursprünglichen Schicht nicht vorhanden. Sie sind somit Bestandteil einer neu ausgebildeten Oberflächenreaktionsschicht. Die Schichtdicke betrug dabei ca. 10 nm bis 20 nm.

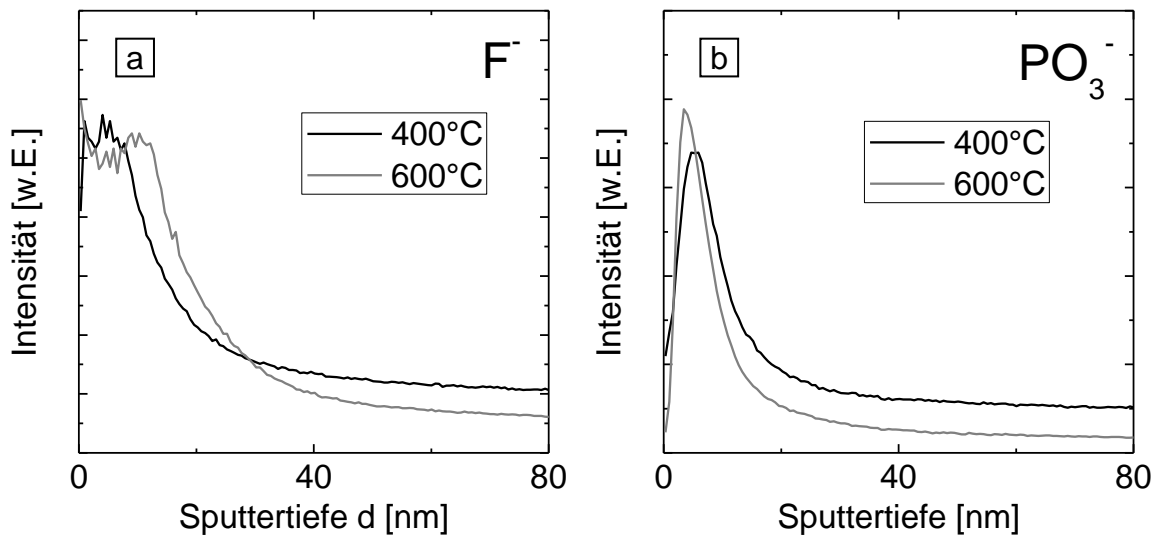


Abb. 3-63: F^- (a) bzw. PO_3^- (b) ToF-SIMS-Signale zyklisierter (siehe Kapitel 3.5.1) Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Annealing-Zeit von 1000 s lasergestützt wärmenachbehandelt wurden.

3.6.2 Zinnoxid

Im Vergleich zu Lithiumcobaltoxid zeigten sich bei den zyklisierten Zinnoxid-Dünnschichten deutliche Veränderungen der Topographie. Die Dünnschicht einer unstrukturierten Elektrode (Abb. 3-64 a) zeigt deutliche Rissbildung und Schichtablösung. Die delaminierten Schichtbereiche wiesen eine Größe von teilweise über 100 μm auf, die minimale Größe betrug jedoch ca. 20 μm . Für Linienstrukturen wurde ebenso ausgeprägte Delamination festgestellt (Abb. 3-64 b). Die Linienstrukturen in Abb. 3-64 (b) besaßen vor der Zyklisierung eine Breite von 20 μm , nach der elektrochemischen Charakterisierung konnte eine Breite von über 30 μm festgestellt werden. Trotz der sich in den Linienstrukturen bildenden Risse, ist die Form der Strukturen weiterhin erkennbar.

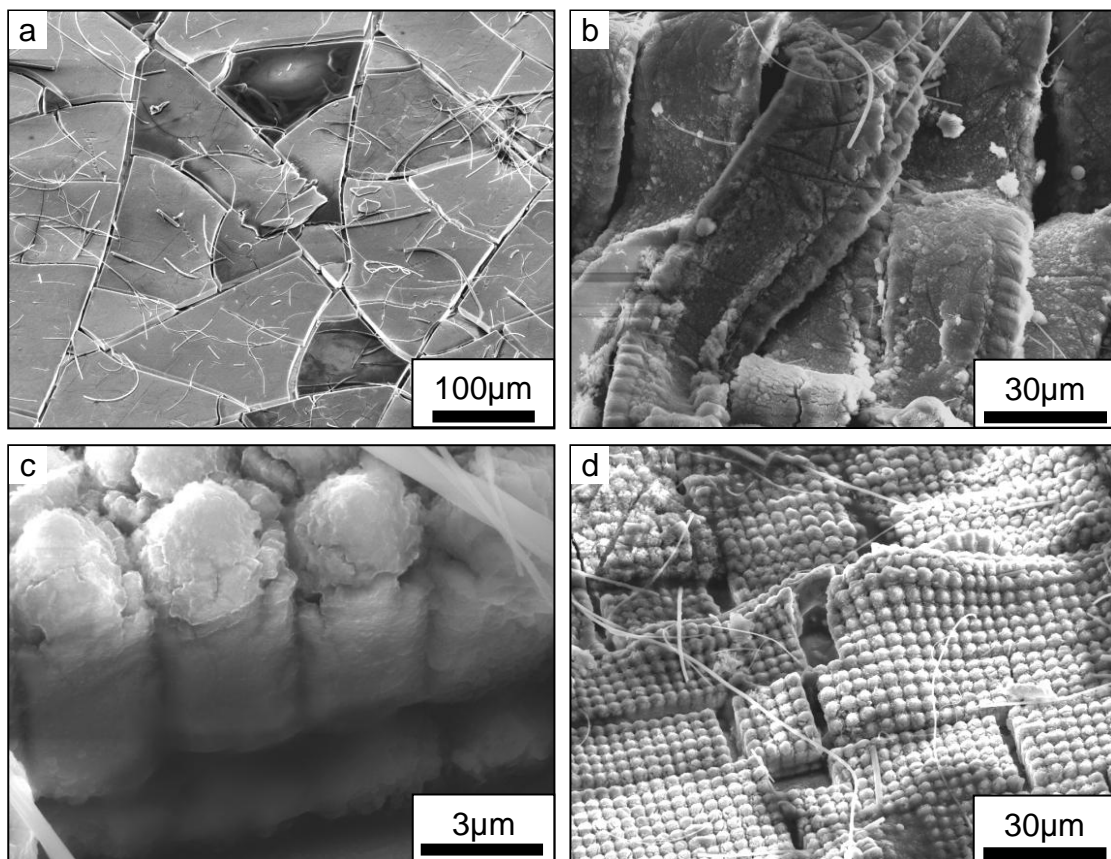


Abb. 3-64: Post mortem REM-Aufnahmen elektrochemisch zyklisierter Zinnoxid-Dünnschichten die unstrukturiert (a), strukturiert mit Linienmaske ($I_A = 300 \mu\text{m}$, $I_B = 100 \mu\text{m}$) (b) und strukturiert mit Gittermaske ($I_A = 40 \mu\text{m}$, $I_B = 20 \mu\text{m}$) (c, d) waren.

Die freistehenden konischen Strukturen zeigen ebenso eine Delamination vom Substrat (Abb. 3-64 d). Eine deutliche Volumenvergrößerung der Strukturen hat stattgefunden (Abb. 3-64 b, c). Auch eine signifikante Zunahme der Strukturhöhe

wurde beobachtet. Bei einer Ausgangsschichtdicke von $3\ \mu\text{m}$ wurde nach der Zyklisierung eine Strukturhöhe von über $6\ \mu\text{m}$ beobachtet. Die Volumenänderungen führten zudem zu einem Kontakt zwischen den Strukturen.

4 Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus dem vorangegangenen Kapitel zusammengeführt und diskutiert. Zunächst werden die Gefügeveränderungen betrachtet, die durch die Laserprozesse induziert werden. Danach wird die Entstehung der Mikrostrukturen, insbesondere der Selbstorganisationsprozess beleuchtet. Schließlich werden die Gefüge- und Topographieänderungen in Bezug zu den elektrochemischen Eigenschaften gesetzt.

4.1 Laserprozesse und Gefüge

Das Gefüge bzw. die Phase, die Stöchiometrie und die Korngröße wurden in dieser Arbeit über zwei Verfahren verändert. Einerseits ist dies die gezielte Modifizierung durch lasergestützte Wärmenachbehandlung und andererseits die mit dem Laserstrukturierungsprozess einhergehende Materialmodifikation.

4.1.1 Wärmenachbehandlung

Die XPS-Analyse erlaubt neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung über die Bindungsenergien auch die Identifizierung der chemischen Koordination eines Elements anhand von Literaturdaten (Tab. 4-1).

Die Messungen der unbehandelten Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht zeigten eine Li_2CO_3 -Schicht an der Oberfläche (Abb. 3-28 a). Diese kann durch Reaktion von Li_2O in der Dünnschicht mit CO_2 aus der Luft entstehen [153,154]. Dies kann durch die Reaktionsgleichung



beschrieben werden [154].

Nach einer Wärmenachbehandlung bei 600°C ließ sich wegen des Zerfalls von Lithiumcarbonat keine derartige Schicht mehr nachweisen (Abb. 3-44). Das geringe XPS-Kohlenstoffsignal an der Dünnschichtoberfläche mit einer Bindungsenergie von 285 eV ist auf Adsorbate aus der Umgebung zurückzuführen [155].

Die Entstehung einer Reaktionsdeckschicht direkt nach dem Sputtervorgang konnte außerdem anhand von Farbveränderungen an der Oberfläche beobachtet werden. XPS-Untersuchungen an Dünnschichten, die längere Zeit der Umgebungsluft ausgesetzt waren, zeigten eine dickere Li_2CO_3 -Schicht. Durch Lagerung der Dünnschichten in Argon-Atmosphäre konnte eine weitere Ausbildung der Deckschicht unterbunden werden.

Die Reaktionsschicht ist auch in den REM-Aufnahmen der Oberfläche unbehandelter Dünnschichten erkennbar. So lassen sich hier keine Kristallite identifizieren (Abb. 3-33), während diese in den REM-Aufnahmen der Bruchfläche deutlich erkennbar sind (Abb. 3-7). Auch bei einer Wärmenachbehandlung bei 300°C ist die Reaktionsdeckschicht noch erkennbar. Erst ab einer Temperatur von 400°C ist diese nicht mehr nachweisbar.

Tab. 4-1: Bindungsenergien der Spezies unterschiedlicher chemischer Verbindungen bestimmt aus XPS-Untersuchungen.

		Bindungsenergie [eV]			
		Li1s	C1s	Co2p _{3/2}	O1s
HT-LiCoO ₂ [156,157]		54,0	-	779,7	529,3
Li ₂ CO ₃ [158]		55,5	290,2		531,7
Li ₂ O [158]		53,6	-	-	528,7
LiOH [158]		54,4	-	-	531,7
CoO [159]		-	-	779,6	529,7
Co ₃ O ₄ [159]		-	-	779,6 / 780,5	529,7
Lithiumcobaltoxid-Dünnschicht	Bereich 1	55,1	290,3	-	531,7
	Bereich 2	54,0	-	779,8	529,5
nach Wärmebehandlung		54,5	285,0	780,3	529,8

Die Bindungsenergien von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten nach der Wärmenachbehandlung können denen von HT-LiCoO₂ zugeordnet werden, wenn man eine konstante Verschiebung von 0,5 eV, die vermutlich auf Aufladungen während der XPS-Messung zurückzuführen ist, berücksichtigt (Tab. 4-1).

Durch XPS-Messungen wurde eine Überhöhung des Sauerstoffanteils bezogen auf eine Stöchiometrie von LiCoO₂ bei unbehandelten Dünnschichten festgestellt (Abb. 3-28 a). Diese näherte sich durch Wärmenachbehandlung der gewünschten Zusammensetzung an (Abb. 3-44). Ein vergleichbares Verhalten wurde ebenso von Park et al. beobachtet [160]. Dies kann auf den nanokristallinen Aufbau der

unbehandelten Dünnschichten zurückgeführt werden. XPS-Analysen von Daheron et al. an HT-LiCoO₂ Pulver zeigen, dass an der Oberfläche bzw. an den Korngrenzen vornehmlich Sauerstoffatome vorliegen, deren Bindungsenergie vom Volumenmaterial abweicht [155]. Durch den signifikanten Anteil der Korngrenzen am Gesamtvolumen des nanokristallinen Materials ist daher der Sauerstoffanteil erhöht [160].

Die Raman-Banden der unbehandelten Dünnschicht sind vergleichsweise breit (Abb. 3-30). Eine Korrelation mit den A_{1g}- und E_g-Schwingungsmoden scheint jedoch plausibel. In der Literatur werden Raman-Banden mit vergleichbarer Breite bei der Herstellung von Lithiumcobaltoxid durch Magnetronspütern beobachtet [161-163]. Es ist jedoch eine Verschiebung der Peaks nachweisbar. Dies ist möglicherweise auf die Begrenzung der freien Weglänge der Phononen („phonon confinement“) zurückzuführen [164]. Die Gitterschwingungen in einem Kristall werden dabei durch Defekte, wie beispielsweise Korngrenzen, beeinflusst. Bei Korngrößen im Mikrometerbereich ist dieser Effekt nicht nachweisbar. Erst bei Reduzierung der Korngröße bis in den Nanometerbereich tritt dieser Effekt auf, der eine Verschiebung der Raman-Banden bewirkt [164]. Dies wurde in der Literatur für Lithiumcobaltoxid mit Korngrößen kleiner 50 nm nachgewiesen [165]. Weitere Effekte, die ebenso eine Verschiebung der Banden bewirken können, sind beispielweise Eigenspannungen oder Gitterbaufehler. Lithiumcarbonat aus der Reaktionsdeckschicht konnte mittels Raman-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Es besitzt eine intensitätsstarke Raman-Bande im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1100 cm⁻¹ [166,167]. Dieser Wellenzahlbereich wurde bei den Untersuchungen miteinbezogen, ein Peak konnte jedoch nicht festgestellt werden. Dies ist auf die geringe Dicke der Reaktionsschicht zurückzuführen.

Die Erhöhung der Annealing-Temperaturen und die Erhöhung der Annealing-Zeit bewirkten jeweils ein deutliches Kornwachstum in den Dünnschichten (Abb. 3-33, Abb. 3-34, Abb. 3-35). Eine signifikante Erhöhung des Kornwachstums konnte ab einer Annealing-Temperatur von 600°C festgestellt werden. Dies hat auch Auswirkungen auf die Raman-Spektren und Röntgendiffraktogramme. In beiden Fällen wird eine deutliche Reduzierung der Peak-Breiten beobachtet. Dies ist direkt mit der Kristallisierung und den Korngrößen korreliert. Ein vergleichbares Verhalten wurde in der Literatur für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten durch Rapid-Thermal-Annealing Verfahren beobachtet [165]. Über ein erhöhtes Kornwachstum von Lithiumcobaltoxid bei Temperaturen ab 600°C wird in der Literatur mehrfach bei unterschiedlichen Herstellungsverfahren neben dem Magnetronspütern [160] auch bei der Schichtabscheidung mittels gepulster Laserstrahlung (PLD) [168] und Sol-Gel-Verfahren [169] berichtet. Dieses Verhalten scheint somit materialcharakteristisch.

Im Zusammenspiel der Analyseergebnisse von Raman-Spektroskopie, XRD und XPS kann eindeutig die Bildung von HT-LiCoO₂ ab einer Annealing-Temperatur von 600°C und einer Annealing-Zeit von 100 s festgestellt werden.

Das Auftreten von Rissen bei der Wärmenachbehandlung von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten ist aus der Literatur bekannt [161]. Rissbildung wird dort ab einer Schichtdicke von 1,8 µm bei Temperaturen von 700°C beobachtet [170] bzw. bei einer Schichtdicke von 700 nm bei einer Temperatur von 650°C [171]. In dieser Arbeit wurde eine ausgeprägte Rissbildung bereits bei vergleichsweise niedriger Wärmenachbehandlungstemperatur von 300°C beobachtet. Insbesondere durch die hohen Aufheizraten und Abkühlraten von bis zu 1000 K/s beim Laser-Annealing sind die thermisch induzierten Spannungen besonders ausgeprägt. Weiterhin ist hier ein großer Einfluss des Substrates vorhanden, bei der die unterschiedlichen mittleren Wärmeausdehnungskoeffizienten der Dünnschicht (HT-LiCoO₂) von $12,4 \cdot 10^{-6}$ 1/K [172] und des Substrats (X5CrNi18-10) von $17,8 \cdot 10^{-6}$ 1/K [173] die Rissbildung begünstigen. Eine Erhöhung der Annealing-Zeit und/oder Temperatur führte zum Verschwinden der Risse. Abb. 3-36 (c) lässt erkennen, dass sich während der Wärmenachbehandlung zwar Risse bilden, diese aber durch Kornwachstum verschlossen werden. Dies ist auf ein erhöhtes Kornwachstum zurückzuführen, bei dem eine Verringerung der Oberflächenenergie das Zuwachsen der Risse begünstigt. Es konnte jedoch kein negativer Einfluss der Risse auf die Batterieeigenschaften festgestellt werden. Im Gegenteil, Dünnschichten mit Rissen zeigten im Vergleich bessere Zyklenstabilitäten und Hochstromeigenschaften. Dies ist möglicherweise auch auf die Risse zurückzuführen, da diese vergleichbar mit einer Oberflächenstrukturierung eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche bewirken.

In dieser Arbeit wurde eine Verringerung der Reflex-Breite mit steigender Annealing-Zeit und -Temperatur beobachtet (Abb. 3-43). Die mittlere Korngröße d_k [nm] kann allgemein aus Röntgenbeugungsdaten berechnet werden [174]:

$$d_k = \frac{C \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (18)$$

mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ [nm], der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe B [rad], dem Beugungswinkel θ [°] und einem Faktor C , der von der Kristallitform abhängt. Diese Beziehung, die als Scherrer-Gleichung bezeichnet wird, gilt für Korngrößen kleiner 100 nm [174]. Die in dieser Arbeit beobachteten Korngrößen waren, abhängig von der Wärmenachbehandlungsdauer, teilweise deutlich größer als 100 nm (vgl. Abb. 3-33 f; Abb. 3-35 b, c, d). Daher kann die Scherrer-Gleichung nicht direkt zur Ermittlung der Korngrößen in dieser Arbeit

verwendet werden. Qualitativ lässt sich jedoch ein direkter Zusammenhang zwischen der Verringerung der Reflexbreite und der Erhöhung der Korngröße festhalten (vgl. Abb. 3-33 und Abb. 3-43). Die Breite der Röntgenreflexe hängt jedoch neben der Kristallitgröße auch von anderen Faktoren ab, dazu gehören:

- der Messaufbau. Abhängig von der Divergenz und dem Fokusbereich der Röntgenstrahlung, der Auflösung des Detektors und weiteren geräteabhängigen Einflussfaktoren wird eine Reflexverbreiterung beobachtet [174].
- Eigenspannungen. Während isotrope Eigenspannungen vornehmlich eine Verschiebung der Reflexe verursachen, wird durch anisotrope Eigenspannungen eine Verbreiterung beobachtet [174].
- Veränderungen in der Kristallstruktur. Wird die Unordnung im Kristallgitter erhöht, beispielsweise durch Veränderungen der Stöchiometrie, Leerstellen oder Fehlordnung, führt dies zu einer Reflexverbreiterung.

Aufgrund der vielen unterschiedlichen Mechanismen, die eine Verbreiterung der Röntgenbeugungsreflexe bewirken, ist eine exakte Zuordnung bei den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich. Die Breite der Reflexe wird daher direkt als Kriterium zum Vergleich mit den elektrochemischen Untersuchungen herangezogen. Betrachtet man die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie, so lässt sich analog zur Röntgenbeugung eine Verringerung der Peak-Breite mit steigender Annealing-Temperatur (Abb. 3-38 a) bzw. -Zeit (Abb. 3-40 a) feststellen. Der direkte Vergleich der Breiten aus beiden Messverfahren (Abb. 4-1) zeigt einen analogen Verlauf der Messkurven, mit einer stetigen Abnahme der Peak- bzw. Reflexbreiten in Abhängigkeit von der Annealing-Zeit bei einer konstanten Annealing-Temperatur. Die für die Verbreiterung der Raman-Banden verantwortlichen Mechanismen lassen sich analog zur Röntgenbeugung zusammenfassen in: Eigenspannungen, Verringerung der Korngröße und Strukturdefekte [164]. Eine exakte Zuordnung der einzelnen Mechanismen ist auch hier nicht möglich.

Allgemein kann die Erhöhung der Korngröße d_k [μm] in Abhängigkeit von der Wärmenachbehandlungszeit t [s] bestimmt werden mit [175]

$$d_k = K_2 \cdot t^c, \quad (19)$$

mit einer Konstante K_2 [μm] und dem Kornwachstumsexponent c . Aus Gleichung (19) folgt durch logarithmieren, dass

$$\log d_k = \log K_2 + c \cdot \log t \quad (20)$$

gilt. In doppeltlogarithmischer Darstellung wäre also ein linearer Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Annealing-Zeit zu erwarten. Betrachtet man die Breite der Raman-Banden bzw. die Breite der XRD-Reflexe als Maß für die Korngröße, so kann festgestellt werden, dass diese Bedingung sowohl für den (104)-Reflex als auch für die E_g -Bande näherungsweise erfüllt wird. Für die A_{1g} -Bande kann jedoch kein derartiger Verlauf festgestellt werden.

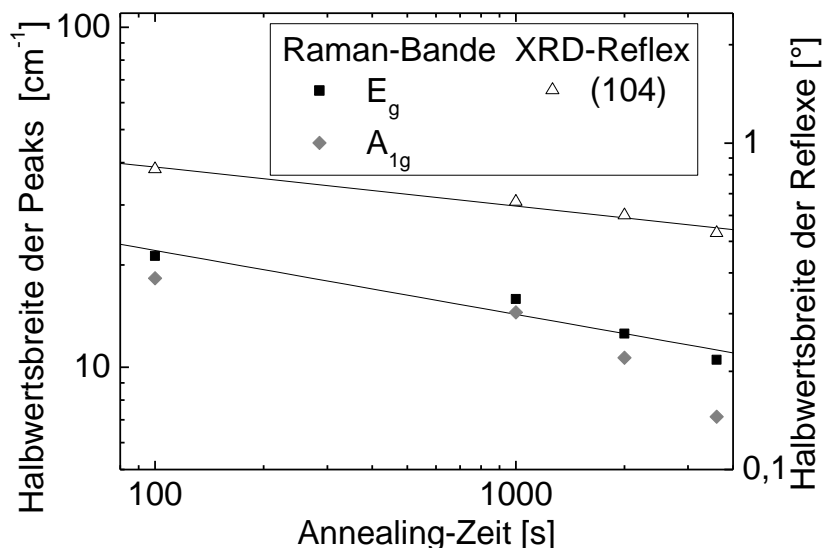


Abb. 4-1: Halbwertsbreite der Raman-Banden im Vergleich zur Halbwertsbreite des (104)-XRD-Reflexes für unterschiedliche Annealing-Zeiten bei einer lasergestützten Wärmenachbehandlung mit einer Annealing-Temperatur von 600°C .

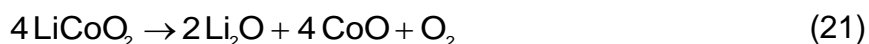
4.1.2 Mikrostrukturierung

Die Laserstrukturierung erzeugt, wie durch die XPS- und ToF-SIMS-Messungen gezeigt wurde, eine Lithiumanreicherung an der Oberfläche der Lithiumcobaltoxid-Schichten. Dieses besteht aus Lithiumcarbonat sowie Anteilen von Lithiumoxid, wie eine Analyse der Bindungsanteile aus der XPS-Messung zeigt (Tab. 4-1).

Auch die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie bestätigen dies. Nach der Laserstrukturierung ist eine breite Bande bei einer Wellenzahl von ca. 520 cm^{-1} erkennbar (Abb. 3-30 a). Diese korreliert mit den aus der Literatur bekannten Daten für Li_2O , das eine Bande bei 523 cm^{-1} besitzt [176]. Aufgrund der großen Breite der Banden nach der Strukturierung kann jedoch eine Vielzahl von Komponenten enthalten sein. CoO und Co_3O_4 sind jedoch auszuschließen, da keine Banden bei 675 cm^{-1} bzw. 691 cm^{-1} nachgewiesen werden konnte. Im Zusammenhang mit den XPS- und ToF-SIMS-Analysen ist die Zuordnung der Bande zu Li_2O naheliegend.

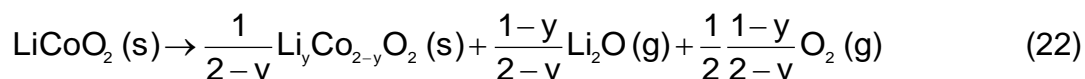
Durch Röntgenbeugung konnten keine Veränderungen in der Kristallstruktur durch die Laserstrukturierung nachgewiesen werden (Abb. 3-30 b). Dies ist auf die im Vergleich zur Raman-Spektroskopie und insbesondere auch den XPS- und ToF-SIMS-Messungen erhöhte Informationstiefe der Röntgenstrahlung zurückzuführen. Allerdings treten Reflexe, die dem Substrat zugeordnet werden können, nach der Laserstrukturierung deutlicher hervor.

Es ist davon auszugehen, dass sich das Lithiumcarbonat, ähnlich wie bei den unbehandelten Dünnschichten, ex-situ, also nach dem Laserstrukturierungsprozess, aus Lithiumoxid bildet. Dies wirft die Frage nach der Quelle des Li_2O auf. Die Antwort kann im von Wang und Navrotsky postulierten Zersetzungsprozess von Lithiumcobaltoxid gefunden werden, der auf Basis thermodynamischer Berechnungen bei Temperaturen größer $\sim 1740^\circ\text{C}$ stattfindet, und wie folgt abläuft [177]:



Die freie Reaktionsenthalpie dieser Reaktion wurde bei 25°C von Wang und Navrotsky zu $481,4\text{ kJ/mol}$ oder $4,99\text{ eV}$ bestimmt [177]. Da die Photonenenergie von KrF-Excimer-Laserstrahlung bei $5,0\text{ eV}$ liegt, ist das Abfließen dieser Reaktion bei Raumtemperatur möglich.

Bei Temperaturen $> 900^\circ\text{C}$ wurde durch thermogravimetrische Untersuchungen auch eine Verdampfung von Li_2O unter Bildung von nicht-stöchiometrischem Lithiumcobaltoxid ($\text{Li}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_2$) nach der Reaktion



nachgewiesen [178]. Die Reaktionsgeschwindigkeit nach Gleichung (22) ist jedoch vergleichsweise gering. So wurde bei einer Temperatur von 1100°C nach fünf Stunden ein Lithiumverlust von ca. 5% gemessen [178]. Der Dampfdruck von Li_2O bei 1437°C kann aus thermodynamischen Daten mit ca. $0,23\text{ mbar}$ bestimmt werden [179]. Ein Verdampfen des Li_2O , das an der Oberfläche vorliegt, würde bei dieser Temperatur stattfinden. Der Laserstrukturierungsprozess mit einer Pulslänge von ca. 5 ns findet weit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts statt. Weiterhin beträgt die typische Bearbeitungsdauer bei 60 Pulsen mit einer Pulsfrequenz von 100 Hz ca. 6 s . Da nach der Wärmenachbehandlung durch XPS-Messungen keine signifikante Verringerung des Lithiumgehaltes festgestellt werden konnte (Abb. 3-44) ist davon auszugehen, dass der Lithiumverlust durch Verdampfung aufgrund der sehr kurzen Bearbeitungszeit vernachlässigbar ist oder dass dieser durch Wiederablagerung ausgeglichen wird.

Es ist zu berücksichtigen, dass die Dichte von Li_2O deutlich geringer ist, als die des von LiCoO_2 oder CoO (Tab. 4-2). Unter der Voraussetzung, dass lokale Materialaufschmelzung stattfindet, wäre aufgrund der geringen Dichte eine Anlagerung von Li_2O an der Oberfläche zu erwarten.

Tab. 4-2: Dichte und Schmelztemperatur ausgewählter Oxide.

	LiCoO_2	Li_2O	CoO
Dichte [g/cm^3]	5,06 [180]	2,01 [181]	6,45 [181]
Schmelztemperatur [$^\circ\text{C}$]	-	1438 [181]	1807 [182]

Die Ergebnisse der an die Laserablation gekoppelten Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma zeigten eine Abnahme des Lithium-zu-Cobalt-Verhältnisses mit steigender Energiedichte (Abb. 3-32). Da sich an der Oberfläche der selbstorganisierten Strukturen in Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten eine Lithiumoxid-Schicht bildet, ist folglich bei weiterer Bestrahlung der Oberfläche vornehmlich ein Abtrag von Lithiumoxid zu erwarten, der sich in einer Überhöhung des Lithium-Signals äußert. Dies deutet darauf hin, dass die Aufspaltung nach Gleichung (21) in-situ erfolgt. Mit steigender Energiedichte erhöht sich die Abtragsrate pro Laserpuls, was sich in einem insgesamt erhöhten Materialabtrag zeigt. Der Cobaltgehalt im ablatierten Material steigt dabei an, bis sich schlussendlich ein homogener Materialabtrag ohne selbstorganisierte Strukturen zeigt.

4.2 Erzeugung von Oberflächenstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Excimer-Laser-gestützte Strukturierungsverfahren verwendet: Die direkte Erzeugung von Strukturen mittels Maskenabbildung und die indirekte Strukturierung über Selbstorganisationsprozesse.

4.2.1 Maskenabbildung

Mit den in dieser Arbeit eingesetzten Maskenabbildungstechniken konnten Oberflächenstrukturen mit unterschiedlichen Abmessungen hergestellt werden (siehe Kapitel 3.1.1.2 und 3.1.2). Die kleinsten dabei erzeugten Kanalstrukturen besaßen Breiten von ca. 400 nm (siehe beispielsweise Abb. 3-5, Abb. 3-25 b und Abb. 4-2 b). Das theoretische Auflösungsvermögen s des eingesetzten Lasersystems lässt sich nach Gleichung (12) bestimmen mit $s = 1,18 \mu\text{m}$ ($\lambda = 248 \text{ nm}$; $\text{NA} = 0,105$).

Es wird deutlich, dass die hergestellten Kanalstrukturen signifikant kleinere Abmessungen aufweisen, als die theoretische Berechnung ergibt. Aus der Nanolithographie sind unterschiedliche Technologien bekannt, um das Abbe-Kriterium zu umgehen, um beispielsweise mit Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 193 nm Strukturabmessungen kleiner als 25 nm herzustellen [183]. Diese benötigen allerdings zusätzliche optische Komponenten, beispielsweise Phasenshiftmasken, welche allerdings in der vorliegenden Arbeit nicht eingesetzt wurden.

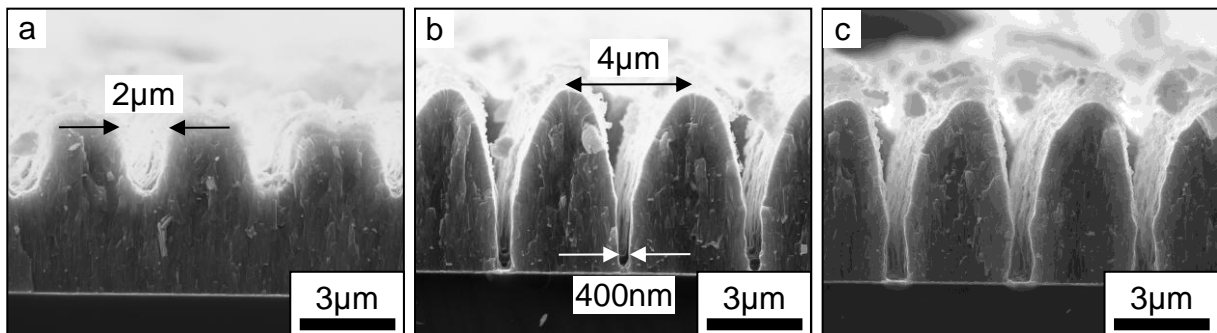


Abb. 4-2: REM-Aufnahmen von Bruchflächen laserstrukturierter Lithiumcobalt-oxid-Dünnschichten (Linienmaske, $l_A = 40 \mu\text{m}$, $l_B = 20 \mu\text{m}$). Die Strukturierung erfolgte mit 25 (a), 50 (b) und 75 (c) Laserpulsen ($\lambda = 248 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2,5 \text{ J/cm}^2$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Abb. 4-2 zeigt Kanalbreiten von ca. 400 nm, die mit einer Linienmaske mit Linienbreite von 20 μm und einem Abstand von 40 μm hergestellt werden konnten. Mit dem eingesetzten Objektiv mit einer 10-fachen Verkleinerung wären idealisiert Kanalbreiten von 2 μm mit einer Periodizität von 4 μm zu erwarten. Die Periodizität wird, wie in Abb. 4-2 gezeigt, eingehalten. Es ist weiterhin erkennbar, dass die Kanalstrukturen eine V-Form aufweisen. An der Oberseite der abgerundeten Strukturen wird die theoretische Breite von 2 μm erreicht, nimmt dann aber stark ab. Dieses Verhalten kann auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden (vgl. Abb. 4-3):

- Durch Beugung an den Maskenrändern mit Abmessungen, die sich im Bereich der optischen Auflösungsgrenze befinden, wird das idealisierte Rechteckprofil abgerundet. Dadurch erfolgt eine Verringerung der Energiedichte am Rand der abgebildeten Maske, wodurch der Materialabtrag reduziert wird. Liegt die Energiedichte unterhalb der Abtragsschwelle, findet kein Abtrag statt. Somit wird die Erzeugung von Strukturen möglich, die kleiner sind als die Auflösungsgrenze. Insbesondere bei der Laserstrukturierung von Zinnoxid mit einer Gittermaske ($l_A = 40 \mu\text{m}$, $l_B = 20 \mu\text{m}$) wird dieser Effekt deutlich (vgl. Abb.

3-25). So konnten mit der gleichen Maske durch Veränderung der Energiedichte unterschiedliche Strukturen, Mikrolöcher und Mikrokegel, erzeugt werden.

- An den Kanten der Strukturen wird die Laserstrahlung reflektiert. Somit wird die Intensität an den Flanken reduziert, im Kanalgrund findet dadurch ein erhöhter Materialabtrag statt. Der Grenzwinkel zur Totalreflexion α_T kann nach dem Snellius'schen Gesetz aus den Brechungsindizes von Luft $n_{\text{Luft}} = 1$ und Lithiumoxid $n_{\text{Li}_2\text{O}} = 1,644$ [184] bestimmt werden mit

$$\alpha_T = \arcsin\left(\frac{n_0}{n_{\text{Li}_2\text{O}}}\right) = 37,5^\circ \quad [185]. \quad (23)$$

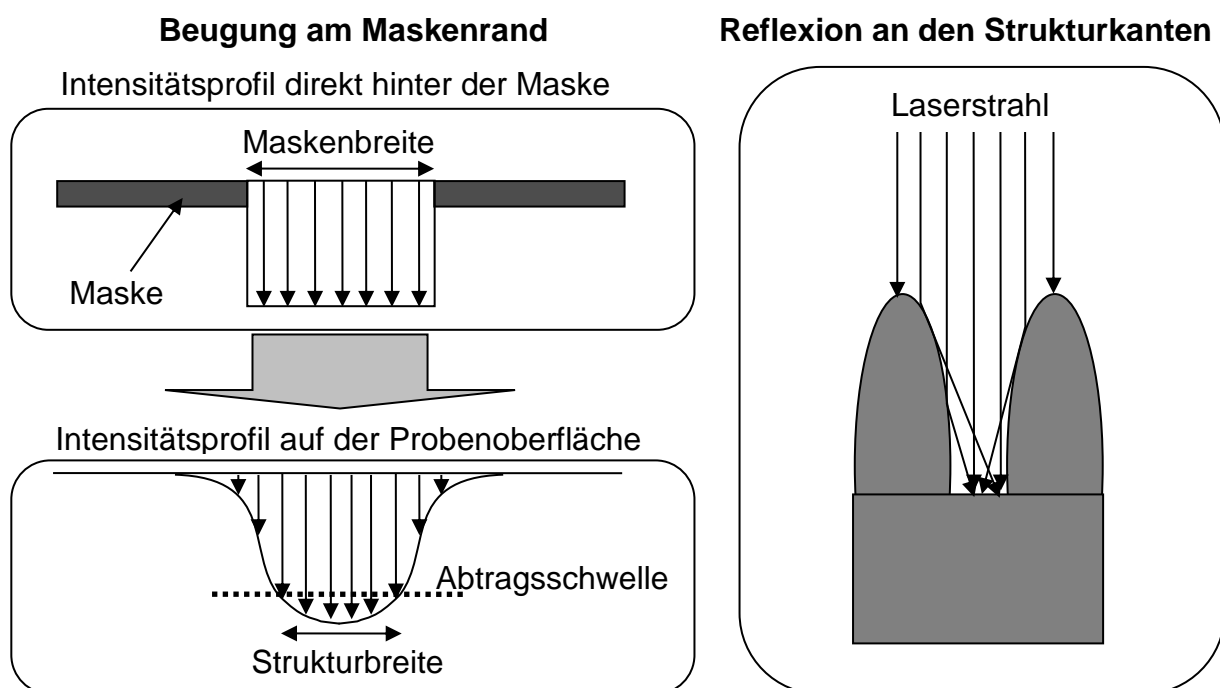


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der Intensitätsveränderung durch Beugung am Maskenrand [186] sowie der Reflexion an Strukturkanten.

4.2.2 Entstehung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen

Über die Entstehung selbstorganisierter Strukturen in den unterschiedlichsten Materialien durch Wechselwirkung mit Laserstrahlquellen mit Wellenlängen vom Infraroten bis ins Ultraviolette wurde in der Literatur bereits vielfach berichtet. Zu den untersuchten Materialien gehören Polymere [187], Keramiken [188,189], Metalle [190] und Halbleiter [191], aber auch biologische Materialien [192,193]. Die naheliegende Vermutung, dass Materialinhomogenitäten für eine Selbstorganisie-

rung verantwortlich sind, ist dabei nicht ausreichend. So ist die Entstehung konischer Oberflächenstrukturen in hochreinen, einkristallinen Silizium-Wafern unabhängig von der Laserpulslänge beobachtet worden [194].

Ebenso vielfältig wie die Materialien und Laserstrahlquellen sind die unterschiedlichen Theorien, die zur Erklärung des Selbstorganisationsprozesses herangezogen werden. Diese können in vier unterschiedliche Kategorien zusammengefasst werden. Im Folgenden werden diese Modelle im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert. Zuerst werden optische Mechanismen analysiert, bei denen unterschiedliche optische Effekte zur Selbstorganisation beitragen. Als zweites werden fluidische Mechanismen behandelt, bei denen im Prozessverlauf eine flüssige Phase vorliegt. Dazu werden auch Schmelz- bzw. Erstarrungseffekte gezählt. Der dritte Mechanismus ist die lokale Abschattung der Laserstrahlung. Eine selektive Wiederablagerung von abgetragenem Material kann als vierte Theorie für die Bildung selbstorganisierter Strukturen verwendet werden.

Optische Mechanismen

Insgesamt wurden drei unterschiedliche Theorien identifiziert, die im Rahmen dieser Arbeit den optischen Mechanismen zugeordnet werden. Diese sind: Beugung am Maskenrand, Streuung an den Strukturen sowie Interferenz des Laserlichts mit der Probenoberfläche.

Bei der **Beugung** von Laserlicht an einem Spalt, wie dies beispielweise bei Abbildungsmasken der Fall sein kann, existieren abhängig vom Abstand zum Spalt z_0 [m] und der Größe des Spaltes b [m], zwei unterschiedliche Beugungszonen [195]. Im sog. Nahfeld unterliegt das Licht der Fresnel-Beugung, im Fernfeld der Fraunhofer-Beugung. Die entsprechenden Intensitätsverteilungen des Lichts sind in Abb. 4-4 dargestellt.

Die Beugungsbereiche lassen sich, abhängig von der Wellenlänge λ [nm], mit Hilfe der Fresnel-Zahl

$$F = \frac{b^2}{z_0 \lambda} \quad (24)$$

charakterisieren [196]. Für $F \geq 1$ unterliegt das Licht der Fresnel-Beugung, für $F \ll 1$ überwiegt die Fraunhofer-Beugung. Ist $F \gg 1$ treten keine Beugungseffekte auf, dies ist der Bereich der geometrischen Optik.

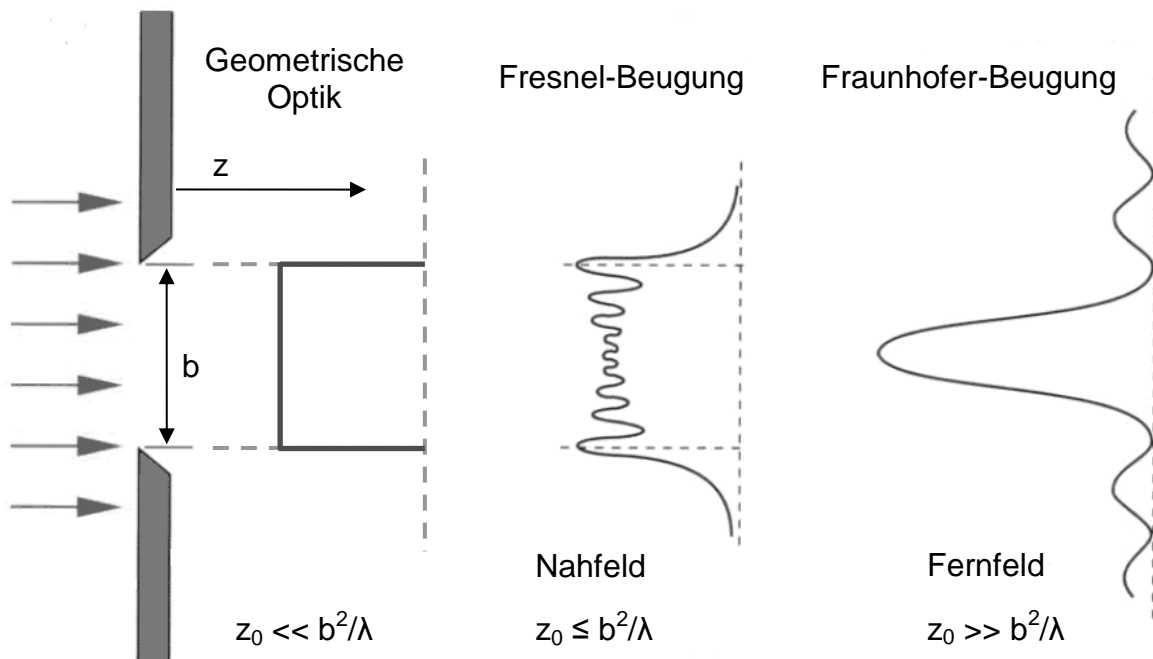


Abb. 4-4: Schematische Darstellung der Beugung am Spalt mit der entsprechenden Intensitätsverteilung durch Fresnel- bzw. Fraunhofer-Beugung sowie ohne Beugungseffekte (geometrische Optik) [195].

Die Beugung der Laserstrahlung nach dem Fresnel'schen Prinzip kann periodische, konische Strukturen beispielsweise in Wolfram [197], in Gläsern [198] und Polymeren [199] erzeugen. Ein Beispiel für derartige Strukturen, die mittels IR-fs-Laserstrahlung erzeugt wurden, sind in Abb. 4-5 (b) dargestellt. Durch Veränderung des Abstandes zwischen Probenoberfläche und Maske kann die Ausprägung und die Periodizität der Strukturen verändert werden [197].

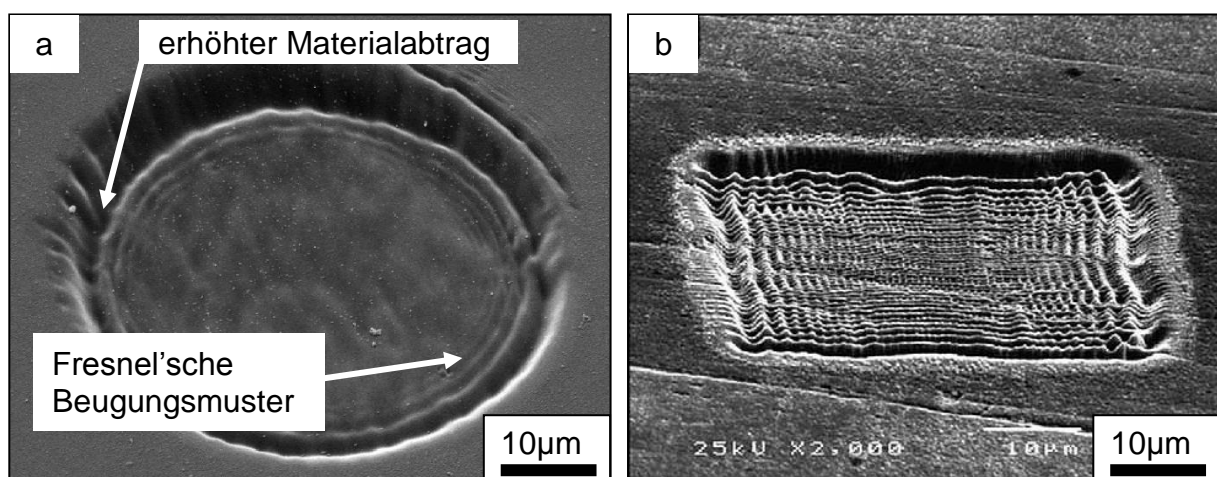


Abb. 4-5: REM-Aufnahmen von über Masken erzeugte Abträge in Polyimid (a) durch Excimer-Laserstrahlung und Wolfram (b) [197] mit fs-Laserstrahlung.

Abb. 4-5 (a) zeigt ein Abtragsprofil, das mit einem in dieser Arbeit verwendeten Lasersystem erzeugt wurde, bei dem an den Rändern die typischen Fresnel'schen Beugungsmuster erkennbar sind. Der geringe Abstand der Beugungsringe von $< 1 \mu\text{m}$ lässt einen Zusammenhang zu den selbstorganisierten Strukturen in dieser Arbeit ausschließen. Auffällig ist jedoch die erhöhte Abtragstiefe am Rand der Abtragsfelder. Dies konnte auch bei Lithiumcobaltoxid, beispielsweise in Abb. 3-1, beobachtet werden und ist eine Erklärung für das Auftreten der in Kapitel 3.1.1.3 beschriebenen, periodischen selbstorganisierten Strukturen. Bei diesen konnte eine periodische Anordnung der Strukturen parallel zur Scanrichtung des Lasers beobachtet werden, die direkt mit Pulsversatz korreliert. In den durch Beugung an den Maskenrändern erzeugten Bereichen erhöhter Intensität werden keine selbstorganisierten Strukturen gebildet (Abb. 3-1, f). Wird der Laser nun schrittweise über die Probenoberfläche bewegt, wie es beim Scannen der Fall ist, werden lokal Bereiche erzeugt, in denen sich keine konischen Strukturen bilden, in den Bereichen dazwischen werden diese jedoch erzeugt. Wählt man den Versatz zwischen den Laserpulsen entsprechend, so entstehen die beobachteten, in Scanrichtung periodisch angeordneten Strukturen.

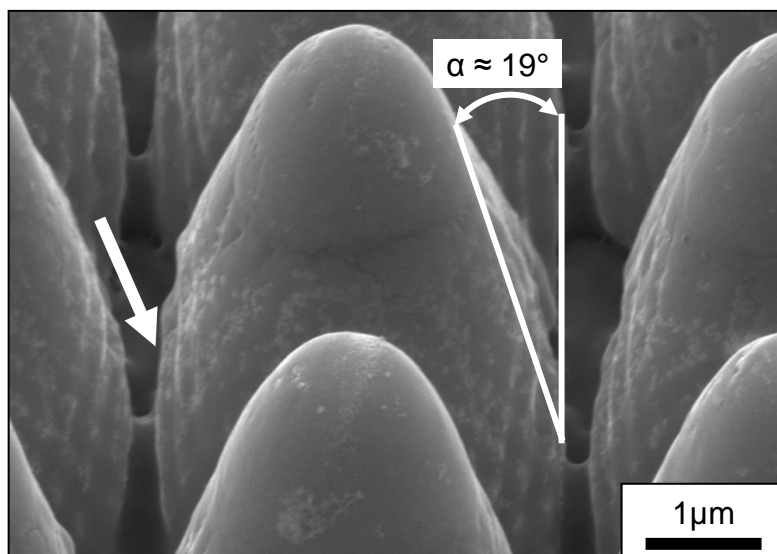


Abb. 4-6: REM-Aufnahme einer laserstrukturierten Zinnoxid-Dünnschicht (Gittermaske, $I_A = 40 \mu\text{m}$, $I_B = 20 \mu\text{m}$, Laserparameter: $\lambda = 248 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2,5 \text{ J/cm}^2$, $N = 200$, $v_{\text{rep}} = 100 \text{ Hz}$).

Ein bekanntes und häufig untersuchtes Phänomen, das bei Laserbestrahlung von Oberflächen auftritt, sind sogenannte laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen (engl. laser-induced periodic surface structures, LIPSS) [200-202]. Die Ursache für diese Strukturen ist eine **Interferenz** der einfallenden Laserstrahlung mit einer elektromagnetischen Oberflächenwelle. Diese entsteht durch Streuung an Oberflä-

chenunebenheiten und Partikeln. Die Abmessungen sind kleiner als die Wellenlänge und die Ausrichtung ist orthogonal zum elektrischen Feldvektor der einfallenden Strahlung [203]. Die Periodizität Λ [nm] der Strukturen mit

$$\Lambda \approx \frac{\lambda}{n_0(1 - \sin\alpha)} \quad (25)$$

korreliert dabei mit der Wellenlänge λ [nm] und dem Brechungsindex n_0 über der Oberfläche sowie dem Einfallswinkel der Laserstrahlung α [°] [204].

Da die Periodizität von Strukturen, die diesem Mechanismus unterliegen, einen festen Wert in der Größenordnung der Wellenlänge aufweist, ist dieser nicht für das in dieser Arbeit beobachtete Auftreten von selbstorganisierten Oberflächenstrukturen verantwortlich. Strukturen, die auf diesen Mechanismus zurückgeführt werden können, konnten jedoch auch beobachtet werden. An den Kanten von Strukturen, die mittels Maskenabbildung hergestellt wurden, sind periodische Muster erkennbar (Abb. 4-6). Die berechnete Periodizität nach Gleichung (25) ergibt sich für diesen Fall zu $\Lambda = 368$ nm. Dieser Wert stimmt gut mit dem gemessenen Wert von ca. 350 nm überein.

Die **Reflexion** der Laserstrahlung von den Kanten der Strukturen führt zur lokalen Verringerung der Energiedichte auf den Strukturen und zur Erhöhung der Energiedichte in den Bereichen zwischen den Strukturen [205]. Dies führt dort zu einem lokal erhöhten Materialabtrag [206]. Ein ringförmiger, lokal erhöhter Abtrag um eine selbstorganisierte Struktur, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurde, kann insbesondere in Abb. 3-12 (c) beobachtet werden. Dieser Mechanismus tritt also auch für Lithiumcobaltoxid auf, er stellt jedoch keine plausible Erklärung für das beobachtete Wachstum der Strukturen dar. Außerdem sind für das Auftreten der Reflexion bereits vorhandene Mikrostrukturen notwendig, somit kann dieser Effekt nur eine als Verstärkung anderen Mechanismen auftreten.

Die Ausrichtung der Strukturen parallel zur einfallenden Strahlung, wie sie in Abb. 3-16 gezeigt wurde, deutet ebenso auf den Einfluss der Reflexion hin. Dieses Verhalten wurde auch beispielweise für UV-Laserbearbeitung von Polymeren beobachtet [207]. Es wurde außerdem in Kapitel 4.2.1 bereits darauf verwiesen, dass dieser Mechanismus eine plausible Erklärung für den in dieser Arbeit gezeigten Effekt der Erzeugung von Strukturen mit Abmessungen < 400 nm bei der Maskenabbildung darstellt.

Durch selbstorganisierte, konische Strukturen können die optischen Eigenschaften der Oberflächen signifikant verändert werden. Derartige Strukturen weisen eine hohe

Absorption für sichtbares Licht auf und erscheinen matt schwarz [208]. Dies wurde auch für die in dieser Arbeit erzeugten konischen Oberflächenstrukturen beobachtet. Eine mögliche Anwendung für selbstorganisierte Strukturen stellen, aufgrund dieser Eigenschaft, Absorptionsschichten für Solarzellen dar [209].

Fluidische Mechanismen

Als fluidische Mechanismen werden hier allgemein Mechanismen bezeichnet bei denen die Oberfläche zumindest partiell im schmelzförmigen Zustand vorliegt. Hierbei können unterschiedliche Effekte die Entstehung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen hervorrufen. Zu diesen gehören die Marangoni-Konvektion und die durch Erstarrung getriebene Extrusion.

Selbstorganisierte Strukturen in Flüssigkeiten können auf den Marangoni-Effekt bzw. die **Marangoni-Konvektion**, die auf Gradienten der Oberflächenspannung beruht, zurückzuführen sein [210]. Eine Temperaturerhöhung führt bei Flüssigkeiten zu einer Reduzierung der Viskosität [211] und damit einhergehend einer Veränderung der Oberflächenspannung. Dadurch kann ein Materialtransport vom Bereich hoher Temperaturen zu Bereichen geringerer Temperaturen stattfinden (vgl. Abb. 4-7). In Kombination mit der Reflexion der Laserstrahlung von den Flanken der Strukturen und einer damit verbundenen Intensitäts- und Temperaturerhöhung in den Kanälen, kann ein kontinuierliches Wachstum von Oberflächenstrukturen stattfinden.

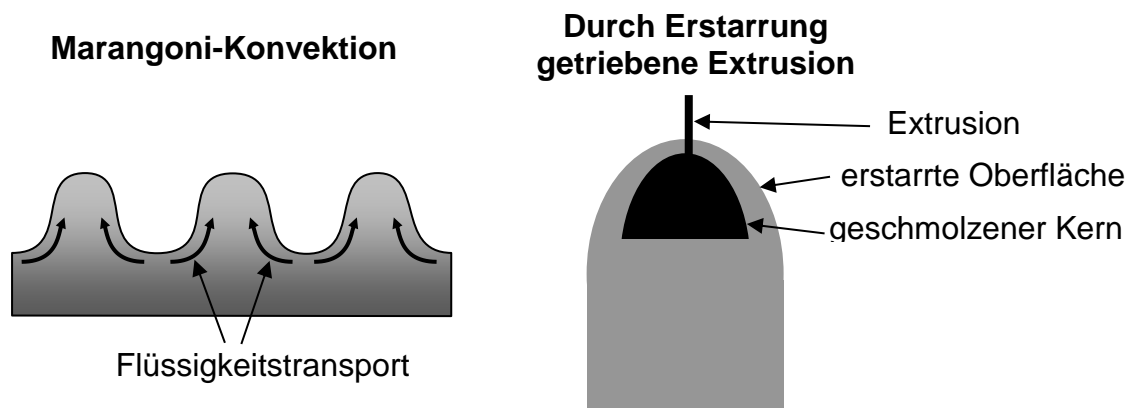


Abb. 4-7: Schematische Darstellung der Marangoni-Konvektion und der durch Erstarrung getriebenen Extrusion.

Fluidische Mechanismen setzen das Vorhandensein einer Flüssigkeit bzw. Schmelze voraus. Dies ist insbesondere bei der Laserablation von Metallen der Fall. Daher werden diese Effekte zur Erklärung der Entstehung von selbstorganisierten Oberflächenstrukturen insbesondere von Metallen wie Silizium [212] oder Nickel [213] herangezogen. Von besonderer Bedeutung sind diese Mechanismen auch bei

der Laserstrukturierung von flüssigen Polymerschichten [214,215]. Insbesondere in Abb. 3-26 ist deutlich erkennbar, dass bei der Laserstrukturierung von Lithiumcobalt-oxid mit KrF-Excimer-Laserstrahlung kein Aufschmelzen des gesamten Schichtvolumens stattfindet, da im Bereich 1 keine Veränderungen der Schichtmorphologie feststellbar ist. Der Marangoni-Effekt ist daher keine schlüssige Begründung für die in dieser Arbeit beobachteten Strukturen. Das Aufschmelzen von oberflächennahen Schichtbereichen ist jedoch wahrscheinlich, wie insbesondere die in Abb. 3-12 (a) dargestellten Strukturen zeigen. Daher könnten hydrodynamische Effekte, die zur Bildung von Schmelztropfen führen, eine wichtige Rolle bei der Entstehung der Oberflächenstrukturen spielen. Auch die Hinterschneidungen, die bei den selbstorganisierten Oberflächenstrukturen beobachtet werden (vgl. Abb. 3-12 e, f), können auf eine Schmelzbildung an der Spitze der konischen Strukturen zurückzuführen sein.

Eine weitere Theorie, die lediglich ein lokales Schmelzen von laserbestrahlten Oberflächen voraussetzt, wurde von Mills und Kolasinski aufgestellt [216]. Der zugrunde liegende Mechanismus ist dabei eine durch **Erstarrung getriebene Extrusion**, ein Modell, das auf Bally und Dorsey zurückzuführen ist [217]. Voraussetzung ist das Vorliegen einer Dichteanomalie, speziell eine Volumenreduktion bei Erstarrung, dies ist beispielsweise für Wasser aber auch für Silizium, Gallium und Germanium der Fall. Ein an der Oberfläche erstarrender Flüssigkeitstropfen erzeugt so lange Druckspannungen auf das Tropfeninnere, bis die unterkühlte Flüssigkeit im Inneren die Oberfläche durchbricht und durch Erstarrung eine Extrusion bildet. Dieser Mechanismus wird u. a. für die Entstehung von Nanostrukturen mit Durchmessern von ca. 200 nm in Silizium [216] und Germanium [218] verantwortlich gemacht. Diese bilden sich allerdings auf selbstorganisierten Oberflächenstrukturen im Mikrometerbereich. Der Effekt der Erstarrung getriebene Extrusion spielt daher für die in dieser Arbeit hergestellten Strukturen keine Rolle.

Abschattungsmechanismen

Liegen lokal Bereiche mit erhöhter Abtragsschwelle vor, so können diese das darunter liegende Material vor der Ablation schützen. Man spricht hierbei auch vom Abschattungseffekt [188]. Dies kann durch Materialinhomogenitäten [219,220] oder aber durch lokale Veränderungen aufgrund der Laserbestrahlung [205] hervorgerufen werden. Insbesondere für Polymere ist dieser Effekt nachgewiesen worden. Als Beispiele seien hier einerseits eine Graphitisierung der Oberfläche [221] oder andererseits das Vorhandensein von Calcium-Verunreinigungen in Polyimid [219] erwähnt. Eine wichtige Eigenschaft der so erzeugten Strukturen ist, dass durch reine

Abschattung kein Wachstum der Strukturen über die Oberfläche hervorgerufen werden kann [188]. Damit dieser Prozess für die selbstorganisierten Strukturen in Lithiumcobaltoxid angewendet werden kann, müsste ein Strukturwachstum stattfinden, bei dem der Abschattungseffekt erhalten bliebe. Dies ist grundsätzlich für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten möglich. Die ToF-SIMS- und XPS-Analysen zeigten in Abb. 3-29 die Existenz einer Deckschicht, bestehend aus Lithiumcarbonat in der Oberfläche der selbstorganisierten Strukturen. Deren Entstehung aus Lithiumoxid wurde bereits in Kapitel 4.1 beschrieben (Gleichung 19). Weiterhin wurde auch der Zersetzungsmechanismus von Lithiumcobaltoxid diskutiert, der zur Bildung einer Lithiumoxid-Deckschicht führt (Gleichung 21). Diese in-situ gebildete Deckschicht kann eine Abschattung der Laserstrahlung bewirken.

Es konnte bei der zweistufigen Prozessführung beobachtet werden (Abb. 3-19), dass eine Vorstrukturierung die Ausbildung der selbstorganisierten Strukturen begünstigt. Dies kann auf eine Kombination der beiden Effekte Abschattung und Reflexion zurückgeführt werden.

Wiederablagerung

Die Materialwiederablagerung ist ein Mechanismus, der ein Aufwachsen der Strukturen erklären kann, so dass die Strukturhöhe die ursprüngliche Schichtdicke überschreitet. Für die Bildung selbstorganisierter Strukturen ist das Zusammenwirken mit anderen Mechanismen notwendig. Insbesondere die lokale Verringerung der Intensität der Laserstrahlung durch Reflexion ist dabei ausschlaggebend [222]. Bei der Wiederablagerung sind zwei Prozesse denkbar, einerseits die Wiederablagerung von Partikeln oder Molekülclustern oder andererseits die Resublimation von verdampftem Material.

Eine Wiederablagerung von ablatiertem Material, das kompakte Schichten bildet, findet bei der Laserstrukturierung von Lithiumcobaltoxid mittels Excimer-Laserstrahlung statt, wie beispielsweise in Abb. 3-7 erkennbar ist. Wie in Kapitel 3.2 gezeigt wurde, erfolgt das Wachstum der Strukturen in zwei Schritten. Dies ist in den beiden Domänen im Bruchbild (Abb. 3-26) deutlich erkennbar. Weiterhin wurde in Abb. 3-17 gezeigt, dass ein ex-situ Wachstum der Strukturen stattfindet, das auf Wiederablagerung von Material aus einem benachbarten Strukturierungsprozess zurückzuführen ist. Somit ist eine Aufteilung des Strukturwachstums in einen in-situ-Anteil, der während des Laserprozesses stattfindet, und in einen ex-situ-Anteil, der durch Materialablagerung aus benachbarten Bereichen gebildet wird, möglich. Der ex-situ Prozess ist dabei ausschließlich auf eine Materialwiederablagerung

zurückzuführen. Das dies zumindest teilweise bei dem in-situ-Prozess möglich ist wurde beispielsweise für Silizium postuliert [222].

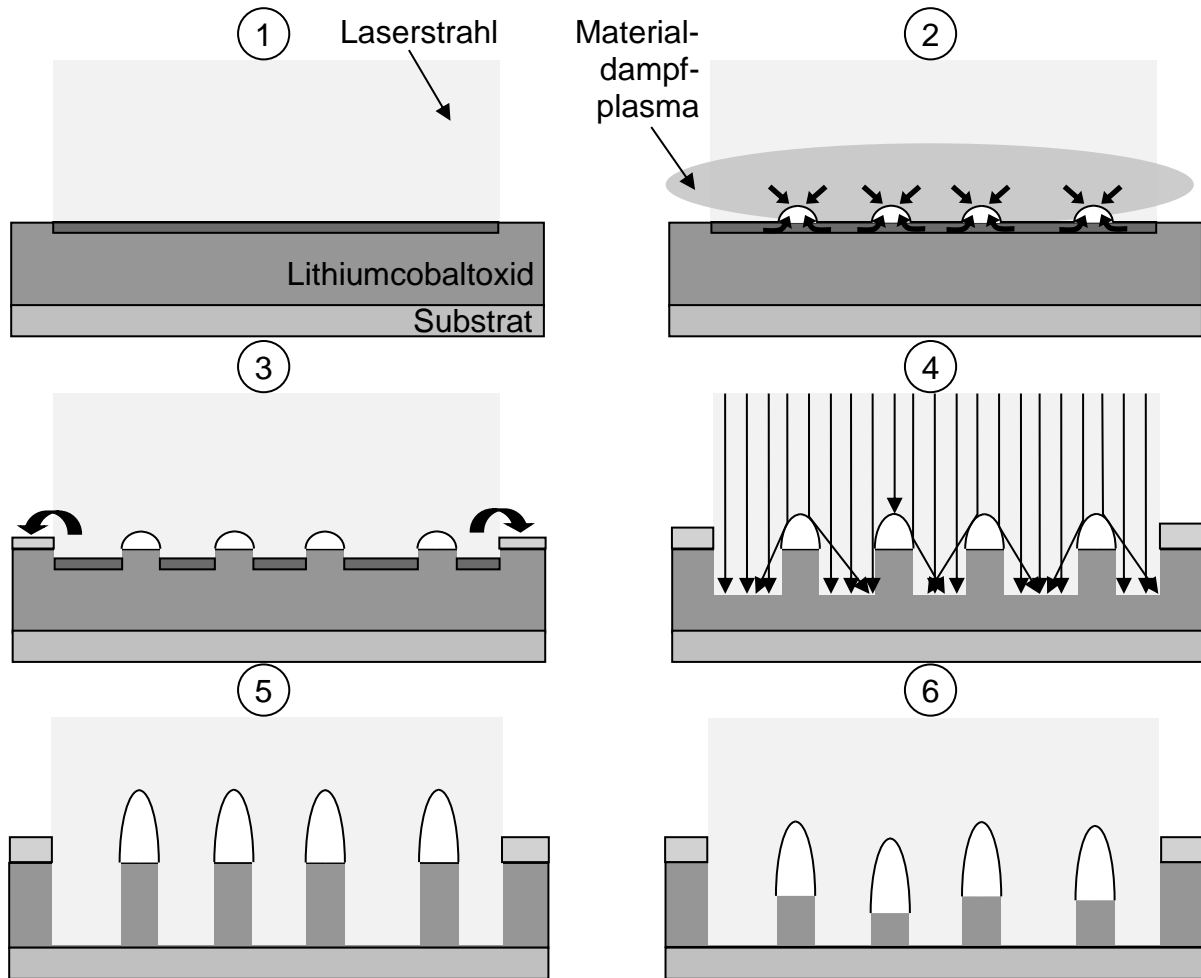


Abb. 4-8: Schematische Darstellung der Bildung von laserinduzierten, selbstorganisierten Oberflächenstrukturen mit steigender Pulsanzahl.

Als Zusammenfassung ist in Abb. 4-8 der Entstehungsprozess der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen, die in dieser Arbeit beobachtet wurden in mehreren Schritten anschaulich dargestellt. Im ersten Schritt trifft der Laserstrahl auf die Dünnschichtoberfläche und wird von dieser absorbiert (1). Dies führt zu einem Aufheizen der Dünnschichtoberfläche und schließlich zu einer Materialablation, was die Ausbildung eines Materialdampfplasmas hervorruft (2). Neben der Verdampfung des Aktivmaterials (bis zu 120 nm/Puls) tritt auch eine Erwärmung der Oberfläche auf, was zur Aufschmelzung und Zersetzung der oberflächennahen Bereiche führt. Aus der Schmelze bilden sich Schmelztropfen, die als Ausgangsstrukturen für die selbstorganisierten Strukturen dienen. Nach den Laserpulsen setzt sich ein Teil des abgetragenen Materials wieder auf der Dünnschichtoberfläche ab (3). Die gebildeten Ausgangsstrukturen wachsen mit zunehmender Laserpulsanzahl

aufgrund von Materialwiederablagerung und hydrodynamischen Effekten. Die Energiedichte an den Spitzen der Strukturen wird durch Reflexion reduziert, was eine lokale Reduzierung des Materialabtrags bewirkt (4). Die maximale Strukturhöhe wird erreicht, wenn die Dünnschicht zwischen den selbstorganisierten Strukturen bis auf das Substrat abgetragen wurde (5). Aufgrund der im Vergleich zur Dünnschicht erhöhten Abtragsschwelle des Edelstahl- oder Siliziumsubstrates stellt dieses eine Barriere dar, die den weiteren Materialabtrag behindert. Eine weitere Bestrahlung der Oberflächenstrukturen führt durch sukzessiven Materialabtrag zur Verringerung der Strukturhöhe (6). Die Schritte (4)-(6) lassen sich anschaulich in Abb. 3-10 (d-f) nachvollziehen.

Bestimmung der Oberflächenvergrößerung

Zur Identifizierung des Einflusses, den eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche auf die elektrochemischen Eigenschaften ausübt, muss diese zunächst quantifiziert werden. Die durch die Laserstrukturierung erzeugte Oberflächenvergrößerung OV lässt sich allgemein bestimmen aus dem Verhältnis der strukturierten Oberfläche A_s [m^2] zur unstrukturierten Oberfläche A_u [m^2]:

$$OV = \frac{A_s}{A_u} . \quad (26)$$

Aufgrund der geringen Abmessungen der Strukturen war keine experimentelle Bestimmung der strukturierten Oberfläche A_s möglich. Es wird daher ein Berechnungsverfahren angesetzt, bei dem die selbstorganisierten Strukturen als Zylinder modelliert werden. Hierbei wird die Rauheit der unstrukturierten Oberfläche vernachlässigt und diese idealisiert als eben betrachtet.

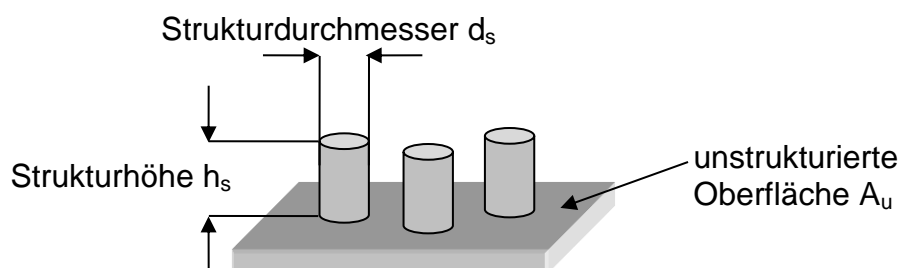


Abb. 4-9: Schematische Darstellung des Modells zur Berechnung der Oberflächenvergrößerung.

Die Oberflächenvergrößerung OV lässt sich somit aus den experimentell ermittelten Strukturparametern, dem Strukturdurchmesser d_s [m], der Strukturhöhe h_s [m] und der Strukturichte ρ_s [m^{-2}], mit

$$OV = \frac{\pi \cdot d_s \cdot h_s \cdot \rho_s \cdot A_u + A_u}{A_u} = \pi \cdot d_s \cdot h_s \cdot \rho_s + 1 \quad (27)$$

berechnen. Bei steigender Energiedichte ergibt sich zunächst eine Erhöhung der Oberflächenvergrößerung (Abb. 4-10). Nach Erreichen eines Maximums fällt diese wieder ab. Mit Erhöhung der Pulsanzahl verschiebt sich das Maximum hin zu geringeren Energiedichten.

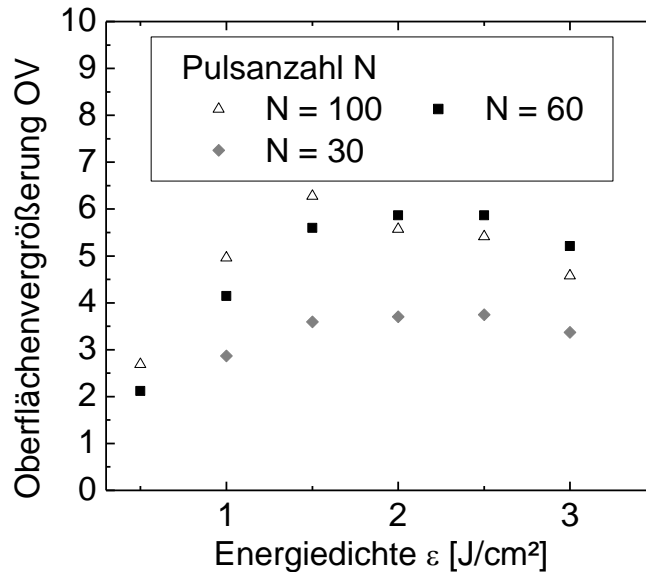


Abb. 4-10: Berechnete Oberflächenvergrößerung in Abhängigkeit von der Energiedichte bei unterschiedlichen Pulsanzahlen N (λ = 248 nm).

Die Oberflächenvergrößerung für Strukturen, die mittels Maskenabbildung hergestellt wurden, sowie für selbstorganisierte Strukturen aus dem zweistufigen Prozess können ebenso bestimmt werden (Tab. 4-3).

Tab. 4-3: Oberflächenvergrößerung unterschiedlicher Strukturen, die über Maskenabbildung (I_A = 40 μm, I_B = 20 μm) und Selbstorganisation hergestellt wurden (λ = 248 nm, ε₁ = 0,5 J/cm², ε₂ = 2,0 J/cm², N = 60, ν_{rep} = 100 Hz; d_s = 2 μm, h_s = 7 μm, ρ_s = 0,11 μm⁻²).

	Linienmaske	Gittermaske	selbstorganisiert (zweistufiger Prozess)
Oberflächenvergrößerung	2,50	3,25	5,84

4.2.3 Technische Anwendbarkeit

Als Einsatzgebiet für laserinduzierte, selbstorganisierte Oberflächenstrukturen werden tribologische Anwendungen diskutiert [223]. Durch signifikante Vergrößerung

der Oberfläche sind weitere Anwendungsgebiete dieser Strukturen im Bereich der Sensorik oder der Katalysatortechnik denkbar [222]. Auch für eine verbesserte Kontaktierung bei elektrischen Anwendungen ist ein Einsatz möglich [224].

Durch diese Arbeit konnte ein weiteres praktisches Anwendungsgebiet für selbstorganisierte Oberflächenstrukturen aufgezeigt werden, das gezielt auf die Eigenschaften der einstellbaren Strukturen zurückgreift. Ein entscheidender Vorteil gegenüber der auf Masken basierten Strukturierung ist die Robustheit des Prozesses. Während die Maskenabbildung sehr empfindlich auf eine Veränderung des Abstandes zwischen Abbildungsebene und Probenoberfläche reagiert, ist bei selbstorganisierten Oberflächenstrukturen lediglich auf eine geeignete Energiedichte zu achten. Selbst eine Veränderung des Abstandes von Optik zu Probe von über einem Millimeter resultierte in vergleichbaren Strukturen, während bei der in dieser Arbeit eingesetzten Maskentechnik der Abstand im Bereich von kleiner 50 μm justiert werden musste. Weiterhin konnten durch den Selbstorganisationsprozess im Vergleich zur Maskenabbildung höhere Strukturichten erzielt werden (Abb. 3-15). Außerdem ist Materialwiederablagerung ein Teil des Selbstorganisationsprozesses, wodurch der Materialverlust minimiert wird.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Erzeugung selbstorganisierter Oberflächenstrukturen mittels Excimer-Laserstrahlung in konventionellen Elektrodenmaterialien nicht nur möglich ist, sondern auch hier eine Verbesserung der Batterieeigenschaften bewirkt (Abb. 3-52). Um die Möglichkeit einer Aufskalierung abzuschätzen, wurden die Bearbeitungszeiten bestimmt, die für unterschiedliche Batteriekapazitäten benötigt werden (Abb. 4-11). Hierfür wurden zwei unterschiedliche Laserstrahlquellen betrachtet: Der in dieser Arbeit eingesetzte ATLEX-500SI der Fa. ATL Lasertechnik GmbH sowie der Laser VIPER der Fa. Coherent GmbH. Letzteres ist eine Hochleistungsstrahlquelle mit einer maximalen Pulsenergie von 2 J und einer maximalen Pulsfrequenz von 600 Hz.

Zur Berechnung wurde eine Energiedichte von $1,5 \text{ J/cm}^2$ angesetzt, die sich in den elektrochemischen Untersuchungen (Kapitel 3.5.1) als vorteilhaft herausgestellt hat. Zur Bestimmung der benötigten Pulsanzahl wurde die Abtragsrate (Abb. 3-2) herangezogen. Es wurde davon ausgegangen, dass die Elektroden-schicht bis auf das Substrat strukturiert wurde. Dies ist zwar für Dünnschichten vorteilhaft, für konventionelle Elektrodenmaterialien brachte dies jedoch den Nachteil einer unzureichenden Schichthaftung und damit verbunden einer Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften mit sich. Es ist daher sinnvoll, die Oberfläche bis im Bereich von 10% bis maximal zur halben Schichtdicke zu strukturieren, wie es bei

den in Abb. 3-52 gezeigten Ergebnissen durchgeführt wurde. In Abb. 4-11 sind diese beiden Fälle durch gestrichelte Linien dargestellt.

Es ist erkennbar, dass die Bearbeitungszeit des ATLEX-500SI aufgrund der deutlich geringeren Leistung um den Faktor 120 höher ist als für den VIPER. So läge die Bearbeitungszeit für eine typische Handy-Zelle bei etwa 240 Stunden, während der Hochleistungslaser eine Bearbeitung in etwa 2 Stunden realisieren könnte. Die Bearbeitung von Batteriepacks für vollelektrische Fahrzeuge ist jedoch auch mit diesem System nicht realisierbar. Eine Parallelisierung mehrerer Strahlquellen könnte hierfür eine Lösung darstellen. Eine Laserbearbeitung könnte außerdem für spezialisierte Anwendungen in Mikrobatterien Einsatz finden.

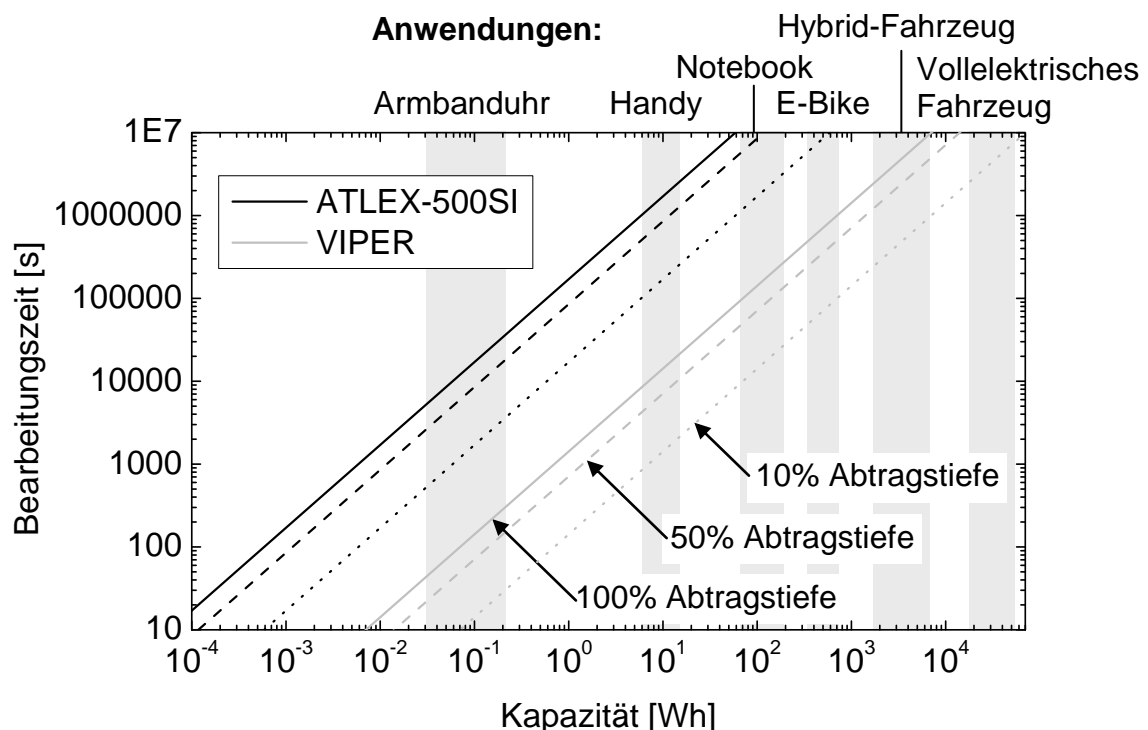


Abb. 4-11: Bearbeitungszeit in Abhängigkeit von der Batteriekapazität bei der Herstellung laserinduzierter, selbstorganisierter Oberflächenstrukturen für unterschiedliche Laserstrahlquellen.

4.3 Elektrochemische Zelleigenschaften

Für die beiden untersuchten Materialien, Lithiumcobaltoxid und Zinnoxid, wurden jeweils eine Veränderung der Topographie sowie eine Veränderung des Gefüges vorgenommen. Deren Einflüsse auf die Zelleigenschaften werden im Folgenden diskutiert.

4.3.1 Lithiumcobaltoxid

Bei der Gefügeeinstellung über Laser-Annealing kann ein Qualifizierungskriterium anhand der Peak- bzw. Reflex-Breiten, die aus den Raman-Spektren bzw. Röntgendiffraktogrammen ermittelt wurden, abgeleitet werden (siehe Kapitel 4.1.1). Dabei wurden die charakteristischen Entladekapazitäten des ersten und des hundertsten Zyklus bei einer Laderate von 1C betrachtet. Diese entsprechen dem 11. bzw. 110. Zyklus des gesamten Testprogramms (vgl. Tab. 2-5).

Werden diese charakteristischen Kapazitäten als Funktionen der Peak- bzw. Reflex-Breiten aufgetragen (Abb. 4-12), so lässt sich jeweils ein Bereich identifizieren in dem besonders hohe Kapazitäten beobachtet werden. Die höchsten Kapazitäten werden bei Peak-Breiten von 21 cm^{-1} bzw. Reflex-Breiten von $0,83^\circ$ beobachtet. Bei kleineren bzw. größeren Breiten der Messsignale wurde eine Verringerung der Kapazitäten festgestellt. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert, lassen sich auch hier vergleichbare Verläufe für die beiden Analyseverfahren, Raman-Spektroskopie und Röntgenbeugung, feststellen.

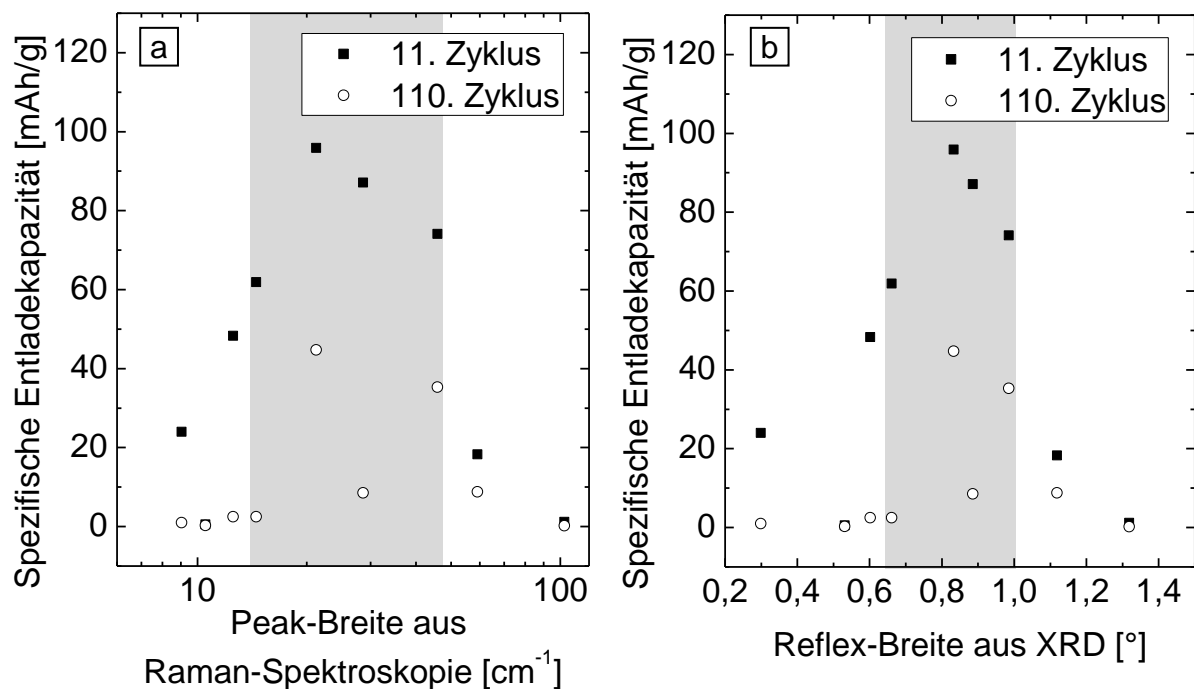


Abb. 4-12: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit von der Peak-Breite der E_g -Raman-Bande (a) und in Abhängigkeit von der Breite des (104)-Reflexes von HT-LiCoO₂ aus XRD (b).

In der Literatur sind widersprüchliche Angaben zum Einfluss, den eine Verringerung der Korngröße auf die elektrochemischen Eigenschaften hat, zu finden. Aus theoretischen Berechnungen für die Leistungsdichte lassen sich Vorteile für

möglichst kleine Partikel herleiten [225]. In der Literatur finden sich jedoch Ergebnisse, die dieser Aussage und den in dieser Arbeit gezeigten Messergebnissen widersprechen. So konnte für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten, die bei höheren Wärmenachbehandlungstemperaturen von 700°C hergestellt wurden bessere elektrochemische Eigenschaften als bei tieferen Temperaturen erreicht werden [226]. Jo et al. [163] stellten ebenso fest, dass eine mittlere Partikelgröße von ca. 300 nm, die bei 700°C synthetisiert wurden, die besten elektrochemischen Eigenschaften lieferten. Dazu ist allerdings festzuhalten, dass die Vorteile von Korngrößen im Bereich von 40 - 70 nm erst bei Laderaten >1C sichtbar werden [227,228].

Nach Liao et al. eignen sich Wärmenachbehandlungstemperaturen von 700°C besser als 600°C oder 500°C [229]. Laut Park et al. kann jedoch auch für gesputterte Dünnschichten bei einer Wärmenachbehandlung bei 400°C eine stabile elektrochemische Performance erreicht werden [160]. Zhu et al. beschreiben die Herstellung gesputterter Dünnschichten, wobei bei einer Substrattemperatur von 400°C die höchsten Zyklenstabilitäten erreicht wurden [230]. Kim berichtet, dass bei für Dünnschichten, die mittels Magnetronspütern hergestellt wurden und im Temperaturbereich von 650°C bis 900°C wärmenachbehandelt wurden, bei Temperaturen von 650°C die höchsten Zyklenstabilitäten erreicht wurden [116]. Auch bei der Herstellung von LiCoO₂ über Verbrennungssynthese mit Temperaturen von 600°C bis 900°C erwiesen sich Temperaturen von 600°C mit mittleren Korngrößen von 100 nm als vorteilhaft im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften [231].

Sinha et al. fassen für LiCoO₂ zusammen, dass Korngrößen im Nanometerbereich zwar die Hochstromfähigkeit verbessern aber durch eine erhöhte Oberflächenreaktivität, die Zyklenstabilität verschlechtern [232]. Hierzu ist hinzuzufügen, dass in der vorliegenden Arbeit eine Veränderung der Kristallitgröße in der kompakten Dünnschicht durchgeführt wurde. Oberflächeneffekte, wie die SEI-Bildung, spielen daher möglicherweise eine untergeordnete Rolle. Es ist davon auszugehen, dass die geringen Korngrößen, die in der vorliegenden Arbeit signifikant bessere elektrochemische Eigenschaften zeigten, die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit innerhalb der Schicht erhöhen. Allgemein ist die Diffusion entlang der Korngrenzen im Vergleich zur Diffusion im Kornvolumen erhöht [233]. Eine Erhöhung des Korngrenzenanteils würde somit die Lithiumdiffusion innerhalb der kompakten Dünnschicht verbessern. Eine ausreichende Kristallinität ist jedoch eine entscheidende Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit einer Interkalationselektrode wie LiCoO₂. Somit ist eine minimale Wärmenachbehandlungstemperatur von ca. 400°C Voraussetzung für das Erreichen der praktischen Kapazität von 140 mAh/g (vgl. Abb. 3-47). Neben der nicht ausreichenden Kristallisation kann auch die bereits diskutierte Li₂CO₃-

Reaktionsschicht auf der Oberfläche die Ursache für die geringen Kapazitäten der unbehandelten Dünnsichten bzw. von Dünnschichten, die bei Temperaturen $< 400^{\circ}\text{C}$ wärmenachbehandelt wurden, sein.

Betrachtet man die spezifischen Kapazitäten von Dünnschichten, die bei 600°C lasergestützt wärmenachbehandelt wurden (Abb. 3-51) und deren Kapazitäten zu Beginn und zum Ende des Zyklisierungsbereichs bei 1C (d. h. der elfte bzw. 110. Zyklus) als Funktion der Oberflächenvergrößerung (Tab. 4-3), so ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 4-13). Das lässt den Schluss zu, dass die Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten direkt mit der aktiven Elektrodenoberfläche korreliert.

Eine Erhöhung der Oberfläche durch Laserstrukturierung verbessert somit die Lithiumdiffusion und erlaubt dadurch höhere Kapazitäten bei hohen Laderaten. Anschaulich steht bei Erhöhung der Laderate aufgrund der begrenzten Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen ein geringerer Anteil des Aktivmaterials zur Verfügung, was zur beobachteten Reduzierung der Kapazität führt. Weiterhin ist von einer erhöhten Belastung des Materials auszugehen. Durch eine Vergrößerung der Oberfläche wird also gleichzeitig eine Verbesserung der Zyklenstabilität erreicht.

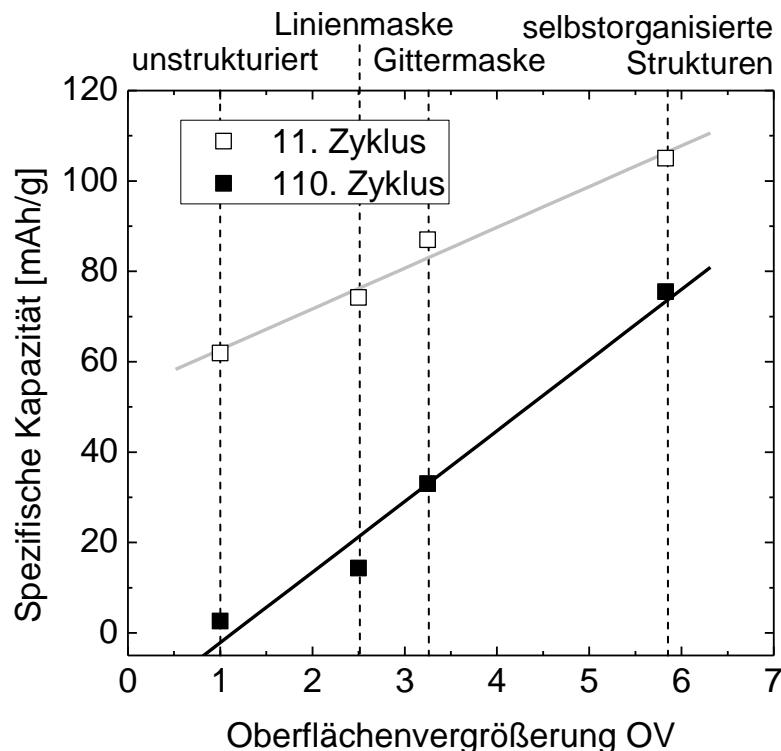


Abb. 4-13: Spezifische Kapazität in Abhängigkeit von der durch Laserstrukturierung erzeugten Oberflächenvergrößerung.

Ein „Modell“, das Verbesserung der Lithiumdiffusion durch eine Strukturierung veranschaulicht, ist in Abb. 4-14 dargestellt. Durch die vergrößerte Oberfläche bei gleichzeitiger Verkürzung der Lithiumdiffusionswege wird die Diffusion erleichtert.

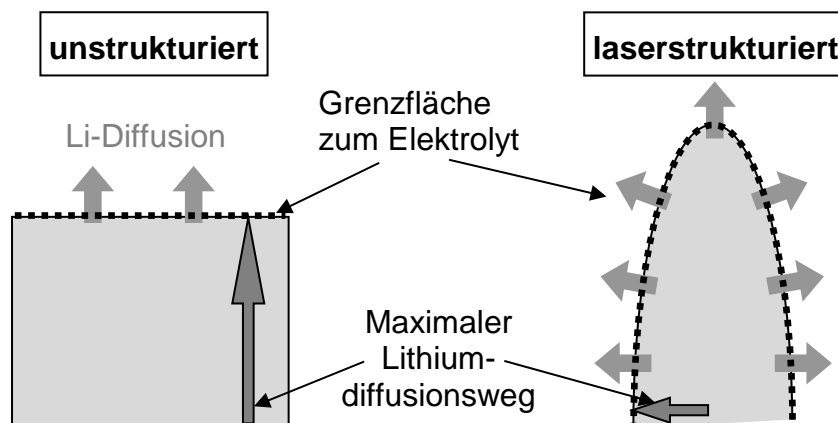


Abb. 4-14: Schematische Darstellung der Lithium-Diffusion für unstrukturierte und strukturierte Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten.

Wie in dem Cyclovoltammogramm der konventionellen Dickschichtelektrode (Abb. 3-54 b) erkennbar ist, besitzt HT-LiCoO₂ drei Redox-Peaks, die direkt mit der Umwandlungsreaktionen im Phasendiagramm (Abb. 1-4, a) korrelieren [234]. LT-LiCoO₂ besitzt Oxidations- bzw. Reduktions-Peaks bei der im Vergleich geringeren Spannung von 3,75 V bzw. 3,5 V [235]. Abhängig von der Annealing-Temperatur zeigten sich bei den Dünnschichten sowohl die Signale der HT- als auch der LT-Phase (Abb. 3-53 a). Die Intensität der Peaks der LT-Phase nimmt mit zunehmender Annealing-Temperatur ab. Bei einer Annealing-Temperatur von 600°C sind keine Redoxsignale von LT-LiCoO₂ nachweisbar. Es liegen also bei Temperaturen < 600°C beide Phasen gleichermaßen vor. Die Koexistenz von LT-LiCoO₂ und HT-LiCoO₂ ist für Dünnschichten, die bei 400°C bzw. 500°C wärmenachbehandelt wurden, aus der Literatur [160,236] bekannt.

4.3.2 Zinnoxid

Aus den elektrochemischen Untersuchungen von Zinnoxid ist deutlich geworden, dass eine elektrochemische Zyklisierung über einen Wert von ca. 1,2 V negative Auswirkungen auf die Zyklenstabilität hat (Abb. 3-57). Bei unstrukturierten Zinnoxid-Dünnschichten ist dieser Effekt aufgrund der geringen Zyklenstabilität weniger deutlich sichtbar. Dies ist auf die bereits in den ersten Zyklen ablaufende Delamination der Dünnschichten zurückzuführen. Nachdem diese durch eine Strukturierung

eingeschränkt wurde, konnte durch Reduzierung der oberen Abschaltspannung auf 1,2 V ein verbessertes Zyklisierverhalten erzielt werden (Abb. 3-57).

Die bei der Cyclovoltammetrie von Zinnoxid ablaufenden Reaktionen wurden bereits in der Literatur identifiziert [74,237,238]. Dadurch sind folgende Zuordnungen möglich. Die kathodischen Strom-Peaks bei 0,9 V und 0,65 V bzw. 0,45 V können dabei auf die Bildung der Lithiumoxid-Matrix zurückgeführt werden [74]. Das breite Stromsignal im anodischen Zyklus bei 1,2 V bis 2,0 V kann mit der Rückbildung von Zinnoxid unter Zerstörung der Lithiumoxid-Matrix in Verbindung gebracht werden [239]. Für diese Annahme spricht auch, dass bei Zyklisierung bis 2,8 V Kapazitäten oberhalb der theoretischen Kapazität für $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ gemessen wurden. Deutlich wird dies auch dadurch, dass bei Eingrenzung des Spannungsbereiches kein Reduktions-Signal bei 0,9 V mehr feststellbar war. Die zusammengehörenden Reduktionssignale bei 0,25 V bzw. Oxidationssignale bei 0,5 V können der Bildung von intermetallischen Li_xSn -Verbindungen zugeordnet werden [237,238].

Es zeigte sich anhand der REM-Aufnahmen nach der Zyklisierung (Abb. 3-64), dass die Schichthaftung und die damit verbundene Delamination sowohl für unstrukturierte als auch strukturierte Dünnschichten die primäre Ursache für den irreversiblen Kapazitätsverlust darstellt. Obwohl aufgrund der Volumenänderung eine starke Deformation der Strukturen stattgefunden hat, blieben sie intakt.

Dass die großen Volumenänderungen von Zinnoxid-Dünnschichten zu Rissbildung und Abplatzungen führen, ist aus der Literatur bekannt [240]. Auch die dabei entstehenden Inseln weisen Abmessungen von $> 20 \mu\text{m}$ auf, die mit den Ergebnissen für unstrukturierte Dünnschichten in dieser Arbeit vergleichbar sind [240]. Es ist daher naheliegend, dass selbst vergleichsweise große Strukturen mit Abmessungen von ca. $20 \mu\text{m}$ eine Verringerung der Schichtspannung und somit eine reduzierte Delamination bewirken können (Abb. 3-58). Eine weitere Reduzierung der Strukturabmessungen bewirkte eine zusätzliche Erhöhung der Zyklenstabilität aufgrund der weiter reduzierten Schichtspannungen.

Die beiden unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen weisen Unterschiede im Zyklisierverhalten auf (Abb. 3-55), die direkt mit der Zusammensetzung korrelieren. Die Dünnschicht mit einer nahezu stöchiometrischen Zusammensetzung von SnO_2 , die mit Sauerstoff als Reaktivgas abgeschieden wurde, weist im Vergleich zur nicht-reaktiv hergestellten Dünnsicht mit einer Zusammensetzung von $\text{SnO}_{1,7}$ eine erhöhte Zyklenstabilität auf. Dies ist auf den erhöhten Sauerstoffanteil, der die stabilisierende Lithiumoxid-Matrix bildet, zurückzuführen. Da der Zinnanteil vornehmlich für die

reversible Kapazität verantwortlich ist, weisen Dünnschichten mit erhöhtem relativem Zinngehalt eine erhöhte Kapazität in den ersten Zyklen auf.

Lithiumcobaltoxid und Zinnoxid zeigen grundsätzlich unterschiedliches Degradationsverhalten. Bei Zinnoxid sind eindeutig die extremen Volumenänderungen während des Zyklisierens und die daraus resultierende Delamination der Dünnschichten für das Versagen ausschlaggebend. Bei Lithiumcobaltoxid findet keine derartige, ausgeprägte mechanische Degradation statt. Stattdessen sind hier Oberflächenprozesse bzw. Phasenumwandlungen (siehe Kapitel 3.6), die zu einer Degradation führen, dominant. Entsprechend unterschiedlich sind auch die Wirkungsweisen mit denen die Laserstrukturierung eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften, insbesondere der Zyklenstabilität, hervorruft. Die Reduzierung der mechanischen Spannungen in der Dünnschicht ist für Zinnoxid entscheidend. Die Verbesserung der Lithiumdiffusion durch eine signifikant vergrößerte aktive Elektrodenoberfläche führt bei Lithiumcobaltoxid zur Verbesserung des Hochstromverhaltens.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden in einem kombinatorischen Ansatz die Topographie und das Gefüge von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien modifiziert und deren Einflüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften identifiziert. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Laserprozesse entwickelt und untersucht. Erstens eine UV-Lasermikrostrukturierung zur Erzeugung dreidimensionaler Oberflächentopographien. Diese bewirkten einerseits eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und damit verbunden eine Verbesserung der Lithium-Diffusion sowie andererseits eine Reduzierung der durch Volumenänderungen während der Lithium-Ein- und Auslagerung hervorgerufenen Schichtspannungen. Zweitens wurde eine lasergestützte Wärmenachbehandlung untersucht, die zur Einstellung der kristallinen Phase der Elektroden sowie zur Anpassung der Korngröße eingesetzt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei zwei unterschiedliche Materialien betrachtet. Lithiumcobaltoxid, ein gebräuchliches Kathodenmaterial, das nur geringe Volumenänderungen während der elektrochemischen Zyklisierung aufweist. Zusätzlich wurde Zinnoxid als Anodenmaterial untersucht, das sehr großen Volumenänderungen von bis zu 360% unterliegt.

Für eine gezielte Einbringung von Oberflächenmikrostrukturen wurde UV-Excimer-Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm bzw. 193 nm verwendet. Zunächst wurden Maskentechniken eingesetzt, die eine Erzeugung beispielsweise von Kanalstrukturen mit Abmessungen von 400 nm ermöglichen. Der Einfluss der Laserparameter Energiedichte und Pulsanzahl auf die entstehenden Strukturen wurde intensiv untersucht. Dabei wurden Masken mit Linienmuster eingesetzt, die Kanalstrukturen auf der Oberfläche erzeugen, sowie Masken mit Gittermuster, die eine Erzeugung freistehender, konischer Strukturen ermöglichen. Für Zinnoxid-Dünnschichten konnte eine Variation der Strukturgeometrien in einem weiten Bereich mit gleicher Maske durch Anpassung der Energiedichte durchgeführt werden. Neben den Maskenabbildungsverfahren wurde für Lithiumcobaltoxid auch ein neuartiger Strukturierungsprozess entwickelt, der auf der Entstehung selbstorganisierter, konischer Oberflächenstrukturen beruht. Die Einflüsse der Laserparameter auf die Höhe, Form, Ausrichtung sowie Dichte der Strukturen wurden analysiert. Dabei

zeigte sich, dass mit diesem Prozess bei geringen Masseverlusten Aspektverhältnisse >4 sowie eine im Vergleich zur Maskenabbildung erhöhte Strukturdichte von über 25 Mio. Strukturen/cm² zu möglich sind. Die durch Laserstrukturierung erzeugten Veränderungen in den Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurden mit Hilfe von oberflächensensitiven Verfahren, wie Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie und Raman-Spektroskopie, studiert. Eine Lithiumanreicherung an der Oberfläche konnte hierbei festgestellt werden. Die Entstehung und das Aufwachsen der selbstorganisierten Strukturen wurden analysiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Zersetzung von Lithiumcobaltoxid zu Lithiumoxid und Cobaltoxid einen wesentlichen Bestandteil des Entstehungsprozesses der selbstorganisierten Strukturen darstellt. Auch eine Reflexion der Laserstrahlung von den Kanten der Strukturen spielt eine entscheidende Rolle.

Es konnte gezeigt werden, dass die jeweiligen Strukturierungsprozesse für beide untersuchte Elektrodenmaterialien eine signifikante Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften hervorrufen. Für Zinnoxid-Dünnschichten, die im unstrukturierten Zustand ein sehr ausgeprägtes Degradationsverhalten zeigten und bei denen bereits nach wenigen Zyklen keine Kapazitäten mehr messbar waren, konnte eine Stabilisierung des Zyklisierverhaltens über 50 Zyklen erreicht werden. Der Einfluss, den das bei der elektrochemischen Charakterisierung angelegte Spannungsfenster auf die in der Elektrode ablaufenden chemischen Reaktionen hat, wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Dabei zeigte sich, dass eine Reduzierung der oberen Abschaltspannung auf 1,2 V unerwünschte chemische Reaktionen der Matrix verhinderte und somit eine Verbesserung der Zyklenbeständigkeit bewirkte. Es zeigte sich, dass Delamination der für Zinnoxid-Dünnschichten entscheidende Degradationsmechanismus ist, der zu einer Reduzierung der Kapazitäten führte. Auch bei strukturierten Schichten wurde dies beobachtet, wobei eine deutliche Verformung jedoch keine Zerstörung der Oberflächenstrukturen auftrat.

Für Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten zeigte sich ein positiver Einfluss der Mikrostrukturen auf die Zyklierbarkeit erst bei hohen Laderaten von 1C. Die vergrößerte aktive Oberfläche führte dabei zu einer verbesserten Lithiumdiffusion. Insbesondere die selbstorganisierten Oberflächenstrukturen konnten hier die erreichbaren Kapazitäten deutlich verbessern. So konnten nach 100 Zyklen noch Kapazitäten von über 85 mAh/g gemessen werden, während unstrukturierte Referenzproben weniger als 10 mAh/g bereitstellen konnten. Es konnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Oberflächenvergrößerung durch Laserstrukturierung und der erreichbaren Kapazität ermittelt werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass der robuste Prozess zur Erzeugung der selbstorganisierten Oberflächenstrukturen sich vom Dünnschichtmodellsystem auf konventionelle Dickschicht-Elektrodenmaterialien übertragen lässt. Auch für diese kommerziell verfügbaren Elektroden konnte eine Verbesserung der Zyklenstabilität bei hohen Laderaten durch Laserstrukturierung nachgewiesen werden.

Der lasergestützte Wärmenachbehandlungsprozess der Lithiumcobaltoxid-Dünnschichten wurde mit einem Diodenlasersystem mit einer Wellenlänge von 940 nm durchgeführt. Die so veränderten Schichten wurden mittels Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie untersucht. Aus den Peak- bzw. Reflexbreiten konnten für eine hohe Kapazität und Zyklenstabilität vorteilhafte Qualifizierungskriterien entwickelt werden. Es konnte durch Cyclovoltammetrie gezeigt werden, dass mit Annealing-Temperaturen von 400°C bis 500°C eine Koexistenz von HT-LiCoO₂ und LT-LiCoO₂ vorlag. Ab einer Annealing-Temperatur von 600°C wurde ausschließlich HT-LiCoO₂ festgestellt. Mit steigender Annealing-Dauer und/oder -Temperatur konnte gezielt die Korngröße der Dünnschichten eingestellt werden. Es zeigte sich, dass insbesondere mit kurzen Annealing-Zeiten im Bereich von 10 s bis 100 s oder mit geringen Annealing-Temperaturen ab 400°C die höchsten Zyklenstabilitäten erreicht werden konnten.

6 Literaturverzeichnis

- [1] J.L. Li, C. Daniel, D. Wood, Materials processing for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 [5] (2011) 2452-2460.
- [2] K. Bullis, D. Rotman, Battery burners, *Technology Review* 113 [6] (2010) 26-27.
- [3] V. Srinivasan, Batteries for vehicular applications, in: D. Hafemeister, B.G. Levi, M.D. Levine, P. Schwartz (Eds.), *Physics of sustainable energy - using energy efficiently and producing it renewably*, American Institute of Physics, Melville, NY, 2008, pp. 283-296.
- [4] T. Horiba, T. Maeshima, F. Matsumura, M. Koseki, J. Arai, Y. Muranaka, Applications of high power density lithium ion batteries, *J. Power Sources* 146 [1-2] (2005) 107-110.
- [5] T. Xu, W. Wang, M.L. Gordin, D.H. Wang, D.W. Choi, Lithium-ion batteries for stationary energy storage, *Jom* 62 [9] (2010) 24-30.
- [6] B. Dunn, C.J. Kim, S. Tolbert, Three-dimensional microbatteries for MEMS/NEMS technology, in: M. Wong, Y. Suzuki (Eds.), *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, IEEE, New York, 2010, pp. 164-167.
- [7] D. Golodnitsky, M. Nathan, V. Yufit, E. Strauss, K. Freedman, L. Burstein, A. Gladkikh, E. Peled, Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries, *Solid State Ion.* 177 [26-32] (2006) 2811-2819.
- [8] N.J. Dudney, Thin film micro-batteries, *Electrochem. Soc. Interface* 17 [3] (2008) 44-48.
- [9] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T.P. Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 155 [2] (2006) 401-414.
- [10] C.P. de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A. Szanto, F.C. Walsh, Redox flow cells for energy conversion, *J. Power Sources* 160 [1] (2006) 716-732.
- [11] M. Winter, R.J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 [10] (2004) 4245-4269.
- [12] J.M. Tarascon, Key challenges in future Li-battery research, *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.* 368 [1923] (2010) 3227-3241.
- [13] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 [6861] (2001) 359-367.
- [14] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* 7 [11] (2008) 845-854.
- [15] A. Jossen, W. Weydanz, *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, 1. Auflage, Inge Reichardt Verlag, Untermeitingen, 2006.

- [16] S.S. Zhang, A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries, *J. Power Sources* 164 [1] (2007) 351-364.
- [17] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 [10] (2004) 4271-4301.
- [18] K. Ozawa, Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes - the LiCoO_2/C system, *Solid State Ion.* 69 [3-4] (1994) 212-221.
- [19] T. Yi, M. Kambolias, H. Gabrisch, Investigation of Li_xCoO_2 phases produced by heat treatment of delithiated LiCoO_2 powders, *ECS Trans.* 3 [36] (2007) 145-151.
- [20] M. Armand, J.M. Tarascon, Building better batteries, *Nature* 451 [7179] (2008) 652-657.
- [21] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: status, prospects and future, *J. Power Sources* 195 [9] (2010) 2419-2430.
- [22] A.K. Shukla, T.P. Kumar, Materials for next-generation lithium batteries, *Curr. Sci.* 94 [3] (2008) 314-331.
- [23] L. Wang, J.G. Li, X.M. He, W.H. Pu, C.R. Wan, C.Y. Jiang, Recent advances in layered $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 13 [8] (2009) 1157-1164.
- [24] E.V. Makhonina, V.S. Pervov, V.S. Dubasova, Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries, *Russ. Chem. Rev.* 73 [10] (2004) 991.
- [25] B.L. Ellis, K.T. Lee, L.F. Nazar, Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries, *Chem. Mat.* 22 [3] (2010) 691-714.
- [26] E. Antolini, LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties, *Solid State Ionics* 170 [3-4] (2004) 159-171.
- [27] G.T.K. Fey, T.P. Kumar, Long-cycling coated LiCoO_2 cathodes for lithium batteries - a review, *J. Ind. Eng. Chem.* 10 [7] (2004) 1090-1103.
- [28] W.D. Johnston, R.R. Heikes, D. Sestrich, The preparation, crystallography, and magnetic properties of the $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ system, *J. Phys. Chem. Solids* 7 [1] (1958) 1-13.
- [29] R.B. Ellestad, B.R. Babbitt, Lithium cobaltite, Patent-Nr. 2545424, USA (1951).
- [30] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 195 [4] (2010) 939-954.
- [31] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 174 [2] (2007) 449-456.
- [32] M. Antaya, K. Cearns, J.S. Preston, J.N. Reimers, J.R. Dahn, In-situ growth of layered, spinel and rocksalt LiCoO_2 by laser ablation deposition, *J. Appl. Phys.* 76 [5] (1994) 2799-2806.
- [33] P.N. Kumta, D. Gallet, A. Waghay, G.E. Blomgren, M.P. Setter, Synthesis of LiCoO_2 powders for lithium-ion batteries from precursors derived by rotary evaporation, *J. Power Sources* 72 [1] (1998) 91-98.
- [34] A.L. Emelina, M.A. Bykov, M.L. Kovba, B.M. Senyavin, E.V. Golubina, Thermochemical properties of lithium cobaltate, *Russ. J. Phys. Chem. A* 85 [3] (2011) 357-363.

- [35] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, D. Larcher, L.C. Klein, Synthesis of electrochemically active LiCoO_2 and LiNiO_2 at 100°C , *Solid State Ion.* 84 [3-4] (1996) 169-180.
- [36] S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method, *Solid State Ion.* 120 [1-4] (1999) 155-161.
- [37] J.N. Reimers, J.R. Dahn, Electrochemical and in-situ X-ray-diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 139 [8] (1992) 2091-2097.
- [38] C.A. Marianetti, G. Kotliar, G. Ceder, A first-order Mott transition in Li_xCoO_2 , *Nat. Mater.* 3 [9] (2004) 627-631.
- [39] T. Abe, T. Koyama, Thermodynamic modeling of the LiCoO_2 - CoO_2 pseudo-binary system, *Calphad-Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.* 35 [2] (2011) 209-218.
- [40] A. Van der Ven, M.K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner, First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2 , *Phys. Rev. B* 58 [6] (1998) 2975-2987.
- [41] R. Yazami, Thermodynamics of electrode materials for lithium-ion batteries, in: K. Ozawa (Eds.), *Lithium ion rechargeable batteries*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2009, pp. 67-102.
- [42] S.P. Sheu, I.C. Shih, C.Y. Yao, J.M. Chen, W.M. Hurng, Studies of LiNiO_2 in lithium-ion batteries, 68 [2] (1997) 558-560.
- [43] R. Moshtev, P. Zlatilova, V. Manev, K. Tagawa, Synthesis of LiNiO_2 in air atmosphere: X-ray diffraction characterization and electrochemical investigation, *J. Power Sources* 62 [1] (1996) 59-66.
- [44] P. Kalyani, N. Kalaiselvi, Various aspects of LiNiO_2 chemistry: a review, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 [6] (2005) 689-703.
- [45] M. Balandeh, S. Asgari, Synthesis and characterization of LiNiO_2 nanopowder with various chelating agents, *J. Nanomater.* 2010 [1] (2010) 1-6.
- [46] X.L. Li, F.Y. Kang, W.C. Shen, X.J. Shi, Synthesis and charge-discharge characteristics of polycrystalline $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) as a cathode material for lithium rechargeable batteries, in: W. Pan, J.H. Gong, C.C. Ge, J.F. Li (Eds.), *High-performance ceramics III*, Trans Tech Publications Ltd., Zurich-Uetikon, 2005, pp. 443-446.
- [47] P. Elumalai, H.N. Vasan, N. Munichandraiah, Synthesis of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ by microwave dielectric heating and its physical and electrochemical characterization, *Mater. Res. Bull.* 39 [12] (2004) 1895-1907.
- [48] H.M. Ji, G. Yang, X.W. Miao, A.Q. Hong, Efficient microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline orthorhombic LiMnO_2 cathodes for lithium batteries, *Electrochim. Acta* 55 [9] (2010) 3392-3397.
- [49] Y. Idemoto, T. Mochizuki, K. Ui, N. Koura, Properties, crystal structure, and performance of o- LiMnO_2 as cathode material for Li secondary batteries, *J. Electrochem. Soc.* 153 [2] (2006) A418-A424.
- [50] A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai, Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O, *J. Power Sources* 81 (1999) 73-78.

- [51] Z.F. Huang, X. Meng, C.Z. Wang, Y. Sun, G. Chen, First-principles calculations on the Jahn-Teller distortion in layered LiMnO_2 , *J. Power Sources* 158 [2] (2006) 1394-1400.
- [52] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mat.* 22 [3] (2010) 587-603.
- [53] B.J. Hwang, Y.W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder, A combined computational/experimental study on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, *Chem. Mat.* 15 [19] (2003) 3676-3682.
- [54] T.F. Yi, Y.R. Zhu, X.D. Zhu, J. Shu, C.B. Yue, A.N. Zhou, A review of recent developments in the surface modification of LiMn_2O_4 as cathode material of power lithium-ion battery, *Ionics* 15 [6] (2009) 779-784.
- [55] R. Santhanam, B. Rambabu, Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material, *J. Power Sources* 195 [17] (2010) 5442-5451.
- [56] Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 47 [21] (2002) 3491-3507.
- [57] Y.G. Wang, H.Q. Li, P. He, E. Hosono, H.S. Zhou, Nano active materials for lithium-ion batteries, *Nanoscale* 2 [8] (2010) 1294-1305.
- [58] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 47 [16] (2008) 2930-2946.
- [59] W.J. Zhang, Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: a review, *J. Power Sources* 196 [6] (2011) 2962-2970.
- [60] M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, J. Garche, Aging mechanisms of lithium cathode materials, *J. Power Sources* 127 [1-2] (2004) 58-64.
- [61] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Ram, R. Holze, H.Q. Wu, Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 51 [19] (2006) 3872-3883.
- [62] L.J. Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. Wu, Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries, *Solid State Sci.* 8 [2] (2006) 113-128.
- [63] M.G. Kim, J. Cho, Reversible and high-capacity nanostructured electrode materials for Li-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.* 19 [10] (2009) 1497-1514.
- [64] M. Ishikawa, M. Morita, Current issues of metallic lithium anode, in: G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), *Lithium batteries: science and technology*, Springer, New York, 2003, pp. 298-312.
- [65] B. Scrosati, F. Croce, S. Panero, Progress in lithium polymer battery R&D, *J. Power Sources* 100 [1-2] (2001) 93-100.
- [66] L.F. Nazar, O. Crosnier, Anodes and composite anodes: an overview, in: G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), *Lithium batteries: science and technology*, Springer, New York, 2003, pp. 112-143.
- [67] L.W. Ji, Z. Lin, M. Alcoutlabi, X.W. Zhang, Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 [8] (2011) 2682-2699.
- [68] M. Winter, J.O. Besenhard, Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochim. Acta* 45 [1-2] (1999) 31-50.

- [69] A.R. Kamali, D.J. Fray, Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27 [1] (2011) 14-24.
- [70] W.-J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 196 [1] (2011) 13-24.
- [71] I.A. Courtney, J.R. Dahn, Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites, *J. Electrochem. Soc.* 144 [6] (1997) 2045-2052.
- [72] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material, *Science* 276 [5317] (1997) 1395-1397.
- [73] M.R. Palacin, Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chem. Soc. Rev.* 38 [9] (2009) 2565-2575.
- [74] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, A review on the solid-state ionics of electrochemical intercalation processes: how to interpret properly their electrochemical response, *Solid State Ion.* 179 [21-26] (2008) 742-751.
- [75] R. Malini, U. Uma, T. Sheela, M. Ganesan, N.G. Renganathan, Conversion reactions: a new pathway to realise energy in lithium-ion battery-review, *Ionics* 15 [3] (2009) 301-307.
- [76] X.L. Wang, M. Feygenson, M.C. Aronson, W.Q. Han, Sn/SnO_x core-shell nanospheres: synthesis, anode performance in Li-ion batteries, and superconductivity, *J. Phys. Chem. C* 114 [35] (2010) 14697-14703.
- [77] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, X.B. Zhao, G.S. Cao, Li-ion diffusion behavior in Sn, SnO and SnO₂ thin films studied by galvanostatic intermittent titration technique, *Solid State Ion.* 181 [35-36] (2010) 1611-1615.
- [78] K.E. Aifantis, S.A. Hackney, Mechanical stability for nanostructured Sn- and Si-based anodes, *J. Power Sources* 196 [4] (2011) 2122-2127.
- [79] X.M. Yin, L.B. Chen, C.C. Li, Q.Y. Hao, S.A. Liu, Q.H. Li, E.D. Zhang, T.H. Wang, Synthesis of mesoporous SnO₂ spheres via self-assembly and superior lithium storage properties, *Electrochim. Acta* 56 [5] (2011) 2358-2363.
- [80] P. Wu, N. Du, H. Zhang, J.X. Yu, D.R. Yang, CNTs@SnO₂@C coaxial nanocables with highly reversible lithium storage, *J. Phys. Chem. C* 114 [51] (2010) 22535-22538.
- [81] N.J. Dudney, Glass and ceramic electrolytes for lithium and lithium-ion batteries, in: G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), *Lithium batteries: science and technology*, Springer, New York, 2003, pp. 623-644.
- [82] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 [10] (2004) 4303-4417.
- [83] P. Verma, P. Maire, P. Novak, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 [22] (2010) 6332-6341.
- [84] K. Edstrom, T. Gustafsson, J.O. Thomas, The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery, *Electrochim. Acta* 50 [2-3] (2004) 397-403.
- [85] N. Srivastava, T. Tiwari, New trends in polymer electrolytes: a review, *E-Polymers* 146 (2009) 1-17.

- [86] S. Ahmad, Polymer electrolytes: characteristics and peculiarities, *Ionics* 15 [3] (2009) 309-321.
- [87] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.* 8 [8] (2009) 621-629.
- [88] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - an overview of electrochemical studies, *J. Power Sources* 194 [2] (2009) 601-609.
- [89] J.W. Fergus, Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 195 [15] (2010) 4554-4569.
- [90] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Fabrication of three-dimensional battery using ceramic electrolyte with honeycomb structure by sol-gel process, *J. Electrochem. Soc.* 157 [4] (2010) A493-A498.
- [91] T. Katoh, Y. Inda, M. Baba, R.B. Ye, Lithium-ion conductive glass-ceramics with composition ratio control and their electrochemical characteristics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 [1384] (2010) 1159-1162.
- [92] A.M. Stephan, K.S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer* 47 [16] (2006) 5952-5964.
- [93] A.M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* 42 [1] (2006) 21-42.
- [94] P. Knauth, Inorganic solid Li-ion conductors: an overview, *Solid State Ion.* 180 [14-16] (2009) 911-916.
- [95] N. Anantharamulu, K.K. Rao, G. Rambabu, B.V. Kumar, V. Radha, M. Vithal, A wide-ranging review on Nasicon type materials, *J. Mater. Sci.* 46 [9] (2011) 2821-2837.
- [96] M. Kotobuki, Y. Suzuki, H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, T. Yoshida, Effect of sol composition on solid electrode/solid electrolyte interface for all-solid-state lithium ion battery, *Electrochim. Acta* 56 [3] (2011) 1023-1029.
- [97] S.L. Zhao, Q.Z. Qin, Li-V-Si-O thin film electrolyte for all-solid-state Li-ion battery, *J. Power Sources* 122 [2] (2003) 174-180.
- [98] I. Seo, S.W. Martin, Fast lithium ion conducting solid state thin-film electrolytes based on lithium thio-germanate materials, *Acta Mater.* 59 [4] (2011) 1839-1846.
- [99] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon, Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Mater. Res. Bull.* 43 [8-9] (2008) 1913-1942.
- [100] Y.J.A. Du, N.A.W. Holzwarth, First-principles study of LiPON and related solid electrolytes, *Phys. Rev. B* 81 [18] (2010) 1-15.
- [101] L.M. Goncalves, J.F. Ribeiro, M.F. Silva, M.M. Silva, J.H. Correia, Integrated solid-state film lithium battery, in: B. Jakoby, M.J. Vellekoop (Eds.), *Eurosensor XXIV Conference*, Elsevier Science Bv, Amsterdam, 2010, pp. 778-781.

-
- [102] F. Xu, N.J. Dudney, G.M. Veith, Y. Kim, C. Erdonmez, W. Lai, Y.M. Chiang, Properties of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) for 3D solid-state lithium batteries, *J. Mater. Res.* 25 [8] (2010) 1507-1515.
- [103] K.A. Cook-Chennault, N. Thambi, A.M. Sastry, Powering MEMS portable devices - a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems, *Smart Mater. Struct.* 17 [4] (2008) 1-33.
- [104] R. Srinivasan, P.J. Biermann, J.P. Maranchi, T.E. Phillips, Embeddable batteries: taking shape, *Johns Hopkins APL Tech. Dig.* 28 [4] (2010) 364-372.
- [105] M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin, E. Peled, Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS, *J. Microelectromech. Syst.* 14 [5] (2005) 879-885.
- [106] L. Gasman, Thin-film and printable battery markets: 2010, NanoMarkets LC, Glen Allen, VA, USA, 2010.
- [107] W.C. West, J.F. Whitacre, V. White, B.V. Ratnakumar, Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications, *J. Micromech. Microeng.* 12 [1] (2002) 58-62.
- [108] J.B. Bates, N.J. Dudney, Thin film rechargeable lithium batteries for implantable devices, *Asaio J.* 43 [5] (1997) M644-M647.
- [109] F. Albano, Y.S. Lin, D. Blaauw, D.M. Sylvester, K.D. Wise, A.M. Sastry, A fully integrated microbattery for an implantable microelectromechanical system, *J. Power Sources* 185 [2] (2008) 1524-1532.
- [110] M. Nathan, Microbattery technologies for miniaturized implantable medical devices, *Curr. Pharm. Biotechnol.* 11 [4] (2010) 404-410.
- [111] R. Salot, S. Martin, S. Oukassi, M. Bedjaoui, J. Ubrig, Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process, *Appl. Surf. Sci.* 256 [3] (2009) 54-57.
- [112] V. Patil, A. Patil, J.W. Choi, Y.P. Lee, Y.S. Yoon, H.J. Kim, S.J. Yoon, LiCoO₂ thin film cathodes grown by sol-gel method, *J. Electroceram.* 23 [2-4] (2009) 214-218.
- [113] T. Tsuruhama, T. Hitosugi, H. Oki, Y. Hirose, T. Hasegawa, Preparation of layered-rhombohedral LiCoO₂ epitaxial thin films using pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Express* 2 [8] (2009) 1-3.
- [114] J.F.M. Oudenhoven, T. van Dongen, R.A.H. Niessen, M. de Croon, P.H.L. Notten, Low-pressure chemical vapor deposition of LiCoO₂ thin films: a systematic investigation of the deposition parameters, *J. Electrochem. Soc.* 156 [5] (2009) D169-D174.
- [115] I. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Lithium-ion transfer on a Li_xCoO₂ thin film electrode prepared by pulsed laser deposition - effect of orientation, *J. Power Sources* 172 [2] (2007) 933-937.
- [116] W.S. Kim, Characteristics of LiCoO₂ thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process, *J. Power Sources* 134 [1] (2004) 103-109.
- [117] R.W. Hart, H.S. White, B. Dunn, D.R. Rolison, 3-D microbatteries, *Electrochem. Commun.* 5 [2] (2003) 120-123.

- [118] N.J. Dudney, Solid-state thin-film rechargeable batteries, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 116 [3] (2005) 245-249.
- [119] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, Three-dimensional battery architectures, *Chem. Rev.* 104 [10] (2004) 4463-4492.
- [120] V. Zadin, H. Kasemagi, A. Aabloo, D. Brandell, Modelling electrode material utilization in the trench model 3D-microbattery by finite element analysis, *J. Power Sources* 195 [18] (2010) 6218-6224.
- [121] T. Jiang, S. Zhang, X. Qiu, W. Zhu, L. Chen, Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery, *Electrochem. Commun.* 9 [5] (2007) 930-934.
- [122] F. Cheng, Z. Tao, J. Liang, J. Chen, Template-directed materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Chem. Mater.* 20 [3] (2007) 667-681.
- [123] F. Chamran, Y. Yeh, H.S. Min, B. Dunn, C.J. Kim, Fabrication of high-aspect-ratio electrode arrays for three-dimensional microbatteries, *J. Microelectromech. Syst.* 16 [4] (2007) 844-852.
- [124] M.M. Shaijumon, E. Perre, B. Daffos, P.L. Taberna, J.M. Tarascon, P. Simon, Nanoarchitected 3D cathodes for Li-ion microbatteries, *Adv. Mater.* 22 [44] (2010) 4978-4981.
- [125] B.G. Park, S. Kim, I.D. Kim, Y.J. Park, Structural and electrochemical performance of three-dimensional LiMn_2O_4 thin film, *J. Mater. Sci.* 45 [14] (2010) 3947-3953.
- [126] Y.J. Lee, H. Yi, W.J. Kim, K. Kang, D.S. Yun, M.S. Strano, G. Ceder, A.M. Belcher, Fabricating genetically engineered high-power lithium-ion batteries using multiple virus genes, *Science* 324 [5930] (2009) 1051-1055.
- [127] D. Golodnitsky, V. Yufit, M. Nathan, I. Shechtman, T. Ripenbein, E. Strauss, S. Menkin, E. Peled, Advanced materials for the 3D microbattery, *J. Power Sources* 153 [2] (2006) 281-287.
- [128] J.V. Ringwood, S. Lynn, G. Bacelli, B.B. Ma, E. Ragnoli, S. McLoone, Estimation and control in semiconductor etch: practice and possibilities, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 23 [1] (2010) 87-98.
- [129] B.Q. Wu, A. Kumar, S. Pamarthy, High aspect ratio silicon etch: a review, *J. Appl. Phys.* 108 [5] (2010) 1-20.
- [130] A.V. Jeyaseelan, J.F. Rohan, Fabrication of three-dimensional substrates for Li microbatteries on Si, *Appl. Surf. Sci.* 256 [3] (2009) S61-S64.
- [131] G.T. Teixidor, R.B. Zaouk, B.Y. Park, M.J. Madou, Fabrication and characterization of three-dimensional carbon electrodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 183 [2] (2008) 730-740.
- [132] C.L. Wang, L. Taherabadi, G.Y. Jia, M. Madou, Y.T. Yeh, B. Dunn, C-MEMS for the manufacture of 3D microbatteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 [11] (2004) A435-A438.
- [133] K. Masashi, Paste-form band electrode for winding, Patent-Nr. JP2000-173597, Japan (2000).
- [134] Y.M. Chiang, R.C. Wartena, T.E. Chin, C.K. Erdonmez, W. Lai, Batteries and electrodes for use thereof, Patent-Nr. US2009/0202903, USA (2009).

- [135] Y. Sabi, T. Furuya, K. Takahara, H. Morioka, Thin film solid state lithium-ion secondary battery and method of manufacturing the same, Patent-Nr. US2011/0287296, USA (2011).
- [136] K.E. Swider-Lyons, A. Piqué, C.B. Arnold, R.C. Wartena, Direct write microbatteries for next-generation microelectronic devices, MRS Proc. 698 (2001) Q3.1.1 - Q3.1.9.
- [137] C.G.K. Malek, Laser processing for bio-microfluidics applications (part I), Anal. Bioanal. Chem. 385 [8] (2006) 1351-1361.
- [138] H.-J. Kahlert, Introduction to laser related optics, in: D. Basting (Eds.), Excimer laser technology: laser sources, optics, systems and application, Lambda Physik AG, Göttingen, 2001.
- [139] D. Bäuerle, Laser processing and chemistry, 4. Ausgabe, Springer, Heidelberg, 2011.
- [140] N. Biturin, B.S. Luk'yanchuk, M.H. Hong, T.C. Chong, Models for laser ablation of polymers, Chem. Rev. 103 [2] (2003) 519-552.
- [141] T.C. Chong, M.H. Hong, L.P. Shi, Laser precision engineering: from microfabrication to nanoprocessing, Laser Photon. Rev. 4 [1] (2010) 123-143.
- [142] H.-G. Rubahn, Laser applications in surface science and technology, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 1999.
- [143] C. Suryanarayana, Non-equilibrium processing of materials, Pergamon, Oxford, UK, 1999.
- [144] Z. Said-Bacar, P. Prathap, C. Cayron, F. Mermet, Y. Leroy, F. Antoni, A. Slaoui, E. Fogarassy, CW laser induced crystallization of thin amorphous silicon films deposited by EBE and PECVD, Appl. Surf. Sci., im Druck (2012).
- [145] B. Ketterer, H. Vasilchina, S. Ulrich, M. Stueber, H. Leiste, C. Adelhelm, T. Kaiser, T. Schimmel, Magnetron sputtered thin film cathode materials for lithium-ion batteries in the system Li-Co-O, in: J.P. Reithmaier, P. Petkov, W. Kulisch, C. Popov (Eds.), Nanostructured materials for advanced technological applications, Springer, Dordrecht, 2009, pp. 405-409.
- [146] B. Ketterer, H. Vasilchina, K. Seemann, S. Ulrich, H. Besser, W. Pfleging, T. Kaiser, C. Adelhelm, Development of high power density cathode materials for Li-ion batteries, Int. J. Mater. Res. 99 [10] (2008) 1171-1176.
- [147] C. Ziebert, B. Ketterer, M. Rinke, C. Adelhelm, S. Ulrich, K.H. Zum Gahr, S. Indris, T. Schimmel, Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure, Surf. Coat. Technol. 205 [5] (2010) 1589-1594.
- [148] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, P.H.L. Notten, Lithium intercalation in preferentially oriented LiCoO₂ films, Solid-state ionic devices III: proceedings of the international symposium, Band 3, ed. E.D. Wachsman, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2003.
- [149] M. Hagen, C. Ziebert, S. Ulrich, K.-H. Zum Gahr, D. Möst, Charakterisierung von SnO₂ als Anodendünnschichtmaterial für Lithium-Ionen Batterien, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7499 (2009) 1-130.

- [150] R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, Raman microspectrometry applied to the study of electrode materials for lithium batteries, *Chem. Rev.* 110 [3] (2010) 1278-1319.
- [151] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 [2] (1976) 129-137.
- [152] N. Pereira, C. Matthias, K. Bell, F. Badway, I. Plitz, J. Al-Sharab, F. Cosandey, P. Shah, N. Isaacs, G.G. Amatucci, Stoichiometric, morphological, and electrochemical impact of the phase stability of Li_xCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 152 [1] (2005) A114-A125.
- [153] J. Pracharova, J. Pridal, J. Bludska, I. Jakubec, V. Vorlicek, Z. Malkova, T.D. Makris, R. Giorgi, L. Jastrabik, LiCoO_2 thin-film cathodes grown by RF sputtering, *J. Power Sources* 108 [1-2] (2002) 204-212.
- [154] Y.H. Duan, D.C. Sorescu, Density functional theory studies of the structural, electronic, and phonon properties of Li_2O and Li_2CO_3 : application to CO_2 capture reaction, *Phys. Rev. B* 79 [1] (2009) 1-18.
- [155] L. Daheron, H. Martinez, R. Dedryvere, I. Baraille, M. Menetrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, Surface properties of LiCoO_2 investigated by XPS analyses and theoretical calculations, *J. Phys. Chem. C* 113 [14] (2009) 5843-5852.
- [156] R. Alcántara, G.F. Ortiz, P. Lavela, J.L. Tirado, W. Jaegermann, A. Thißen, Rotor blade grinding and re-annealing of LiCoO_2 : SEM, XPS, EIS and electrochemical study, *J. Electroanal. Chem.* 584 [2] (2005) 147-156.
- [157] D. Ensling, A. Thissen, S. Laubach, P.C. Schmidt, W. Jaegermann, Electronic structure of LiCoO_2 thin films: a combined photoemission spectroscopy and density functional theory study, *Phys. Rev. B* 82 [19] (2010) 195431-1 - 195431-16.
- [158] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z. Takehara, Effect of surface modification using various acids on electrodeposition of lithium, *J. Appl. Electrochem.* 25 [6] (1995) 584-591.
- [159] H.A.E. Hagelin-Weaver, G.B. Hoflund, D.A. Minahan, G.N. Salaita, Electron energy loss spectroscopic investigation of Co metal, CoO, and Co_3O_4 before and after Ar^+ bombardment, *Appl. Surf. Sci.* 235 [4] (2004) 420-448.
- [160] H.Y. Park, S.C. Nam, Y.C. Lim, K.G. Choi, K.C. Lee, G.B. Park, H.P. Kim, S.B. Cho, Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO_2 thin film cathode post-annealed at 400°C , *Korean J. Chem. Eng.* 23 [5] (2006) 832-837.
- [161] H.J. Pan, Y. Yang, Effects of radio-frequency sputtering powers on the microstructures and electrochemical properties of LiCoO_2 thin film electrodes, *J. Power Sources* 189 [1] (2009) 633-637.
- [162] S.W. Jeon, J.K. Lim, S.H. Lim, S.M. Lee, As-deposited LiCoO_2 thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering, *Electrochim. Acta* 51 [2] (2005) 268-273.
- [163] M. Jo, Y.S. Hong, J. Choo, J. Cho, Effect of LiCoO_2 cathode nanoparticle size on high rate performance for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 [6] (2009) A430-A434.

- [164] A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T.R. Ravindran, V. Sivasubramanian, Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials, *J. Raman Spectrosc.* 38 [6] (2007) 604-617.
- [165] M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H.S. Zhou, I. Honma, Phonon confinement effect on nanocrystalline LiCoO_2 studied with Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids* 69 [11] (2008) 2911-2915.
- [166] N. Koura, S. Kohara, K. Takeuchi, S. Takahashi, L.A. Curtiss, M. Grimsditch, M.L. Sabounji, Alkali carbonates: Raman spectroscopy, ab initio calculations, and structure, *J. Mol. Struct.* 382 [3] (1996) 163-169.
- [167] M.H. Brooker, J.B. Bates, Raman and infrared spectral studies of anhydrous Li_2CO_3 and Na_2CO_3 , *J. Chem. Phys.* 54 [11] (1971) 4788-4796.
- [168] P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, H.J. Wondergem, P.H.L. Notten, Structural analysis of submicrometer LiCoO_2 films, *J. Electrochem. Soc.* 148 [4] (2001) A311-A317.
- [169] C.Q. Zhu, C.H. Yang, W.D. Yang, C.Y. Hsieh, H.M. Ysai, Y.S. Chen, High performances of ultrafine and layered LiCoO_2 powders for lithium batteries by a novel sol-gel process, *J. Alloy. Compd.* 496 [1-2] (2010) 703-709.
- [170] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson, Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 [10] (1996) 3203-3213.
- [171] Y.S. Yoon, S.H. Lee, S.B. Cho, S.C. Nam, Influence of two-step heat treatment on sputtered lithium cobalt oxide thin films, *J. Electrochem. Soc.* 158 [12] (2011) A1313-A1319.
- [172] L. Hoffart, D.M. Schleich, Morphological investigations on the solid electrolyte $\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$ and use in a solid state lithium battery, *Ionics* 1 [5-6] (1995) 482-487.
- [173] VDI Gesellschaft, VDI-Wärmeatlas, 10. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2006.
- [174] B.B. He, Two-dimensional X-ray diffraction, 1. Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009.
- [175] S. Seal, I.A. Ovid'ko, C.C. Koch, Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [176] Y. Ishii, T. Nagasaki, N. Igawa, H. Watanabe, H. Ohno, Temperature-dependence of the Raman-spectrum in lithium-oxide single-crystal, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [9] (1991) 2324-2326.
- [177] M.J. Wang, A. Navrotsky, Enthalpy of formation of LiNiO_2 , LiCoO_2 and their solid solutions $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, *Solid State Ion.* 166 [1-2] (2004) 167-173.
- [178] E. Antolini, M. Ferretti, Synthesis and thermal-stability of LiCoO_2 , *J. Solid State Chem.* 117 [1] (1995) 1-7.
- [179] H. Kudo, C.H. Wu, H.R. Ihle, Mass-spectrometric study of vaporization of $\text{Li}_2\text{O}(s)$ and thermochemistry of gaseous LiO , Li_2O , Li_3O , and Li_2O_2 , *J. Nucl. Mater.* 78 [2] (1978) 380-389.
- [180] H. Heli, H. Yadegari, A. Jabbari, A study of the lithium intercalation into nanoparticles of LiCoO_2 from an aqueous solution, *J. Appl. Electrochem.* 42 [5] (2012) 279-289.

- [181] M.S. Ortman, E.M. Larsen, Preparation, characterization, and melting-point of high-purity lithium-oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 [9] (1983) 645-648.
- [182] M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the Co-O system, *J. Phase Equilib.* 24 [3] (2003) 212-227.
- [183] R.P. Seisyan, Nanolithography in microelectronics: a review, *Tech. Phys.* 56 [8] (2011) 1061-1073.
- [184] P. Patnaik, *Handbook of inorganic chemicals*, McGraw-Hill, New York, 2002.
- [185] R. Poprawe, *Lasertechnik für die Fertigung*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
- [186] M. Deicher, P. Huber, *Optisches Gitter und Bildentstehung im Mikroskop, Physikalisches Grundpraktikum für Physiker/innen Teil II*, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2012.
- [187] H. Pazokian, S. Jelvani, J. Barzin, M. Mollabashi, S. Abolhosseini, Effect of spot size on cone formation in a XeCl laser ablation of polyethersulfone films, *Opt. Commun.* 284 [1] (2011) 363-367.
- [188] V. Oliveira, F. Simoes, R. Vilar, Column-growth mechanisms during KrF laser micromachining of Al₂O₃-TiC ceramics, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 81 [6] (2005) 1157-1162.
- [189] J. Heitz, J.D. Pedarnig, D. Bauerle, G. Petzow, Excimer-laser ablation and micro-patterning of ceramic Si₃N₄, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 65 [3] (1997) 259-261.
- [190] B.K. Nayak, M.C. Gupta, Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation, *Opt. Lasers Eng.* 48 [10] (2010) 940-949.
- [191] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, S. Jesse, C. Mao, D.H. Lowndes, Surface microstructuring of silicon by excimer-laser irradiation in reactive atmospheres, *Appl. Surf. Sci.* 168 [1-4] (2000) 251-257.
- [192] R. Belli, L. Toniutti, A. Miotello, P. Mosaner, D. Avi, Excimer laser irradiation at 248 nm of wooden archaeological objects and polymeric consolidants used in conservation: a study of cone formation and optimum cleaning parameters, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 92 [1] (2008) 217-221.
- [193] M. Sivakumar, V. Oliveira, S. Oliveira, J. Leitao, R. Vilar, Influence of tubule orientation on cone-shaped texture development in laser-ablated dentin, *Lasers Med. Sci.* 21 [3] (2006) 160-164.
- [194] V. Zorba, N. Boukos, I. Zergioti, C. Fotakis, Ultraviolet femtosecond, picosecond and nanosecond laser microstructuring of silicon: structural and optical properties, *Appl. Optics* 47 [11] (2008) 1846-1850.
- [195] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 2. Ausgabe, Springer, Berlin, 2008.
- [196] M. Hennecke, *Hütte. Das Ingenieurwissen*, 33. Ausgabe, Springer, Berlin, 2007.
- [197] T. Sano, M. Yanai, E. Ohmura, Y. Nomura, I. Miyamoto, A. Hirose, K.F. Kobayashi, Fabrication of microspike-arrays on tungsten surface using femtosecond laser, in: I. Miyamoto, H. Helvajian, K. Itoh, K.F. Kobayashi, A. Ostendorf, K. Sugioka (Eds.), *Fifth international symposium on laser precision*

- microfabrication, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2005, pp. 760-765.
- [198] P.E. Dyer, J. Mackay, C.D. Walton, Diffraction modelling of laser ablation using transmission masks, *Opt. Commun.* 240 [4-6] (2004) 391-399.
- [199] R. Braun, R. Nowak, P. Hess, H. Oetzmann, C. Schmidt, Photoablation of polyimide with IR and UV-laser radiation, *Appl. Surf. Sci.* 43 (1989) 352-357.
- [200] J.E. Sipe, J.F. Young, J.S. Preston, H.M. Vandriel, Laser-induced periodic surface structure. 1. Theory, *Phys. Rev. B* 27 [2] (1983) 1141-1154.
- [201] J.F. Young, J.S. Preston, H.M. Vandriel, J.E. Sipe, Laser-induced periodic surface structure. 2. Experiments on Ge, Si, Al and brass, *Phys. Rev. B* 27 [2] (1983) 1155-1172.
- [202] J.F. Young, J.E. Sipe, H.M. Vandriel, Laser-induced periodic surface structure. 3. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium, *Phys. Rev. B* 30 [4] (1984) 2001-2015.
- [203] J. Bonse, M. Munz, H. Sturm, Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses, *J. Appl. Phys.* 97 [1] (2005) 1-9.
- [204] A.E. Siegman, P.M. Fauchet, Stimulated Wood's anomalies of laser-illuminated surfaces, *IEEE J. Quantum Electron.* 22 [8] (1986) 1384-1403.
- [205] T.P. O'Brien, J.F. Lawler, J.G. Lunney, W.J. Blau, The effect of laser fluence on the ablation and deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol.* 13 [1] (1992) 9-13.
- [206] A. Usoskin, H.C. Freyhardt, H.U. Krebs, Influence of light scattering on the development of laser-induced ridge-cone structures on target surfaces, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 69 (1999) S823-S826.
- [207] D.J. Krajnovich, J.E. Vazquez, Formation of intrinsic surface-defects during 248 nm photoablation of polyimide, *J. Appl. Phys.* 73 [6] (1993) 3001-3008.
- [208] V.V. Iyengar, B.K. Nayak, M.C. Gupta, Ultralow reflectance metal surfaces by ultrafast laser texturing, *Appl. Optics* 49 [31] (2010) 5983-5988.
- [209] V.V. Iyengar, B.K. Nayak, K.L. More, H.M. Meyer, M.D. Biegalski, J.V. Li, M.C. Gupta, Properties of ultrafast laser textured silicon for photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95 [10] (2011) 2745-2751.
- [210] A.Y. Malkin, Surface instabilities, *Colloid J.* 70 [6] (2008) 673-689.
- [211] H. Sigloch, *Technische Fluidmechanik*, 8. Auflage, Springer, Berlin, 2011.
- [212] F. Sanchez, J.L. Morenza, V. Trtik, Characterization of the progressive growth of columns by excimer laser irradiation of silicon, *Appl. Phys. Lett.* 75 [21] (1999) 3303-3305.
- [213] S.I. Dolgaev, N.A. Kirichenko, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, Microstructures produced on spatially confined substrates exposed to repetitively pulsed laser radiation, *Quantum Electron.* 37 [7] (2007) 645-650.
- [214] E. Bormashenko, S. Balter, R. Pogreb, Y. Bormashenko, O. Gendelman, D. Aurbach, On the mechanism of patterning in rapidly evaporated polymer solutions: is temperature-gradient-driven Marangoni instability responsible for the large-scale patterning?, *J. Colloid Interface Sci.* 343 [2] (2010) 602-607.

- [215] G. Toussaint, H. Bodiguel, F. Doumenc, B. Guerrier, C. Allain, Experimental characterization of buoyancy- and surface tension-driven convection during the drying of a polymer solution, *Int. J. Heat Mass Transfer* 51 [17-18] (2008) 4228-4237.
- [216] D. Mills, K.W. Kolasinski, Solidification driven extrusion of spikes during laser melting of silicon pillars, *Nanotechnology* 17 [11] (2006) 2741-2744.
- [217] K.G. Libbrecht, K. Lui, An investigation of laboratory-grown ice spikes, *J. Glaciol.* 50 [170] (2004) 371-374.
- [218] B.K. Nayak, M.C. Gupta, K.W. Kolasinski, Spontaneous formation of nanopiked microstructures in germanium by femtosecond laser irradiation, *Nanotechnology* 18 [19] (2007) 1-4.
- [219] V. Oliveira, R. Vilar, KrF pulsed laser ablation of polyimide, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 92 [4] (2008) 957-961.
- [220] D.J. Krajnovich, J.E. Vazquez, R.J. Savoy, Impurity-driven cone formation during laser sputtering of graphite, *Science* 259 [5101] (1993) 1590-1592.
- [221] F. Raimondi, S. Abolhassani, R. Brutsch, F. Geiger, T. Lippert, J. Wambach, J. Wei, A. Wokaun, Quantification of polyimide carbonization after laser ablation, *J. Appl. Phys.* 88 [6] (2000) 3659-3666.
- [222] S.I. Dolgaev, S.V. Lavishev, A.A. Lyalin, A. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 73 [2] (2001) 177-181.
- [223] H. Sawada, T. Ninomiya, K. Kawahara, Effect of surface periodic structures on coefficient of rolling friction of thrust ball bearing, *J. Jpn. Soc. Tribol.* 53 [11] (2008) 762-769.
- [224] F.C. Burns, J.J. Kaufman, D.E. King, A.D. Knight, Method of making electrical contact, Patent-Nr. US005172473, USA (1992).
- [225] W.B. Du, A. Gupta, X.C. Zhang, A.M. Sastry, W. Shyy, Effect of cycling rate, particle size and transport properties on lithium-ion cathode performance, *Int. J. Heat Mass Transf.* 53 [17-18] (2010) 3552-3561.
- [226] E.I. Santiago, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos, L.O.S. Bulhoes, Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis, *Solid State Ion.* 158 [1-2] (2003) 91-102.
- [227] N.S. Ergang, J.C. Lytle, H.W. Yan, A. Stein, Effect of a macropore structure on cycling rates of LiCoO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 152 [10] (2005) A1989-A1995.
- [228] M. Okubo, E. Hosono, T. Kudo, H.S. Zhou, I. Honma, Size effect on electrochemical property of nanocrystalline LiCoO_2 synthesized from rapid thermal annealing method, *Solid State Ion.* 180 [6-8] (2009) 612-615.
- [229] C.L. Liao, Y.H. Lee, K.Z. Fung, The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO_2 thin films, *J. Alloy. Compd.* 436 [1-2] (2007) 303-308.
- [230] X.J. Zhu, Z.P. Guo, G.D. Du, P. Zhang, H.K. Liu, LiCoO_2 cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries, *Surf. Coat. Technol.* 204 [11] (2010) 1710-1714.
- [231] R. Lakshmanan, Gangulibabu, D. Bhuvaneshwari, N. Kalaiselvi, Temperature dependent surface morphology and lithium diffusion kinetics of LiCoO_2 cathode, *Met. Mater.-Int.* 18 [2] (2012) 249-255.

-
- [232] N.N. Sinha, N. Munichandraiah, The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries, *J. Indian Inst. Sci* 89 [4] (2009) 381-392.
- [233] M. Park, X.C. Zhang, M.D. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources* 195 [24] (2010) 7904-7929.
- [234] J.S. Hong, J.R. Selman, Relationship between calorimetric and structural characteristics of lithium-ion cells - I. Thermal analysis and phase diagram, *J. Electrochem. Soc.* 147 [9] (2000) 3183-3189.
- [235] B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos, N. Baffier, Electrochemical properties of low temperature crystallized LiCoO₂, *J. Electrochem. Soc.* 144 [4] (1997) 1179-1184.
- [236] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, R. Salot, High performance sputtered LiCoO₂ thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect, *Electrochim. Acta* 60 (2012) 121-129.
- [237] Y.M. Zhao, Q. Zhou, L. Liu, J. Xu, M.M. Yan, Z.Y. Jiang, A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO₂ anode for rechargeable lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 51 [13] (2006) 2639-2645.
- [238] Z.X. Yang, G.D. Du, C.Q. Feng, S.A. Li, Z.X. Chen, P. Zhang, Z.P. Guo, X.B. Yu, G.N. Chen, S.Z. Huang, H.K. Liu, Synthesis of uniform polycrystalline tin dioxide nanofibers and electrochemical application in lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 [19] (2010) 5485-5491.
- [239] M. Mohamedi, S.-J. Lee, D. Takahashi, M. Nishizawa, T. Itoh, I. Uchida, Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta* 46 [8] (2001) 1161-1168.
- [240] S.C. Nam, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun, K.S. Yun, Electrochemical characterization of various tin-based oxides as negative electrodes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* 84 [1] (1999) 24-31.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2008 bis 2013 während meiner Tätigkeit als akademischer Mitarbeiter am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT). Meinem Betreuer Prof. Hans Jürgen Seifert möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die Unterstützung des Promotionsvorhabens danken. Bei Wilhelm Pfleging möchte ich mich für das entgegengebrachte Vertrauen und die zahlreichen fachlichen und anregenden Diskussionen bedanken. Weiter möchte ich Prof. Reinhart Poprawe für die Übernahme des Korreferats danken.

Für die herausragende technische und persönliche Unterstützung danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Laserprozessstechnik, insbesondere Heino Besser, Johannes Pröll, Maika Torge, Markus Beiser, Patrick Bähr, Rebecca Große, Nadine Kandora, Melanie Mangang, Petra Severloh und Mirjam Hoffman.

Bei den Mitarbeitern der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten möchte ich mich für die Bereitstellung der Elektroden-Dünnschichten bedanken, insbesondere Sven Ulrich, Carlos Ziebert, Stefan Zils, Bernt Ketterer, Alain Knorr, Nico Thiel, Julian Fischer und Jian Ye.

Für die Durchführung und Auswertung der XPS-Messungen danke ich Michael Bruns und Vanessa Trouillet. Bei Christel Adelhelm, Tobias Weingärtner und Tatjana Kaiser bedanke ich mich für die chemischen Analysen sowie die Auger-Messungen. Für die Röntgenbeugungsuntersuchungen gilt mein Dank Harald Leiste, Peter Weidler und Julian Fischer. Monika Rinke und Stefan Heißler sei für die Unterstützung bei der Raman-Spektroskopie gedankt. Thorsten Scherer und Robby Prang danke ich für die FIB-Präparation.

Des Weiteren möchte ich meinen Dank den studentischen Hilfskräften sowie den Studien- und Diplomarbeitern aussprechen. Erwähnen möchte ich an dieser Stelle Johannes Pröll, Peter Smyrek, Florian Raichle und Alexander Mangang und mich für den großen Einsatz und die Zuverlässigkeit bedanken.

Außerdem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern des IAM-AWP und IAM-ZBS für die Unterstützung und gute Arbeitsatmosphäre, insbesondere bei Isabelle Südmeyer, Nadine Heiden, Damian Cupid, Jutta Howell, Christine Schuler, Martin Steinbrück, Ulrike Stegmaier, Walter Dörfler, Jürgen Lang, Marcel Milich und Johannes Schneider.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, bei denen ich mich für deren Liebe und Unterstützung bedanke.

Robert Kohler

Karlsruhe, im August 2013

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

Patentanmeldungen:

W. Pfleging, R. Kohler, J. Pröll, „Über Verbesserungen an Elektrolytbatterien“, 2012, DE2012/000383.

W. Pfleging, R. Kohler, J. Pröll, „Elektrodenmaterial für Li-Ionen-Batterien und Verfahren zu seiner Herstellung“, 2011, DE 10 2011 120 893.

Journalveröffentlichungen:

J. Pröll, P.G. Weidler, R. Kohler, A. Mangang, S. Heißler, H.J. Seifert, W. Pfleging, Comparative studies of laser annealing technique and furnace annealing by X-ray diffraction and Raman analysis of lithium manganese oxide thin films for lithium-ion batteries, *Thin Solid Films* 531 (2013) 160-171.

R. Kohler, J. Proell, M. Bruns, S. Ulrich, H.J. Seifert, W. Pfleging, Conical surface structures on model thin-film electrodes and tape-cast electrode materials for lithium-ion batteries, *Appl. Phys. A* 112 [1] (2013) 77-85.

H. Kim, J. Proell, R. Kohler, W. Pfleging, A. Pique, Laser-printed and processed LiCoO_2 cathode thick films for Li-ion microbatteries, *J. Laser Micro/Nanoeng.* 7 [3] (2012) 320-325.

J. Pröll, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, M. Bruns, H.J. Seifert, W. Pfleging, Diode laser heat treatment of lithium manganese oxide films, *Appl. Surf. Sci.* 258 [12] (2012) 5146-5152.

J. Proell, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, C. Ziebert, W. Pfleging, 3D Structures in Battery Materials, *J. Laser Micro/Nanoeng.* 7 [1] (2012) 97-104.

J. Pröll, R. Kohler, M. Torge, S. Ulrich, C. Ziebert, M. Bruns, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser microstructuring and annealing processes for lithium manganese oxide cathodes, *Appl. Surf. Sci.* 257 [23] (2011) 9968-9976.

R. Kohler, H. Besser, M. Hagen, J. Ye, C. Ziebert, S. Ulrich, J. Proell, W. Pfleging, Laser micro-structuring of magnetron-sputtered SnO_x thin films as anode material for lithium ion batteries, *Microsyst. Technol.* 17 [2] (2011) 225-232.

R. Kohler, P. Smyrek, S. Ulrich, M. Bruns, V. Trouillet, W. Pfleging, Patterning and annealing of nanocrystalline LiCoO_2 thin films, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 12 [3] (2010) 547-552.

Buchbeiträge und Proceedings:

R. Kohler, J. Proell, M. Bruns, T. Scherer, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser-induced self-organizing surface structures on cathode materials for lithium-ion batteries, Proc. SPIE 8608 (2013) 860806-1-6.

J. Pröll, R. Kohler, M. Bruns, V. Oberst, P.G. Weidler, S. Heißler, C. Kübel, T. Scherer, R. Prang, H.J. Seifert, W. Pfleging, Thin film passivation of laser generated 3D micro patterns in lithium manganese oxide cathodes, Proc. SPIE (2013) 860807-1-10.

W. Pfleging, R. Kohler, I. Südmeyer, M. Rohde, Laser micro and nano processing of metals, ceramics, and polymers, in: J. D. Majumdar and I. Manna (Eds.), Laser-assisted fabrication of materials, Springer-Verlag, 2013, pp. 319-374.

R. Kohler, J. Proell, H. Besser, M. Torge, S. Scholz, T. Dobrev, S. Ulrich, W. Pfleging, Nanosecond and picosecond laser structuring of electrode materials for lithium-ion batteries, MRS Proc. 1388 (2012) mrsf11-1388-f08-04.

R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, M. Przybylski, H.J. Seifert, W. Pfleging, Influence of laser-generated surface structures on electrochemical performance of lithium cobalt oxide, Proc. SPIE 8244 (2012) 82440T1-7.

J. Pröll, R. Kohler, M. Torge, M. Bruns, M. Przybylski, S. Ulrich, H.J. Seifert, W. Pfleging, Laser adjusted three-dimensional Li-Mn-O cathode architectures for secondary lithium-ion cells, Proc. SPIE 8244 (2012) 82440S1-10.

W. Pfleging, R. Kohler, S. Scholz, C. Ziebert, J. Proell, Laser-assisted surface engineering of thin film electrode materials for lithium-ion batteries, MRS Proc. 1365 (2011) mrss11-1365-tt05-02.

J. Pröll, R. Kohler, C. Adelhelm, M. Bruns, M. Torge, S. Heißler, M. Przybylski, C. Ziebert, W. Pfleging, Laser modification and characterization of Li-Mn-O thin film cathodes for lithium-ion batteries, Proc. SPIE 7921 (2011) 79210Q1-14.

R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, M. Przybylski, W. Pfleging, Laser processing of SnO₂ electrode materials for manufacturing of 3D micro-batteries, Proc. SPIE 7921 (2011) 79210P1-11.

W. Pfleging, M. Bruns, S. Eberstadt, M. Hagen, R. Kohler, P. Smyrek, M. Stüber, S. Ulrich, Laser-assisted surface functionalization, Proc. PICALO (2010).

R. Kohler, M. Bruns, P. Smyrek, S. Ulrich, M. Przybylski, W. Pfleging, Laser annealing of textured thin film cathode material for lithium ion batteries, Proc. SPIE 7585 (2010) 728523-1-11.

W. Pfleging, M. Bruns, F. Danneil, R. Kohler, M. Stüber, S. Ulrich, A. Welle, S. Wilson, Surface modification and functionalization of polymers and thin films on µm-scale, Proc. WLT on Lasers in Manufacturing (2009) 683-689.

R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, V. Trouillet, S. Indris, M. Przybylski, W. Pfleging, Laser-assisted structuring and modification of LiCoO₂ thin films, Proc. SPIE 7202 (2009) 720207-1-11.