

**Entwicklung von Dünnschichtkathoden für Lithium-Ionen-  
Batterien durch nichtreaktives HF-Magnetronzerstäuben  
im ternären System Lithium-Mangan-Sauerstoff**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Julian Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 16.04.2014

Hauptreferent: Priv.-Doz. Dr. Sven Ulrich

Korreferent: Prof. Dr. Oliver Kraft



## Kurzfassung

Dünnschicht-Lithium-Ionen-Feststoffbatterien besitzen im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien (LIB) viele Vorteile. Sie sind auslaufsicher, nicht brennbar, klein, leicht, flexibel und haben hervorragende elektrochemische Eigenschaften wie eine lange Lebensdauer, eine niedrige Selbstentladungsrate und eine hohe Zyklenbeständigkeit. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung und Charakterisierung von Dünnschichtkathoden aus dem System Lithium-Mangan-Sauerstoff (Li-Mn-O) für solche Feststoffbatterien.

Insgesamt wurden Prozessparameter für die Herstellung von fünf Dünnschichtkathoden erarbeitet: c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub>, m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in (440)-Textur und c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in (111)-Textur. Je nach Herstellungsrouten lagen die nanokristallinen Schichten entweder einphasig oder mehrphasig vor. Zur Synthese der Dünnschichtkathoden kam das Verfahren des Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubens zum Einsatz. Dabei wurde sowohl ein lithiumarmes LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target als auch ein lithiumreiches Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target eingesetzt um künftig auch Materialscreenings durch Co-Zerstäubung in diesem System zu ermöglichen. Zur Schichtentwicklung wurde eine umfangreiche Parameterstudie durchgeführt, um die Eigenschaften der Schichten hinsichtlich der verwendeten Prozessparameter wie Arbeitsgasdruck und Hochfrequenzleistung zu untersuchen und zu optimieren. Die elementare Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie und Trägergas-Heißextraktion untersucht. Bei beiden Targets konnte eine Zunahme des Li/Mn-Verhältnisses in den Schichten zu niedrigen Arbeitsgasdrücken hin nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen erfolgten mittels Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie und Röntgenreflektometrie, um sowohl die Mikrostruktur, die atomaren Bindungsverhältnisse als auch die Massendichte der synthetisierten Schichten zu bestimmen.

In einem zweiten Schritt wurden die Schichten dann in einem Ofenprozess wärmenachbehandelt, um den Einfluss der Temperatur und der Ofenatmosphäre auf das Kristallisationsverhalten der überwiegend amorph abgeschiedenen Schichten zu untersuchen. Dabei zeigte sich bei den mittels des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets abgeschiedenen Schichten eine starke Abhängigkeit der entstehenden Phasen von der Ofenatmosphäre: Während Schichten, die unter Hochvakuum gegläht wurden, eine orthorhombische LiMnO<sub>2</sub>-Phase ausbildeten, zeigten Schichten, die unter höheren Drücken wärmenachbehandelt wurden, überwiegend die Ausbildung einer kubischen

Spinell-Phase des Typs  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder einer monoklinen Schicht-Phase des Typs  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Dieses Verhalten wurde in Übereinstimmung mit Ergebnissen aus der Literatur zu Lithiummanganoxid Pulvern auf den Einfluss des Sauerstoffpartialgasdruckes während der Wärmenachbehandlung zurückgeführt. Die geglühten Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets zeigten allesamt kubische Lithiummanganoxid Spinell-Phasen.

Zur genaueren Untersuchung der Phasenübergänge während der Wärmenachbehandlung wurde eine ausgewählte Schicht des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets mit einem neuartigen Dünnschichtkalorimeter untersucht, welches von Kollegen der TU-Clausthal entwickelt wurde. Dabei konnten erfolgreich drei Phasenübergänge bei unterschiedlichen Temperaturen identifiziert werden. Diese Temperaturen sind in Übereinstimmung mit Temperaturschwellen, die mittels Raman-Messungen an einer identischen Schicht während einer stufenweisen Wärmenachbehandlung ermittelt wurden.

Zur elektrischen Charakterisierung von Dünnschichtkathoden bestand eine weitere Aufgabe darin eine Messapparatur zu entwickeln, mit deren Hilfe sich mittels dielektrischer Impedanzspektroskopie die Leitfähigkeiten von LIB-Dünnschichtkomponenten (sowohl Anode, Kathode als auch Feststoffelektrolyte) temperaturabhängig untersuchen lassen. Damit können künftig weitere Erkenntnisse über den Ladungstransport innerhalb der hergestellten Schichten gewonnen werden. Als Modellsystem wurde hierzu eine annähernd stöchiometrisch abgeschiedene  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schicht hinsichtlich ihrer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit als auch der zugehörigen Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Die dabei gemessenen Werte sind in guter Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur.

Weiterhin ist es in dieser Arbeit erstmalig gelungen, texturierte Lithiummanganoxidschichten in Spinell-Struktur herzustellen, die zwar annähernd gleiche chemische Zusammensetzung, gleiche Oberflächenmorphologie und Rauheit sowie gleiche chemische Bindungsverhältnisse aufweisen, deren Haupt-Kristallorientierung allerdings unterschiedlich ist. Es konnte sowohl eine (111)- als auch eine (440)-Textur erzeugt werden. Als texturbeeinflussende Größe wurde hierbei der Argon-Arbeitsgasdruck während der Schichtsynthese identifiziert. Dieses Texturmodell ist derzeit einzigartig und bietet großes Potenzial, das Diffusionsverhalten der Lithium-Ionen innerhalb dieses Materials in Abhängigkeit der Kristallorientierung des Wirtsgitters zu untersuchen. In einem ersten Schritt wurde hierzu von Kollegen der RWTH-Aachen eine ab initio Molekulardynamik-Simulation durchgeführt. Damit konnte ein eindeutiger Unterschied im Diffusionsverhalten beider Kristallorientierungen nachgewiesen werden.

Zur Durchführung von elektrochemischen Messungen wie Batterietests und Cyclovoltammetrie wurden ebenfalls die experimentellen Voraussetzungen geschaffen.



Auch hier wurden ein Messplatz und geeignete Zellgehäuse in Swagelok-Geometrie entworfen. Ausgewählte Dünnschichtkathoden wurden mit einem kommerziellen Flüssigelektrolyt gegen metallisches Lithium zyklert. Sowohl die kubischen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinelle als auch die höherkapazitive orthorhombische  $\text{LiMnO}_2$ -Phase zeigten Batterieaktivität. Die orthorhombische Phase wurde dabei erstmalig mittels Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben hergestellt und elektrochemisch untersucht. In den ersten Zyklen konnten mit diesen Schichten eine doppelt so hohe Kapazität wie mit den kubischen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schichten erzielt werden. Danach erfolgte bereits in den ersten Zyklen eine starke Degradation. Dieser stetige Kapazitätsverlust konnte durch Kombination von ab-initio Rechnungen der Kollegen aus Aachen und Raman-Messungen an zyklerten Dünnschichtkathoden in Übereinstimmung mit der Literatur auf eine zyklusbedingte Transformation der orthorhombischen  $\text{LiMnO}_2$ -Phase in eine kubische Spinell-Phase zurückgeführt werden. Zur Stabilisierung der beteiligten Phasen wird eine Nanostabilisierung mittels einer neuartigen Multilagen-Dünnschichtkathode vorgeschlagen, mit deren Hilfe sich auch die chemische Zusammensetzung der amorph abgeschiedenen Schichten gezielt einstellen lässt. Letzteres wurde in einem ersten Versuch erfolgreich durchgeführt und bestätigt. Weiter lassen sich damit auch Materialscreenings durchführen.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1473 „WeNDe-LIB“ der deutschen Forschungsgesellschaft finanziert und durchgeführt.

## Abstract

In comparison to conventional Lithium-Ion-Batteries (LIB), all-solid-state thin film LIBs have a lot of advantages. They do not leak and burn, they are small, light in weight, offering excellent electrochemical properties like a long service life, low self-discharge rates and a high cyclability. This work is about the preparation and investigation of thin film cathodes, in the material system Lithium-Manganese-Oxygen (Li-Mn-O), for such all-solid-state thin film LIBs. Five different thin film cathodes were synthesized: c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub>, m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, (440)-textured c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and (111)-textured c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Depending on the synthesis parameters, the nanocrystalline films were either single-phase or multiphase.

The film synthesis was carried out by r.f. magnetron sputtering in Argon by using a lithium-poor LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-target and a lithium-rich Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-target respectively. In future this will further allow material screenings of the Li-Mn-O System by co-sputtering. The influence of the working gas pressure and the target power during deposition on the film properties was systematically studied. The elemental composition of all deposited films was determined by inductively coupled plasma optical emissions spectroscopy (ICP-OES) and carried gas hot extraction (CGHE). Higher [Li]/[Mn]-ratios were found with decreasing working gas pressures. The microstructure, the chemical bonding behavior and the mass density of the films were investigated by X-ray diffraction, Raman-spectroscopy and X-ray reflectivity, respectively.

A post deposition thermal annealing was carried out by using different temperatures and atmospheres to investigate the crystallization behavior of the mainly amorphous as-deposited films. A strong influence of the annealing atmosphere was revealed on the phase formation within the films. Some films deposited by Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-target, when annealed under high vacuum atmosphere, showed mainly the formation of an o-LiMnO<sub>2</sub> phase whereas higher air pressures during annealing favored the formation of a cubic-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase and/or a monoclinic-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> phase. Based on the results from literature for powder samples the above observations can be explained by difference of oxygen partial pressure during the annealing process. All films deposited by using the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-target showed mainly a well crystallized c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase after the annealing process.

To investigate the phase transformations more precisely, a new thin film calorimeter was used, which was developed by colleagues from the University of Clausthal. This technique allows for in-situ determination of phase transformations with increas-

ing temperature. These phase transformations were also confirmed by Raman-spectroscopy.

Further it was the aim of this work to develop a dielectric impedance spectroscopy device for analysis on the temperature dependence of the electrical conductivity of thin film cathodes, anode and solid-state electrolytes. With this device it will be possible to get a deeper insight in the charge transport processes of the synthesized thin film materials. As a model system the specific conductivity and the activation energy of a synthesized c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin film cathode was successfully determined and correlated to values from literature.

This work demonstrates for the first time that it is possible to synthesize (111)- and (440)- textured Li-Mn-O films in cubic-spinel structure with nearly the same chemical composition, surface morphology, roughness and chemical bonding behavior. The working gas pressure during deposition was identified as a reason for the change in the average grain orientation in the films. This textured model system based on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type materials is unique in literature and offers a big potential for the research on the lithium-ion diffusion behavior through this kind of thin film cathodes. A preliminary molecular dynamic simulation based on an ab initio approach was carried out by one colleague from the University of Aachen, revealing a grain orientation dependent diffusion behavior of lithium-ions in the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-films.

The electrochemical investigations of the synthesized Li-Mn-O cathodes were carried out in self-developed PTFE-cells with Swagelok geometry. Selected thin film cathodes were cycled against metallic lithium as anode in a commercial available liquid electrolyte. Both the c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films and the o-LiMnO<sub>2</sub> films showed battery activity. The high capacity orthorhombic-LiMnO<sub>2</sub> phase was synthesized by magnetron sputtering and electrochemically investigated for the first time. In the first cycles this phase showed nearly twice the specific capacity of the cubic spinel films, but a faster degradation of the capacity. This was attributed to a cycle-induced transformation of the o-LiMnO<sub>2</sub> phase into the c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phase during the first cycles, as also confirmed by an ab initio calculation of the colleagues of Aachen and additional Raman-measurements on cycled thin film cathodes.

To improve the stability of the phases against electrochemical cycling, a novel cathode construction is proposed, which is based on a phase-stabilization effect often observed in nano-scale multilayers. Such a deposition concept also favors precise composition tailoring of the deposited films, as already successfully confirmed in a few initial trails. Material screenings are possible, too. This work was carried out in the priority program SPP 1473 "WeNDeLIB" of the German Science Foundation.

## Danksagung

Mein Dank gilt all denjenigen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben!

Allen voran danke ich Priv.-Doz. Dr. Sven Ulrich für die Betreuung dieser Arbeit und für die Übernahme des Erstgutachtens.

Prof. Dr. Oliver Kraft danke ich für die Einstellung auf diesem spannenden Thema und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert danke ich ebenfalls für seine Betreuung und die exzellente Organisation des DFG-Schwerpunktprogrammes SPP1473 (WeNDeLIB), aus dessen Mitteln diese Arbeit finanziert werden konnte. Speziell die jährlich durchgeführten Workshops und Austauschtreffen mit den WeNDeLIB-Doktoranden anderer Hochschulen waren mir immer eine große Freude!

Mein weiterer Dank gilt allen Mitarbeitern der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten des IAM-AWP: Dr. Leiste danke ich für seine Unterstützung bei den XRD-Untersuchungen und allen anderen Fragen. Dr. Seemann danke ich für die Unterstützung mit der Impedanzspektroskopie und Frau Dr. Rinke für die Hilfen hinsichtlich der Raman-Spektroskopie, Frau Rabsch für die Einführung in das Rasterelektronenmikroskop und Dr. Ye danke ich für alle technischen Ratschläge und Übersetzungshilfen. Dr. Stüber danke ich für seine allzeit guten Ratschläge und Frau Severloh für die Unterstützung in der Metallographie. Dr. Ziebert danke ich für das gewissenhafte Korrekturlesen all meiner Veröffentlichungen.

Mein besonderer Dank gilt auch den Kollegen aus der chemischen Analytik für die professionelle Durchführung der chemischen Analysen (Herr Dr. Bergfeldt, Frau Dr. Adelhelm, Frau Kaiser und Herr Erbes).

Ich möchte allen Kollegen für die wunderbare Zeit und die vielen schönen Stunden danken. Allen voran hierzu auch meinen lieben Mitdoktorandinnen und Mitdoktoranden. Nicht nur aus wissenschaftlicher, sondern auch aus menschlicher Sicht hätte ich keine besseren Kollegen haben können. Speziell auch unseren Technikern S. Zils, S. Schweiger, S. Mumbauer, Frau L. Trauth, Herr Dörfler und Herr Lang sei hier besonders für ihre Unterstützung gedankt!

Weiter möchte ich unseren Projektpartnern aus Aachen (K. Chang, D. Music, B. Hallstedt), aus Münster (F. Berkemeier) und aus Goslar (H. Wulfmeier) für die hervorragende Zusammenarbeit und den allzeit regen wissenschaftlichen Austausch danken. Dr. Albrecht Zimmermann danke ich für die Korrektur dieser Arbeit hinsichtlich Grammatik und Rechtschreibung. Und zum Schluss danke ich meiner Familie und meinen lieben Eltern für ihren Rückhalt und die Finanzierung meiner gesamten wissenschaftlichen Laufbahn.

Allen Beteiligten meinen herzlichsten Dank!

Karlsruhe,  
28.01.2014

Julian Fischer  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

## Symbole und Abkürzungen

$a$	Gitterparameter
$\alpha$	Korrekturfaktor Spannungsabfall Plasmamitte zu Plasmarand
$\alpha_{\text{Ox}}^i$	Aktivität der oxidierenden Spezies
$\alpha_{\text{Red}}^i$	Aktivität der reduzierenden Spezies
$B_i$	Beweglichkeit der Teilchen $i$
$b$	Gitterparameter
$\beta$	Phase des Wechselstroms
$C$	Kapazität
$c$	Gitterparameter
$c_i$	Konzentration der Teilchenart $i$
$d_{\text{hkl}}$	Netzebenenabstand
$d\xi$	Infinitesimale Änderung in der elektrischen Polarisierbarkeit
$dl$	Infinitesimale Verschiebung
$D_i$	Diffusionskoeffizient einer Teilchenart $i$
$D_0$	Präexponentieller Faktor
$d_s$	Schichtdicke
$\delta$	Geometrischer Winkel
$E_{\text{Ion}}$	Energie der zerstäubenden Ionen
$E_s$	Energieschwelle, ab der die Zerstäubung beginnt
$E^i$	Redox Potenzial einer Halbzelle $i$
$E_0^i$	Standardpotenzial eines Redox-Systems $i$
$\Delta E$	Spannungsdifferenz einer galvanischen Zelle
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_x$	Eindimensionales elektrisches Feld (in $x$ -Richtung)
$E_1$	Untere Ladeschlussspannung
$E_2$	Obere Ladeschlussspannung
$e$	Elementarladung
$\varepsilon$	Reduzierte Energie

F	Faraday-Konstante
$F_i$	Kraft auf das Teilchen i in einem elektrischen Feld
$\Gamma$	Geometrischer Winkel
$\hat{I}$	Wechselstrom in komplexer Schreibweise
$i_i$	Stromdichte eines Teilchens i
$i_0$	Amplitude des Wechselstroms
$j_i$	Flussdichte eines Teilchens i
$j_{ion}$	Ionensättigungsstromdichte im Plasma
$k_B$	Boltzmann Konstante
L	Induktivität
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
$\lambda$	Wellenlänge
m	Ganze Zahl
$m_{ion}$	Masse der zerstäubenden Ionen
$m_T$	Masse der Targetatome
$n_e$	Ladungsträgerdichte der Elektronen im Plasma
$\Omega$	Winkel bei XRR Messung
$\omega$	Kreisfrequenz
$P_{O_2}$	Sauerstoff-Partialgasdruck
$\Psi$	Geometrischer Winkel
$\Phi$	Phasenverschiebung zwischen Wechselspannung und Wechselstrom
$\varphi$	Phase der Wechselspannung
R	Allgemeine Gaskonstante
$\rho$	Massendichte
$s_e(\epsilon)$	Elektronischer Bremsquerschnitt
$s_n(\epsilon)$	Elastischer Bremsquerschnitt
$\sigma_{DC}$	Gleichstromleitfähigkeit
$\sigma_{ges}$	Gesamtleitfähigkeit
$\sigma_i$	Leitfähigkeitsbeitrag einer Teilchenart i
T	Absolute Temperatur

$T_e$	Elektronentemperatur im Plasma
$t$	Zeit
$\Theta_{hkl}$	XRD-Einfallswinkel
$U$	Elektrische Spannung
$U_0$	Oberflächenbindungsenergie des Targets
$\hat{U}$	Wechselspannung in komplexer Schreibweise
$u_0$	Amplitude der Wechselspannung
$v_i$	Driftgeschwindigkeit der Teilchenart $i$
$x$	Menge an eingelagertem Lithium (z.B. $Li_xMn_2O_4$ )
$Y_{tot}$	Zerstäubungsausbeute
$\hat{Z}$	Impedanz in komplexer Schreibweise
$Z_{ion}$	Kernladungszahl der zerstäubenden Ionen
$Z_T$	Kernladungszahl der Targetatome, bzw. gewichtete mittlere Kernladungszahl
$z$	Anzahl der ausgetauschten Elektronen bei einem Redox-Paar
$z_e$	$z$ -fache Elementarladung eines Teilchens $i$
AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope)
as dep.	Wie abgeschieden (engl. as deposited)
CCD	Charge-coupled Device
CV	Cyclovoltammetrie (eng l. Cyclic voltammetry)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition)
DLC	Amorpher Kohlenstoff (engl. Diamond like Carbon)
DMC	Dimethylcarbonat
EBD	Elektronenstrahlverdampfen (engl. Electron Beam Deposition)
EC	Ethylencarbonat
EDX	Energieselektive Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-ray spectroscopy)
EMK	Elektromotorische Kraft
EMC	Ethylmethylcarbonat



ESD	Elektrostatische Sprühabscheidung (engl. Electrostatic Spray Deposition)
FPM	Fluorkautschuk
GALV	Galvanostatisches Zyklieren
GITT	Gepulste galvanostatische Titration (engl. Galvanostatic Intermittent Titration Technique)
HF	Hochfrequenz
ICDD	Internationale Beugungsdatenbank (engl. International Centre for Diffraction Data)
ICP	Induktiv eingekoppeltes Plasma (engl. Inductively coupled Plasma)
ICSD	Datenbank der anorganischen Kristallstrukturen (engl. Inorganic Crystal Structure Database)
IMPE	Impedanzspektroskopie
JCPDS	engl. Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LVSO	Lithium-Vanadium-Silizium-Sauerstoff
MAG	Hochleistungskathodenzerstäuben (engl. Magnetron sputtering)
MECH	Mechanische Schichteigenschaften
OCV	Leerlaufspannung (engl. Open Circuit Voltage)
OES	Optische Emissionsspektroskopie (engl. Optical Emission Spectroscopy)
PC	Propylencarbonat (im Anhang dann später Polycarbonat)
PE	Polyethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
PI	Polyimid
PITT	Gepulste potentiostatische Titration (engl. Potentiostatic Intermittent Titration Technique)
PLD	Laserstrahlverdampfen (engl. Pulsed Laser Deposition)
PTFE	Teflon

PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapor Deposition)
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. Rutherford Backscattering Spectroscopy)
RTA	Kurzzeitige Wärmenachbehandlung (engl. Rapid Thermal Annealing)
SAED	Feinbereichsbeugung (engl. Selected Area Electron Diffraction)
SEI	Reaktions-Grenzschicht zwischen LIB-Elektrodenmaterial und Flüssig-elektrolyt (engl. Solid-Elektrolyte-Interface)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl. Scanning Electron Microscope)
SIMS	Sekundär Ionen Massenspektroskopie
SOL	Sol-Gel-Prozess
SRAM	Statischer Speicher (engl. Static Random-Access Memory)
SSR	Festkörperreaktion (engl. Solid-State-Reaction)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFC	Dünnschichtkalorimetrie (engl. Thin-Film Calorimetry)
UV	Ultraviolett
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray Diffraction)
XRR	Röntgenreflektometrie (engl. X-ray Reflectivity)

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract.....	IV
Danksagung.....	VI
Symbole und Abkürzungen.....	VIII
Inhaltsverzeichnis.....	1
<b>1 Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>4</b>
<b>2 Grundlagen und Literaturübersicht.....</b>	<b>7</b>
2.1 Die galvanische Zelle.....	7
2.2 Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie .....	10
2.3 Das Materialsystem Lithium-Mangan-Sauerstoff.....	16
2.3.1 Oxidverbindungen im System Li-Mn-O .....	16
2.3.2 Ausgewählte Kathodenmaterialien im System Li-Mn-O .....	23
2.4 Literaturlauswertung zu Dünnschichtkathoden im System Li-Mn-O .....	33
2.5 Grundlagen der Kathodenzerstäubung .....	46
<b>3 Experimentelle Grundlagen und verwendete Materialien .....</b>	<b>52</b>
3.1 Versuchsplanung.....	52
3.2 Probenpräparation und Schichtherstellung .....	55
3.3 Wärmenachbehandlung.....	57
3.4 Bestimmung der Schichtdicke.....	58
3.5 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung .....	59
3.5.1 Induktiv eingekoppelte - optische Emissionsspektroskopie.....	59
3.5.2 Trägergas-Heißextraktion .....	61
3.6 Untersuchung der Schichtmorphologie .....	62
3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie .....	63
3.6.2 Rasterkraftmikroskopie .....	63
3.7 Untersuchung der Schichtphasen und Mikrostruktur.....	65
3.7.1 Röntgenbeugung.....	65
3.7.2 Raman-Schwingungsspektroskopie.....	68
3.7.3 Dünnschichtkalorimetrie .....	70
3.8 Untersuchung der physikalischen Schichteigenschaften.....	72
3.8.1 Röntgenreflektometrie .....	72
3.8.2 Impedanzspektroskopie.....	75
3.9 Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens .....	83
3.9.1 Batterietest .....	83

	3.9.2 Cyclovoltammetrie .....	86
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>90</b>
4.1	<i>Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des <math>\text{Li}_2\text{MnO}_2</math>-Targets bei 50 W Hochfrequenzleistung.....</i>	90
4.1.1	Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten.....	90
4.1.2	Charakterisierung nach der Wärmebehandlung.....	97
4.2	<i>Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des <math>\text{Li}_2\text{MnO}_2</math>-Targets bei 100 W Hochfrequenzleistung.....</i>	99
4.2.1	Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten.....	99
4.2.2	Charakterisierung nach der Wärmebehandlung.....	106
4.3	<i>Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des <math>\text{Li}_2\text{MnO}_2</math>-Targets bei 150 W Hochfrequenzleistung.....</i>	115
4.3.1	Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten.....	115
4.3.2	Charakterisierung nach der Wärmebehandlung.....	120
4.4	<i>Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math>-Targets bei 100 W Hochfrequenzleistung.....</i>	129
4.4.1	Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten.....	129
4.4.2	Charakterisierung nach der Wärmebehandlung.....	136
4.5	<i>Dünnschichtsynthese der kubischen <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math> Spinell-Struktur.....</i>	141
4.5.1	Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens ausgewählter Dünnschichtkathoden mit kubischer Spinell-Struktur .....	142
4.5.2	Entwicklung eines Modellsystems zur Untersuchung texturbedingter Einflüsse auf das Batterieverhalten der kubischen Spinell-Struktur.....	157
4.5.3	Dünnschichtkalorimetrie an einer Dünnschichtkathode mit kubischer Spinell-Struktur .....	163
4.5.4	Messung der spezifischen Leitfähigkeit einer kubischen $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Dünnschichtkathode mittels Impedanzspektroskopie.....	165
4.6	<i>Dünnschichtsynthese der orthorhombischen <math>\text{LiMnO}_2</math>-Struktur .....</i>	171
4.6.1	Untersuchung der Schichtphasen .....	172
4.6.2	Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens ausgewählter Dünnschichtkathoden mit orthorhombischer $\text{LiMnO}_2$ -Struktur .....	176
4.6.3	Langzeitstabilität des Herstellungsprozesses der orthorhombischen $\text{LiMnO}_2$ Dünnschichtkathoden.....	179
4.7	<i>Dünnschichtsynthese der monoklinen <math>\text{Li}_2\text{MnO}_3</math>-Struktur .....</i>	183
4.8	<i>Neuartiges Viellagenkonzept für LIB-Dünnschichtkathoden.....</i>	186
<b>5</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>193</b>
5.1	<i>Generelle Betrachtung der chemischen Analyseergebnisse .....</i>	193
5.2	<i>Diskussion der erzielten Massendichten und Aufwachsrate der abgeschiedenen Li-Mn-O-Schichten .....</i>	197
5.3	<i>Diskussion der Röntgenbeugungsanalysen .....</i>	198

5.3.1	Strukturelle Diskussion der Schichten des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets .....	204
5.3.2	Strukturelle Diskussion der Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets .....	206
5.4	<i>Diskussion der Raman-Schwingungsspektren</i> .....	212
5.4.1	Raman-Betrachtungen der Schichten des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets .....	213
5.4.2	Raman-Betrachtungen der Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets .....	216
5.5	<i>Elektrochemische Diskussion der kubischen <math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math>-Phase</i> .....	220
5.6	<i>Betrachtungen des Texturmodells an kubischen Lithiummanganoxid Spinellen</i> .....	223
5.7	<i>Impedanzspektroskopie</i> .....	228
5.8	<i>Diskussion der orthorhombischen <math>\text{LiMnO}_2</math>-Struktur</i> .....	230
5.9	<i>Diskussion des Multilagenaufbaus</i> .....	234
5.9.1	Diskussion der chemischen Zusammensetzung .....	234
5.9.2	Strukturelle Untersuchungen .....	235
5.9.3	Ausblick.....	237
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>239</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>245</b>
A.1	<i>Literaturauswertung zu Li-Mn-O Dünnschichtkathoden</i> .....	245
A.2	<i>Ergänzende Raman-Studie der orthorhombischen <math>\text{LiMnO}_2</math>-Schichten</i> .....	260
A.3	<i>Temperaturgradienten des verwendeten Rohrofens</i> .....	265
A.4	<i>Bestimmung eines geeigneten Gehäusematerials für LIB Swagelok Testzellen</i> .....	265
<b>B</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>268</b>
<b>C</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>281</b>
<b>D</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>282</b>

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Siegeszug der tragbaren Unterhaltungselektronik schreitet unaufhörlich fort. Die Umsätze an Mobiltelefonen, Smartphones, Tablet-PCs sowie tragbaren Computern oder Kameras sind in den letzten Jahren stark angestiegen. Es findet sich heutzutage fast kein Haushalt mehr, in dem nicht mehrere dieser Geräte Verwendung finden. Der stetige Wandel der Gesellschaft und jedes Einzelnen, zu jeder Zeit und überall für seine Mitmenschen erreichbar zu sein und auf all seine privaten oder geschäftlichen Daten auch von unterwegs zugreifen zu können, zwingt die Hersteller zunehmend, immer kleinere und leistungsfähigere Energiespeicher zu entwickeln, die den täglichen Anforderungen des Anwenders gerecht werden. Eine lange Lebensdauer, kürzere Ladezeiten und ein hohes Maß an Sicherheit stehen dabei im Vordergrund. Die meisten dieser Geräte arbeiten heutzutage mit sogenannten Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Diese Batterien sind wieder aufladbar und bilden derzeit die beste Kombination aus Gewicht, Kompaktheit sowie gespeicherter Energie- und Leistungsdichte.

Die meisten kommerziell erhältlichen LIBs arbeiten allerdings auch heute noch mit dem Kathodenmaterial Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ), welches sowohl toxisch als auch aufgrund seiner Ressourcenknappheit sehr teuer ist. Ein weiterer Nachteil sind die eingesetzten hochentzündlichen Flüssigelektrolyte, die im Falle eines Gerätedefekts auslaufen, sich erhitzen oder teilweise sogar entzünden können. Aufgrund dieser auf der Hand liegenden Probleme werden in den letzten Jahren verstärkt Forschungsanstrengungen unternommen, die hier Abhilfe schaffen sollen.

Eine vielversprechende alternative Speichertechnologie stellen Feststoff-Dünnschicht-LIBs dar. Bei diesen Batterien bestehen die Anode, die Kathode und der Elektrolyt ausschließlich aus Festkörperbestandteilen. Dadurch können sie sich weder entzünden, explodieren oder auslaufen. In diesen Batterien, die in [Kapitel 2.2](#) näher beschrieben werden, sind Kathode, Elektrolyt und Anode in alternierenden nano- bis mikrometerdicken Schichten übereinandergestapelt. Damit lassen sich sehr kompakte, leichte und leistungsfähige Energiespeicher herstellen, da auf dicke Stromableiter oder Separatoren verzichtet werden kann. Ein weiterer Vorteil sind die kurzen Diffusionswege der Lithium-Ionen innerhalb der einzelnen Schichten, was eine geringere Ladezeit für den Endverbraucher mit sich bringt. Die technische Herausforderung bei der Entwicklung von Dünnschicht-LIBs besteht darin, Kathodenmaterialien in Dünnschichtform zu designen, die eine große Menge an Lithium-Ionen speichern können und gleichzeitig gute elektrische Leiteigenschaften hinsichtlich des Ladungstransports durch die beteiligten Schichten besitzen.

Eine umweltfreundliche und kostengünstige Alternative zu dem häufig eingesetzten  $\text{LiCoO}_2$ , stellen beispielsweise Mischoxide aus dem ternären System Lithium-Mangan-Sauerstoff dar. In diesem Materialsystem existieren eine Vielzahl an kristallinen Strukturen und Phasen, die Batterieaktivität hinsichtlich der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen besitzen. Dabei gibt es sowohl sehr stabile Phasen (z.B.  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$ ) als auch hochkapazitive Phasen (z.B.  $\text{o-LiMnO}_2$ ,  $\text{m-Li}_2\text{MnO}_3$ ), die zwar schon in Pulverform untersucht wurden, teilweise bis heute allerdings noch nahezu keine Bearbeitung in Dünnschichtform erfahren haben. Speziell zu den höherkapazitiven Dünnschichtmaterialien aus diesem System gab es zu Beginn dieser Arbeit noch keinerlei ISI-referierte Veröffentlichungen.

Die Erforschung dieser Dünnschichten ist nicht nur aus Sicht der industriellen Nutzbarkeit von großem Interesse, sondern auch aus wissenschaftlicher Sicht. Solche planaren Schichtsysteme eignen sich hervorragend zur Untersuchung der intrinsischen physikalischen Materialeigenschaften ohne Zusätze wie beispielsweise Leitadditive und Binder, die in kommerziellen Pulverkathoden zwangsläufig zur Gewährleistung eines guten Stromtransports und der mechanischen Stabilität eingesetzt werden müssen. Auch spezifische Leitfähigkeiten und Diffusionseigenschaften lassen sich an Dünnschichten sehr gut studieren.

Die Aufgabe dieser Arbeit besteht darin, Dünnschicht-Kathoden im Materialsystem Li-Mn-O herzustellen und hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und Eigenschaften zu charakterisieren. Als erste Promotion zum Thema „Dünnschicht-LIB“ in der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten am Institut für Angewandte Materialien-Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) gilt es zunächst die experimentellen Voraussetzungen zu schaffen sowohl Batterietests, cyclovoltammetrische Messungen als auch Leitfähigkeitsmessungen an dünnen Schichten durchführen zu können. In diesem Zuge besteht die Aufgabe auch darin, einen Messplatz zu entwerfen und aufzubauen, der die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Dünnschichtkathoden, Dünnschicht-Feststoffelektrolyten und Dünnschichtbatterien mittels temperaturabhängiger Impedanzspektroskopie ermöglichen soll.

Bei der Herstellung der Schichten kommt das Verfahren des Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubens zum Einsatz, da es größtmögliche Variabilität mit gleichzeitig optimalen Schichtqualitäten vereint. Dieses Verfahren ist industriell weit verbreitet und bietet zusätzlich das Potenzial der Aufskalierung auf große Schichtflächen. Es soll der Zusammenhang zwischen Prozessparametern der Schichtsynthese und der Schichteigenschaften wie chemische Zusammensetzung, Massendichte, Mikrostruktur und atomarer Bindungseigenschaften untersucht werden.

In einem weiteren Schritt wird dann der Einfluss einer Wärmenachbehandlung mit unterschiedlichen Ofenatmosphären und Temperaturen untersucht.

Zum Schluss soll ein neuartiges Multilagenmodell entwickelt werden, mit dessen Hilfe sich künftig die Nanostabilisierung der hochkapazitiven Kristallstrukturen untersuchen und die chemische Zusammensetzung einzelner Schichten gezielt einstellen lassen wird.



## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

Dieses Kapitel soll dem Leser einen Überblick über die Grundlagen der Lithium-Ionen-Technologie vermitteln. Zunächst wird dabei auf LIBs und ihre grundlegende Funktionsweise eingegangen. Dabei werden sowohl nasschemische als auch feststoffbasierte LIBs betrachtet. Anschließend folgt eine kurze Einführung in das ternäre Li-Mn-O System im Hinblick auf seine batterieaktiven Phasen. Aus allen Phasen werden anschließend drei Vielversprechende ausgewählt, die dann in dieser Arbeit als Dünnschichten synthetisiert und untersucht werden sollen. Der nächste große Abschnitt beschäftigt sich dann mit einer umfangreichen Literatur-Recherche<sup>1</sup>, die auf dem Gebiet der Li-Mn-O Dünnschichtkathoden durchgeführt wurde. Hier wird der Hauptfokus auf  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -basierte Dünnschichten gelegt. Es wird sowohl auf die unterschiedlichen Herstellungsverfahren als auch auf die jeweiligen Schichteigenschaften eingegangen. In diese Literatur-Recherche ist auch ein kurzer Abschnitt über beeinflussende Faktoren einer LIB im Betrieb eingebettet. Der letzte Teil gibt einen theoretischen Überblick über das in dieser Arbeit verwendete Dünnschicht-Herstellungsverfahren mit seinen plasmatechnischen Grundlagen. Hierbei handelt es sich um das Verfahren des Magnetronezerstäubens, das auch Hochleistungskathodenzerstäubung genannt wird.

### 2.1 Die galvanische Zelle

In diesem Abschnitt wird das Prinzip einer galvanischen Zelle beschrieben, da sie das grundlegende elektrochemische Funktionselement einer LIB darstellt. Wird beispielsweise ein Zinkblech in eine wässrige Lösung eingetaucht, so werden an seiner Oberfläche einige  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in der Flüssigkeit gelöst [1]. Die im Metall zurückbleibenden Elektronen laden das Blech negativ auf und sorgen dafür, dass sich die gelösten positiv geladenen  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen nicht allzu weit von der Oberfläche des Blechs entfernen können. Nach einer Weile kommt es daher zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes<sup>2</sup> zwischen Elektronen und Ionen.

Dieses Verhalten ist nicht für alle Metalle gleich. Je stärker die Tendenz eines Metalls ist, Ionen spontan in Lösung zu überführen<sup>3</sup>, desto stärker lädt es sich beim Ein-

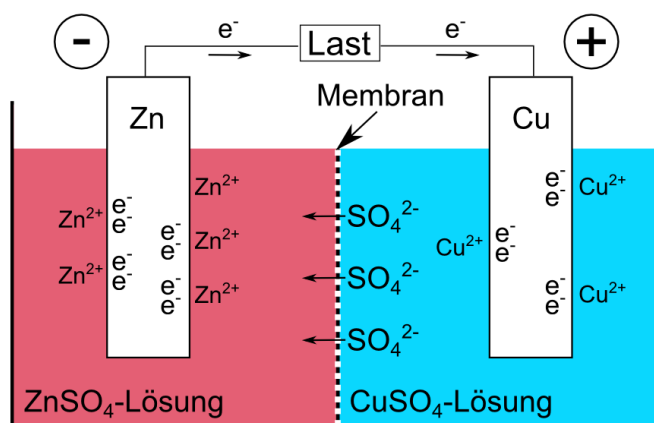
---

<sup>1</sup> Eine tabellarische Auswertung hierzu befindet sich im Anhang.

<sup>2</sup> Dieses Gleichgewicht wird auch als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet.

<sup>3</sup> Man spricht dabei auch von einem Lösungsdruck oder einer Lösungstension.

tauchen auf. Befinden sich demnach zwei unterschiedliche Metalle getrennt voneinander in zwei Flüssigkeiten, so kann zwischen beiden, unter Verwendung eines idealen<sup>4</sup> Spannungsmessgeräts, eine Potenzialdifferenz<sup>5</sup> gemessen werden. Da die Elektronen auf beiden Seiten allerdings nicht abfließen können, bleibt das System stabil in seinem Gleichgewicht. Werden beide Metalle elektrisch leitend miteinander verbunden, dann findet ein Elektronenfluss von der elektronenreichen Seite auf die elektronenärmere Seite statt, um das Potenzialgefälle auszugleichen. Nach einer bestimmten Zeit wird sich wieder ein Gleichgewichtszustand ausbilden und der Stromfluss erneut zum Erliegen kommen. Elektrische Energie lässt sich aus solch einem Aufbau erst dann kontinuierlich gewinnen, wenn beiden Flüssigkeiten ein ionenleitendes Salz zugesetzt wird und beide Lösungen über eine ionenleitende Wegstrecke miteinander verbunden werden. Erst wenn zusätzlich zum äußeren Elektronenstromkreis auch in der Flüssigkeit zwischen den beiden Elektroden ein Ladungsträgertransport stattfinden kann, liegt ein geschlossener Stromkreis vor. Ein häufig zitiertes elektrochemisches Beispiel hierzu ist das Daniell-Element (vgl. [Abb. 1](#)).



**Abb. 1:** Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle (Daniell-Element). Vgl. [1].

Bei dieser galvanischen Zelle sind eine Zinksulfat-Lösung und eine Kupfersulfat-Lösung über eine ionenleitende Membran räumlich voneinander separiert. In die Zink-Lösung wird eine metallische Zinkelektrode und in die Kupfer-Lösung eine metallische Kupferelektrode eingetaucht. Beide Elektroden werden über einen elektrischen Verbraucher miteinander verbunden. Da Zink einen größeren Lösungsdruck

<sup>4</sup> Gemeint ist dabei ein unendlich hoher Innenwiderstand.

<sup>5</sup> Diese Spannungsdifferenz wird auch als Elektromotorische Kraft (kurz EMK) bezeichnet.

als Kupfer besitzt, gehen auf der linken Seite deutlich mehr  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen in Lösung als  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen auf der rechten Seite (vgl. Abb. 1). Die gelösten Zink-Kationen bilden mit den in der Lösung vorhandenen Sulfat-Ionen Zinksulfat und können sich frei in der Flüssigkeit bewegen. Die freigesetzten Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis, unter Verrichtung von elektrischer Arbeit, auf die Kupferelektrode, wo sie das gelöste Kupfersulfat dazu veranlassen, metallisches Kupfer an der Elektrode und negativ geladene Sulfat-Anionen in Lösung zu bilden. Diese Sulfat-Anionen diffundieren über die ionenleitende Membran in die Zinksulfat-Lösung und reagieren dort mit Zn-Ionen erneut zu Zinksulfat. Dabei handelt es sich um einen kontinuierlichen Stromkreis, der so lange abläuft, wie Kupfer- und Zink-Kationen und/oder Sulfat-Anionen für die Aufrechterhaltung vorhanden sind.

Der Grund, warum Metalle unterschiedlich viele Ionen im Kontakt mit Flüssigkeiten bilden können, ist ihre unterschiedliche Bereitschaft, Elektronen entweder aufzunehmen oder abzugeben. Nimmt ein Element während einer chemischen Reaktion Elektronen auf, so wird es reduziert; gibt das Element Elektronen ab, so wird es oxidiert<sup>6</sup>. Wie stark die Tendenz eines Materials ist, Elektronen entweder aufzunehmen oder abzugeben, lässt sich quantitativ an der sogenannten Redoxreihe oder elektrochemischen Spannungsreihe ablesen. Die Redoxreihe ist eine Staffelung verschiedener Redoxpaare<sup>7</sup> hinsichtlich ihrer zugehörigen Standardpotenziale. Ein Standardpotenzial lässt sich ermitteln, indem ein bestimmtes Redoxsystem in einer galvanischen Zelle gegen eine Standard-Wasserstoffelektrode betrieben wird. Das Potenzial einer Standard-Wasserstoffelektrode (Redoxsystem:  $\text{H}/\text{H}^{1+}$ ) beträgt der Konvention nach 0 V. Je negativer die gemessene Spannung eines Redoxpaars gegen diese Standard-Wasserstoffelektrode ist, desto stärker ist das chemische Element gewillt, Elektronen abzugeben. Je positiver die gemessene Spannung ist, desto mehr ist das chemische Element gewillt, Elektronen aufzunehmen. Es müssen immer zwei Spezies (also zwei Redoxpaare) an einer Reaktion beteiligt sein, um einen Elektronenaustausch zu ermöglichen.

Meist ist die Elektronen-Aufnahme eines Elements verknüpft mit einer gleichzeitigen Elektronen-Abgabe eines anderen Elements<sup>8</sup>. In einer galvanischen Zelle finden

---

<sup>6</sup> Elemente, die gerne Elektronen aufnehmen, werden als Oxidationsmittel bezeichnet, und Elemente die gerne Elektronen abgeben, werden als Reduktionsmittel bezeichnet.

<sup>7</sup> Ein Redoxpaar ist immer die Kombination aus einer oxidierten und reduzierten Form einer Spezies. z.B.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}/\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ . Ein Redoxpaar wird auch als Redoxsystem bezeichnet.

<sup>8</sup> Dies wird auch als Redox-Reaktion bezeichnet.

diese Reduktions- und Oxidationsreaktion an räumlich voneinander getrennten Elektroden in sogenannten Halbzellen statt (siehe Daniell-Element). Zwei kombinierte Halbzellen ergeben eine vollständige galvanische Zelle. Die elektrische Spannung einer galvanischen Zelle lässt sich über die Differenz der Redoxpotenziale ihrer Halbzellen errechnen [1].

$$\Delta E = E^1 - E^2 \quad [1]$$

Die einzelnen Redoxpotenziale lassen sich über die Nernst-Gleichung bestimmen, die neben dem Standardpotenzial eines Redoxsystems auch den Konzentrationsunterschied zwischen der reduzierten und oxidierten Form eines Materials berücksichtigt [1]:

$$E^i = E_0^i + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \left( \frac{\alpha_{Ox}^i}{\alpha_{Red}^i} \right) \quad (i=1,2) \quad [2]$$

Dabei ist  $E_0$  das Standardpotenzial,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  die Faraday-Konstante und  $z$  die Anzahl der ausgetauschten Elektronen des betrachteten Redoxpaares.  $\alpha_{Ox}$  und  $\alpha_{Red}$  sind die Aktivitäten<sup>9</sup> der beteiligten oxidierten und reduzierten Spezies, bezogen auf die Standardkonzentration von 1 mol/l. Durch die Abhängigkeit von  $\alpha_{Ox}$  und  $\alpha_{Red}$  lässt sich mit Hilfe der Nernst-Gleichung auch verstehen, warum in einer galvanischen Zelle während des Betriebs die Zellspannung abnimmt, da eine Spezies stetig aufgebraucht wird.

## 2.2 Die Lithium-Ionen-Sekundärbatterie

Das eben erwähnte Daniell-Element ist nur ein Beispiel von vielen, wie eine elektrochemische Zelle realisiert werden kann. Es gibt eine Vielzahl an Redoxsystemen die oft beliebig miteinander kombiniert werden können und mit denen sich die unterschiedlichsten elektrischen Spannungen erzeugen lassen. Bei der Entwicklung von elektrochemischen Energiespeichern für den alltäglichen Gebrauch steht immer im Vordergrund, dem Anwender möglichst viel Energie über einen möglichst langen

---

<sup>9</sup> Aktivitäten entsprechen in idealen Lösungen den Konzentrationen.

Zeitraum zur Verfügung zu stellen. Demnach ist es wichtig, Redoxsysteme zu wählen, die aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften eine besonders hohe Energie- und Leistungsdichte erzielen können. Da die elektrische Leistung auch als Produkt von elektrischem Strom und Spannung ausgedrückt werden kann, können elektrochemische Energiespeicher mit höherer Zellspannung größere elektrische Leistungen erbringen. Daher ist es sinnvoll, die Redoxpaare in einer Zelle so zu wählen, dass durch ihre Kombination eine möglichst hohe elektromotorische Kraft hervorgerufen wird. Das Redoxsystem  $\text{Li}/\text{Li}^{1+}$  des Alkalimetalls Lithium hat mit  $-3,0401\text{ V}$  eines der betragsmäßig größten Standardpotenziale im Periodensystem [2] und ist demnach sehr gut geeignet um Batterien zu entwickeln, die hohe Zellspannungen erzeugen. Weiterhin ist Lithium mit einer Massendichte von nur  $0,534\text{ g/cm}^3$  ein sehr leichtes Element, was gerade für portable Energiespeicher von Vorteil ist.

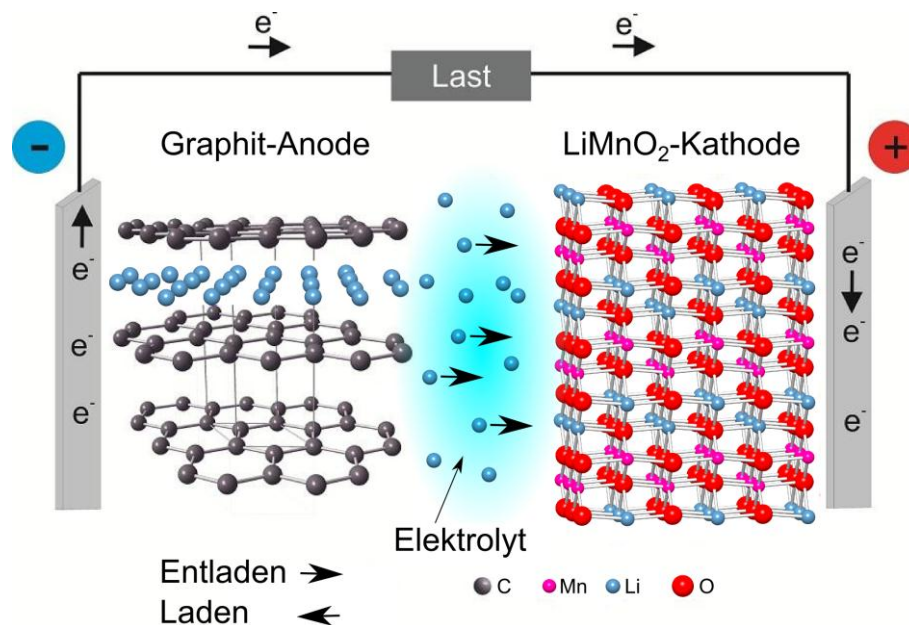


Abb. 2: Schematische Darstellung einer nasschemischen Lithium-Ionen-Zelle.

Bei der Auswahl der Elektroden-Materialien ist neben der Spannung und der Massendichte aber auch wichtig, dass die elektrochemische Zelle genügend Redox-Spezies besitzt, um die Spannung über einen möglichst langen Zeitraum aufrechterhalten zu können. Ein Beispiel, das beide Voraussetzungen erfüllt, ist die in Abb. 2 schematisch dargestellte Lithium-Ionen-Zelle. Bei einer LIB gibt es wie bei jeder galvanischen Zelle auch zwei Elektroden, an denen getrennt voneinander Reduktions- und Oxidationsprozesse ablaufen. Hier bestehen die Elektroden jedoch nicht aus reinen Metallen, sondern aus kristallinen Festkörpern, die in der Lage sind, Lithium-

Ionen in ihrer Kristallstruktur einzulagern und zu speichern. Als negative Elektrode kommt meist Graphit zum Einsatz (siehe [Abb. 2](#)). Als positive Elektrode können Lithium-Übergangsmetalloxide wie beispielsweise  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}_4$  oder  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  eingesetzt werden. Solch ein Aufbau führt, je nach verwendetem Übergangsmetalloxid, zu Zellspannungen zwischen 3,0 V und 5,0 V. Zwischen beiden Elektroden befindet sich eine mit einem Flüssigelektrolyt getränkte poröse Membran. Dieser Separator sorgt für eine mechanische und elektrische Trennung beider Elektroden (vgl. [Abb. 2](#)). Der Flüssigelektrolyt besteht meist aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln<sup>10</sup>, denen ein Lithium-Leitsalz<sup>11</sup> zugegeben wurde. Die Zellreaktion läuft dabei wie folgt ab: Tritt ein Lithium-Atom aus der Graphitelektrode aus, so gibt diese gleichzeitig ein Elektron ab, welches über den äußeren Stromkreis zur positiven Elektrode fließt. Das gelöste Lithium-Ion wird durch die negativ geladenen Leitsalz-Anionen im Elektrolyt zur positiven Elektrode transportiert und tritt dort in das Kristallgitter des Übergangsmetalloxides ein. Das ebenfalls in die positive Elektrode eintretende Elektron rekombiniert bei seiner Ankunft allerdings nicht mit dem Lithium-Ion, sondern mit einem der beteiligten Metalloxid-Kationen im Wirtsgitter<sup>12</sup>. In der positiven Elektrode wird das Lithium ionisch eingelagert.

Da es sich bei einer LIB um eine sogenannte Sekundärbatterie<sup>13</sup> handelt, kann dieser Prozess auch in umgekehrter Richtung ablaufen. Beim Anlegen einer elektrischen Gleichspannung können die Lithium-Ionen wieder aus der positiven Elektrode ausgelagert und in das Graphitgitter zurückgeführt werden. Chemische Verbindungen, wie beispielsweise die Übergangsmetalloxide, die eine bestimmte Fremdspezies in ihrem Wirtsgitter reversibel ein- und auslagern können, ohne dabei aber ihr Gitter maßgeblich zu verändern, werden als Interkalations-Verbindungen bezeichnet. Wird eine Spezies eingelagert, spricht man von Interkalation, wird sie ausgelagert, spricht man von Deinterkalation.

---

<sup>10</sup> z.B.: Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC), Propylencarbonat (PC), Ethylmethylcarbonat (EMC)

<sup>11</sup> z.B.:  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$

<sup>12</sup> Im Falle der in [Abb. 2](#) dargestellten  $\text{LiMnO}_2$ -Elektrode wäre es das Redoxpaar  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ .

<sup>13</sup> Umgangssprachlich auch als „wieder aufladbare Batterie“ oder „Akkumulator“ bezeichnet.

In früheren lithiumbasierten Batterien wurde die negative Elektrode oft durch metallisches Lithium realisiert. Dies führte jedoch in einigen Fällen während des Betriebs zu leitenden Kanälen<sup>14</sup>, die den Separator durchzogen und die Zelle kurzschlossen. Weil das bis hin zur Überhitzung und Entzündung der Batterie führen konnte, wurden diese sogenannten Lithium-Batterien etwas später durch die weiterentwickelten LIBs mit Graphitelektrode ersetzt. Metallische Lithiumelektroden werden heute meist nur noch im Labormaßstab eingesetzt, da sich mit ihrer Hilfe sehr gut die Einflüsse der beiden Elektroden auf die Gesamtzelle gesondert untersuchen lassen.

In der vorliegenden Arbeit werden die hergestellten Dünnschichten meist als „LIB-Kathode“ bezeichnet. Eine eindeutiger Bezeichnung an dieser Stelle wäre „positive Elektrode der LIB“, da sich die Polarität der Batterie während des Lade- und Entladevorgangs im Normalbetrieb nicht ändert. Mit der Benutzung der Begriffe Kathode und Anode sollte generell vorsichtig umgegangen werden. Das hat folgenden Grund: laut Definition ist die Kathode diejenige Elektrode einer galvanischen Zelle, an der die Reduktionsreaktion stattfindet. Da im Falle einer Sekundärbatterie die Reduktion allerdings je nach Lade- oder Entladevorgang entweder auf der einen oder der anderen Seite stattfindet, so ist eine eindeutige Zuordnung der Elektrodenseite alleine durch den Begriff „Kathode“ nicht gegeben. Dies wäre erst dann der Fall, wenn zusätzlich auch die momentan ablaufende Reaktionsrichtung angegeben würde. In dieser Arbeit bezieht sich der Begriff Kathode demnach immer auf den Entladefall. Weiter besteht auch eine Verwechslungsgefahr mit der Bezeichnung des Targetmaterials, das bei dem in dieser Arbeit angewendeten Verfahren der Hochleistungskathodenzerstäubung ebenfalls oft als „Kathode“ bezeichnet wird. Hier wird allerdings überwiegend der Begriff „Target“ verwendet.

So vorteilhaft die positiven Eigenschaften von LIBs im Hinblick auf ihr Gewicht und ihre Leistungsdichte sind, so bergen sie auch einige Gefahrenquellen. Generell lässt sich sagen, dass alle Systeme, in denen hohe Energiedichten auf sehr reaktive Substanzen treffen, ein gewisses Sicherheitsrisiko in sich bergen. Kommt es innerhalb der Zelle zu einem Kurzschluss, entweder durch unsachgemäßen Gebrauch oder aufgrund eines Defekts, so konzentriert sich die im System gespeicherte Energie auf diese Schwachstelle. Das führt zu einer starken lokalen Überhitzung. Aufgrund des hochentzündlichen organischen Lösungsmittels des Flüssigelektrolyts, kann es dadurch zu einem Brand bis hin zur Explosion des Zellgehäuses kommen. Die hohe chemische Reaktionsfreudigkeit von Lithium trägt ebenfalls zu einer weite-

---

<sup>14</sup> sogenannte Lithium-Dendrite



ren Verschärfung dieser kritischen Situation bei. Dabei können auch giftige Dämpfe freigesetzt werden, die ein zusätzliches Gefahrenpotenzial darstellen. Ein solches Zellereignis besitzt eine negative Temperaturkennlinie, sodass der Prozess immer schneller abläuft, je wärmer es wird. Ab einem bestimmten Punkt erzeugt die stark exotherme Reaktion so viel Energie, dass sich der Prozess von selbst aufrechterhalten kann und außer Kontrolle gerät<sup>15</sup>. Deshalb werden derzeit große Forschungsanstrengungen unternommen, um hier Abhilfe zu schaffen. Es ist offensichtlich, dass ein Hauptgefährdungspotenzial von den eingesetzten organischen Lösemitteln ausgeht. Diese sind hochentzündlich, können auslaufen und ermöglichen unter bestimmten Bedingungen chemische Seitenreaktionen [3]. Demnach wäre in Punkto Sicherheit ein großer Schritt getan, wenn es Zellen gäbe, die ohne diese Flüssigkeiten auskommen. Ein Ansatz hierzu ist die Feststoff-Dünnschicht-LIB. Ihr Aufbau ist schematisch in Abb. 3 dargestellt.

Bei einer Feststoff-Dünnschicht-LIB bestehen alle Komponenten aus Festkörpern. Auf einen metallischen Stromabnehmer wird dabei mittels geeigneter Herstellungsverfahren zunächst das Kathodenmaterial aufgebracht. Darauf wird anschließend ein Lithium-ionenleitender Feststoffelektrolyt deponiert, der eine Dicke zwischen ~500 nm und 2 µm besitzt. Feststoffelektrolyte bestehen meist aus Gläsern, in denen viele Leerstellen vorhanden sind, sodass ein Transport von Lithium-Ionen durch das glasartige Netzwerk erfolgen kann.

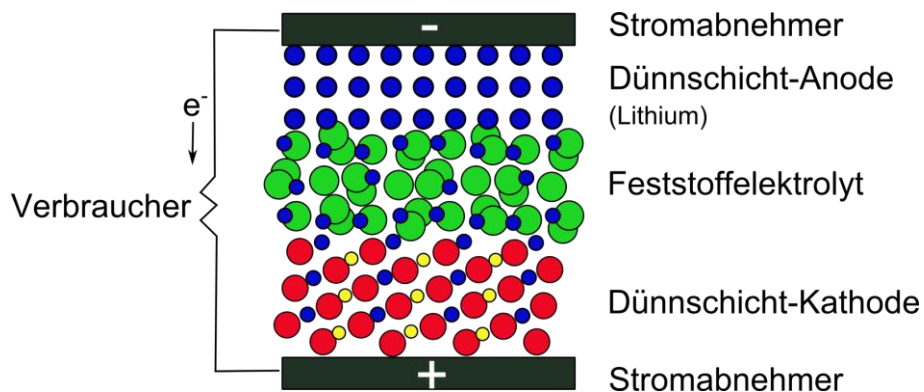


Abb. 3: Schematische Darstellung einer Dünnschicht-LIB mit einer metallischen Anode aus Lithium, einem amorphen Feststoffelektrolyt und einer kristallinen  $\text{LiCoO}_2$  Dünnschichtkathode. Zeichnung nachempfunden der Darstellung von Dudney et al. [4]. (Blau, groß: Li / Blau, klein:  $\text{Li}^{1+}$  / Rot:  $\text{O}^{2-}$  / Gelb:  $\text{Co}^{3+}$  / Grün: exemplarische Gesamtheit aller Atome aus denen der Feststoffelektrolyt besteht)

<sup>15</sup> Solch ein Ereignis wird auch als „Thermal Runaway“ bezeichnet. Engl. Ausdruck für „Thermisches Davonlaufen“.



Beispiele für Feststoffelektrolyte<sup>16</sup> sind LIPON [5-8], LVSO [9] oder unterschiedliche Arten von ionenleitenden Borat- und Silikatgläsern [10, 11]. Meist liegen die Ionenleitfähigkeiten der Feststoffelektrolyte ( $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  [5, 12, 13]) mehrere Größenordnungen unter denen von kommerziellen Flüssigelektrolyten ( $\sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$  [14]). Daher sind dünne Schichten nötig, um ausreichende Leitfähigkeiten realisieren zu können. Im Labormaßstab wurden damit schon sehr gute Ergebnisse erzielt [7]. Abschließend wird auf den Feststoffelektrolyt eine negative Elektrode (Anode) abgeschieden. Hierbei stehen auch viele Materialien zur Auswahl. Im Labormaßstab wird heute oft noch metallisches Lithium eingesetzt, da es sich gut aufdampfen lässt. Allerdings wird auch hier intensiv an Dünnschicht-Alternativen geforscht (z.B. [15]).

Neben der erhöhten Sicherheit haben Dünnschicht-Feststoff-LIBs noch weitere gute Eigenschaften. Aufgrund der niedrigen Elektronenleitfähigkeit des glasartigen Feststoffelektrolyts besitzen diese Zellen eine extrem niedrige Selbstentladungsrate. Selbst nach einem Jahr Lagerung im vollgeladenen Zustand konnten bei diesen Zellen fast keine Spannungs- bzw. Kapazitätsverluste ( $< 2 \%$ ) beobachtet werden [16]. Weiter sind diese Zellen äußerst zyklenstabil. Einige konnten bis zu 10.000 mal geladen und entladen werden [17]. Dieses Verhalten liegt sicherlich darin begründet, dass sich in den Festkörpern, die starr miteinander verbunden sind, nur wenige Veränderungen im Betrieb ergeben. Solche Batterien sind sehr leicht, weil auch die Stromabnehmer aus dünnen metallischen Schichten hergestellt werden können. Werden mehrere dieser Dünnschichtzellen elektrisch in Reihe geschaltet, so lässt sich die Gesamtspannung des Aufbaus vervielfachen [13]; werden mehrere Schichten parallel geschaltet, so lässt sich die elektrische Kapazität vergrößern. Eine Abscheidung auf Kunststofffolien ist ebenfalls möglich, was die Batterien flexibel macht [18].

Wie eben schon erwähnt, gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Interkalationsverbindungen. Diese Arbeit konzentriert sich auf das ternäre Materialsystem, bestehend aus Lithium, Mangan und Sauerstoff, da seine Elemente im Vergleich zu  $\text{LiCoO}_2$  sowohl kostengünstig als auch umweltfreundlich sind [19, 20]. Dieses System wird im folgenden Kapitel näher vorgestellt.

---

<sup>16</sup> LIPON: Lithium-Phosphor-Oxinitrid | LVSO: Lithium-Vanadium-Silizium-Oxid

## 2.3 Das Materialsystem Lithium-Mangan-Sauerstoff

Der folgende Abschnitt soll dazu dienen, dem Leser einen kleinen Überblick über das ternäre Li-Mn-O System und die darin enthaltenen Oxidverbindungen zu geben. Die Hauptintention liegt darin zu vermitteln, wie umfangreich dieses System ist und was es generell an Phasen gibt. Das Li-Mn-O System ist bis heute noch nicht komplett untersucht worden und deshalb auch weiterhin Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten. Zunächst werden die zwei binären oxidischen Randsysteme Li-O und Mn-O vorgestellt. Anschließend folgt eine Übersichtsbetrachtung des ternären Systems. Der zweite Teil dieses Kapitels beschäftigt sich dann mit einer genaueren Betrachtung der ausgewählten Kristallstrukturen, die in dieser Arbeit in Dünnschichtform hergestellt und untersucht werden sollen. Dabei wird sowohl auf ihre strukturellen als auch ihre elektrochemischen Eigenschaften eingegangen.

### 2.3.1 Oxidverbindungen im System Li-Mn-O

#### Binäres Phasendiagramm des Systems Lithium-Sauerstoff:

Das binäre Randsystem, bestehend aus Lithium und Sauerstoff, wurde erstmalig vor kurzer Zeit von Chang et al. ebenfalls im Rahmen des WeNDeLIB Projektes untersucht und thermodynamisch modelliert [21]. Das berechnete Phasendiagramm ist in [Abb. 4](#) dargestellt.

Die Autoren beschreiben das System wie folgt: Es existieren drei feste Phasen. Eine metallische Phase namens  $\beta$ -Li (in kubisch raumzentrierter Modifikation), und mit  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zwei Oxide. Reines Lithium besitzt einen sehr niedrigen Schmelzpunkt und verflüssigt sich bereits bei  $180,6\text{ }^\circ\text{C}$  ( $453,6\text{ K}$ ). Mit steigendem Sauerstoffanteil bildet sich verstärkt auch die lithiumreiche Verbindung  $\text{Li}_2\text{O}$ . Der Schmelzpunkt dieser Phase liegt bei rund  $1438\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1711\text{ K}$ ). Bei einem Umgebungsdruck von  $1\text{ bar}$  liegt der Siedepunkt von  $\text{Li}_2\text{O}$  bei etwa  $2400\text{ }^\circ\text{C}$  ( $2673\text{ K}$ ). Zu höheren Sauerstoffanteilen ist unter niedrigen Temperaturen zunächst noch die Existenz einer  $\text{Li}_2\text{O}_2$ -Phase möglich, die allerdings ab Temperaturen von  $340,2\text{ }^\circ\text{C}$  ( $613,2\text{ K}$ ) instabil wird und in eine Mischung aus  $\text{Li}_2\text{O}$  und gasförmigen Sauerstoff zerfällt. In der Literatur existieren noch weitere Hinweise auf potenzielle Oxidverbindungen in diesem System wie z.B.  $\text{Li}_3\text{O}_2$  oder  $\text{LiO}_2$ ; diese sind jedoch noch nicht eindeutig bestätigt worden.

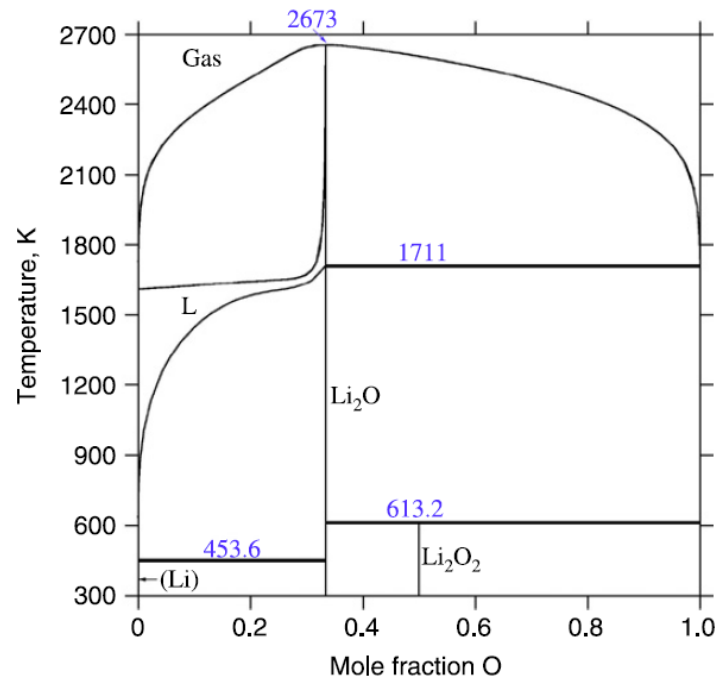


Abb. 4: Binäres Phasendiagramm des Systems Li-O von Chang et al. [21].

#### Binäres Phasendiagramm des Systems Mangan-Sauerstoff:

Das binäre Phasendiagramm des Systems Mn-O ist wesentlich komplexer als das Li-O System. Das liegt daran, dass hier viele verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Modifikationen auftreten, weil Mangan viele Oxidationszustände annehmen kann. In der Natur kann Mangan stabil in den Oxidationszuständen  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  vorliegen [22]. Das binäre Mn-O System wurde vor etwa zehn Jahren von Grundy und Hallstedt et al. thermodynamisch modelliert [23]. Das Ergebnis ihrer Berechnungen ist in Abb. 5 zu sehen. Die Autoren betrachten insgesamt neun Phasen (vgl. Tab. 1).

Phase	Zusammensetzung	Kristallsystem	Strukturtyp
Pyrolusit	$\text{MnO}_2$	tetragonal	Rutil
$\beta$ -Bixbyit	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$	kubisch	Bixbyit
$\alpha$ -Hausmannit	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$	tetragonal	Spinell (gestört)
$\beta$ -Hausmannit	$\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$	kubisch	Spinell (kfz)
Manganosit	$\text{Mn}_{1-x}\text{O}$	kubisch	Halit (kfz)
$\alpha$ -Mn	Mn	kubisch	$\alpha$ -Mn (kfz; verzerrt)
$\beta$ -Mn	Mn	kubisch	$\beta$ -Mn (kfz; verzerrt)
$\gamma$ -Mn	Mn	kubisch	Cu (kfz)
$\delta$ -Mn	Mn	kubisch	W (krz)

Tab. 1: Stabile Phasen im binären System Mn-O [23].

Es existiert eine Vielzahl an Reaktionen und Schmelzpunkten in diesem System: Unterhalb von 980 K können je nach molarem Sauerstoffanteil insgesamt fünf Phasen vorliegen. Zwischen 0 und 0,5 mol Sauerstoff bildet sich eine metallische  $\alpha$ -Mn Phase in Kombination mit einem kubischen  $Mn_{1-x}O$ -Anteil aus, der im Halit-Strukturtyp kristallisiert. Oberhalb von 0,5 mol Sauerstoff wird dann die Bildung von weiteren Manganoxiden favorisiert. Mit steigendem Sauerstoffanteil bildet sich zunächst  $\alpha$ - $Mn_3O_4$  dann  $Mn_2O_3$  und anschließend  $MnO_2$ . Diese Manganoxide liegen zu höheren Temperaturen als Phasengemische vor. Auf eine ausführliche Betrachtung des Systems zu höheren Temperaturen wird in diesem Abschnitt verzichtet. Weitere Informationen hierzu finden sich in [23].

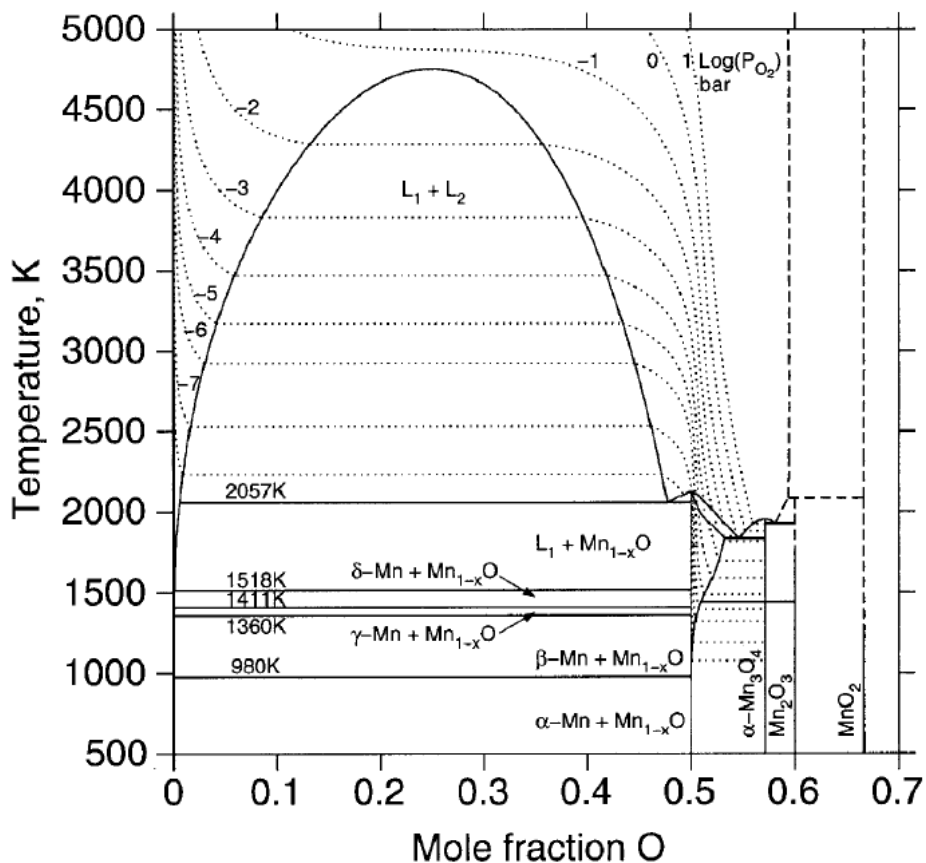


Abb. 5: Binäres Phasendiagramm des Systems Mn-O von Grundy et al. [23].

Bei der Betrachtung von Abb. 5 und weiterer hier nicht gezeigter Abbildungen aus der Veröffentlichung von Grundy et al. kann man erkennen, dass die Komplexität des binären Systems ab Temperaturen von etwa 727 °C (1000 K) deutlich zunimmt, da ab dieser Temperatur weitere Modifikationen von Mangan ( $\beta$ -Mn,  $\gamma$ -Mn,  $\delta$ -Mn)

sowie  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ( $\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ) hinzukommen. Wie später noch erläutert wird, werden in dieser Arbeit für die Wärmenachbehandlung der hergestellten Li-Mn-O Dünnschichten nur Temperaturen eingesetzt, die unterhalb von  $730\text{ °C}$  liegen (vgl. [Kapitel 4](#)), sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich der Kreis an möglichen Fremdphasen auf  $t\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ,  $c\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ,  $t\text{-MnO}_2$  oder  $c\text{-Mn}_{1-x}\text{O}$  einschränken lässt. Die Entstehung einer metallischen  $\alpha\text{-Mn}$ -Phase in den in dieser Arbeit abgeschiedenen Dünnschichten wird eher nicht erwartet, da sie viel Sauerstoff besitzen, der mit Mangan reagiert.

### Ternäres Lithium-Mangan-Sauerstoff System:

[Abb. 6](#) zeigt den isothermen Schnitt des ternären Systems Lithium, Mangan und Sauerstoff bei einer Temperatur von  $T=298\text{ K}$ . Dieses System ist wesentlich komplexer als die binären Randsysteme und bis heute auch noch nicht vollständig erforscht. Das Diagramm beinhaltet viele verschiedene Phasen da Mangan wie eben schon erwähnt mehrere Oxidationszustände annehmen kann und Lithium aufgrund seiner geringen Größe sowohl Tetraederlücken als auch Oktaederlücken im Kristall besetzen kann. Daher existieren neben den in [Abb. 6](#) eingetragenen Verbindungen auch noch viele weitere nicht stöchiometrische Phasen, in denen auch zusätzlich Kationenmischung vorliegen kann.

Einer der ersten, der das ternäre Phasendiagramm etwas näher betrachtet hat, war M. M. Thackeray [[20](#), [24](#), [25](#)]. Dabei ist speziell für die Batterieforschung der Bereich zwischen  $\lambda\text{-MnO}_2$ ,  $\text{MnO}$  und  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  von besonderem Interesse (siehe blaues Dreieck in [Abb. 6a](#)), da dort viele Phasen auftreten, die als vielversprechende Kandidaten für LIB-Kathodenmaterialien gelten. Eine der meistuntersuchtesten Phasen aus diesem System ist sicherlich der Li-Mn-O Spinell<sup>17</sup>. Hier gibt es mehrere Arten [[25](#)]. (i) Stöchiometrischer kubischer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell (ii) Lithiumreiche kubische, kationengemischte Spinelle ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ )). Diese sind im ternären Diagramm vorwiegend auf der Verbindungslinie zwischen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  zu finden. (iii) Kationenarme, kubische Spinelle ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1/9$ )). Diese bilden die Verbindung zwischen der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase und der  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ -Phase. (iv) Tetragonale Spinelle ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_4$ ). Diese zählen zu den lithiumärmeren Verbindungen [[19](#)].

---

<sup>17</sup> (stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  vgl. auch [Kapitel 2.3.2.](#))

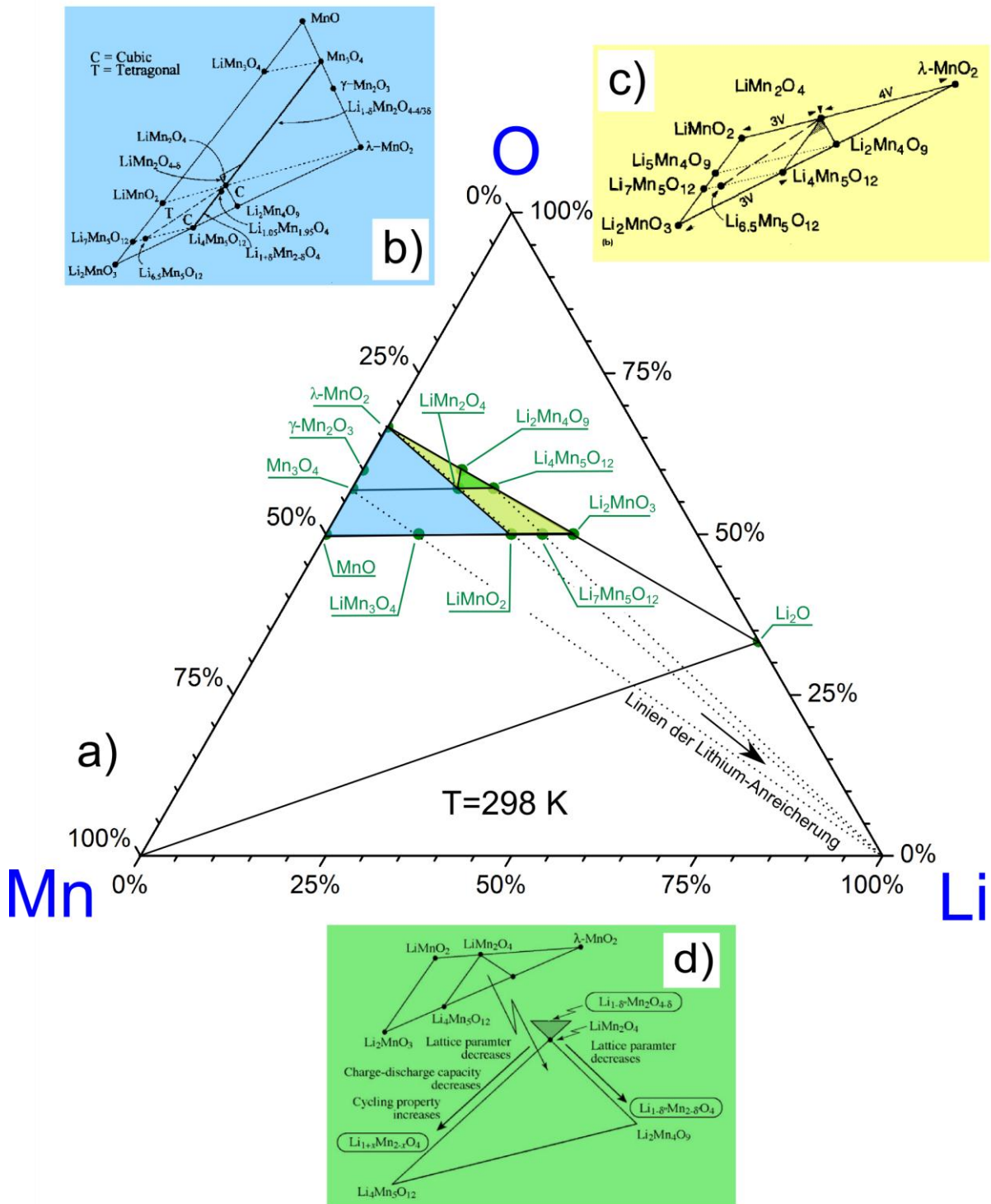


Abb. 6: a) Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Mn-O nach Thackeray bei  $T=298\text{ K}$ . Teilbereiche stammen aus b) Thackeray et al. [20] (blau) c) Thackeray et al. [25] (gelb) d) Yonemura et al. [26] (grün). Gelb und grün sind Teilbereiche von blau.



Die kubische Symmetrie ging bei diesen Strukturen aufgrund der tetragonalen Jahn-Teller-Verzerrung<sup>18</sup> verloren, da der mittlere Oxidationszustand der Mangan-Ionen kleiner als  $\text{Mn}^{3,5+}$  ist [19, 20]. Aufgrund der Verspannungen in diesen tetragonal verzerrten Strukturen ist die Diffusion von Lithium erschwert. Allgemein lassen sich Verbindungen mit Spinell-Struktur im ternären Li-Mn-O System innerhalb des  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ - $\text{MnO}_2$ -Dreiecks finden, da auch  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  in Spinell-Struktur vorliegen.  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  entsteht bei der Auslagerung von Lithium aus  $c$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und kann nur so und nicht direkt hergestellt werden [28]. Abb. 6 zeigt neben dem blauen Bereich auch noch Vergrößerungen einiger interessanter Einzelbereiche, wie sie ebenfalls von Thackeray et al. (gelbes Dreieck) [25] und Yonemura et al. [26] (grünes Dreieck) betrachtet wurden. Neben den Li-Mn-O Spinellen existieren im blauen Dreieck in Abb. 6 auch noch die höherkapazitiven Batteriephasen, wie das  $\text{LiMnO}_2$  und das  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Diese liegen auf der Verbindungslinie zwischen  $\text{MnO}$  und  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Von  $\text{LiMnO}_2$  existiert eine hexagonale Modifikation, die allerdings experimentell nur sehr schwer hergestellt werden kann [29]. Die beiden gängigeren Modifikationen liegen in monokliner Struktur ( $m$ - $\text{LiMnO}_2$ ) und orthorhombischer Struktur ( $o$ - $\text{LiMnO}_2$ ) vor. Beide Phasen sind metastabil, wobei die  $o$ - $\text{LiMnO}_2$ -Phase die stabilere von beiden ist [30].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  hingegen hat eine monoklines Gitter (vgl. Kapitel 2.3.2). Neben den Phasenbetrachtungen aus Abb. 6 existieren in der Literatur teilweise auch Stabilitätsbetrachtungen einiger Li-Mn-O Phasen hinsichtlich der Temperatur und des Sauerstoffpartialgasdrucks.

Eine der bekanntesten und sehr oft zitierte Veröffentlichung stammt von Paulsen und Dahn [19]. Diese Publikation behandelt die Stabilität einiger Lithiummanganoxid-Spinelle an Luft zwischen 350 °C und 1060 °C. Von Ihnen wurde auch eine Auswahl stabiler und nicht stabiler Spinell-Verbindungen veröffentlicht. Die Zusammenfassung der betrachteten Phasen und das von ihnen erstellte Phasendiagramm sind in Tab. 2 und Abb. 7 dargestellt. Weitere Stabilitätsbetrachtungen Li-Mn-O haltiger Verbindungen stammen von Luo und Martin [31], Ceder et al. [32], Thackeray et al. [25] sowie Cupid und Seifert et al. [33].

In dieser Arbeit sollen sowohl Li-Mn-O Spinelle als auch Schichtstrukturen, wie das  $o$ - $\text{LiMnO}_2$  und das  $m$ - $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , untersucht werden. Deshalb werden diese drei Phasen im folgenden Kapitel näher vorgestellt. Die Li-Mn-O Spinelle sind für Batte-

---

<sup>18</sup> Der Jahn-Teller-Effekt beschreibt hier die Aufspaltung entarteter, quantenmechanischer Energiezustände eines  $\text{Mn}^{3+}$ -Ions in einem oktaedrischen Sauerstoffumfeld durch Absenkung der Symmetrie des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders von kubisch nach tetragonal. Siehe ausführlich beispielsweise auch Julien et al. [27].

rienwendungen vorwiegend wegen ihrer Stabilität von Interesse, während Schichtstrukturen hohe theoretische Kapazitäten besitzen.

Phasentyp	Formel
<b>A: Thermodynamisch stabile Phasen</b>	
Stöchiometrisch	c-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Kationengemischt	c-Li <sub>1+x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> (0 < x ≤ 1/3) Li <sub>4</sub> Mn <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
Mangan-reich	t-Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2+x</sub> O <sub>4</sub> (0 < x < ~1/10)
<b>B: Thermodynamisch stabile Phasen (hinsichtlich der Literaturquelle [19])</b>	
Mangan-arm	c-LiMn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> (x = 1/4)
<b>C: Thermodynamisch instabile Phasen. (Nur durch chemische oder elektrochemische Prozessrouten herstellbar)</b>	
Lithium-arm	Li <sub>1-y</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Lithium-reich	t-Li <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>D: Thermodynamisch instabile Phasen (hinsichtlich der Literaturquelle [19])</b>	
Sauerstoff-arm	Li <sub>1+x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4-δ</sub> (δ >> 0)
Mangan-arm	c-LiMn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> (0 < x < 1/4)
Sauerstoff-reich	c-Li <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Kationen-arm	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2-y</sub> O <sub>4</sub>

Tab. 2: Stabilität einiger Spinell-Phasen im Li-Mn-O System nach Paulsen und Dahn [19].

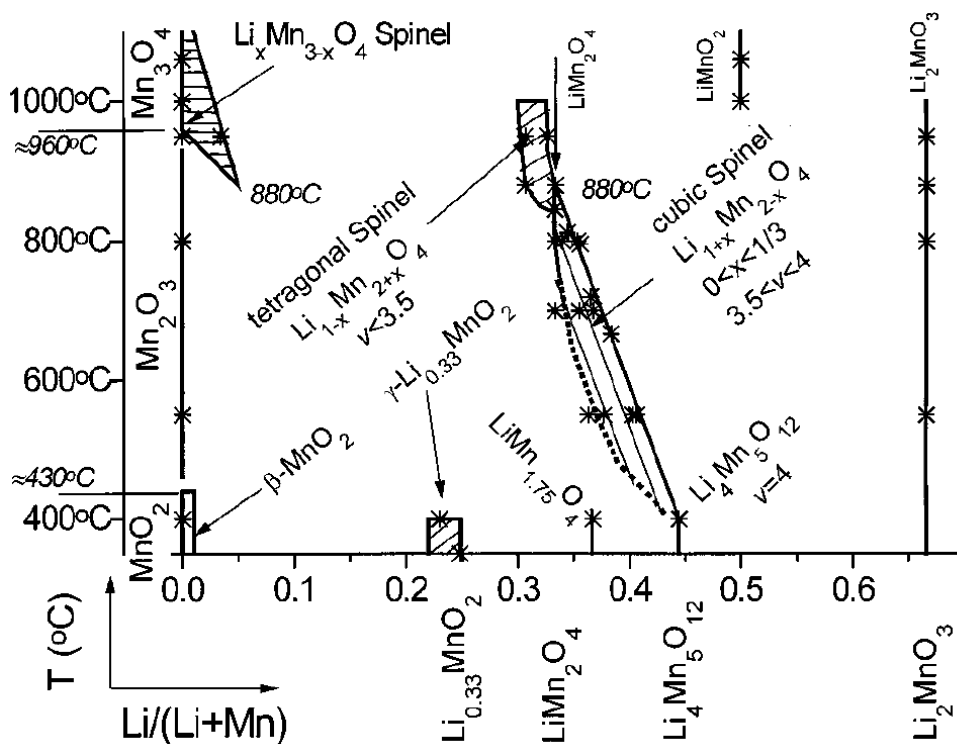


Abb. 7: Phasendiagramm (der zweiten Art) des Li-Mn-O Systems von Paulsen und Dahn [19] zur Bestimmung der Stabilitätsbereiche einiger Lithiummanganoxide mit kubischer Spinell-Struktur.



### 2.3.2 Ausgewählte Kathodenmaterialien im System Li-Mn-O

#### Kubisches-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):

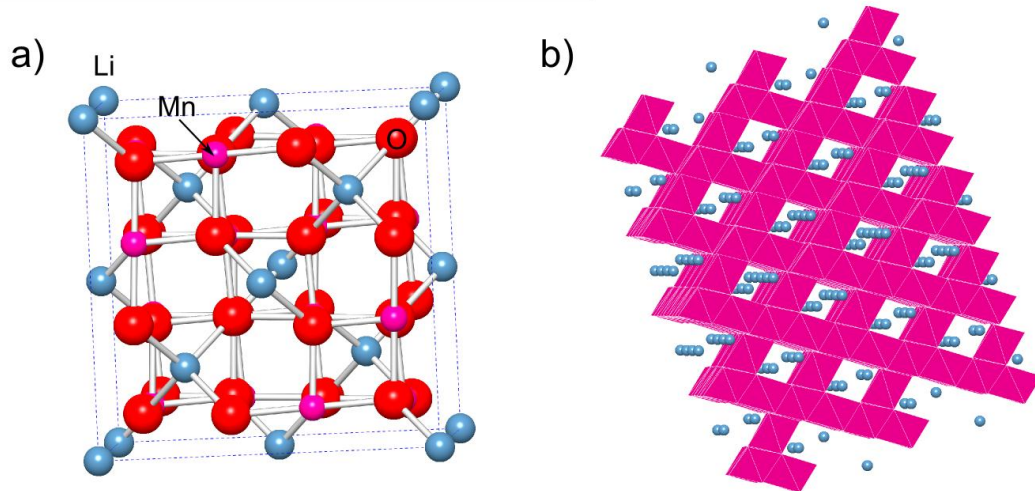


Abb. 8: a) Ionengitter des kubischen LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinells. Die Sauerstoff-Ionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter. Die Lithium-Ionen (blau) besetzen einige der verfügbaren Tetraederlücken und die Mangan-Ionen (magenta) sind in Oktaederlücken eingelagert. b) LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Superzelle (3 x 3 x 3) zur besseren Visualisierung der quasi eindimensionalen Migrationspfade der Lithium-Ionen im Gitter. Die Manganplätze sind durch Oktaeder (magenta) visualisiert.

Einer der bekanntesten Vertreter unter den auf Lithiummanganoxid basierten Interkalationsmaterialien ist das kubische LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Spinell-Struktur. Sein Ionengitter ist in Abb. 8a dargestellt. Die zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Anionen bilden darin ein kubisch flächenzentriertes Untergitter, welches in der Struktur als Grundgerüst für die Aufnahme aller Metall-Kationen angesehen werden kann. Die Sauerstoff-Ionen besetzen dabei die kristallographischen Wyckoff-Positionen 32e [20]. Die Lithium-Ionen sind einfach positiv geladen und besetzen 12,5 % aller verfügbaren Tetraederlücken im Kristall [34] (Wyckoff-Positionen: 8a). Der mittlere Oxidationszustand<sup>19</sup> aller Mangan-Ionen im Verbund beträgt Mn<sup>3,5+</sup>. Aufgrund der geforderten Ladungsneutralität des Gesamtkristalls liegen demnach 50 % aller Mangan-Ionen im Oxidationszustand Mn<sup>3+</sup> vor, wohingegen die anderen 50 % den höheren Oxidationszustand Mn<sup>4+</sup> einnehmen. Bei Raumtemperatur verteilen sich die unterschiedlich geladenen Mangan-Ionen zufällig [35] über das gesamte Kristallgitter und besetzen

<sup>19</sup> unter Voraussetzung einer stöchiometrischen Zusammensetzung

dabei 50 % aller verfügbaren Oktaederlücken [34] (Wyckoff-Positionen: 16d). Der Lithiummangan-Spinell gehört zu den Vertretern der dreidimensionalen Interkalationsmaterialien. Das bedeutet, dass die Lithium-Migration in der Struktur entlang von drei Propagationsrichtungen, auf quasi eindimensionalen Kanälen, stattfinden kann. Diese Kanäle stehen jeweils senkrecht aufeinander und verlaufen parallel zu allen drei Flächendiagonalen der kubischen Einheitszelle. Zur besseren Visualisierung dieser Diffusionswege wurde in Abb. 8b eine 3 x 3 x 3 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Superzelle aus 27 Einheitszellen zusammengesetzt. Die Gitterplätze der Mangan-Ionen sind durch magenta eingefärbte Oktaeder visualisiert. An allen sechs Ecken eines Oktaeders befindet sich ein Sauerstoff-Ion. Diese sind aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 8b nicht eingezeichnet. Die Superzelle wurde so im Raum angeordnet, dass die Betrachtung fast senkrecht auf eine der drei kongruenten Würfelkanten der kubischen Einheitszelle des Spinells erfolgt. Dadurch sind eindeutig die Kanalstrukturen zu erkennen, in denen die Lithium-Migration vonstatten gehen kann. Aufgrund dieser Kanäle ist die theoretische elektrische Kapazität der Lithiummanganoxid-Spinelle kleiner als beispielsweise bei den Schichtstrukturen (vgl. o-LiMnO<sub>2</sub> oder m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>). Allerdings sind die Spinelle aufgrund der Ecken und Kantenvernetzung ihrer Koordinationspolyeder stabiler als die Schichtstrukturen<sup>20</sup>. Eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften zur LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase befinden sich in Tab. 3.

Stöchiometrische Zusammensetzung	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	Fd-3m (227)
Massendichte	4,29 g/cm <sup>3</sup>
Spezifische gravimetrische Kapazität (theoretisch)	148 mAh/g
Spezifische gravimetrische Kapazität (praktisch) <sup>21</sup>	80 - 135 mAh/g
Mittlerer Oxidationszustand aller Mangan-Ionen (stöchiometrisch)	Mn <sup>+3,5</sup>
Ein- und Auslagerungsspannung von Li <sup>+</sup>	~ 4,0 V
Gitterparameter <sup>22</sup>	a = 0,8240 nm

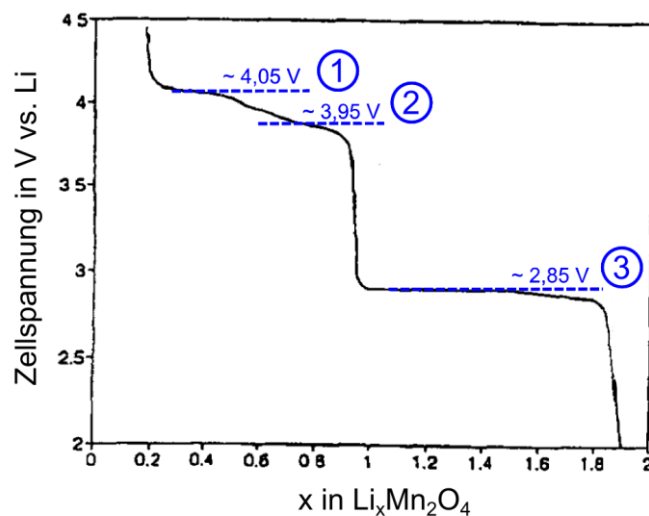
Tab. 3: Ausgewählte Eigenschaften der LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase.

<sup>20</sup> Allgemein gelten die Pauling'schen Verknüpfungsregeln.

<sup>21</sup> Da in der Praxis meist nur bestimmte Spannungsfenster zyklisiert werden können, lässt sich nicht die gesamte theoretische Kapazität des Materials nutzen.

<sup>22</sup> ICSD-Datenbank #: 53603

Wie in [Kapitel 2.1](#) beschrieben wurde, hängt die Zellspannung auf Grund der Nernst-Gleichung mitunter auch vom relativen Konzentrationsunterschied der reduzierten und oxidierten Spezies ab. Aus [Kapitel 2.1](#) (vgl. dazu auch [Kapitel 3.9.2](#)) ist weiter bekannt, dass die Interkalationsreaktion nur bei definierten materialspezifischen Spannungsplateaus abläuft. [Abb. 9](#) zeigt den charakteristischen Spannungsverlauf während eines Entladeprozesses einer  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Kathode, gemessen gegen metallisches Lithium. Die Entladespannung ist dabei gegen die Menge  $x$  an strukturell eingelagerten Lithium-Ionen aufgetragen. Dabei wurde die Zelle zunächst auf 4,5 V geladen und anschließend auf 2,0 V entladen. Es ist zu erkennen, dass dieses Kathodenmaterial innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs insgesamt drei Entladeplateaus bei etwa 4,05 V, 3,95 V und 2,85 V aufweist. Die beiden Plateaus in der 4 V-Region (Plateau 1 und 2 in [Abb. 9](#)) werden durch die Einlagerung von Lithium-Ionen in die Tetraederlücken des kubischen Lithiummangan-Spinells erzeugt [\[20\]](#). Dieser Prozess ist bei einer Entladung auf etwa 3,5 V abgeschlossen. An diesem Punkt ist  $x \sim 1$  und die Kathode liegt demnach annähernd in stöchiometrischer Zusammensetzung vor.



[Abb. 9](#): Zellspannung einer LIB mit einer  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Kathode. Die Spannung wurde gegen metallisches Lithium und in einem Konzentrationsbereich von  $0,2 < x < 1,9$  gemessen. Abgeändertes Diagramm der veröffentlichten Werte von Thackeray et al. [\[20\]](#). Insgesamt lassen sich drei Entlade-Plateaus erkennen.

Wird die Kathode noch weiter entladen<sup>23</sup>, so folgt ein zusätzliches Entladeplateau bei etwa 2,85 V (Plateau 3 in [Abb. 9](#)). Eine solche Tiefenentladung bedeutet, dass in die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur zusätzlich überstöchiometrisch Lithium eingelagert wird. Das Material wird also sozusagen mit Lithium-Ionen überfrachtet. Dieser zusätzliche Anteil wird auf freien Oktaederlücken innerhalb des Kristallgitters untergebracht [\[20\]](#). Während die Ein- und Auslagerung in der 4 V-Region reversibel erfolgt, ist dies in der 3 V-Region nicht der Fall. Das hat folgende Ursache: die zusätzliche Einlagerung von Lithium in die Struktur über  $x = 1$  hinaus zwingt den mittleren Oxidationszustand der Mangan-Ionen auf Grund der geforderten Ladungsneutralität im Gitter auf unter  $\text{Mn}^{3,5+}$  [\[36\]](#). Das bedeutet, dass in diesem tiefentladenen Zustand sich mehr Mangan-Ionen im  $\text{Mn}^{3+}$ - als im  $\text{Mn}^{4+}$ -Zustand befinden. Die  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen sind allerdings in einem oktaedrischen Sauerstoff-Umfeld, wie es ja in der Spinell-Struktur vorliegt (s.o.), sogenannte Jahn-Teller-Ionen. Diese bewirken eine tetragonale Verzerrung des Ionengitters und damit eine Phasentransformation der kubischen Phase in eine tetragonale Phase. Die Zusammensetzung beträgt dann  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x > 1$ ). Die tetragonale Transformation des kubischen Lithiummangan-Spinells unterhalb von 3,0 V ist stark irreversibel und führt zur Schädigung der Ausgangsstruktur [\[20\]](#). Wird demnach eine  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode unter die 3,0 V-Schwelle zyklert, so lässt sich meist schon nach wenigen Lade- und Entladezyklen ein signifikanter Kapazitätsverlust der Zelle beobachten [\[36\]](#). Das ist auch der Grund dafür, warum die untere Ladeschlussspannung bei  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  basierten LIBs meist auf oberhalb von etwa 3,0 Volt begrenzt wird. Stöchiometrische Lithiummanganoxid-Spinelle stellen demnach in der Praxis reine 4,0 V-Kathoden dar.

Bei genauerer Betrachtung von [Abb. 9](#) fällt auf, dass die Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen aus den Tetraederlücken in der 4 V-Region nicht bei einem diskreten Spannungswert, sondern bei zwei unterschiedlichen Spannungen stattfindet, die dicht beieinander liegen ( $\Delta U \sim 100$  mV). Die Ursache hierfür ist, dass in der 4 V-Region je nach Ladezustand der Kathode zwei Spinell-Strukturen koinzidieren. Unterhalb  $x < 0,5$  beginnt sich eine  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ -Phase zu bilden, die ebenfalls in Spinell-Struktur vorliegt, aber einen etwas kleineren Gitterparameter besitzt [\[20\]](#). Dadurch verändert sich geringfügig die Energie, die nötig ist, um die Lithium-Ionen aus den Tetraederlücken des Spinells ein- und auszulagern. Das sorgt für den Spannungsunterschied von  $\sim 100$  mV. Es gibt mehrere Herstellungsmethoden für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathoden. Einige gängige Dünnschichtprozesse werden in [Kapitel 2.4](#) aufgelistet.

---

<sup>23</sup> Tiefenentladung auf Spannungen unterhalb von etwa 3 V

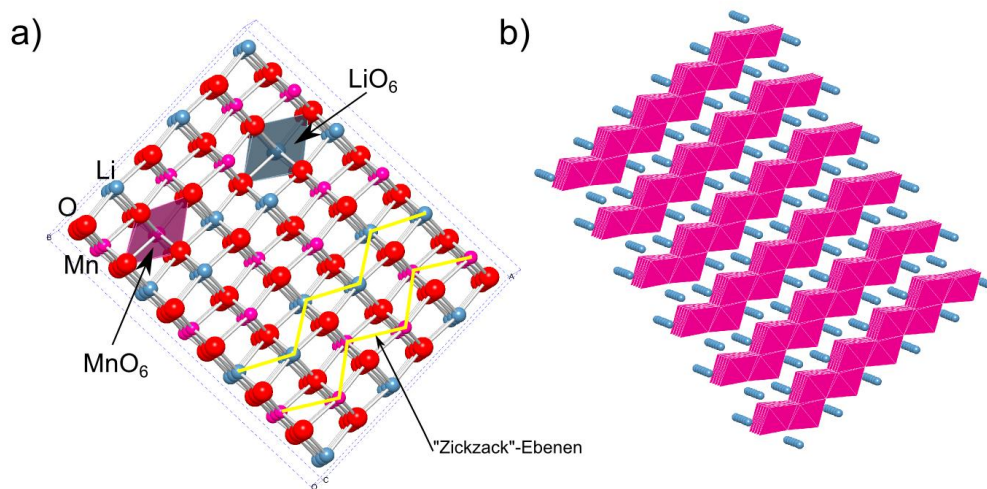
Orthorhombisches-LiMnO<sub>2</sub> (o-LiMnO<sub>2</sub>):

Abb. 10: a) Ionengitter der orthorhombischen LiMnO<sub>2</sub>-Phase. Die Sauerstoff-Ionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter, das durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt vorliegt. Die Lithium- und Mangan-Ionen (blau und magenta) besetzen Oktaederlücken auf Ebenen, die das Gitter „zickzack“- oder wellenförmig durchziehen. b) LiMnO<sub>2</sub>-Superzelle (2 x 2 x 2) zur besseren Visualisierung der Interkalationsebenen. Die Manganplätze sind durch Oktaeder (magenta) visualisiert.

Ein weiteres batterieaktives Lithiummanganoxid ist das orthorhombische LiMnO<sub>2</sub> [20]. Sein Ionengitter ist in Abb. 10a veranschaulicht. Die Sauerstoff-Ionen liegen zweifach negativ geladen vor und bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter, das allerdings auf Grund des Jahn-Teller-Effektes verzerrt vorliegt [20]. Anders als bei der zuvor behandelten Spinell-Struktur besetzen die Lithium-Ionen hier keine Tetraederlücken, sondern sind wie die Mangan-Ionen auf Oktaederlücken eingelagert. Die zugehörigen Gitterplätze sind exemplarisch in Abb. 10a durch zwei verschieden eingefärbte Einzelpolyeder (MnO<sub>6</sub> und LiO<sub>6</sub>) visualisiert. Die Sauerstoff-Ionen besetzen in dieser Struktur die Wyckoff-Positionen 2b, und sowohl die Lithium- als auch die Mangan-Ionen sind auf den Wyckoff-Positionen 2a eingelagert [37]. Da die Lithium-Ionen einfach positiv geladen sind, lässt sich erkennen, dass sich unter Annahme einer stöchiometrischen Zusammensetzung der betrachteten Phase 100 % aller Mangan-Ionen im Oxidationszustand Mn<sup>3+</sup> befinden. Das ist auch der Grund für die Verzerrung des Sauerstoffgitters durch den Jahn-Teller-Effekt. Aus den gelben Linien in Abb. 10a lässt sich erkennen, dass die Lithium- und Mangan-Ionen auf wellenförmigen „zickzack“-Ebenen angeordnet sind, die sich alternierend mit den ebenfalls gewellten Sauerstoffebenen abwechseln. Diese Stapelfolge durch-

zieht den gesamten Kristall. Die hier vorliegenden Ebenen weichen demnach von den planaren Flächen in beispielsweise  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiNiO}_2$  ab [38]. Bei  $o\text{-LiMnO}_2$  handelt es sich um eine metastabile Phase, die unter Luft zu höheren Temperaturen in eine Kombination aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  zerfällt [39].

Die Einlagerung der Lithium-Ionen im Gitter auf gewellten Flächen kann in der Polyederdarstellung in Abb. 10b ebenfalls gut visualisiert werden. Aufgrund der Einlagerung der Lithium-Ionen auf Flächen haben diese sogenannten Schicht- oder Flächenstrukturen oftmals eine deutlich höhere theoretische Kapazität als die eindimensionalen Interkalationsmaterialien. Während bei der stöchiometrischen Spinell-Struktur nur halb so viele Lithium-Ionen im Vergleich zu Mangan-Ionen in das Gitter eingebaut werden können, so sind es bei der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase gleich viele. Die spezifische theoretische Kapazität dieser Struktur ist demnach fast doppelt so hoch wie die des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinells [40]. Über die  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase sind die wichtigsten Eigenschaften in Tab. 4 zusammengetragen.

Stöchiometrische Zusammensetzung	$\text{LiMnO}_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pmmn (59)
Massendichte	$4,22 \text{ g/cm}^3$
Spezifische gravimetrische Kapazität (theoretisch)	285 mAh/g
Spezifische gravimetrische Kapazität (praktisch)	120 - 180 mAh/g
Mittlerer Oxidationszustand der Mangan-Ionen (stöchiometrisch)	$\text{Mn}^{+3,0}$
Ein- und Auslagerungsspannung von $\text{Li}^+$	$\sim 4,0 \text{ V} / \sim 3,0 \text{ V}$
Gitterparameter <sup>24</sup>	a = 0,2805 nm b = 0,5757 nm c = 0,4572 nm

Tab. 4: Ausgewählte Eigenschaften der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase.

Die Lade- und Entladecharakteristik einer  $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ -Kathode kann in Abb. 11 verfolgt werden. Die Spannung wurde gegen metallisches Lithium in einem Konzentrationsbereich zwischen  $0 < x < \sim 0,75$  gemessen. Während der erste Entladezyklus im dargestellten Fall ein mehr oder weniger ausgeprägtes Plateau bei etwa 3,0 V besitzt, zeigen die darauffolgenden Zyklen auch wieder ein Plateau um 4,0 V, welches eine ähnlich feine Unterteilung aufweist, wie sie auch schon beim  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 9). Dieser Sachverhalt ist kein Zufall, denn  $o\text{-LiMnO}_2$

<sup>24</sup> ICSD-Datenbank #: 15768



$\text{LiMnO}_2$  ist dafür bekannt, innerhalb der ersten Zyklen eines Batterietests eine elektrochemisch bedingte Phasentransformation in einen kubischen Lithiummangan-Spinell zu durchlaufen [41]. Der transformierte Spinell bringt einige Eigenschaften mit sich, die vom Verhalten eines direkt hergestellten Spinells abweichen (vgl. dazu auch Kapitel 5.8 und Kapitel 5.9.3). Orthorhombische Lithiummanganoxid-Pulver lassen sich über unterschiedliche Prozessrouten sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Temperaturen herstellen. Einige Beispiele sind in [42-45] aufgelistet.

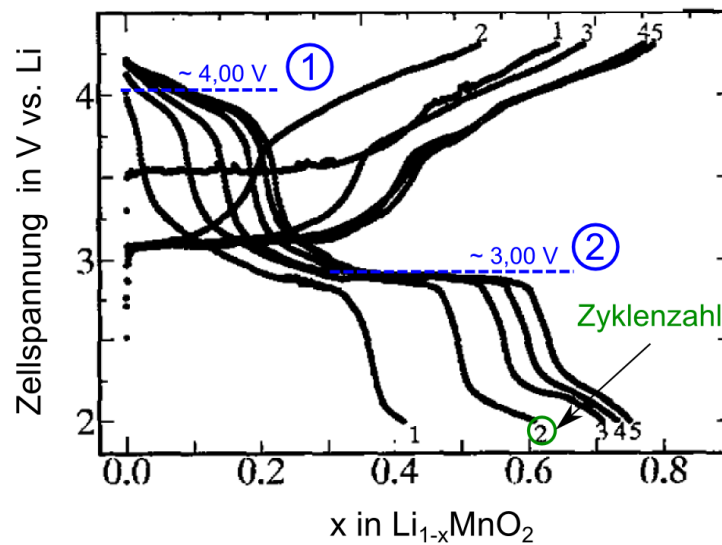
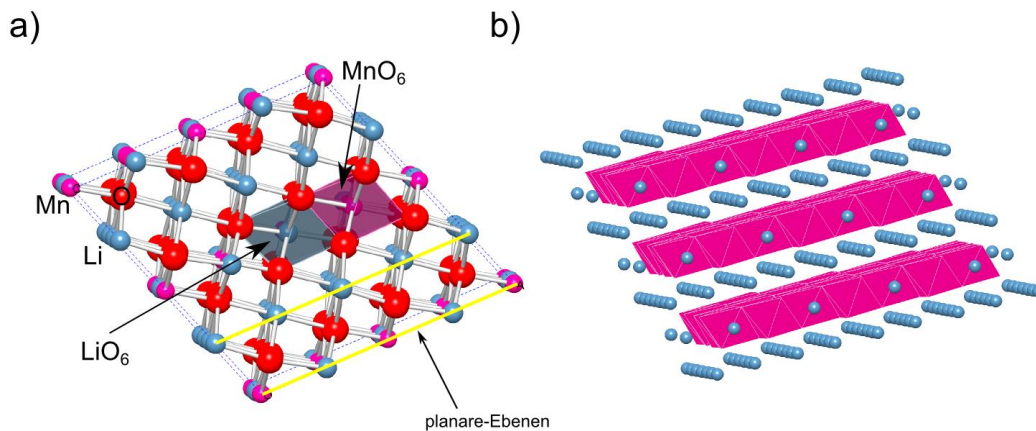


Abb. 11: Zellspannung einer LIB mit einer  $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$ -Pulverkathode während des Be- und Entladens für die ersten fünf Zyklen. Abgeändertes Diagramm der veröffentlichten Werte von Tabuchi et al. [46].

Monoklines-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>):

**Abb. 12:** a) Ionengitter der monoklinen Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase. Die Sauerstoff-Ionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter. Die Lithium- und Mangan-Ionen (blau und magenta) besetzen Oktaederlücken auf planaren Ebenen, die sich alternierend mit den Sauerstoff-Ebenen abwechseln. In dieser Struktur wird jede zweite Kationen-Ebene zu 100 % aus Lithium-Ionen gebildet. b) Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Superzelle (2 x 2 x 2) zur besseren Visualisierung der Lithium-Plätze. Die Manganplätze sind durch Oktaeder (magenta) visualisiert.

Die dritte und letzte Kristallstruktur, die in dieser Arbeit betrachtet werden soll, ist das m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. Das Ionengitter ist in [Abb. 12a](#) dargestellt. Diese Phase nimmt eine Sonderrolle ein, da sie in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung eigentlich gar keine Batterieaktivität zwischen 2,0 V und 4,4 V besitzen dürfte [\[47\]](#). Auch in dieser Struktur bilden die zweifach negativ geladenen Sauerstoff-Ionen ein kubisch flächenzentriertes Untergitter. Die Sauerstoff-Ionen sitzen dabei auf den Wyckoff-Positionen 4i und 8j. Die Mangan-Ionen besetzen die Positionen 4g und die Lithium-Ionen die Positionen 2b, 2c und 4h [\[48\]](#). Sowohl die Lithium- als auch die Mangan-Ionen liegen im Kristallgitter auf planaren Ebenen, die sich alternierend mit Sauerstoff-Ebenen abwechseln. Aus [Abb. 12a](#) geht weiter hervor, dass jede zweite Kationenebene ausschließlich mit Lithium-Ionen besetzt ist. Noch besser lassen sich die Lithiumplätze in der entsprechenden Polyederdarstellung erkennen ([Abb. 12b](#)).

Unter Berücksichtigung der einfach geladenen Lithium-Ionen und der vorherrschenden [Li]/[Mn]- und [Mn]/[O]-Verhältnisse in der Struktur fällt auf, dass in stöchiometrischer Zusammensetzung alle Mangan-Ionen im Oxidationszustand Mn<sup>4+</sup> vorliegen. Daraus können nun mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden. Da der Jahn-Teller-Effekt bei Mn<sup>3+</sup>-Ionen in einem oktaedrischen Sauerstoff-Umfeld zu einer Verzerrung des Gitters beiträgt [\[27\]](#), spielt dieser Effekt bei m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> eher eine



untergeordnete Rolle. Weiter sind die  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen auch der theoretische Grund für die eigentliche Batterie-Inaktivität dieser Phase. Eine Lithium Ein- und Auslagerung aus dieser Struktur wäre mit einer Redox-Reaktion eines  $\text{Mn}^{5+}$  Zustandes verbunden. Dies kann allerdings in elektrochemischen Messungen nicht beobachtet werden [49]. Dennoch häufen sich in den letzten Jahren Veröffentlichungen, in denen mit diesem Material mit Sauerstoffunterstöchiometrie doch teilweise beträchtliche Kapazitäten von bis zu 100 mAh/g - 300 mAh/g erzielt wurden [50]. Es gibt mehrere Ansätze, zur Beschreibung der Batterieaktivität dieser eigentlich batterie-inaktiven Phase [48]: z.B. (i) vorhandene Fremddotierungselemente, die während der Auslagerung der Lithium-Ionen anstelle der Mangan-Ionen im Gitter oxidiert werden [51]. (ii) Eine Sauerstoffunterstöchiometrie könnte im Gitter zu  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen führen, die sich bei einer Lithium Auslagerung zu  $\text{Mn}^{4+}$  oxidieren lassen [50]. (iii) Ausgasung von Sauerstoff während des ersten Ladezyklus erzeugt Mangan-Ionen im  $\text{Mn}^{3+}$ -Zustand. (iv) Oxidation des Elektrolyten führt zu einem  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  Austausch im Gitter.

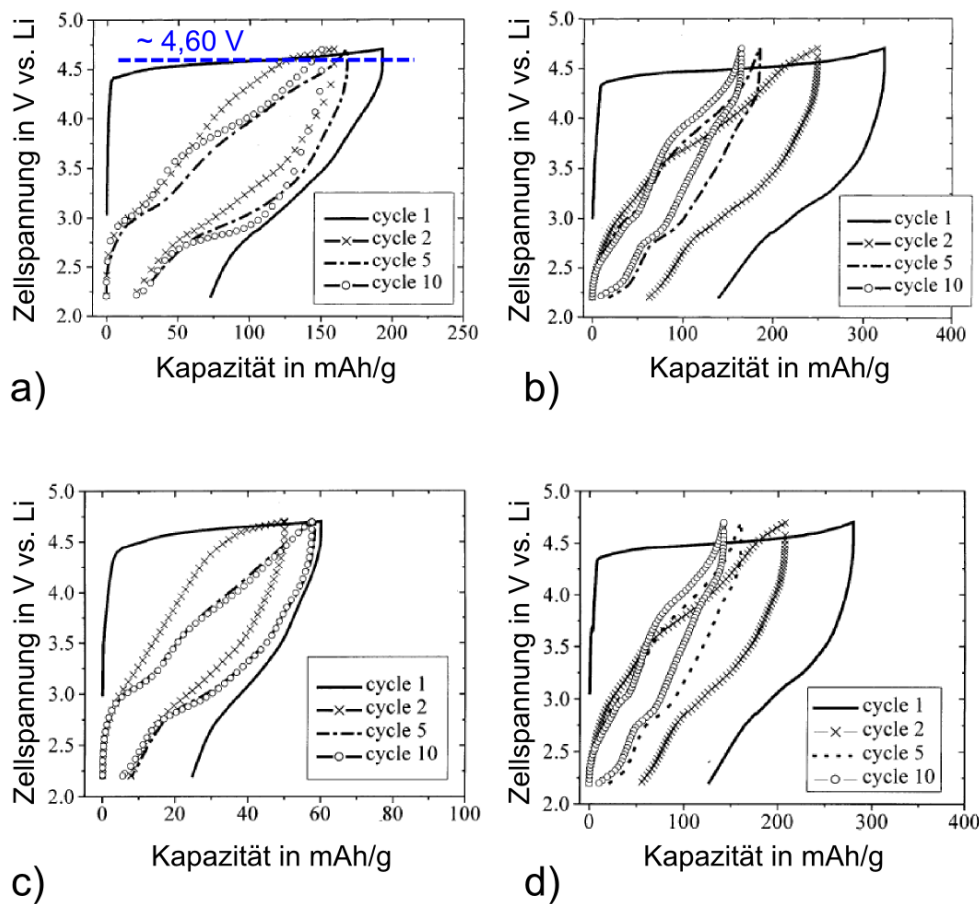
Eine theoretische Betrachtung der Problematik findet sich zum Beispiel auch bei Koyama et al. [48]. Ein oft genannter Grund ist eine Sauerstoffentwicklung während des ersten Ladezyklus (z.B. [47, 48, 52, 53]). Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Strukturen ist in dieser Struktur doppelt so viel Lithium wie Mangan eingelagert. Das erklärt die hohe theoretische elektrische Kapazität von 459 mAh/g [54]. Demnach könnte dieses Material in Zukunft eine immer größere Rolle im Bereich der batterieaktiven Lithiummanganoxide spielen. Seine wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 5 zusammengefasst.

Stöchiometrische Zusammensetzung	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (12)
Massendichte	3,88 g/cm <sup>3</sup>
Spezifische gravimetrische Kapazität (theoretisch)	459 mAh/g
Spezifische gravimetrische Kapazität (praktisch)	150 - 250 mAh/g
Mittlerer Oxidationszustand der Mangan-Ionen (stöchiometrisch)	$\text{Mn}^{+4,0}$
Ein- und Auslagerungsspannung von $\text{Li}^+$	~ 3,0 V / ~4,0 V / ~4,5 V
Gitterparameter <sup>25</sup>	a = 0,4937 nm b = 0,8532 nm c = 0,5030 nm

Tab. 5: Ausgewählte Eigenschaften der m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase.

<sup>25</sup> JCPDS-Datenbank #: 01-084-1634

Auch wenn aus experimentellen Gründen an den in dieser Arbeit hergestellten  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Dünnschichtkathoden noch keine elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt wurden (vgl. Erläuterungen dazu in [Kapitel 4.7](#)), so seien der Vollständigkeit halber an dieser Stelle dennoch einige wenige Beispiele gemessener Lade- und Entladekurven aus der Literatur angegeben:



**Abb. 13:** Exemplarische Lade- und Entladekurven für  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Pulverelektroden unter verschiedenen Versuchsbedingungen. a) Herstellungstemperatur: 500 °C, Batterietest bei 30 °C b) Herstellungstemperatur: 500 °C Batterietest bei 55 °C c) Herstellungstemperatur: 800 °C Batterietest bei 30 °C d) Herstellungstemperatur: 800 °C Batterietest bei 55 °C. Abgeändertes Diagramm der veröffentlichten Werte von Bruce et al. [53].

**Abb. 13** zeigt Lade- und Entladekurven an  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Pulverkathoden, die einmal bei 500 °C ([Abb. 13a/b](#)) und ein anderes Mal bei 800 °C ([Abb. 13c/d](#)) hergestellt wurden. Zusätzlich wurden die Kathoden auch unter verschiedenen Umgebungstemperaturen zyklisiert. Es ist zu erkennen, dass die spezifische Kapazität bei den unter 800 °C hergestellten Pulvern schlechter ist als bei den unter 500 °C geglähten Pul-

vern. Auch liefern die elektrochemischen Messungen, die bei geringeren Umgebungstemperaturen durchgeführt wurden, kleinere spezifische Kapazitäten. In allen vier Messungen weichen die Verläufe des ersten Ladezyklus deutlich von denen der darauf folgenden Zyklen ab. Dies hängt mit der eben beschriebenen Sauerstoffentwicklung während des ersten Ladezyklus zwischen 4,5 V und 4,6 V zusammen [53]. Zur  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Struktur existieren in der Literatur verschiedenen Kapazitätsangaben. Die stark unterschiedlichen Werte von 7 mAh/g [47, 53] über 75 mAh/g [55] bis hin zu 200 mAh/g [56] und sogar 300 mAh/g [50] im ersten Entladezyklus zeigen jedoch, dass dieses Material noch ausgiebig erforscht werden muss. In den genannten Veröffentlichungen sind auch einige Herstellungsmethoden für  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Pulver beschrieben.

## 2.4 Literaturlauswertung zu Dünnschichtkathoden im System Li-Mn-O

Das folgende Kapitel soll eine Übersicht über die derzeit existierenden Publikationen auf dem Gebiet der Li-Mn-O Dünnschichtkathoden geben. Aufgrund des Mangels an Veröffentlichungen zu orthorhombischen [57] und monoklinen Li-Mn-O Dünnschichten wurde das Hauptaugenmerk bei der Recherche auf die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase gelegt. Zusätzlich wurden auch, um dem eigentlichen Schwerpunkt dieser Arbeit Rechnung zu tragen, überwiegend diejenigen Veröffentlichungen betrachtet, die das ternäre Materialsystem, bestehend aus Li-Mn-O nicht noch durch Zugabe von Fremddotierungselementen erweitert haben. Eine umfangreiche Auswertung der beiden Wissenschaftsdatenbanken „ScienceDirect“ und „Web of Knowledge“ ergab hierzu etwa 145 ISI-referierte Publikationen, die innerhalb der letzten 23 Jahre veröffentlicht wurden. Alle wurden gesichtet, ausgewertet und in [Anhang A.1](#) tabellarisch zusammengefasst. Dort sind sowohl Tabellenspalten zu den einzelnen Herstellungsmethoden mit Syntheseparametern und Substratmaterialien angegeben, als auch Spalten, die die durchgeführten Analysemethoden und erzielten elektrochemischen Schichteigenschaften zusammenfassen. Diese Tabelle bildet auch die Grundlage für die nun folgenden Ausführungen.

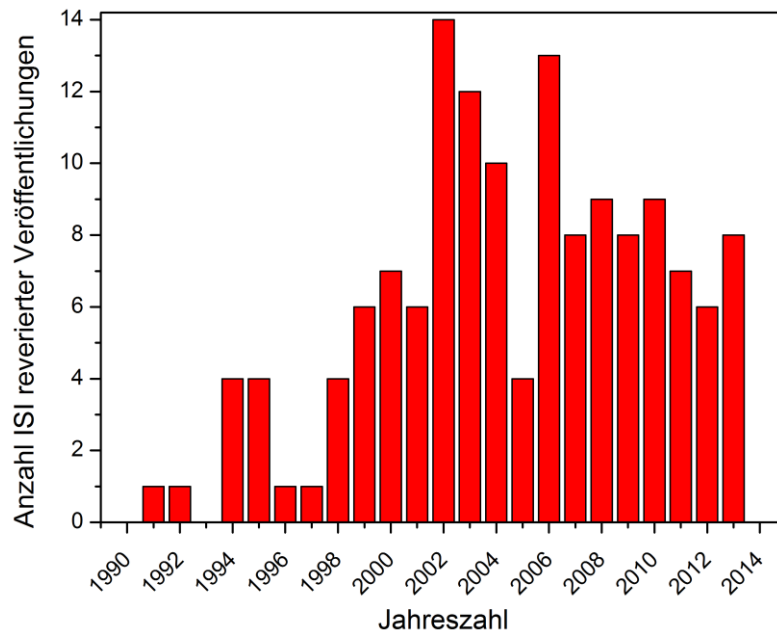
Historische Entwicklung  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -basierter Dünnschichtkathoden:

Abb. 14: Anzahl an ISI-referierten Veröffentlichungen zu  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten in einem Zeitraum zwischen 1990 und 2013.

Am Beispiel der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinelle lässt sich die historische Entwicklung lithiummanganoxid-basierter Dünnschichtkathoden verfolgen. Abb. 14 zeigt die jährliche Anzahl an ISI-referierten Veröffentlichungen zu diesem Thema, aufgetragen über einen Zeitraum zwischen Januar 1990 und Mai 2013. Alle Angaben basieren auf der tabellari-schen Übersicht in Anhang A.1.

Aus der Graphik geht hervor, dass die Forschungsanstrengungen auf diesem Gebiet innerhalb der letzten zwei Dekaden deutlich zugenommen haben. Dieser Trend wäre wahrscheinlich noch viel offensichtlicher, wenn neben den Publikationen zum dreikomponentigen Li-Mn-O-System (vgl. Anhang A.1) in Abb. 14 auch diejenigen Publikationen berücksichtigt würden, bei denen versucht wurde, die elektrochemischen Eigenschaften der Phase unter Zuhilfenahme eines vierten Dotierungselements zu verbessern.

Das rege Forschungsinteresse auf diesem Gebiet liegt vor allem darin begründet, dass sich Dünnschicht-Modellsysteme, im Gegensatz zu Pulverkathoden, hervorragend dazu eignen, grundlegende intrinsische Materialeigenschaften ohne verfälschende Einflüsse von Zusatzstoffen, wie Leitadditive oder Binder zu untersuchen. Planare Modellsysteme sind weiter auch sehr gut geeignet spezifische Leitfähigkeiten und Diffusionsvorgänge zu studieren [58], was bei Pulverproben nicht ohne wei-

teres so einfach möglich ist. Während die früheren Publikationen eher auf die Erforschung von Batterieeigenschaften der Dünnschichtkathoden abzielten, so mehren sich seit einiger Zeit verstärkt auch Veröffentlichungen, die Dünnschichtkathoden gezielt aufgrund ihres Modellcharakters zur Klärung individueller Fragestellungen bearbeiten [59-64]. Grundlegende physikalische Erkenntnisse über die atomistischen Vorgänge in den batterieaktiven Materialien lassen sich weiter auch dazu verwenden, kommerzielle Pulver-Kathoden zu verbessern.

Bei der Literatursauswertung zu diesem Kapitel wurde festgestellt, dass es zum niederkapazitiven  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -System zwar Veröffentlichungen gibt (vgl. [Anhang A.1](#)), die höherkapazitiven Systeme, wie beispielsweise das  $\text{o-LiMnO}_2$  oder das  $\text{m-Li}_2\text{MnO}_3$  bisher fast nicht in Dünnschichtform untersucht wurden. Aufgrund der steigenden Nachfrage nach immer leistungsfähigeren und zugleich kompakten Energiespeichern wird eine ähnliche Entwicklung wie in [Abb. 14](#) in den kommenden Jahren auch für die höherkapazitiven Systeme zu erwarten sein.

Herstellungsverfahren	Gefundene Veröffentlichungen seit 1990
Chemical Vapor Deposition CVD (Chemische Gasphasenabscheidung)	2
Electron Beam Deposition EBD (Elektronenstrahlverdampfen)	9
Electrostatic Spray Deposition ESD (Elektrostatische Sprühabscheidung)	19
Pulsed Laser Deposition PLD (Laserstrahlverdampfen)	37
Sol-Gel Method + Spin Coating SOL (Sol-Gel-Prozess)	30
Solid-State-Reaction SSR Festkörperreaktion	3
Magnetron sputtering MAG (Hochleistungskathodenzerstäuben)	47

**Tab. 6:** Herstellungsverfahren für die Synthese von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichtkathoden mit Anzahl an zugehörigen Veröffentlichungen.

Wie der tabellarischen Übersicht im [Anhang A.1](#) zu entnehmen ist, gibt es für die Herstellung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten mehrere Syntheseverfahren. Alle sind in [Tab. 6](#) zusammen mit ihrer zugehörigen Anzahl an Veröffentlichungen angegeben. Wie zu erkennen ist, gibt es zu den ESD, PLD, SOL und PVD-Verfahren die meisten Publikationen. Daher sollen diese im Folgenden etwas näher betrachtet werden.

### Elektrostatische Sprühabscheidung:

Bei der ESD liegen die Ausgangsstoffe zur Schichtherstellung meist in Form einer Flüssigkeit vor. Oftmals kommt dabei eine Kombination aus einem organischen Lösungsmittel mit lithium- und manganhaltigen Verbindungen<sup>26</sup> zum Einsatz. Eine häufig verwendete Kombination besteht aus Ethanol mit 25 mMol  $\text{LiNO}_3$  und 50 mMol  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  [60, 61, 65-68]. Allerdings werden teilweise auch anderen Salze und Lösungsmittel eingesetzt [59, 69-71]. Die Flüssigkeit wird anschließend meist mit einem Durchsatz von etwa 2 ml/Stunde durch eine etwa 0,8 mm dicke Edelstahlkanüle gepumpt, die sich in 2,0 cm bis 3,0 cm Entfernung über einem leitfähigen und geerdeten Substrat befindet. Während der Deposition wird zwischen Edelstahlkanüle und Substrat eine gleichgerichtete hohe Spannung zwischen 0 - 20 kV (meist 12 kV) angelegt [61]. Das dadurch an der Austrittsöffnung erzeugte starke, inhomogene, elektrostatische Feld sorgt für eine Zerstäubung der polaren Flüssigkeit bei Austritt aus der Öffnung und bildet ein elektrisch geladenes Aerosol aus feinsten Tröpfchen. Aufgrund der inhomogenen Feldstärkeverteilung schlägt sich das Material anschließend auf dem leitfähigen Substrat nieder. In manchen Fällen wird der Substrathalter während des Depositionsprozesses auch geheizt, um die Schichten gleich zu trocknen oder kristallin abzuschneiden [61]. Typische Temperaturen liegen hier in der Größenordnung von 400 °C. Die meisten der mit diesem Verfahren hergestellten  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathoden haben eine Dicke zwischen 100 nm und 700 nm. In Einzelfällen wurden jedoch auch schon Schichten mit einer Dicke von 10  $\mu\text{m}$  untersucht [69]. Die Abscheideraten während des Betriebs liegen im Bereich von 2  $\mu\text{m}$ /Stunde [65]. Einige Schichten weisen jedoch einen nicht unerheblichen Betrag an Porosität auf [70, 72]. Eine Ursache könnte sein, dass sowohl während der Deposition als auch während einer Wärmenachbehandlung Reste des organischen Lösungsmittels verdampfen und sich dadurch Poren im Material ausbilden [72]. Allerdings kann mit einer sorgfältigen Anpassung der Substrattemperatur auf den Syntheseprozess sowohl die Schichtporosität als auch deren Morphologie beeinflusst werden [69]. Sowohl in-situ abgeschiedene als auch wärmenachbehandelte ESD-Schichten zeigen in Röntgenbeugungsuntersuchungen klare Reflexe einer  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur [59, 61, 68, 70, 73-76]. Die Wärmebehandlung wird dabei meist zwischen 600 °C und 800 °C durchgeführt. Publierte spezifische Entladekapazitäten<sup>27</sup> liegen im Bereich zwischen 90 mAh/g und ~120 mAh/g [61, 72].

---

<sup>26</sup> meist Nitrate oder Acetate

<sup>27</sup> Abhängig von Zyklenzahl und Lade- und Entladebedingungen

Sol-Gel-Prozess mittels Spin-Beschichtung:

Ein weiteres Verfahren, mit dem sich ebenfalls  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten herstellen lassen, ist der Sol-Gel-Prozess in Kombination mit einem Spin-Beschichtungsansatz. Bei diesem Verfahren handelt es sich um einen nasschemischen, teils wässrigen Herstellungsprozess, bei dem zunächst lithium- und manganhaltige Salze mit unterschiedlichen organischen Lösungen und Geliermitteln vermischt werden und anschließend mehrere Prozessstufen durchlaufen. Für eine detaillierte Beschreibung zur Durchführung des Verfahrens sei auf die Fachliteratur verwiesen (z.B. [77-80]). Unter Kontrolle des pH-Wertes wird die Flüssigkeit unter Wärmezufuhr so lange gerührt, bis daraus ein homogenes, gelartiges Sol entstanden ist. Dieses wird anschließend gefiltert und mit einem Spin-Beschichter als dünne Schicht auf ein Substratmaterial aufgebracht. Danach folgt ein Trocknungsschritt im Ofen, um organische Rückstände und Wasser auszugasen. Dies wird mehrfach wiederholt, bis eine gewünschte Schichtdicke erreicht wurde. Dicken zwischen 100 nm und 500 nm sind auch bei diesem Verfahren keine Seltenheit [36, 81-83]. Allerdings existieren auch mehrere Veröffentlichungen zu dickeren Schichten [79, 84-86]. Das aufgetragene Material wird meist bei Temperaturen zwischen 600 °C und 850 °C unter Luft [87-89] oder Sauerstoffatmosphäre [78, 82, 90] wärmenachbehandelt, um die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase auszukristallisieren. Dies wurde teilweise nur wenige Minuten [85, 90, 91] aber auch mehrere Stunden [87-89] durchgeführt. Die mittels Sol-Gel-Prozess hergestellten Schichten erreichen<sup>28</sup> spezifische, gravimetrische Entladekapazitäten zwischen ~63 mAh/g und ~200 mAh/g und volumetrische Entladekapazitäten zwischen ~10  $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$  und ~60  $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$  (siehe Literaturtabelle in Anhang A.1).

Wie schon bei der ESD erwähnt, handelt es sich auch bei der Sol-Gel-Methode um eine nasschemische Prozessroute, bei der sowohl mit wässrigen als auch mit giftigen Lösungen gearbeitet wird. Diese Bestandteile müssen vor einem Batterietest wieder durch mehrere Trocknungsschritte sorgfältig entfernt werden. Dennoch kann es zu Verunreinigungen und Poren im Material kommen. Ein anderer Ansatz zur Herstellung von dünnen Schichten beruht deshalb auf der atomaren Zerstäubung von Festkörpern in ihrer Reinform. Zwei wichtige Beispiele hierzu sind das PLD-Verfahren und das Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben (MAG). Beide werden im Folgenden behandelt.

---

<sup>28</sup> Abhängig von Zyklenzahl und Lade- und Entladebedingungen



Laserstrahlverdampfen:

Beim PLD-Verfahren liegt das Li-Mn-O Ausgangsmaterial meist in Form einer gepressten und gesinterten Feststofftablette vor. Diese besitzt eine definierte atomare Zusammensetzung. Dieser Festkörper wird anschließend in einer Vakuumkammer mit hochenergetischen Laserpulsen<sup>29</sup> beschossen und dadurch an seiner Oberfläche atomar zerstäubt [92, 93]. Aufgrund des Laserbeschusses im Betrieb wird das Ausgangsmaterial oft auch als „Target“<sup>30</sup> bezeichnet. Die atomar zerstäubten Teilchen scheiden sich anschließend auf den zu beschichtenden Substraten ab, die in der Nähe gegenüber dem Target positioniert werden. Zur Herstellung von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schichten kommen bei diesem Verfahren oft selbst synthetisierte Targets mit definierter, chemischer Zusammensetzung zum Einsatz (siehe z.B. [94-97]). Der Beschichtungsprozess findet typischerweise unter reiner Sauerstoffatmosphäre bei Drücken zwischen 6,0 Pa und 40,0 Pa statt [98]. Der Sauerstoffpartialgasdruck während der Beschichtung nimmt dabei Einfluss auf die chemische Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials [94, 97]. Mit der PLD lassen sich sowohl sehr dünne als auch dickere Kathoden herstellen. Die für dieses Kapitel ausgewerteten Veröffentlichungen decken einen untersuchten Bereich zwischen ~2 nm [99] und 5 µm [100] ab. Die meisten LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PLD-Schichten sind jedoch zwischen 100 nm und 400 nm dick [101-104]. Typische Depositionsraten liegen im Bereich von einigen Nanometern pro Minute<sup>31</sup>.

Bei nahezu allen Veröffentlichungen wurden die Substrate während der Beschichtung geheizt (In situ-Prozess). Dies führt zu einer direkten Kristallisation der LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase während des Schichtwachstums. Gängige Temperaturen sind 500 °C bis 800 °C. An mittels PLD-Verfahren hergestellten LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Dünnschichtkathoden konnten spezifische gravimetrische Entladekapazitäten von ~60 mAh/g bis ~140 mAh/g und spezifische volumetrische Entladekapazitäten von ~20 µAhcm<sup>-2</sup>µm<sup>-1</sup> bis ~60 µAhcm<sup>-2</sup>µm<sup>-1</sup> erzielt werden (vgl. Literaturtabelle in [Anhang A.1](#)).

Auf Grundlage von [Tab. 6](#) ist die PLD im Forschungsmaßstab das zweithäufigste Verfahren zur Herstellung von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Dünnschichtkathoden. Das einzige Verfahren, das noch mehr Publikationen aufweist, ist das PVD-Verfahren des Hochleistungskathodenzerstäubens, das auch Magnetronzerstäuben genannt wird. Fast ein

<sup>29</sup> Meist auf KrF basierende UV-Eximer-Laser (emittierende Wellenlänge: 248 nm)

<sup>30</sup> Zu Deutsch: „Ziel“

<sup>31</sup> Abhängig von Laserleistung, Repetitionsrate, Target-Substrat-Abstand, Substrattemperatur und Atmosphäre



Drittel aller veröffentlichten  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichtergebnisse wurde damit erzielt. Weil dieses PVD-Verfahren auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt, werden die theoretischen Grundlagen in [Kapitel 2.5](#) noch etwas eingehender behandelt.

#### Hochleistungskathodenzerstäuben (Magnetronzerstäuben):

Beim Hochleistungskathodenzerstäuben liegt das Ausgangsmaterial ebenfalls in Form eines Targets definierter Stöchiometrie vor. Dieses wird allerdings nicht wie bei der PLD mit einem Laserstrahl zerstäubt, sondern durch großflächigen Beschuss mit energetischen Ionen, die aus einem Plasma<sup>32</sup> extrahiert werden (400 eV bis 1000 eV). Das Target ist im Vergleich zum PLD-Verfahren meist größer und wird homogener zerstäubt. Auch ist der Abstand zwischen Target und Substrat größer, was eine gleichmäßigere Beschichtung auch großer Substratflächen erlaubt. Zur Herstellung von Lithiummanganoxid-Spinellen kommen meist Targets mit einer Stöchiometrie zum Einsatz, die der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase entspricht [\[105-107\]](#) [\[108\]](#). Die Prozessgasdrücke während der Beschichtung liegen zwischen 0,25 Pa und 16,0 Pa [\[109, 110\]](#). Als Prozessgas werden sowohl reines Argon [\[111, 112\]](#), als auch Gasgemische zwischen Argon und Sauerstoff [\[12, 64, 113, 114\]](#) verwendet. Durch eine geeignete Wahl der Prozessparameter ist die Synthese von Schichten unterschiedlichster Eigenschaften möglich. Wie beim PLD-Verfahren lassen sich auch mit dem Magnetronzerstäuben LIB-Kathoden mit Dicken im Nanometerbereich [\[64, 115-117\]](#) bis hin in den Mikrometerbereich [\[16, 109, 112\]](#) erzeugen.

Viele der mit diesem Verfahren hergestellten Schichten liegen nach ihrer Synthese in amorpher oder nanokristalliner Form<sup>33</sup> vor (vgl. hierzu auch die Ergebnisse aus [Kapitel 4](#)). Das ist ein Grund, warum so viele Publikationen existieren, in denen die abgeschiedenen Schichten in einem Zwei-Stufen-Prozess anschließend noch einer Wärmenachbehandlung unterzogen werden, um ihren Grad an Kristallinität zu steigern (vgl. z.B. [\[106, 108, 111, 113\]](#)). Je nach Zelldesign, zyklisiertem Spannungsfenster, verwendeten Lade- und Entladeströmen und vorangeschrittener Zyklenzahl liegen gängige Entladekapazitäten zwischen 70 mAh/g und 140 mAh/g oder  $\sim 10 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$  und  $\sim 60 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$  (vgl. Literaturliste in [Anhang A.1](#)). Die Werte sind damit vergleichbar mit den PLD-Ergebnissen.

---

<sup>32</sup> Die Grundlagen zu diesem Verfahren werden ausführlich in [Kapitel 2.5](#) diskutiert.

<sup>33</sup> Sofern sie nicht mit einem Substratbias oder einer Substratheizung während der Beschichtung hergestellt wurden.

Für eine genauere Wertung der jeweiligen Kapazitätsangaben wird jedoch empfohlen, auch immer wieder einen entsprechenden Blick in die zugehörigen Publikationen zu werfen, da dort meist noch weitere Daten und Rahmenbedingungen zur Herstellung der Schichten und Durchführung der elektrochemischen Messungen angegeben werden (beispielsweise die Umgebungstemperatur).

#### Durchführung elektrochemischer Messungen am Beispiel von $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Elektroden:

Auch wenn aufgrund der Literaturtabelle in [Anhang A.1](#) gefolgert werden könnte, dass  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten schon ausgiebig untersucht worden sind, so ist dies auf den zweiten Blick nur bedingt der Fall. Bei detaillierter Durchsicht fällt auf, dass alle Autoren zwar  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathoden herstellen, diese allerdings in ihrem elektrochemischen Verhalten teilweise doch deutlichen Schwankungen unterliegen. So gibt es beispielsweise Veröffentlichungen, in denen die Kathoden ein sehr gutes Batterieverhalten zeigen (z.B. [\[5, 80, 106\]](#)), dann aber auch wieder welche, in denen dies nicht beobachtet werden konnte (vgl. Literaturtabelle in [Anhang A.1](#))<sup>34</sup>. Meist wird versucht das Verhalten zwar zu erklären, oft fehlt zum Schluss aber dann doch eine konkrete Erläuterung.

Um dies näher zu verstehen, ist es hilfreich sich einmal vor Augen zu führen, welche Einflussfaktoren denn zum elektrochemischen Verhalten einer Zelle beitragen können. Betrachtet man nämlich eine Dünnschichtkathode etwas genauer, so wird relativ schnell klar, dass dieses System komplexer ist, als man zunächst erwarten würde. Auf der einen Seite hat man es mit dem Herstellungsprozess und seinen vielen Variationsmöglichkeiten zu tun, auf der anderen Seite aber auch mit der Komplexität einer LIB an sich. Das lässt sich schon alleine daran erkennen, wenn versucht wird, zwei unabhängig voneinander veröffentlichte Ergebnisse aus der Literaturlatenbank ([Anhang A.1](#)) miteinander zu vergleichen. Will man zum Beispiel Ergebnisse korrelieren, die an gleichen Schichtdicken erzielt wurden, so kann dies nicht durchgeführt werden, weil bei den elektrochemischen Untersuchungen verschiedener Autoren beispielsweise unterschiedliche Elektrolyte eingesetzt wurden. Es lässt sich relativ einfach einsehen, dass Vergleiche an dieser Stelle, zumindest was die Elektrochemie angeht, nur relativ schwierig anzustellen sind.

Im Folgenden sollen nun einige Faktoren aufgelistet werden, die Einfluss auf die spezifische Kapazität einer elektrochemischen Zelle haben können. Zum Beispiel

---

<sup>34</sup> Dies gilt im Übrigen nicht nur für Dünnschichtkathoden, sondern auch für andere LIB-Kathodenmaterialien.

spielen die verwendeten Elektrolyte eine große Rolle [5, 118]. Es gibt heutzutage eine Vielzahl an Feststoffelektrolyten und Flüssigelektrolyten, die wiederum in den unterschiedlichsten Mischungsverhältnissen kommerziell erworben oder selbst im Labor hergestellt werden können. Meist spielen dabei die Ionenleitfähigkeiten [119], die Kontaktfläche des Elektrolyten mit der Kathode<sup>35</sup> [120] oder die chemische Beständigkeit bei unterschiedlichen Zellspannungen [121] eine Rolle; ebenso die Temperatur [122], die Viskosität [123] oder der Grad an Verunreinigungen im Elektrolyt wie Spurenelemente von Wasser [124] oder anderen Fremdstoffen.

Das Verhalten der Zelle wird jedoch nicht nur durch den verwendeten Elektrolyt maßgeblich beeinflusst, sondern auch durch die Eigenschaften der Kathode an sich. Diese lassen sich grob in mechanische, strukturelle, chemische und topologische Eigenschaften unterteilen. So kommt es bei der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in einem Kristallgitter zu Gitterverspannungen und Volumenänderungen [36], die zu Rissbildungen [64], Fehlstellen [36] oder lokalen Phasenumwandlungen [125, 126] führen können. Je nachdem wie resistent das Gitter auf diese Verspannungen reagiert, können die einzelnen Prozesse entweder schneller oder auch langsamer ablaufen. Auch können diese Effekte die Mobilität der Lithium-Ionen beeinflussen. Dies trifft ebenso für das Gefüge der Kathode zu. Während nanokristalline [120] oder auch sehr dünne [99] Kathoden oftmals verkürzte Diffusionswege bereitstellen<sup>36</sup>, so sind die Gegebenheiten bei dickeren Schichten und/oder größeren Kristalliten wieder anders gelagert [127]. Werden beispielsweise durch sehr große Entladeströme in kurzer Zeit mehr Lithium-Ionen in die Schicht eingebracht als gleichzeitig über Diffusionspfade in das Schichtinnere diffundieren können, so wird die Kathode an ihrer Oberfläche lokal elektrisch tiefentladen [20], was bis hin zur Zerstörung oder Veränderung ihrer Gitterstruktur (z.B. durch den Jahn-Teller-Effekt) führen kann [59, 73]. An diesem Beispiel ist auch ersichtlich, dass sowohl die Lade- und Entladeströme [7] als auch das zyklisierte Spannungsfenster [128] einen großen Einfluss auf die elektrischen Kapazitäten nehmen können. Durch diese Parameter werden nämlich sowohl die Menge an ein- und ausgelagerten Lithium-Ionen festgelegt als auch die Geschwindigkeit, mit der diese Menge in der Zelle umgesetzt wird.

Ein weiterer Punkt ist die chemische Zusammensetzung der Materialien. Sie legt fest, welche Oxidationszustände im Mittel für die Kationen und Anionen im Ionengitter zu erwarten sind. Da eine Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen aufgrund der

---

<sup>35</sup> und Anode

<sup>36</sup> unter anderen auch Korngrenzen-Diffusion ermöglichen

Ladungsneutralität des Gitters auch immer mit einer Elektronen-Aufnahme oder Abgabe verbunden ist (vgl. [Kapitel 2.2](#)), gibt die Menge an reduzierbaren und oxidierbaren Spezies im Material Aufschluss über maximal erzielbare elektrische Kapazitäten. Auch können elementare Verunreinigungen (Dotierungen, ob gezielt oder ungewollt eingebracht) zu strukturellen Veränderungen des Materials führen [\[129\]](#). Weitere potenzielle Einflussfaktoren sind: das Substratmaterial [\[130\]](#), das korrosive Verhalten des Substratmaterials gegen den Flüssigelektrolyt bei unterschiedlichen Zellspannungen [\[131\]](#), die Haftung der Schicht auf dem Substrat [\[64\]](#), die Oberflächenmorphologie der Kathode im Kontakt mit dem Elektrolyt [\[109\]](#), das verwendete Anodenmaterial [\[118, 132\]](#), das Separatormaterial [\[133\]](#), die Porosität [\[134\]](#), das Zelldesign (vgl. [Anhang A.4](#)), die Zyklenzahl und etwaige vor dem Batterietest durchgeführte SEI<sup>37</sup>-Formierungsprozesse [\[135\]](#).

Diese Aufzählung erhebt zwar keinen Anspruch auf Vollständigkeit und es werden im Experiment auch sicherlich nicht alle Punkte gemeinsam eine gleich wichtige Rolle spielen; jedoch betrachtet diese Auflistung die Gesamtthematik aus einem durchaus realistischen Blickwinkel. Aufgrund dieser Faktoren ist es verständlich, dass im Einzelfall eine konkrete Separierung in quantitative Beiträge zum Gesamtverhalten der Zelle nur sehr schwer durchgeführt werden kann. Teilweise sind zur Klärung einzelner Fragestellungen spezielle Analysemethoden notwendig, die nicht immer zur Verfügung stehen. Manchmal lassen sich bestimmte Einflüsse sogar überhaupt nicht untersuchen, weil beispielsweise der Austausch eines Substratmaterials an anderer Stelle wieder etwas am System verändern würde.

Dennoch ist es wichtig, sich alle Einflussfaktoren sowohl bei der Vorbereitung als auch während der Durchführung von Batterietests immer wieder in Erinnerung zu rufen. Meist wird das Degradationsverhalten einer Zelle am Ende eine Kombination aus mehreren Faktoren sein. Diese können teilweise miteinander zusammenhängen oder auch nicht. Somit ist es verständlich, dass der Versuch, ein bestimmtes Ergebnis zu reproduzieren, unter etwas geänderten Rahmenbedingungen nicht immer zum Erfolg führen muss. Man kann sich lediglich an veröffentlichten Herstellungsparametern und ungefähren Tendenzen, wie verwendete Temperaturfenster, Prozessgasdrücke, Ofenatmosphären oder zyklisierte Spannungsbereiche orientieren. So ist es zu Beginn solcher Forschungsarbeiten immer empfehlenswert, eine systematische Parameterstudie durchzuführen. Das gilt erst recht bei dem Versuch, die hö-

---

<sup>37</sup> Die Reaktions-Grenzschicht zwischen LIB-Elektrodenmaterial und Flüssigelektrolyt wird engl. als Solid-Electrolyte-Interface (kurz: SEI) bezeichnet.

herkapazitiven Dünnschichtkathoden wie z.B. das o-LiMnO<sub>2</sub> oder das m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> herzustellen, da hierzu noch fast keine Veröffentlichungen existieren.

### Methoden zur Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens von Dünnschicht-Kathoden:

In der Literatur existiert eine Vielzahl an Ansätzen, das elektrochemische Verhalten von LIB-Kathoden zu verbessern. Allgemein lässt sich sagen, dass alle im vorherigen Abschnitt aufgezählten Einflussfaktoren auch gleichzeitig einen Ansatzpunkt zur Verbesserung der spezifischen Kapazität darstellen. Auch wenn sich die Einzelergebnisse aus Veröffentlichungen unterschiedlicher Autoren zwar nicht unbedingt absolut miteinander vergleichen lassen, so können an Einzelsystemen dennoch Einflüsse von Einzelfaktoren relativ zueinander untersucht werden.

Insgesamt lassen die betrachteten Veröffentlichungen vier Forschungsschwerpunkte erkennen: (i) Verbesserung der chemischen Stabilität einer Kathode gegen den Flüssigelektrolyt. (ii) Abfederung der Volumenschwankungen bei der Lithium Ein- und Auslagerung durch geeignete geometrische Überstrukturen. (iii) Verbesserung der Stabilität des Kristallgitters durch Dotierung mit Fremdelementen und (iv) Verbesserung der Leitfähigkeiten einer Kathode zur Gewährleistung eines schnelleren Ladungstransports.

Zur Verbesserung der Stabilität einer Kathode gegen den Flüssigelektrolyt gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird ihre Oberfläche chemisch verändert, was ihre Reaktionsfreudigkeit herabsetzt oder sie wird mit einer Lithium-Ionen-leitenden Schutzschicht überzogen, die ebenfalls die Reaktivität herabsetzt. So wurde beispielsweise von Shu et al. das Degradationsverhalten von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Dünnschichtkathoden durch das Aufbringen einer dünnen LiCoO<sub>2</sub>-Schicht verbessert [68]. Ähnliches wurde auch schon mit DLC [116, 136], α-MnO<sub>2</sub> [137], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [138] und weiteren Schichten durchgeführt. Auch Plasmabehandlungen unter Sauerstoffatmosphäre können zur Modifikation der Kathodenoberfläche eingesetzt werden [89, 139].

Zum Ausgleich der Volumenschwankungen im Material gibt es ebenfalls mehrere Ansätze. Alle beruhen mehr oder weniger darauf gezielt Freiräume durch Überstrukturen in das Material einzubringen, welche die Volumenschwankungen abfedern können. Meistens wird dabei auch die aktive Oberfläche der Kathode vergrößert, was einen zusätzlichen positiven Effekt mit sich bringt, da sich dadurch mehr Diffusionspfade in die Schicht eröffnen. So haben beispielsweise Park et al. kleine Kunststoffkügelchen in die Schicht eingebracht, die später dann wieder durch eine Wärmenachbehandlung entfernt wurden. Das übrig gebliebene Material formte auf

der Oberfläche eine schwammartige, Bienenwaben-ähnliche Struktur, die elektrochemisch untersucht werden konnte [140, 141]. Eine andere Methode wurde von Abraham et al. durchgeführt [115]. Hier wurde der Ansatz verfolgt, auf einem Siliziumsubstrat zunächst  $\text{SiO}_x$ -Nanodrähte aufzuwachsen und diese anschließend dann mit Lithiummanganoxid über einen PVD-Prozess zu beschichten. Auch diese Strukturen zeigten elektrochemische Aktivität. Ähnliche, stängelartige Strukturen ließen sich auch mit Hilfe eines Ultraschallverfahrens direkt abscheiden [75]. Weiter existieren diverse Verfahren zur Laserstrukturierung von Dünnschichtkathoden [109].

Bei der Verbesserung durch Fremdelementzugabe wird meistens versucht, die Stabilität der Kathode durch andere Elemente zu erhöhen. Ebenso lassen sich damit auch die Bandstruktur und dadurch die Leitfähigkeit eines Materials beeinflussen. Jedes Element hat dabei seine eigenen Eigenschaften und muss separat betrachtet werden [129].

Die aufgeführten Beispiele sollen nur einen kleinen Hinweis darauf geben, was alles auf diesem Gebiet unternommen wird, um hohe Zellkapazitäten zu erzielen. Diese Liste ist sicherlich nicht vollständig und es existiert zu jedem Thema eine Vielzahl an weiteren Publikationen. Speziell mit Dotierungselementen wurde schon viel experimentiert<sup>38</sup>. Daher wird hier auf die Fachliteratur verwiesen. Auch sei an dieser Stelle noch einmal angemerkt, dass bei der durchgeführten Literaturrecherche alle Publikationen mit Dotierungsthematik weitestgehend ausgeklammert wurden.

---

<sup>38</sup> Hier lohnt auch ein Blick in die Fachliteratur zu Pulver-Kathoden.

Auswertung der eingesetzten Analysemethoden an LIB-Dünnschicht-Kathoden:

Abb. 15 zeigt die Häufigkeiten aller eingesetzten Analysemethoden zur Charakterisierung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten, basierend auf der tabellarischen Zusammenfassung in Anhang A.1. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der strukturellen und topologischen Charakterisierung sowohl die Röntgenbeugung (XRD) als auch die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) am häufigsten Verwendung finden. Weiter werden auch des Öfteren die Raman-Schwingungsspektroskopie und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt. Transmissionselektronenmikroskopische Analysen und Untersuchungen zur Dichte der hergestellten Schichten mittels Röntgenreflektometrie werden dagegen seltener durchgeführt. Bei den Untersuchungen zu den elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften bilden sowohl die galvanostatischen Batterietests als auch die Cyclovoltammetrie den größten Anteil. Diesen folgen sowohl die Impedanzspektroskopie als auch generelle Betrachtungen zur Leitfähigkeit. Speziellere elektrochemische Verfahren wie die galvanostatische Titration (GITT) oder die potentiostatische Titration (PITT) bilden eher eine Minderheit. Alle Arten der Charakterisierung der atomaren Zusammensetzungen der Schichten sind eher schwächer vertreten, was auf die experimentelle Herausforderung der quantitativen chemischen Analyse lithiumhaltiger Verbindungen zurückgeführt werden kann.

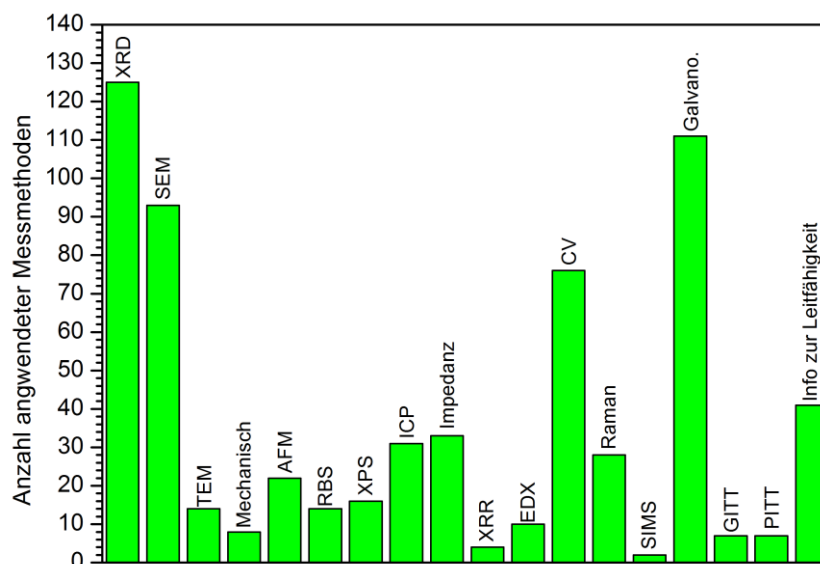


Abb. 15: Auswertung der allgemein verwendeten Analysemethoden an  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten. Die Werte basieren auf der Literaturtabelle in Anhang A.1.



### Zusammenfassung der veröffentlichten Eigenschaften an Lithiummanganoxid Spinellen in Dünnschichtform:

Zum Schluss dieses Kapitels werden in [Tab. 7](#) ausgewählte, veröffentlichte Materialeigenschaften von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathoden zusammengefasst:

Größe	Veröffentlichte Werte
Typ. spezifische gravimetrische Kapazität in mAh/g	~70-130 [138]; ~90-110 [61]; ~100-140 [142]
Typ. spezifische volumetrische Kapazität in $\mu\text{Ahcm}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$	~35-50 [106]; ~45-60 [83]; ~20-60 [143]
Lithium-Diffusionskoeffizienten in $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$ bis $3,8 \cdot 10^{-14}$ [144] $1,6 \cdot 10^{-9}$ bis $3,7 \cdot 10^{-12}$ [58] $\sim 10^{-8}$ bis $\sim 10^{-10}$ [84]
Spezifische Leitfähigkeiten in $\text{Scm}^{-1}$ Raumtemperatur	$7,11 \cdot 10^{-6}$ bis $1,25 \cdot 10^{-5}$ [113] $\sim 1,4 \cdot 10^{-5}$ bis $\sim 2,2 \cdot 10^{-5}$ [103]
Reduktionspotenziale in Volt	3,99 und 4,12 [112]; 3,92 und 4,08 [145]; 3,93 und 4,10 [143]
Oxidationspotenziale in Volt	4,03 und 4,16 [112]; 4,05 und 4,19 [145]; 4,04 und 4,18 [143]
Aktivierungsenergien in eV	0,38-0,46 [113]; 0,42 und 0,64 [103]
Dichte in $\text{g/cm}^3$	~4 [109]

**Tab. 7:** Zusammengetragene Ergebnisse von Lithiummanganoxid-Spinellen in Dünnschichtform mit zugehöriger Literaturangabe.

## 2.5 Grundlagen der Kathodenzerstäubung

Wie im vorherigen Kapitel schon angedeutet, werden bei der Kathodenzerstäubung (engl. sputtering) Festkörper unter Zuhilfenahme eines Plasmas<sup>39</sup> atomar zerstäubt. Die prinzipielle Funktionsweise dieses Verfahrens lässt sich am besten an einem einfachen Beispiel nachvollziehen. [Abb. 16](#) zeigt eine Druckkammer, in der sich zwei metallische Platten in einem Abstand  $d$  voneinander befinden. Diese sind über zwei Zuführungen mit einer Spannungsquelle verbunden, die eine hohe elektrische Gleichspannung anlegt. Dadurch werden die Platte aufgeladen. Der Rest der Kammer soll mit einem Edelgas (z.B. Argon) unter einem bestimmten Druck, beispielsweise 1,0 Pa, gefüllt sein.

<sup>39</sup> Ein Plasma ist ein Zustand der Materie, in dem ein gewisser Anteil aller Atome im ionisierten Zustand zusammen mit freien Elektronen vorliegt. Ein Plasma wird meist auch als vierter Aggregatzustand der Materie bezeichnet. Nach außen hin ist diese Ansammlung von geladenen und neutralen Teilchen allerdings quasineutral. Das Plasma als Gesamteinheit ist demnach elektrisch neutral. Besonders häufig werden Niederdruck-Plasmen durch die Ionisierung von Edelgasen erzeugt.



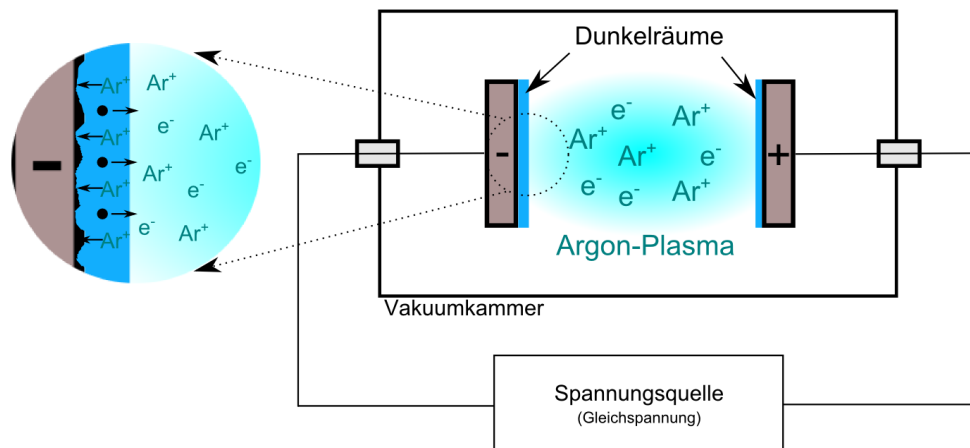


Abb. 16: Schematische Darstellung der plasmaunterstützten Festkörperzerstäubung.

Aufgrund der Ladung bildet sich zwischen den beiden Elektroden ein elektrisches Feld. Ist die Feldstärke groß genug und werden einzelne Edelgasatome spontan ionisiert, so kommt es zur lawinenartigen Stoßionisation, die ein Plasma zwischen den beiden Elektroden zündet<sup>40</sup>. Ab diesem Zeitpunkt wird der Raum zwischen den beiden Platten elektrisch leitend, und es kann ein Strom fließen. Das Plasma stellt eine elektrische Last dar. Die eingekoppelte elektrische Leistung sorgt dafür, dass das Plasma nicht wieder erlischt und immer wieder neue Atome ionisiert werden können. Anders als bei einem ohmschen Widerstand fällt die Spannung hier allerdings nicht linear über der leitenden Wegstrecke ab, sondern ein Großteil der Spannung fällt über kleine Bereiche kurz vor den Elektroden, den sogenannten Elektroden-Dunkelräumen, ab<sup>41</sup>. Innerhalb des Plasmas ist die Spannung annähernd konstant. Der größte Teil des elektrischen Potentials fällt dabei über dem breiteren Dunkelraum vor der negativen Elektrode ab. Gelangt ein ionisiertes  $\text{Ar}^{1+}$ -Ion in die Nähe dieser Grenzschicht zwischen negativer Elektrode und Plasma, so wird es aufgrund des dort herrschenden Potenzialgradienten stark in Richtung der negativen

<sup>40</sup> Die dafür nötige Zündspannung wird über das Gesetz von Paschen festgelegt. Dabei werden der Plattenabstand, der Gasdruck und der Gas-Typ berücksichtigt.

<sup>41</sup> Befindet sich ein Plasma im Kontakt mit einem isolierten Gegenstand, so treffen ständig positive und negative Ladungen auf seine Oberfläche. Da die Beweglichkeit der Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse viel größer als die Beweglichkeit der Ionen ist, treffen viel mehr Elektronen auf die Wand, und es kommt zur Ausbildung einer hochohmigen positiven Raumladungszone (s.g. Plasma-Wand-Grenzschicht oder auch Dunkelraum).

Elektrode (Target) beschleunigt und schlägt auf der Oberfläche ein. Dieser Ionen-Beschuss führt zu einer atomaren Zerstäubung der negativen Elektrode und damit zu einem Materialabtrag. Das zerstäubte Material scheidet sich anschließend auf der positiven Elektrode (Substrat) ab und bildet mit der Zeit eine immer dicker werdende Schicht. Je nachdem, aus welchen Metallen das Target zusammengesetzt ist, lassen sich damit die unterschiedlichsten Dünnschichten herstellen.

Bei dem in [Abb. 16](#) gezeigten Aufbau ist offensichtlich, dass sich damit ausschließlich elektrisch leitende Festkörper zerstäuben lassen. Befindet sich auf der negativen Elektrode ein elektrisch isolierendes Material, so kann kein Gleichstrom fließen und keine Energie in das Plasma eingekoppelt werden. Anders verhält es sich allerdings, wenn anstatt einer Gleichspannung an die Platten in [Abb. 16](#) eine Wechselspannung mit hoher Frequenz angelegt wird. Bei einer Wechselspannung fließt zwischen den beiden Elektroden ein ständiger Verschiebungsstrom. Bekannt ist dieses Phänomen auch aus der Elektrotechnik, wo die Impedanz eines Kondensators zu höheren Frequenzen zunehmend niederohmiger wird. Unter Zuhilfenahme dieser hochfrequenten Wechselspannung lässt sich auch im Falle von isolierenden Elektroden ein Plasma im Zwischenraum zünden. Man spricht dabei auch von einer kapazitiven Einkopplung einer Hochfrequenzleistung.

Bei dieser Methode wird die zerstäubende Wirkung dadurch hervorgerufen, dass sich während einer positiven Halbwelle des angelegten Wechselfeldes aufgrund der höheren Beweglichkeit mehr Elektronen auf die zu zerstäubende Elektrode zubewegen als die trägeren, positiv geladenen Argon-Ionen. Das Target lädt sich demnach an seiner Oberfläche negativ auf und es kommt zur Ausbildung eines sogenannten Selfbias<sup>42</sup>. Dieser kann wie im DC-Fall auch wieder Argon-Ionen auf das Target beschleunigen, die zu einer Zerstäubung des Materials führen. Nachdem sich der Selfbias eingestellt hat, ist aufgrund der geforderten Ladungsneutralität im Plasma der zeitlich gemittelte Ladungsträgerfluss zwischen Elektronen und Argon-Ionen identisch. Das muss so sein, sonst würde sich das Plasma elektrisch aufladen. Bei der Zerstäubung von Isolatoren wird meist eine standardisierte Wechselspannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz verwendet. Mit dieser Methode lassen sich alle existierenden Festkörper atomar zerstäuben. Das ist auch der Grund, warum dieses Verfahren in der Industrie und Forschung so häufig eingesetzt wird.

Die Geschwindigkeit, mit der ein Material zerstäubt wird, hängt von mehreren Faktoren ab. Physikalisch finden während der Zerstäubung Impulsübertragungspro-

---

<sup>42</sup> Spannungsabfall zwischen Plasma und Target: Eine sich selbst einstellende Vorspannung.

zesse der ankommenden Ionen auf das Kristallgitter des Festkörpers statt. Wie viele Atome herausgelöst werden, kann mit Hilfe der Theorie der linearen, binären Stoßkaskade beschrieben werden [146]. Die totale Zerstäubungsausbeute  $Y_{tot}$  ist die Anzahl der Targetatome, die pro auftreffendes Ion aus dem Target herausgelöst werden. Es gibt für  $Y_{tot}$  eine empirische Näherungsformel, in der alle wichtigen Abhängigkeiten zu erkennen sind<sup>43</sup>:

$$Y_{tot} = 0,42 \cdot \alpha \left( \frac{m_{Ion}}{m_T} \right) \cdot \frac{K \cdot s_n(\varepsilon)}{U_0 \cdot (1 + 0,35 \cdot U_0 \cdot s_e(\varepsilon))} \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{E_s}{E_{Ion}}} \right)^{2,8} \quad [3]$$

Abkürzungen:

$$K = 8,478 \cdot \frac{m_{Ion}}{m_{Ion} + m_T} \cdot \frac{Z_{Ion} \cdot Z_T}{\sqrt{Z_{Ion}^{2/3} + Z_T^{2/3}}} \quad [4]$$

$$\varepsilon = \frac{m_T}{m_{Ion} + m_T} \cdot \frac{0,03255}{Z_{Ion} \cdot Z_T \cdot \sqrt{Z_{Ion}^{2/3} + Z_T^{2/3}}} \cdot \frac{E_{Ion}}{eV} \quad [5]$$

$$s_n(\varepsilon) = \frac{3,441 \cdot \sqrt{\varepsilon} \ln(\varepsilon + 2,718)}{1 + 6,355 \cdot \sqrt{\varepsilon} + \varepsilon \cdot (-1,708 + 6,882 \cdot \sqrt{\varepsilon})} \quad [6]$$

$$s_e(\varepsilon) = 0,079 \cdot \frac{(m_{Ion} + m_T)^{3/2}}{m_{Ion}^{3/2} + m_T^{1/2}} \cdot \frac{Z_{Ion}^{3/2} \cdot Z_T^{1/2}}{(Z_{Ion}^{2/3} + Z_T^{2/3})^{3/4}} \quad [7]$$

$$E_s = U_0 \left( 1,9 + 3,8 \cdot \frac{m_{Ion}}{m_T} + 0,134 \left( \frac{m_T}{m_{Ion}} \right)^{1,24} \right) \quad [8]$$

<sup>43</sup> entnommen aus [146].

Darin sind:

$m_T$	-Masse der Targetatome in atomaren Masseneinheiten
$Z_T$	-Kernladungszahl der Targetatome
$m_{\text{Ion}}$	-Masse der zerstäubenden Ionen in atomaren Masseneinheiten
$Z_{\text{Ion}}$	-Kernladungszahl der zerstäubenden Ionen
$E_{\text{Ion}}$	-Energie der zerstäubenden Ionen
$U_0$	-Oberflächenbindungsenergie des Targets
$\alpha$	-Korrekturfaktor: Spannungsabfall Plasmamitte zu Plasmarand
$\varepsilon$	-Reduzierte Energie
$s_n(\varepsilon)$	-Elastischer Bremsquerschnitt in Einheiten der reduzierten Energie
$s_e(\varepsilon)$	-Elektronischer Bremsquerschnitt
$E_s$	-Energieschwelle, ab der die Zerstäubung beginnt

Während der in [Abb. 16](#) gezeigte Aufbau zwar auch schon eine theoretisch vollständige Beschichtungsapparatur darstellt, aber aufgrund der geringen Ionenstromdichten nur kleine Zerstäubungsraten zulässt, wurde die Kathodenzerstäubung im Laufe der Zeit stetig weiterentwickelt, um immer größere Zerstäubungsausbeuten zu erzielen.

Ein Ergebnis dieser Entwicklungen ist das Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben. [Abb. 17](#) zeigt den experimentellen Aufbau, wie er in dieser Arbeit zur Verwendung kam. Es ist zu erkennen, dass bei dieser Apparatur die beiden Elektrodenplatten senkrecht übereinander angeordnet werden. Die zu beschichtenden Substrate liegen dabei auf einem geerdeten Substratteller. Das Target wird darüber angebracht und über eine Hochfrequenzleitung mit einem HF-Generator verbunden. Hinter dem Target befindet sich ein Permanentmagnet<sup>44</sup>, der durch das Target hindurch dem eben behandelten elektrischen Feld ein inhomogenes konstantes Magnetfeld überlagert. Dieses Magnetfeld übt zusätzliche Kräfte auf die geladenen Teilchen im Plasma aus und führt dazu, dass sich dicht unterhalb des Targets ein intensives ionisiertes Plasma bildet, das die Form eines Torus besitzt. Dies führt dazu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ionisierter Argon-Ionen in der Nähe des Dunkelraums drastisch ansteigt und demnach mehr Ionen in kürzerer Zeit das Target zerstäuben können. Die zerstäubten Teilchen scheiden sich anschließend auf den Substraten ab. Die Ausbildung dieses Torus lässt sich über unterschiedliche La-

<sup>44</sup> Auch als Magnetron bezeichnet.

dungs-Driftbewegungen [146] erklären. Während der Beschichtung wird die Kammer kontinuierlich mit einer Vakuumpumpe evakuiert. Gleichzeitig wird über einen Flussregler ein konstanter Argonfluss eingeleitet. Dadurch lässt sich der Arbeitsgasdruck während der Beschichtung gezielt einstellen.

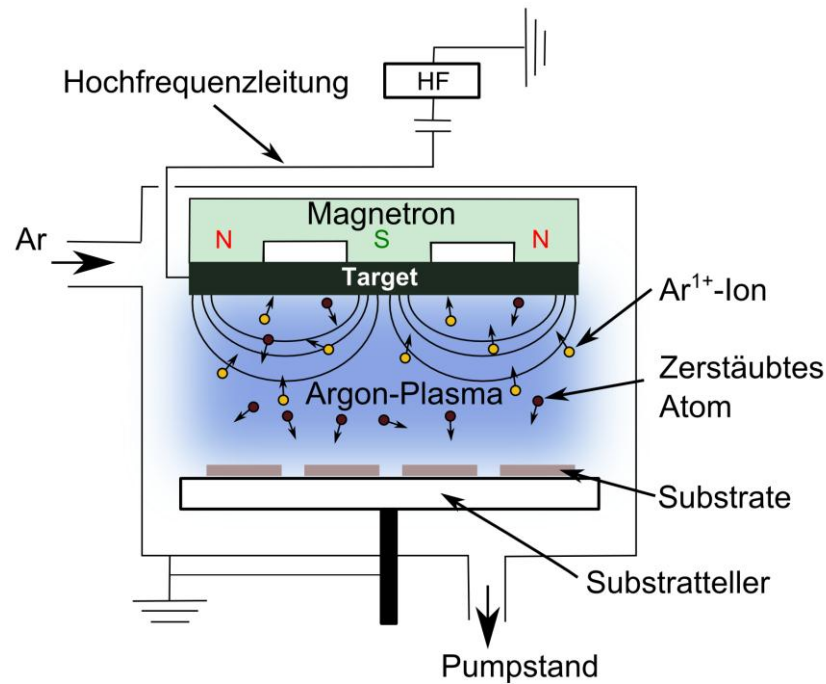


Abb. 17: Schematische Darstellung des in dieser Arbeit eingesetzten Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubens.

### 3 Experimentelle Grundlagen und verwendete Materialien

Das folgende Kapitel soll dazu dienen, einen Überblick über die in dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Verfahren zu geben. Zunächst wird basierend auf der Zielsetzung eine Versuchsplanung erstellt, die gleichzeitig auch als roter Faden durch die Arbeit anzusehen ist ([Kapitel 3.1](#)). Dabei wird auch die Wahl der eingesetzten Versuchsmaterialien begründet. Danach wird auf die Schichtherstellung, die Probenpräparation ([Kapitel 3.2](#)) und die Wärmenachbehandlung ([Kapitel 3.3](#)) eingegangen. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden dann die zum Verständnis nötigen physikalischen Grundlagen der verwendeten Analysemethoden erläutert ([Kapitel 3.4 bis 3.9](#)).

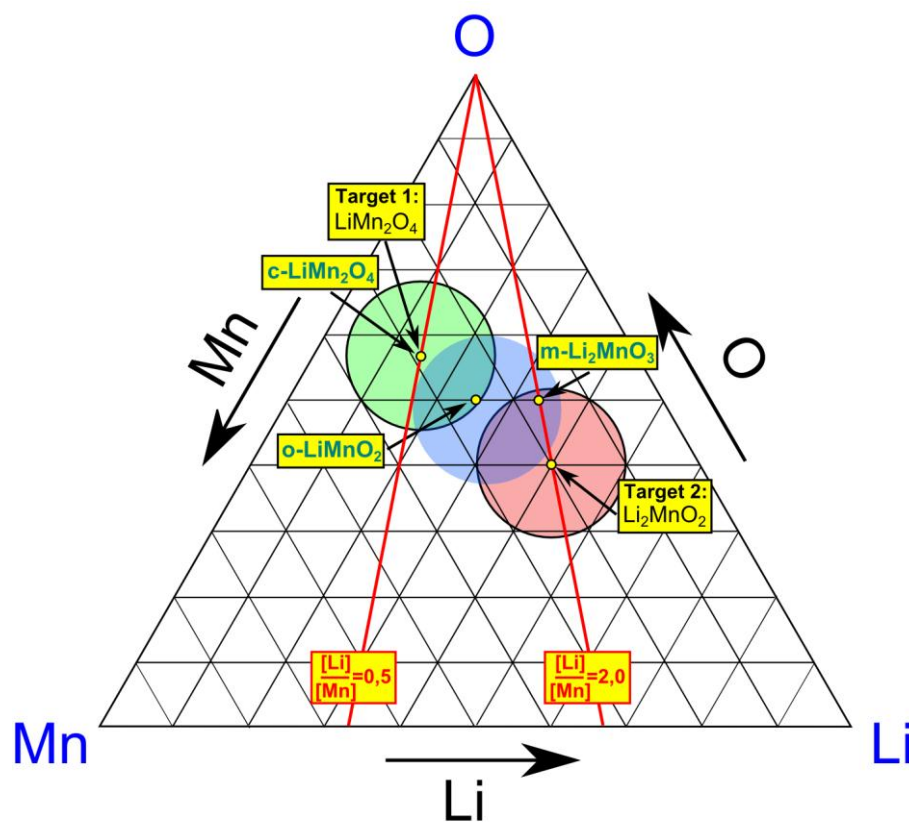
#### 3.1 Versuchsplanung

Die Zielsetzung dieser Arbeit besteht darin, Dünnschichtkathoden im ternären Li-Mn-O System herzustellen und hinsichtlich ihrer Konstitution, Mikrostruktur und Eigenschaften zu untersuchen. Diese Dünnschichtelektroden sollen künftig als positive Elektroden in Feststoff-Dünnschichtbatterien eingesetzt werden. Aufgabe ist es, vorwiegend drei potenziell batterieaktive Phasen zu synthetisieren: die c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase, die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase und die m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase. Alle wurden in [Kapitel 2.3.2](#) bereits ausführlich behandelt. Während zu den dünnen c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schichten schon Veröffentlichungen existieren (vgl. [Kapitel 2.4](#)), gibt es zur Dünnschichtsynthese der hochkapazitiven orthorhombischen und monoklinen Phase noch keine Erfahrungswerte. Deshalb müssen die Parameterfenster für eine Herstellung zunächst erarbeitet werden.

Bei der Herstellung der Phasen wurde ein Zwei-Stufenprozess, bestehend aus Schichtabscheidung und anschließender Wärmenachbehandlung im Ofen eingesetzt, da in der Literatur zu c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schichten beobachtet werden konnte, dass viele der bei Raumtemperatur hergestellten Schichten entweder amorph oder nanokristallin abgeschieden werden [[108](#), [111](#), [113](#), [147](#), [148](#)]. Durch einen zwei Stufen Prozess kann somit sowohl auf die Phase als auch die Kristallitgröße gezielt Einfluss genommen werden.

Ein Beschuss des Substrates mit Argon-Ionen aufgrund einer angelegten Substratvorspannung führt während der Beschichtung oft zur Ausbildung einer kristallinen Phase, allerdings auch zu massiven intrinsischen Verspannungen der Schicht. Eine Volumenausdehnung hinsichtlich der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen könnte dadurch zum Abplatzen der Schicht vom Substrat führen.

Die beiden Targets wurden so gewählt, dass sich mit Ihnen theoretisch alle drei Stöchiometrien abscheiden lassen. So wurde zur Herstellung der c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase ein lithiumarmes und sauerstoffreiches LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target der Firma Cerac Inc. (US) verwendet, und für die beiden anderen Phasen ein lithiumreiches und sauerstoffarmes Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target der Firma MaTeck GmbH. In [Abb. 18](#) ist der Sachverhalt schematisch zusammengefasst. Die Abbildung zeigt das ternäre Li-Mn-O Dreieck. Eingetragen sind sowohl die stöchiometrischen Punkte der zu synthetisierenden batterieaktiven Phasen aus [Kapitel 2.3.2](#) in Atomprozent, als auch die Zusammensetzungen der beiden Target-Materialien.



**Abb. 18:** Schematische Darstellung zur Motivation der in dieser Arbeit eingesetzten Target-Materialien für die Herstellung der in [Kapitel 2.3.2](#) beschriebenen batterieaktiven Phasen. Durch den Einsatz des LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Targets könnten Schichten mit einer Zusammensetzung im grünen Kreis erzeugt werden und mit Hilfe des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target Schichten im roten Kreis. Der blaue Kreis könnte anschließend durch eine Kombination beider Targets abgedeckt werden. Die Kreisdurchmesser wurden in dieser Zeichnung beliebig gewählt und müssen für beide Targets nicht unbedingt identisch in ihrer Ausdehnung sein. Achsenbeschriftung jeweils von 0-100 at.-%.

Es wird vermutet, dass die Schichten, die mit dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target hergestellt werden in der Nähe des Bereichs der Zusammensetzung der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase abgeschieden werden<sup>45</sup> (grüner Kreis) und die Schichten des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets sich analog verhalten und hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung in der Nähe des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Bereichs entstehen (roter Kreis). Der Bereich zwischen diesen beiden Kreisen könnte durch eine spätere Kombination beider Targets zugänglich gemacht werden (blauer Kreis). Zusätzlich sind in [Abb. 18](#) auch die beiden Geraden konstanter  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ -Verhältnisse der beiden Targets eingetragen (rote Linien).

Vor einiger Zeit wurde am hiesigen Institut an supraleitenden Oxidschichten die Erfahrung gemacht, dass sowohl der Prozessgasdruck als auch die eingekoppelte Hochfrequenzleistung Auswirkung auf die elementare Zusammensetzung der Schichten hat [\[149\]](#). Daher werden in dieser Arbeit zur Aufspannung der einzelnen Bereiche in [Abb. 18](#) sowohl der Prozessgasdruck als auch die Hochfrequenzleistung variiert. Die untersuchten Prozessgasdrücke werden dabei zwischen 0,5 Pa und 16,0 Pa und die Hochfrequenzleistungen zwischen 50 W und 150 W<sup>46</sup> liegen (vgl. [Kapitel 4.1 bis 4.4](#)).

In der Literatur wurde an Pulverproben beobachtet, dass beispielsweise die o- $\text{LiMnO}_2$ -Phase eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Sauerstoffpartialgasdruck während der Wärmebehandlung im Ofen zeigt [\[150\]](#). Speziell niedrigere Drücke scheinen hier die Entstehung dieser Phase zu begünstigen. Deshalb wurden in dieser Arbeit sowohl Wärmenachbehandlungen unter Hochvakuum ( $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa), unter 100 Pa als auch unter  $\sim 100$  kPa (Atmosphärendruck) durchgeführt<sup>47</sup>. Die eingesetzten Temperaturen orientieren sich sowohl an veröffentlichten Ergebnissen, die an Pulverproben erzielt wurden als auch an Phasendiagrammen und erstrecken sich über einen Bereich zwischen 300 °C und 700 °C. Dieser Bereich ist nach oben hin begrenzt, da einige Schichten zu höheren Temperaturen eine schlechtere Haftfestigkeit zum Substrat zeigen.

Als Substrate wurden sowohl Edelstahlsubstrate unterschiedlicher Größe<sup>48</sup> als auch 10 x 10 mm große Silizium-Wafer verwendet. Edelstahlsubstrate werden auch

---

<sup>45</sup> vgl. auch Literatur im [Anhang A.1](#).

<sup>46</sup> 50 W, 100 W und 150 W entsprechen bei einer Targetfläche von 45,36 cm<sup>2</sup> einer Hochfrequenzleistungsdichte von 1,1 W/cm<sup>2</sup>, 2,2 W/cm<sup>2</sup> und 3,3 W/cm<sup>2</sup> (Der Targetdurchmesser beträgt bei beiden Targets jeweils 7,6 cm).

<sup>47</sup> Die Ausgangsatmosphäre war in allen drei Fällen Umgebungsluft.

<sup>48</sup> Quadratisch: 8 x 8 mm / Kreisrund: Durchmesser 12 mm und 15,4 mm / Material: 1.4301



in der Literatur häufiger verwendet (vgl. Literaturtabelle im [Anhang A.1](#)) und größtenteils dadurch motiviert, dass sie ein inertes chemisches Verhalten gegen den Flüssigelektrolyt während elektrochemischen Messungen zeigen. So wurde an diesem Edelmetalltyp von Myung et al. die Bildung einer Passivierungsschicht (Schutzschicht) auf der Oberfläche im Kontakt mit einem  $\text{LiPF}_6$  basierten Flüssigelektrolyt beobachtet [151]. Weiter besitzt dieses Material eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit, es ist gut laserschneidbar und kann sehr gut poliert werden, was in der Dünnschichttechnik ein weiteres wichtiges Kriterium darstellt. Auch übersteht Edelstahl die Wärmehandlung im Ofen besser als beispielsweise Aluminiumfolie, wie sie in der Industrie in kommerziellen LIBs als Stromabnehmer für die positive Elektrode verwendet wird. Für eine Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Schichten ist Edelstahl allerdings nicht geeignet, da Spuren von Mangan enthalten sind, die bei der für die chemische Analyse notwendige Auflösung der Schicht in Säure die Messergebnisse verfälschen. Daher wurden die Schichten, bei denen die chemische Zusammensetzung bestimmt werden sollte, auf Silizium-Wafern abgeschieden.

### **3.2 Probenpräparation und Schichtherstellung**

Die Edelstahlsubstrate wurden mittels Laserschneidverfahren aus 0,5 mm dicken Blechen (Hasberg-Schneider GmbH) ausgeschnitten. Um eine definierte Oberfläche zu erzeugen, mussten diese dann vor jeder Beschichtung zunächst geschliffen und danach poliert werden. Dies wurde an einem Schleif- und Polierautomaten (Typ Rubin 520) der Firma ATM GmbH durchgeführt. Die Substrate wurden dazu auf Halterungen geklebt und anschließend mit verschiedenen Siliziumcarbid Schleifscheiben (Hermes Schleifmittel GmbH und ATM GmbH) unterschiedlicher Rauheit (Körnungen: 800, 1200, 2400, 4000) grob vorgeschliffen. Jeder dieser Schleifschritte dauerte zwei Minuten, und die Proben wurden währenddessen mit einem Anpressdruck von 200 kPa auf die sich drehende Schleifscheibe gepresst. Als Kühlmittel diente Wasser. Anschließend wurden die Proben auf Poliertüchern weiter mit mehreren Diamantsuspensionen (ATM GmbH) absteigender Körnungen ( $3,0\ \mu\text{m}$ ,  $1,0\ \mu\text{m}$  und  $0,06\ \mu\text{m}$ ) endpoliert. Diese Prozedur erzeugte auf dem Edelstahl eine spiegelnde Oberfläche. Um die Substrate weiter mechanisch von groben Schmutzresten und Rückständen des Schleifprozesses sowie Staub oder Klebstoff zu reinigen, wurden sie jeweils für sieben Minuten in Aceton in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur beschallt.



Abb. 19: PVD-Beschichtungsanlage des Typs Z550 der Firma Leybold Heraeus. Die Anlage ist ausgestattet mit drei Hochfrequenzgeneratoren für isolierende oder leitfähige Materialien und einer Gleichspannungsquelle für metallische Targets.

Danach wurden sie dann mittels Reinraumtüchern abgewischt, getrocknet und anschließend in eine PVD-Anlage des Typs Z550 der Firma Leybold Heraeus (Abb. 19) eingebaut. Vor jeder Beschichtung wurde ein plasmatechnisches Ätzverfahren angewendet, um restliche Verunreinigungen wie absorbiertes Wasser oder Kohlenwasserstoffe sowie etwaige Oxidschichten von der Probenoberfläche zu entfernen. Dieser Prozess wurde unter reinem Argon für 12 min bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und einer an den Substratteller eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 500 W durchgeführt. Am Substratteller stellte sich währenddessen eine Substrat-Vorspannung (Selfbias) von etwa -425 V ein. Nach dieser Ätzprozedur wurden die Substrate mittels eines drehbaren Tellers unter das Target gefahren und der Beschichtungsprozess mit einer Lochblende gestartet. Um den durch den Beschuss von Argon-Ionen induzierten Temperaturgradienten im Target in der Startphase etwas abzumildern, wurde zu Beginn eines jeden Beschichtungsprozesses die Hochfrequenzleistung in fünfminütigen Intervallen von 50 W über 75 W auf 100 W erhöht. Bevor die Proben unter das Target gefahren wurden, konnte mit dieser Vorgehensweise auch gleichzeitig die Targetoberfläche von Verunreinigungen befreit werden.

### 3.3 Wärmenachbehandlung

Die Wärmenachbehandlung der abgeschiedenen Schichten wurde je nach benötigten Glühbedingungen an zwei unterschiedlichen Öfen durchgeführt. Zum Einsatz kamen sowohl ein Rohrofen der Firma Leybold Heraeus mit Quarzglasrohr (Abb. 20a) als auch ein Muffelofen der Firma Linn Elektronik (Abb. 20b). Beide Öfen besaßen eine digitale Regelung. Während der Rohrofen oftmals eingesetzt wurde, um Proben unter Vakuum zu glühen, wurde für Wärmenachbehandlungen unter Umgebungsluft fast immer der Muffelofen eingesetzt. Bei allen Wärmenachbehandlungen lagen die Proben entweder in einem Aluminiumoxid-Schiffchen oder auf einer Aluminiumoxid-Platte. Der Glühprozess verlief in nahezu allen Fällen wie folgt: Zunächst wurde der jeweilige Ofen vorgeheizt und gewartet, bis die gewünschte Endtemperatur erreicht war. Danach wurden die zu glühenden Proben aus der Glovebox ausgeschleust und zügig zum jeweiligen Ofen transportiert. Im Falle des Muffelofens wurden die Proben direkt in den vorgeheizten Brennraum gelegt und nach einer definierten Zeit<sup>49</sup> diesem auch wieder entnommen.

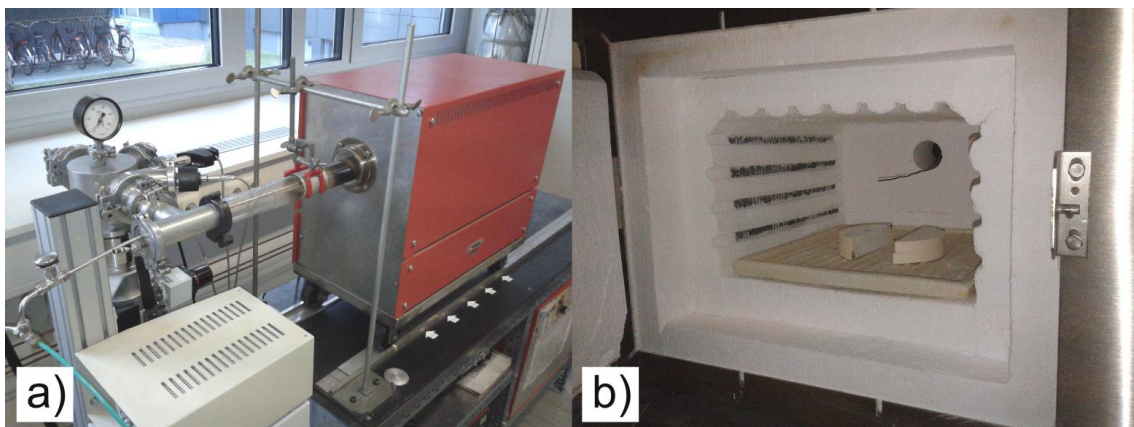


Abb. 20: Fotos der Öfen, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. a) Rohrofen der Firma Leybold Heraeus. b) Brennraum des Muffelofens der Firma Linn Elektronik.

Im Anschluss folgte eine fünfminütige Abkühlphase an Luft auf dem ebenfalls noch heißen Aluminiumoxidträger. Anschließend wurden die Proben wieder zur Glovebox transportiert und unter Argon gelagert. Im Falle des Rohrofens war die Prozedur ähnlich, nur dass die Proben im Aluminiumoxid-Schiffchen zunächst in der Vakuumröhre mittels Teleskopstange an einer definierten Position platziert werden mussten.

---

<sup>49</sup> meist 20 min, 30 min, 40 min oder 60 min

Danach wurde der Rezipient evakuiert und gewartet, bis das gewünschte Vakuum von  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa erreicht war. In diesem Moment wurde dann der ebenfalls schon vorgeheizte Rohrofen über die Quarzglasröhre geschoben. Nach Ablauf einer definierten Zeit wurde der Ofen wieder von der Quarzglasröhre weggezogen und gewartet, bis die Proben abgekühlt waren, um sie wieder in die Glovebox einschleusen zu können. In einigen Fällen wurde auch das Kristallisationsverhalten der abgeschiedenen Dünnschichten in Abhängigkeit der Temperatur untersucht (siehe [Kapitel 4.1.2](#), [4.2.2](#), [4.3.2](#) und [4.4.2](#)). Hier wurden die Proben stufenweise für jeweils 30 min auf eine Temperatur erhitzt, abgekühlt, analysiert und danach wieder auf die nächste, höhere Temperaturstufe geglüht. So lassen sich an einer Probe die in der Schicht ablaufenden Phasenumwandlungen untersuchen.

Zu den technischen Spezifikationen lässt sich anmerken, dass der verwendete Rohrofen in seinem Inneren aufgrund der zur Umgebungsluft offenen Stirnseite einen Temperaturgradient aufweist, der bei der Wahl der Probenposition während des Glühexperiments berücksichtigt werden muss. Werden mehrere Proben gleichzeitig im Aluminiumoxid-Schiffchen nebeneinander geglüht, muss für jede einzelne Probenposition eine gemäß dem Gradienten korrigierte Temperatur angegeben werden. Das Temperaturprofil des Ofens wurde mit einem externen NiCr-Ni Thermoelement in 2 cm-Schritten, beginnend ab der vorderen Ofenöffnung für fünf verschiedene Solltemperaturen zwischen 400 °C und 800 °C vermessen (Messkurven siehe [Anhang A.3](#)). Aufgrund des Temperaturgradienten und verschiedener Probendimensionen, sowie einer zusätzlichen Positionierungsgenauigkeit des Aluminiumoxid-Schiffchens im Quarzglasrohr, müssen alle Wärmebehandlungen im Rohrofen mit einer Ungenauigkeit von etwa  $\pm 15$  °C versehen werden. Dieser Temperaturgradient lässt sich weiter auch sehr gut dazu ausnutzen, Proben gleichzeitig bei verschiedenen Temperaturen aber dennoch identischer Umgebungsatmosphäre zu glühen. Gerade bei mehreren Proben, die zu untersuchen sind, spart diese Technik Zeit. Der Muffelofen wurde ebenfalls mit einem Thermoelement vermessen und zeigte über die Probenpositionen ein nahezu homogenes Temperaturprofil.

### **3.4 Bestimmung der Schichtdicke**

Die Dicke der abgeschiedenen Schichten wird mittels eines Oberflächenprofilometer des Typs Tencor-P10 der Firma Tencor bestimmt. Dazu wird während der Beschichtung ein kleiner Teil eines Si-Substrates mit einem Streifen Polyimid-Klebeband (Goodfellow) abgedeckt, der nach der Beschichtung wieder entfernt wird. Die unbe-

schichtete Stelle bildet dann eine Stufe von der Schichtoberfläche zur Substratoberfläche, deren Höhe mit dem Profilometer gemessen werden kann. Wird während der Beschichtung zusätzlich die Prozesszeit protokolliert, so kann damit weiter auch die Aufwachsrate der Schicht bzw. bei gemessener Dichte der Fluss der schichtbildenden Teilchen ermittelt werden.

### **3.5 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung**

Der folgende Abschnitt beschreibt die Analyseverfahren, die eingesetzt wurden, um die elementare Zusammensetzung der hergestellten Schichten zu ermitteln. Dabei wurden die Untersuchungen zur Stöchiometrie ([Kapitel 3.5.1](#) und [Kapitel 3.5.2](#)) von der Gruppe „Chemische Analytik“<sup>50</sup> des IAM-AWP durchgeführt.

#### **3.5.1 Induktiv eingekoppelte - optische Emissionsspektroskopie**

Für eine quantitative Analyse des Elements Lithium kommen sowohl die Elektronenstrahlmikroanalyse als auch die Auger-Elektronenspektroskopie nicht in Frage. Zwar können bei der Elektronenstrahlmikroanalyse  $K_{\alpha}$ -Übergänge des Lithiums durch Elektronenbeschuss angeregt werden, allerdings geht sehr viel Intensität der dabei erzeugten weichen Röntgenstrahlung auf dem Weg zum Detektor verloren und kann damit nur schlecht ausgewertet werden. Bei der Auger-Elektronenspektroskopie sind die Ausbeuten an Auger-Elektronen<sup>51</sup> bei Lithium-Verbindungen zwar größer, können aber aufgrund eines Überlapp der entsprechenden Signale mit Linien anderer Elemente (z.B. Co: 57 eV, Mn: 45 eV, Fe: 50 eV usw...) nur mit viel Erfahrung gedeutet werden. Auch ist hier die Beschaffung geeigneter Elementstandards für eine quantitative Analyse schwierig.

Aus diesen Gründen werden zur chemischen Untersuchung lithiumhaltiger Verbindungen meist Methoden eingesetzt, die für eine Elementidentifikation optische Übergänge angeregter Atome nutzen. Ein Verfahren, welches auf der Detektion emittierter Photonen elektrisch angeregter Atome beruht, ist die induktiv eingekoppelte - optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES). Ihr Aufbau ist schematisch in [Abb. 21](#) dargestellt.

---

<sup>50</sup> Leitung: Frau Dr. C. Adelhelm. Ab 01.03.2012 Leitung: Herr Dr. T. Bergfeldt.

<sup>51</sup> Typische Elektronenenergien liegen hier zwischen 20-100 eV.

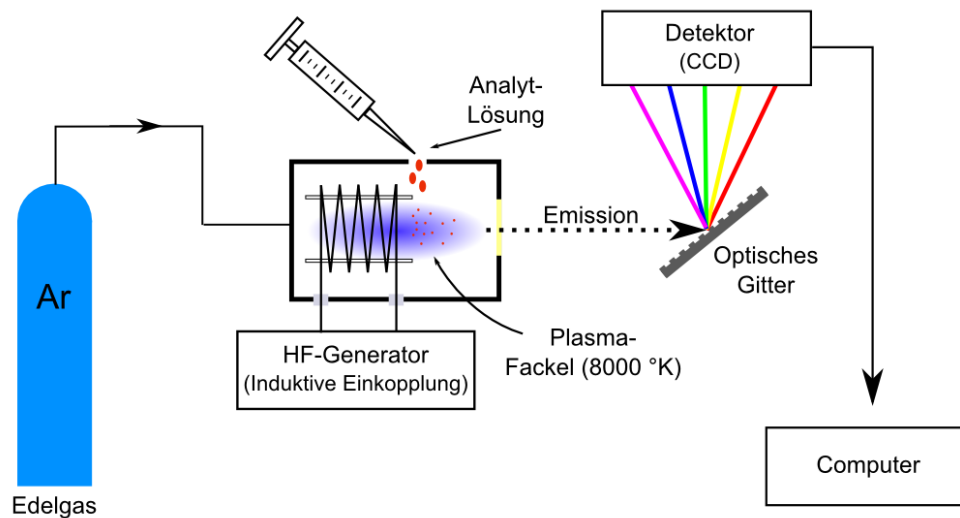


Abb. 21: Schematische Darstellung eines ICP-OES Aufbaus.

Das zu untersuchende Material wird zuerst in einer Mischung<sup>52</sup> aus HCl und HNO<sub>3</sub> bei 80 °C in einem Trockenschrank aufgespalten, bis es vollständig in Lösung übergegangen ist. Danach wird das Konzentrat mit hochreinem Wasser verdünnt und anschließend in ein Argon-Plasma zerstäubt, welches durch induktive Einkopplung einer Hochfrequenzleistung kontinuierlich auf eine Anregungstemperatur von etwa ~8000 K geheizt wird. In diesem Plasma wird die eingebrachte Substanz weiter aufgespalten und ihre elementaren Bestandteile werden ionisiert. Bei der Relaxation der angeregten Teilchen zurück in ihren energetischen Grundzustand senden sie elementspezifische Photonen charakteristischer Wellenlänge aus. Diese können mittels Spektrometer und CCD-Detektor quantitativ erfasst werden und geben Aufschluss über die elementare Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Die ICP-OES Untersuchungen wurden an einem Spektrometer des Typs OPTIMA 4300 DV der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurde die Apparatur kalibriert<sup>53</sup>, um einen quantitativen Zusammenhang zwischen der gemessenen Linienintensität und der entsprechenden Konzentration des zugehörigen Elements in

<sup>52</sup> Verhältnis 3:1

<sup>53</sup> Die Kalibrierung wurde mit unterschiedlichen Verdünnungen kommerziell erhältlicher Kalibrierlösungen der Firma Alfa Aesar durchgeführt. Für jede Konzentrations-Dekade wurden vier Verdünnungen angesetzt. Nach der Aufnahme einer Kalibriergeraden wurde diese dann zusätzlich mit einer unabhängigen Kalibrierlösung gegengemessen, um ihre Richtigkeit zu überprüfen.



der Flüssigkeit herstellen zu können. Für jedes einzelne Element wurden zur Konzentrationsbestimmung jeweils zwei bis drei Wellenlängen herangezogen. Die dabei betrachteten spektralen Linien sind in [Tab. 8](#) zusammengefasst. Auch finden sich dort die ungefähren Nachweisgrenzen der betrachteten Einzelemente. Von jeder Probenlösung wurden drei Spektren gemessen. Für die Analyse mit der ICP-OES wurden die Schichten auf Siliziumwafern abgeschieden. Die Einwaage der Schichtmasse erfolgte auf einer Mikrowaage der Firma Mettler-Toledo mit einer Auflösung von 0,01 mg.

Element	Betrachtete Wellenlängen in nm			Nachweisgrenze
<b>Li</b>	670,784	610,263	X	~0,5 µg/Liter
<b>Mn</b>	257,610	259,372	260,568	~1,0 µg/Liter
<b>Cu</b>	327,393	324,752	224,700	~1,5 µg/Liter
<b>Fe</b>	238,204	239,562	259,930	~5,0 µg/Liter
<b>Cr</b>	267,716	205,560	283,563	~2,5 µg/Liter
<b>Ni</b>	231,604	221,648	232,003	~2,0 µg/Liter
<b>Au</b>	267,595	242,795	X	~10,0 µg/Liter

**Tab. 8:** Wellenlängen der während der ICP-OES Analysen betrachteten atomaren Übergänge und Nachweisgrenzen der Einzelemente.

### 3.5.2 Trägergas-Heißextraktion

Da bei der chemischen Aufspaltung der Schicht in Säure zur ICP-OES der gebundene Sauerstoff weitestgehend in die Umgebung entweicht, ist dieses Verfahren nicht geeignet, Aussagen über den vorliegenden Sauerstoffanteil in den hergestellten Dünnschichten zu treffen. Soll jedoch die Gesamtstöchiometrie der Schicht ermittelt werden, so muss die ICP-OES mit einem weiteren Verfahren kombiniert werden, mit dessen Hilfe sich eine quantitative Sauerstoffbestimmung durchführen lässt. Dies wurde in dieser Arbeit mittels Trägergas-Heißextraktion (CGHE) an einem Gerät des Typs TC 600 der Firma Leco durchgeführt. Hier wird die zu untersuchende Probe samt ihrem Substrat in einer kleinen Zinntasche platziert und in eine etwa 2000 °C heiße Platinschmelze geworfen (vgl. [Abb. 22](#)). Das flüssige Platin befindet sich dabei in einem durch elektrischen Strom geheizten Graphittiegel. Das Verfahren findet unter Atmosphärenausschluss statt. Während der Messung wird der Tiegel ununterbrochen mit einem reinen Helium-Trägergas gespült. Die hohen Temperaturen führen zur vollständigen Abspaltung und Ausgasung des Sauerstoffs aus der Schicht. Dieser reagiert weiter mit dem Kohlenstoff des Graphittiegels unter Bildung von CO<sub>2</sub>, welches anschließend vom Helium-Trägergasstrom zu einem Infrarot-Detektor transportiert und dort mengenmäßig erfasst wird.

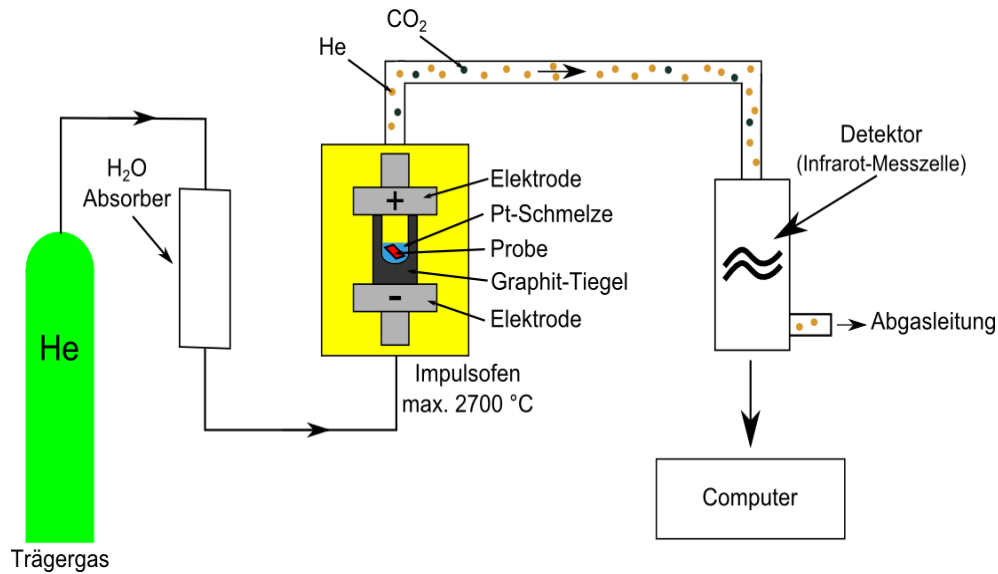


Abb. 22: Schematische Darstellung eines Trägergas-Heißextraktions-Aufbaus zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff.

Auch bei diesem Verfahren wird das Gerät vor jeder Messreihe mit verschiedenen Messstandards<sup>54</sup> kalibriert. Die Dichtheit der Apparatur wird durch mehrere Lecktests gewährleistet. Zur Ermittlung des Sauerstoff-Blindwertes werden sowohl einige leere Zinntaschen als auch nicht beschichtete Siliziumsubstrate gemessen, um bei der späteren Auswertung mögliche verfälschende Untergrundsignale berücksichtigen zu können. Jeder Graphittiegel wird vor der Messung ausreichend mit Helium gespült und anschließend etwa dreimal auf rund 2000 °C erhitzt, um Sauerstoffkontaminationen auszugasen. Erst nach dieser Prozedur wird die zu untersuchende Probe in den Tiegel gegeben und gemessen. Aufgrund der geringen Schichtmasse der hergestellten Li-Mn-O Dünnschichtkathoden muss bei der Sauerstoffbestimmung von einer Messunsicherheit von 10 - 15 % ausgegangen werden.

### 3.6 Untersuchung der Schichtmorphologie

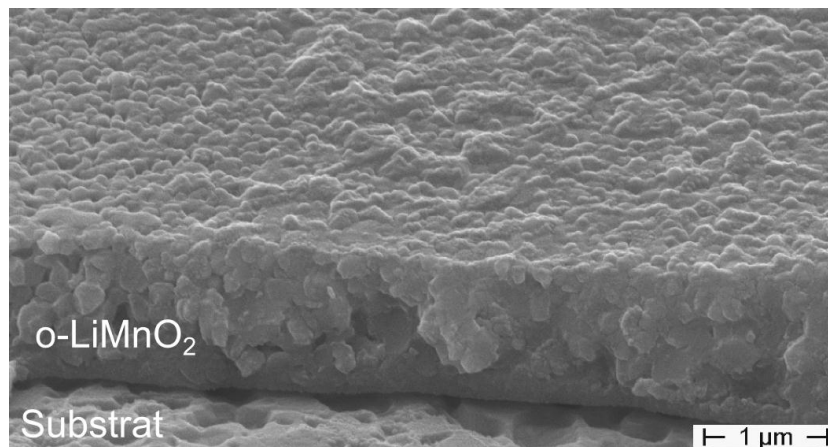
Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit der hergestellten Schichten kamen sowohl ein Rasterelektronenmikroskop als auch ein Rasterkraftmikroskop zum Einsatz. Beide Mikroskope werden im Folgenden kurz beschrieben.

<sup>54</sup> Unterschiedliche Mengen eines  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Pulvers.



### 3.6.1 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie der hergestellten Dünnschichtkathoden kommt ein Rasterelektronenmikroskop (SEM) des Typs XL 30S der Firma Philips zum Einsatz. Dabei wird die in einem Hochvakuum befindliche Probe mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl flächenmäßig systematisch abgefahren. Die auf die Probe treffenden Elektronen treten mit den obersten Atomlagen des zu untersuchenden Materials in Wechselwirkung und lösen aus ihm unter anderem sogenannte Sekundärelektronen aus, die Informationen über Material und Oberflächenbeschaffenheit liefern. Diese Elektronen werden in einem Sekundärelektronendetektor erfasst und die daraus resultierenden Messsignale mittels Computersoftware in visuelle Bilder der Probenoberfläche umgerechnet. Je nach untersuchtem Material und Betrachtungswinkel werden unterschiedliche Beschleunigungsspannungen zwischen 10 kV und 25 kV eingesetzt. Mit dieser Technik lassen sich bis zu 50.000-fache Vergrößerungen mit großer Tiefenschärfe erzielen. [Abb. 23](#) zeigt als Beispiel den Querschnitt einer in dieser Arbeit hergestellten o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht.

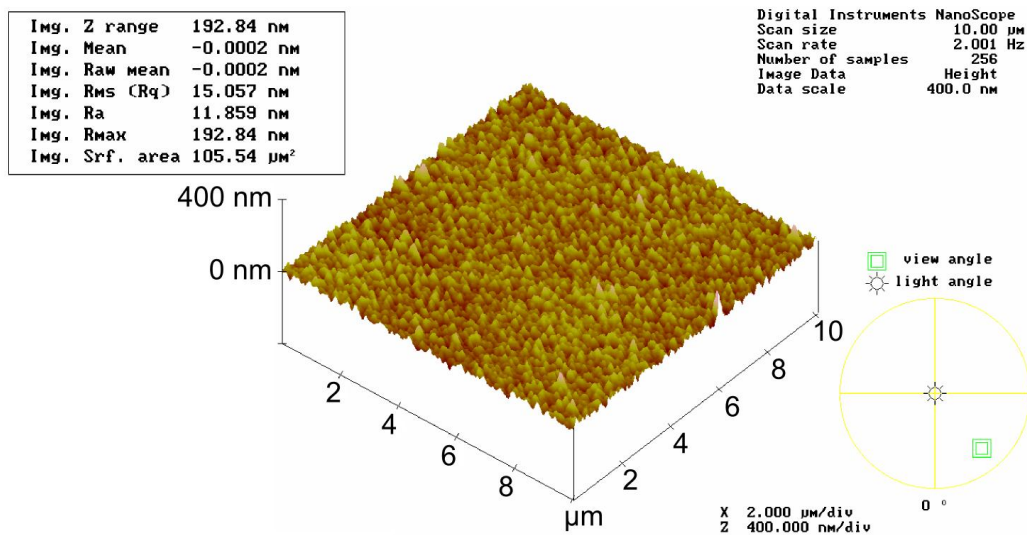


[Abb. 23](#): Beispiel einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des Bruchquerschnitts einer o-LiMnO<sub>2</sub> Schicht, welche mit 20.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen wurde.

### 3.6.2 Rasterkraftmikroskopie

Mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) lassen sich dreidimensionale Höhenprofile einer Probenoberfläche erstellen. Diese geben Aufschluss über Oberflächenmorphologie und Rauheit. Bei diesem Verfahren werden die atomaren Anziehungskräfte zwischen Atomen der obersten Lagen einer Probenoberfläche und einer Messspitze erfasst. Die Messspitze wird während der Messung systematisch sehr nahe über

das zu untersuchende Objekt gefahren. Je nach Wechselwirkung mit den oberflächennahen Atomen wird die Messspitze dabei stärker oder schwächer ausgelenkt. Da sich Auslenkungen mittels optischer Laser-Messeinheit sehr genau bestimmen lassen, ist diese Methode in der Lage, Höheninformationen im einstelligen Nanometerbereich zu liefern.



**Abb. 24:** Beispiel einer AFM-Messung zur Bestimmung der Morphologie einer c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schichtoberfläche. Dabei wurde ein Flächenbereich der Größe 10x10 μm untersucht. Mittels Software lassen sich aus den gemessenen Daten auch quantitative Werte zur Oberflächenrauheit der Schicht ermitteln (vgl. Kasten oben links).

Alle in dieser Arbeit ermittelten AFM-Bilder wurden im sogenannten Tapping-Mode des Rasterkraftmikroskops aufgenommen. Dabei wird die gefederte Messspitze mit einem Piezoelement zu mechanischen Schwingungen nahe Ihrer Resonanzfrequenz angeregt und gleichzeitig über die Probe gefahren. Wird die Spitze nun stärker oder schwächer von einem Bereich auf der Probe angezogen, so ändert dies die Dämpfung und damit auch die Resonanzfrequenz des mechanischen Oszillators. Diese Frequenzverschiebung<sup>55</sup> kann detektiert und in Höheninformationen umgewandelt werden. Als Rasterkraftmikroskop kam ein Gerät der Firma Veeco des Typs Dimension 3100 zum Einsatz. Die untersuchten lateralen Bereiche auf der Oberfläche hatten eine Größe zwischen 10 μm x 10 μm und 25 μm x 25 μm. Für die Bestimmung

<sup>55</sup> genauer: Phasenverschiebung zum anregenden Signal

der Oberflächenrauheit wurden jeweils mehrere Bereiche auf der gleichen Probe vermessen und anschließend ein Mittelwert gebildet. [Abb. 24](#) zeigt als Beispiel eine AFM-Messung an einer  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Schichtoberfläche. Die Oberflächenmorphologie und die Darstellung der Höheninformationen erfolgt in einer dreidimensionalen Aufsicht. Zusätzlich können aus den Messdaten auch die Oberflächenrauheit sowie Mittel- und Maximalwerte bestimmt werden (vgl. [Abb. 24](#) oben links).

### 3.7 Untersuchung der Schichtphasen und Mikrostruktur

#### 3.7.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD) ist ein gängiges Standardverfahren der Materialkunde, das überall dort Anwendung findet, wo Festkörper hinsichtlich ihrer Kristallinität und Phasenzusammensetzung untersucht werden sollen. Das Verfahren beruht auf der Beugung charakteristischer Röntgenstrahlung an atomaren Netzebenen eines Kristalls, wie sie schon im Jahre 1912 durch Max von Laue postuliert wurde. Mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen lassen sich unter anderem Aussagen über Kristallorientierungen, Netzebenenabstände und Korngrößen eines Materials treffen. Bei diesem Verfahren wird die zu untersuchende Probe unter definierten Winkeln mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt. Die auf die Probe treffenden elektromagnetischen Wellen treten dann mit den Elektronenhüllen der Atome in Wechselwirkung und werden an jeder Atomlage unter der Reflexionsbedingung „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“ reflektiert (vgl. [Abb. 25](#)). Ähnlich wie bei einem optischen Gitter interferieren die an den einzelnen Atomen gestreuten Wellen allerdings nur dann konstruktiv, wenn ihr Gangunterschied zueinander ein ganzzahliges Vielfaches ( $m = 1, 2, 3, \dots$ ) ihrer Wellenlänge  $\lambda$  beträgt. Es gilt,

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\Theta_{hkl}) = m \cdot \lambda \quad [9]$$

Diese Beziehung wird auch Bragg-Gleichung genannt. Mit ihrer Hilfe lassen sich die im Experiment ermittelten Beugungswinkel  $\Theta_{hkl}$  mit den einzelnen Netzebenenabständen  $d_{hkl}$  der Probenkristallite korrelieren. An der Beugung nehmen nicht nur die oberflächennahen Netzebenen teil, sondern der gesamte Bereich der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung.

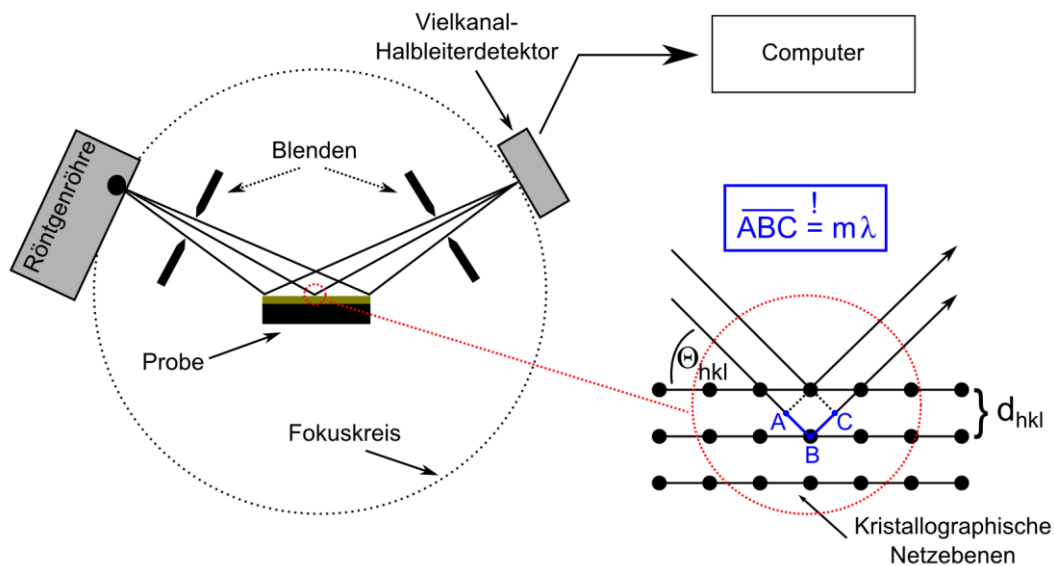


Abb. 25: Schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie sowie Herleitung der Bragg-Gleichung.

Alle in dieser Arbeit gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme wurden an einem Röntgendiffraktometer des Typs PAD II der Firma Seifert in Bragg-Brentano-Geometrie ermittelt. Bei dieser Geometrie befindet sich der Röntgenröhrenfokus zusammen mit der Probenoberfläche und dem Detektorfokus allezeit auf einem sogenannten Fokussierkreis (vgl. Abb. 25). Das sorgt dafür, dass alle von der Röntgenröhre ausgehenden, divergenten Röntgenstrahlen, nach Erfüllung der Bragg-Gleichung in der Probe, auch wieder gebündelt in den Detektor geleitet werden. So lassen sich auch Beugungsereignisse mit schwacher Intensität sehr gut detektieren. In der Bragg-Brentano-Geometrie können allerdings nur diejenigen Netzebenen gemessen werden, die parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet sind. Als Röntgenquelle kam eine Röntgenröhre mit Kupferanode und Strichfokus zum Einsatz, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 30 mA betrieben wurde. Die Wellenlänge der dabei emittierten charakteristischen Cu- $K_\alpha$  Strahlung betrug  $\lambda = 0,154$  nm. Als Röntgendetektor kam ein Vielkanal-Halbleiterdetektor<sup>56</sup> (Meteor 1D) zum Einsatz. Die meisten Diffraktogramme wurden in einem  $2\Theta$ -Winkelbereich zwischen  $10^\circ$  und  $90^\circ$  gemessen.

<sup>56</sup> Lineardetektor mit 1280 Kanälen (50  $\mu\text{m}$ )

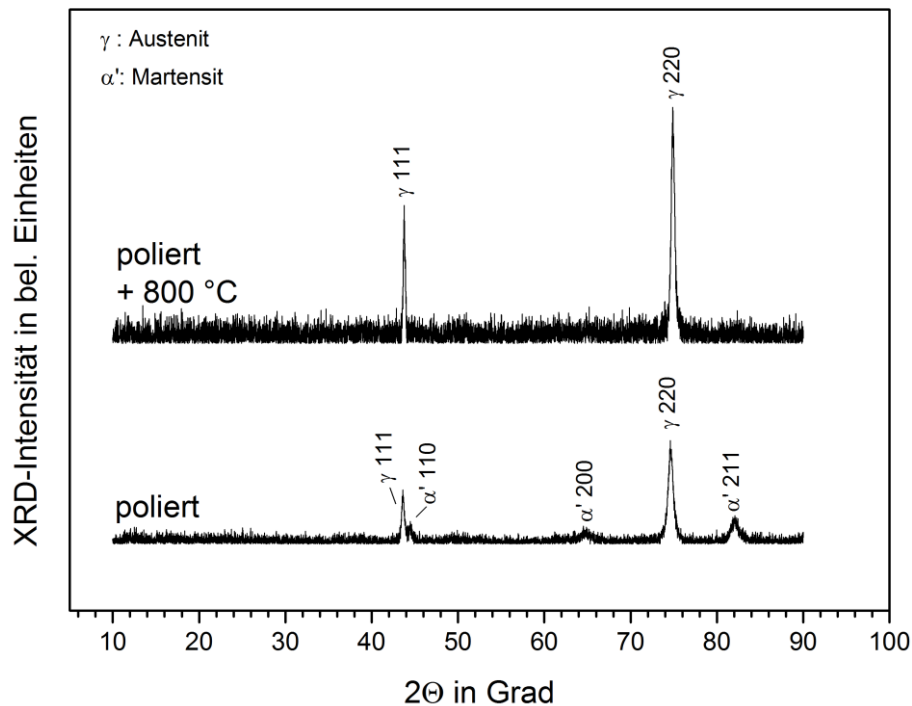


Abb. 26: Röntgenbeugungsdiagramme eines polierten Edelstahlsubstrates des Typs 1.4301, welches anschließend auf 800 °C gegläht und erneut untersucht wurde.

Abb. 26 zeigt exemplarisch das Beispiel einer XRD-Messung an einem polierten Edelstahlsubstrat, wie es in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Es sind eindeutig die lokalen Maxima der Beugungsintensität zu erkennen, die in diesem Fall von den Netzebenen des Austenits ( $\gamma$ ) und martensitischen Anteilen ( $\alpha'$ ) im Gefüge verursacht werden. Zusätzlich ist auch das Beugungsdiagramm des geglähten Substrates dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Beugungsreflexe wurde auf Grundlage von [152, 153] durchgeführt. Die geringere Halbwertsbreite der Reflexe im geglähten Fall lässt auf ein Kornwachstum schließen. Das obere Diffraktogramm wurde mit einer höheren Winkelgeschwindigkeit gemessen und besitzt dadurch ein etwas kleineres Signal- zu Rauschverhältnis. Bei den Messungen dieser Arbeit wurde darauf geachtet, stets einen Kompromiss zwischen Messdauer und Signal- zu Rauschverhältnis einzugehen. Bei ausgewählten Messungen wurde die Integrationszeit jedoch teilweise stark erhöht, um auch Reflexe mit schwächerer Beugungsintensität nachweisen zu können.

### 3.7.2 Raman-Schwingungsspektroskopie

Eine weitere Methode zur möglichen Phasenidentifikation ist die Raman-Schwingungsspektroskopie. Mit ihrer Hilfe lassen sich die in der Probe vorliegenden atomaren Bindungsverhältnisse untersuchen. Das Messprinzip, das hier speziell für die Untersuchung von Festkörpern erläutert wird, beruht dabei auf inelastischer Streuung von Photonen an Gitterschwingungen (s.g. Phononen). Wird monochromatisches Laserlicht an einer Probenoberfläche gestreut, dann besitzt ein großer Anteil des gestreuten Lichts die gleiche Wellenlänge wie vor der Streuung (elastische Rayleigh-Streuung). Allerdings lassen sich im Streulicht auch Photonen beobachten (vgl. [Abb. 27](#)), deren Wellenlänge sowohl größer als auch kleiner als die ursprüngliche Wellenlänge ist (inelastische Raman-Streuung).

Die Ursache hierfür liegt darin, dass Photonen, die sich in Wechselwirkung mit dem Ionengitter befinden, dieses in höherenergetische Schwingungszustände anregen können, und dadurch einen Teil ihrer Energie verlieren, nach der Streuung also eine größere Wellenlänge besitzen (Stokes Raman-Streuung). Im Gegenzug ist es aber auch möglich, dass beispielsweise thermisch angeregte Gitterschwingungen ihre Energie auf das einfallende Licht übertragen, und die an der Oberfläche gestreuten Photonen dann eine höhere Energie und damit eine kleinere Wellenlänge besitzen als vor der Streuung (Anti-Stokes Raman-Streuung). Dieser Effekt der inelastischen Photonenstreuung an Materie wurde nach dem indischen Physiker C.V. Raman benannt.

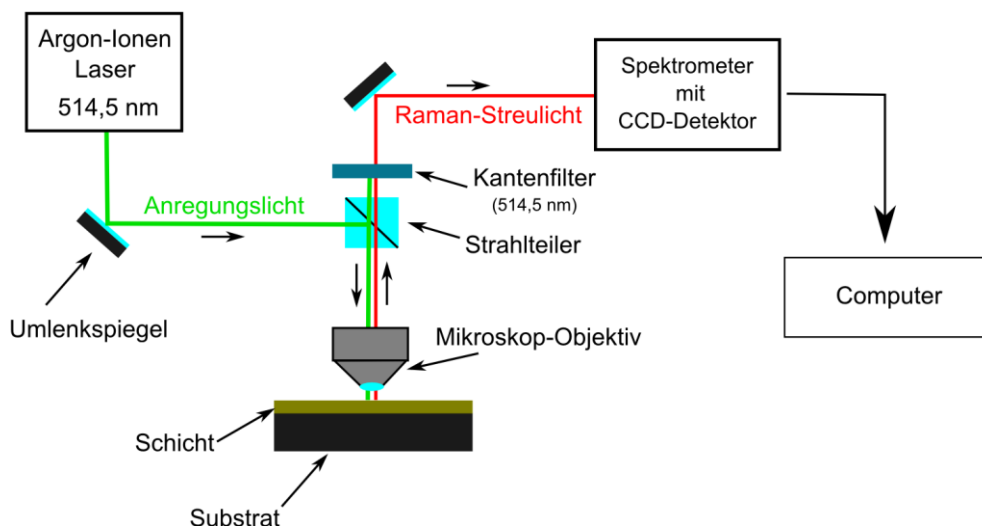


Abb. 27: Schematische Darstellung des Raman-Messaufbaus.

Aufgrund der Tatsache, dass Schwingungszustände quantisierte Anregungsenergien besitzen, die für jedes Material unterschiedlich sind, lassen sich über die Wellenlängenverschiebungen des gestreuten Lichtes eindeutige Aussagen über die materialspezifischen, atomaren Nahordnungen in einem Festkörper treffen. Wichtig dabei ist allerdings auch anzumerken, dass sich nicht zwangsläufig alle Stoffe für eine Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie eignen. Es können nur bei denjenigen Materialien auch Raman-Verschiebungen im Streulicht beobachtet werden, in denen sich die Polarisierbarkeit  $\xi$  des Materials in Abhängigkeit der Schwingungsamplitude ändert. Wenn  $I$  die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage darstellt, muss gelten,

$$\left( \frac{d\xi}{dt} \right)_{I=0} \neq 0 \quad [10]$$

In Wahrheit stellt die Polarisierbarkeit  $\xi$  im dreidimensionalen Raum eine tensorielle Größe zweiter Stufe dar. Über Symmetrieeigenschaften wird festgelegt, welche Schwingungsmoden im Kristall unter Einstrahlung von Laserlicht beobachtet werden können, und welche aufgrund der Bedingung aus Gleichung 10 unterdrückt sind. Weiter existiert auch eine Korrelation der Raman-Streuung zur Kristallitgröße des untersuchten Materials. Wird sie hinreichend klein, geht die Raman-Streuintensität gegen Null.

Alle Raman-Messungen aus dieser Arbeit wurden an einem Raman-Spektroskop des Typs Renishaw System 1000 der Firma Renishaw durchgeführt. Als Anregungsquelle kam dabei ein Argon-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 514,5 nm und einer maximal optischen Ausgangsleistung von 23 mW zum Einsatz. Um während der Raman-Messung mögliche Phasentransformationen [154] in den hergestellten Li-Mn-O Schichten zu vermeiden, wurde die optische Ausgangsleistung des Lasers mit einem Transmissionsfilter auf 10 % begrenzt. Alle Messungen wurden durch ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung aufgenommen, was einer lateralen Auflösung von etwa 2  $\mu\text{m}$  pro Messpunkt entsprach. Als Spektrometer-Komponenten kamen u.a. ein optisches Gitter mit 2400 Linien pro Millimeter und einem aktiv auf minus 70 °C gekühlten CCD-Halbleiterdetektor zum Einsatz. Alle Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Vor jeder Messreihe wurde das Spektrometer mittels Siliziumsubstrat auf die 520  $\text{cm}^{-1}$ -Bande von Si kalibriert. [Abb. 28](#) zeigt exemplarisch ein Spektrum, welches an einer c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Schicht gemessen wurde. Die Gitterschwingungsbanden (483  $\text{cm}^{-1}$ , 583  $\text{cm}^{-1}$  und 629  $\text{cm}^{-1}$ ) sind eindeutig an den Intensitätsüberhöhungen im Spektrum zu erkennen. Eine Diskussion der Banden erfolgt in [Kapitel 5.4](#).



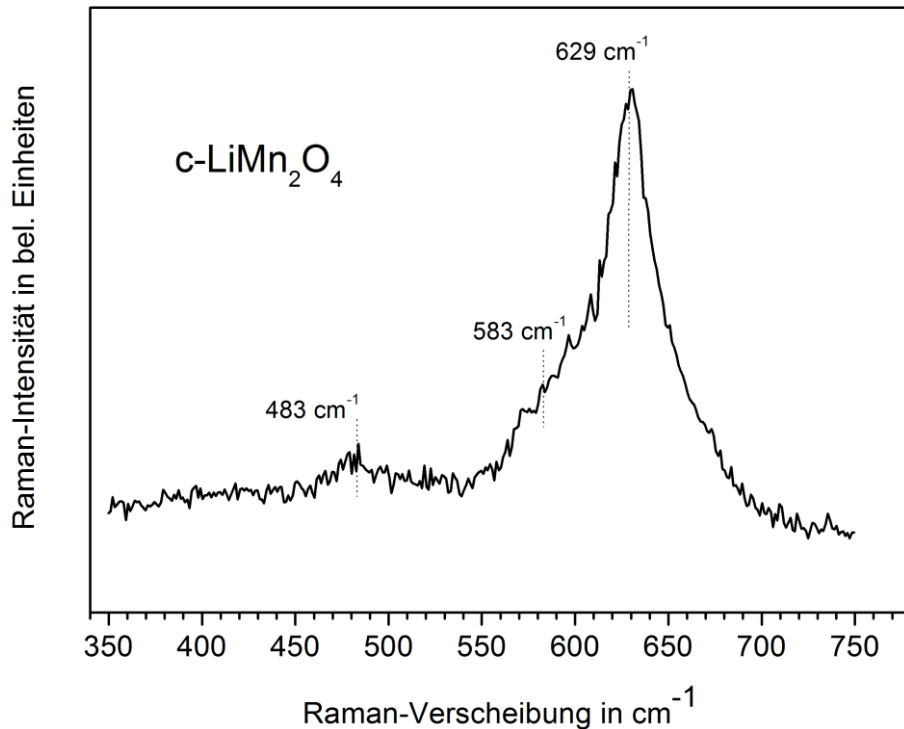


Abb. 28: Beispiel einer Raman-Messung an einer c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Dünnschichtkathode.

### 3.7.3 Dünnschichtkalorimetrie

Im Rahmen des bearbeiteten DFG-Projektes im Schwerpunktprogramm WeNDeLIB wurde eine ausgewählte Li-Mn-O Schicht mit einem neuartigen Dünnschichtkalorimeter (TFC) (vgl. Abb. 29a), welches von der Gruppe um Prof. Dr. Holger Fritze an der Technischen Universität Clausthal entwickelt wurde, thermisch untersucht. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, das Phasenumwandlungen an Dünnschichtmaterialien bis in den Hochtemperaturbereich (ca. 1100 °C) nachweisen soll. Herkömmliche Kalorimeter können aufgrund der geringen Schichtmassen und den daraus entsprechend klein ausfallenden Wärmemengenänderungen während Phasenumwandlungen nicht als Messmethode eingesetzt werden. Das Prinzip der TFC beruht auf einem neuen Ansatz, der sowohl endotherme als auch exotherme Energieumsätze in der Schicht, durch Eigenfrequenzverschiebung eines piezoelektrischen Mikroresonators detektieren kann.



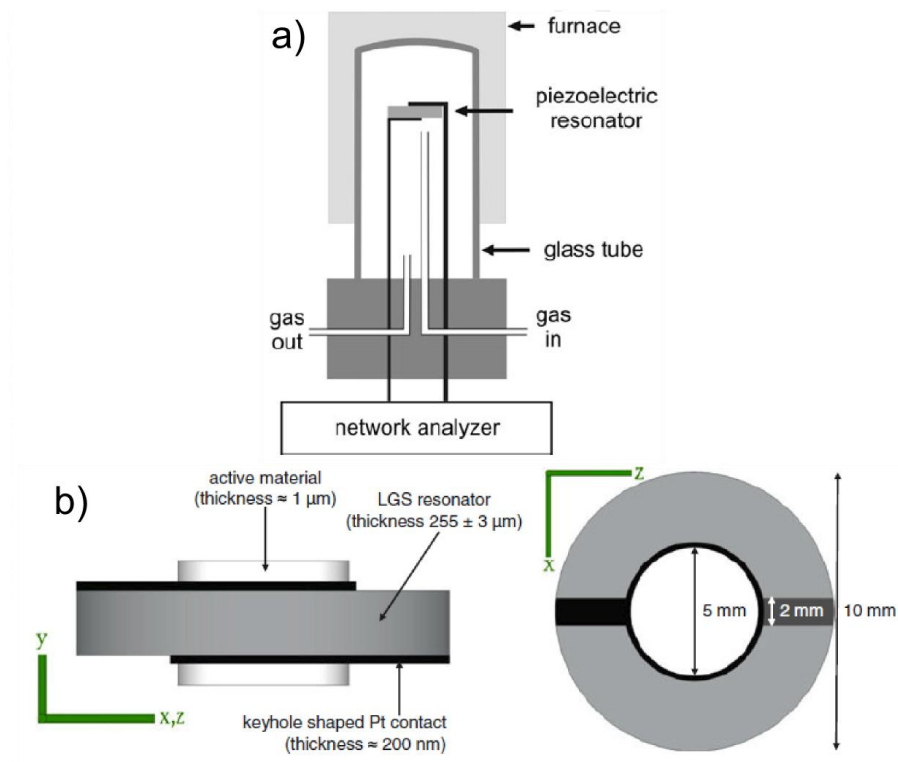


Abb. 29: a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Dünnschichtkalorimetrie. Der piezoelektrische Resonator wird dabei in einem Rohrofen stetig erhitzt. Das Frequenzspektrum in der Umgebung der Resonanzfrequenz wird mit einem Hochgeschwindigkeits-Netzwerkanalysator aufgenommen. b) Detaillierte Ansicht des piezoelektrischen Langasit-Resonators (LGS), auf den von beiden Seiten das zu untersuchende aktive Material mit Schichtdicken von etwa  $1 \mu\text{m}$  aufgebracht wird. Beide Abbildungen stammen aus der Veröffentlichung von Wulfmeier et al. [155].

Der Resonator besteht dabei aus einem Scheibchen aus Langasit<sup>57</sup> ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ), auf dessen polierte Stirnflächen je eine Dünnschicht-Platinelektrode abgeschieden wird (Abb. 29b). Das zu untersuchende Material wird anschließend auf diese Elektrodenflächen, entweder einseitig oder beidseitig, mittels Schattenmasken abgeschieden. Wird an die Platinelektroden eine elektrische Wechselspannung einer Frequenz angelegt, die der Resonanzfrequenz des Langasit-Scheibchens entspricht, wird das Scheibchen aufgrund der piezoelektrischen Eigenschaften von Langasit zu Volumen-Scherschwingungen angeregt. Anschließend wird der gesamte Resonator inklusive Schicht langsam in einem Hochtemperatur-Rohrofen mit einer Aufheizrate von etwa  $1 \text{ K/min}$  auf eine bestimmte Endtemperatur erwärmt. Während des Temperaturanstiegs wird simultan die Frequenzverschiebung der Eigenschwingung des

<sup>57</sup> Dicke:  $255 \mu\text{m}$  | Durchmesser:  $10 \text{ mm}$  | Kristallorientierung: s.g. y-Schnitt

Langasit-Scheibchens mittels entsprechender Messtechnik überwacht. Finden während der Aufheizphase keine Energieumsätze in der Schicht statt, das heißt die Schicht durchläuft keine Phasenumwandlungen oder Umkristallisationen, so folgt die Resonanzverschiebung in 1. Näherung einem parabolischen Verlauf. Findet während der Aufheizphase in der Schicht allerdings eine Kristallisation statt, bei der Energie frei wird (exotherme Reaktion), so macht sich dies in einem schnelleren Frequenzanstieg bemerkbar, wie er aufgrund des quasi-linearen Zusammenhangs zu erwarten gewesen wäre. Analog führen endotherme Reaktionen in der Schicht zu einer verlangsamten Frequenzänderung mit der Temperatur. Aufgrund der hohen Sensitivität der Schwingungsmode des Langasit-Scheibchens selbst für kleinste Wärmemengenänderungen ist dieses Verfahren geeignet, Phasenumwandlungen in Probenmassen von wenigen 100 µg zu detektieren. Ein weiterer Vorteil ist, dass es sich rückwärts (Abkühlen) genau so gut wie vorwärts (Aufheizen) anwenden lässt und sich damit auch Aussagen über die Reversibilität der Phasenübergänge treffen lassen. Für tiefergehende Erläuterungen zur Methodik und zum Messaufbau sei auf die Veröffentlichungen des Projektpartners verwiesen [155] [156].

### **3.8 Untersuchung der physikalischen Schichteigenschaften**

#### **3.8.1 Röntgenreflektometrie**

Die Röntgenreflektometrie (XRR) ist ein spezielles Verfahren zur Dünnschichtanalyse, mit dessen Hilfe sich die Dichte, Dicke und Oberflächenrauheit einer Schicht ermitteln lassen. Bei dieser Methode wird ausgenutzt, dass im Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlen der Brechungsindex in Festkörpern kleiner als Luft oder Vakuum, d.h.  $<1$ , ist. Trifft eine elektromagnetische Welle, unterhalb eines kritischen Einfallswinkels, auf eine Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium, so findet Totalreflexion statt. Ein schematischer Messaufbau zur Röntgenreflektometrie ist in [Abb. 30](#) dargestellt. Ausgehend von einer Röntgenröhre wird dabei unter einem sehr flachen Winkel<sup>58</sup> ein monochromatischer Röntgenstrahl über die Probenoberfläche geführt.

---

<sup>58</sup> streifender Einfall typischerweise unter  $2,0^\circ$

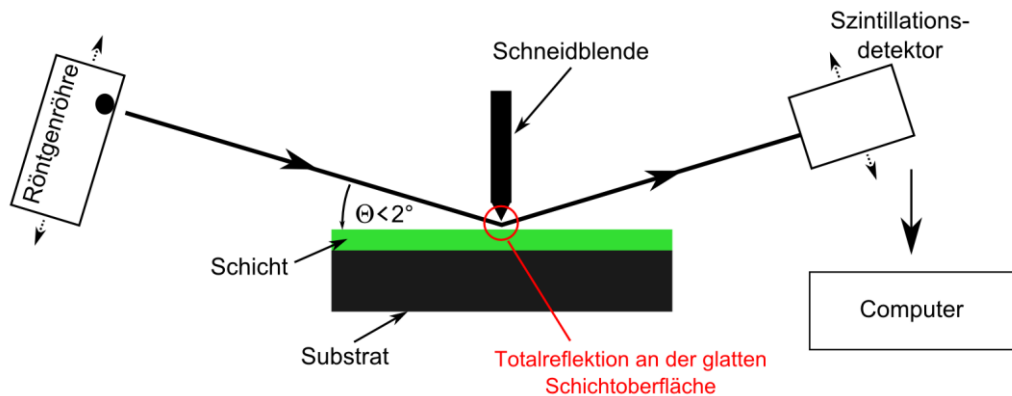
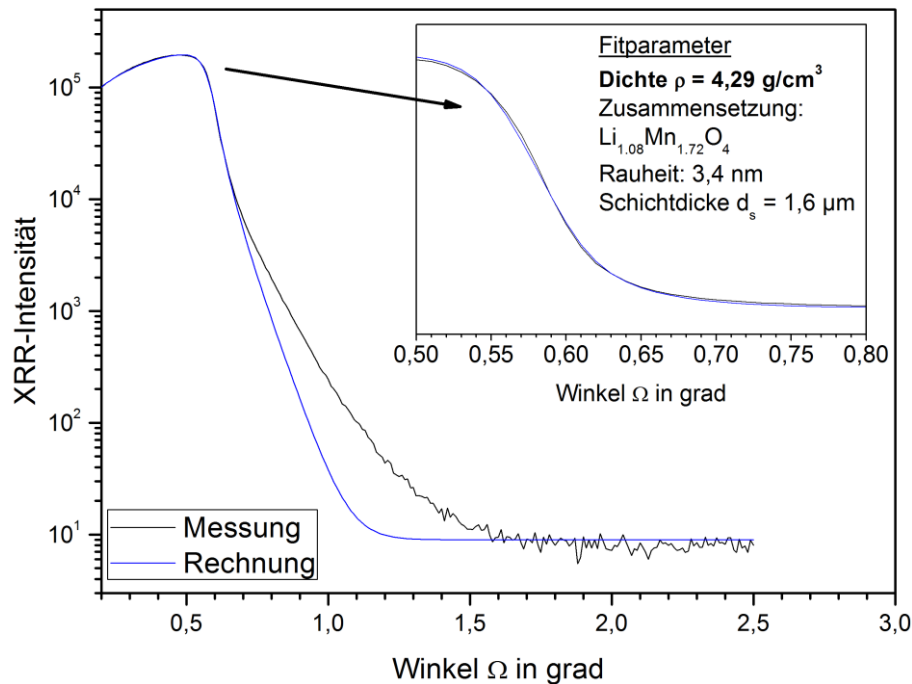


Abb. 30: Schematische Darstellung der Strahlführung während einer Röntgenreflektometrie-Messung.

Da der Brechungsindex in der Schicht kleiner ist als in Luft, wird das einfallende Strahlenbündel an der Oberfläche reflektiert und tritt unter gleichem Winkel in einen Szintillationsdetektor ein. Eine Schneidblende dient als eine Art Schattenmaske, damit die Röntgenröhre unter so flachen Winkeln nicht direkt in den Detektor strahlt.

Werden nun sowohl die Röntgenquelle als auch der Detektor relativ zueinander in der Art bewegt, dass die Anordnung „Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel“ geometrisch zwar erhalten bleibt, der Einfallswinkel aber allmählich größer wird, dann kommt es irgendwann zu einem Punkt, an dem der kritische Winkel zur Erhaltung der Totalreflexion überschritten wird, und ein Teil der Röntgenstrahlen in die Probenoberfläche eindringt. Bei diesem Winkel fällt die Intensität am Detektor spontan rapide ab. Der kritische Grenzwinkel hängt maßgeblich von der Dichte der Schicht, der atomaren Zusammensetzung der Schicht und den Ordnungszahlen und Atommassen aller beteiligten chemischen Elemente in der Schicht ab [157]. Unter Kenntnis der chemischen Zusammensetzung lässt sich demnach über Grenzwinkelmessungen eine sehr genaue Bestimmung der Schichtdicke durchführen.

Die Röntgenreflektivitätsmessungen wurden an einem Röntgendiffraktometer des Typs „Seifert XRD 3003 HR“ durchgeführt. Ein Fünf-Achs Goniometer ermöglichte vor jeder Messung die perfekte Ausrichtung der Probenoberfläche parallel zum Strahlengang. Die Auswertung der gemessenen Reflektivitätsverläufe erfolgt mit einer Anpassungssoftware des Typs Rayflex, der ein Doppellagen-Modell nach Parratt [158] zugrunde liegt. Eine typische XRR-Messung einschließlich einer gerechneten Modellkurve ist in Abb. 31 veranschaulicht. Es handelt sich dabei um eine Li-Mn-O Schicht, die unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W und einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa hergestellt wurde (vgl. Kapitel 4.4).



**Abb. 31:** Exemplarische Röntgenreflektivitätskurve einer Li-Mn-O Schicht, die unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets hergestellt wurde. Die Hochfrequenzleistung während der Schichtsynthese betrug 100 W und der Argon-Arbeitsgasdruck betrug 2,0 Pa. Das Inset zeigen die Fitparameter der Modellrechnung und einen vergrößerten Bereich um  $0,5^\circ \leq \Omega \leq 0,8^\circ$ .

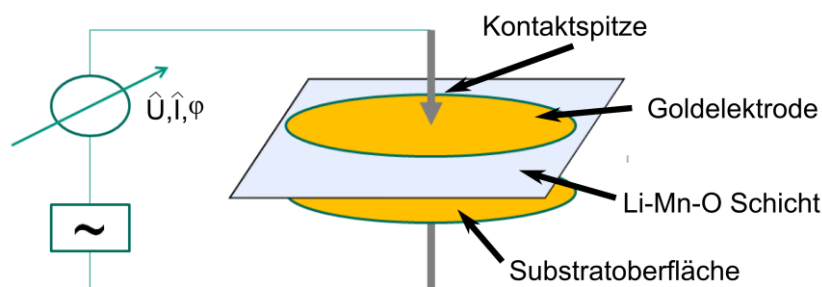
Bei der Berechnung der Modellkurve wurde eine homogene Einlagenschicht auf einem unendlich ausgedehnten Si-Substrat angenommen. Daraus wurde die Elektrodendichte bzw. Massendichte der Schicht und die Oberflächenrauheit bestimmt. Bei einer Schichtdicke zwischen typischerweise 20 nm und 200 nm kann zusätzlich die Schichtdicke selbst ermittelt werden. Die auf der Abszisse aufgetragenen  $\Omega$ -Werte wurden während der Messung zwischen etwa  $0,2^\circ$  und  $2,5^\circ$  variiert. Die logarithmisch skalierte Ordinate zeigt die an der Schicht reflektierte Röntgenintensität. Die sich aus der Modellrechnung ergebenden Fit-Parameter zur Anpassung der Elektrodendichte bzw. Massendichte und Oberflächenrauheit sind im Inset von [Abb. 31](#) rechts oben aufgelistet. Zusätzlich ist zur besseren Veranschaulichung des Messkurvenverlaufs und der Kurvenanpassung im hohen Intensitätsbereich bzw. im Winkel der Totalreflexion der Bereich um die Winkel von  $0,5^\circ \leq \Omega \leq 0,8^\circ$  vergrößert dargestellt.

### 3.8.2 Impedanzspektroskopie

Neben den chemischen, kristallographischen und topologischen Eigenschaften spielen bei der Entwicklung neuartiger LIB-Dünnschichtkathoden auch deren elektrische Eigenschaften eine große Rolle. Bei der Quantifizierung des Ladungstransports durch Festkörper steht in erster Linie deren spezifische Leitfähigkeit im Vordergrund. Sie ist ein Maß dafür, wie viele Ladungsträger in einem Festkörper zur Leitung beitragen und auch wie hoch deren Beweglichkeit im Kristallgitter ist. Sie sagt demnach auch etwas über die Verlustmechanismen aus, mit denen im Betrieb einer Zelle zu rechnen ist. Die elektrischen Leiteigenschaften von Kathode, Elektrolyt und Anode nehmen direkten Einfluss auf die Performance einer Zelle in ihrer technischen Anwendung. Beispielsweise lassen sich Kathoden-, oder Anodenmaterialien mit schlechter Leitfähigkeit nur langsam laden und entladen und erzeugen im Betrieb Verluste, die die Effizienz der Batterie stark reduzieren können. Daher ist es bei der Entwicklung neuartiger Dünnschichtkathoden wichtig, deren elektrische Leiteigenschaften bestimmen zu können. Um dies zu bewerkstelligen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messaufbau zur temperaturabhängigen Impedanzspektroskopie entworfen und umgesetzt.

#### Grundlagen zur Impedanzspektroskopie:

Bei der Impedanzspektroskopie handelt es sich um eine Messmethode, bei der die zu untersuchende Probe einem alternierenden elektrischen Wechselfeld ausgesetzt wird. Das Material wird dafür zwischen zwei runde Metallelektroden platziert, auf die eine sinusförmige Wechselspannung fester Amplitude und Frequenz eingeprägt wird (vgl. [Abb. 32](#)).



**Abb. 32:** Schematische Darstellung der elektrischen Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten. Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen zwei runden Metallelektroden, auf die eine alternierende sinusförmige Wechselspannung aufgebracht wird. Die Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und gemessenem Strom gibt Aufschluss über die komplexe Impedanz der Probe.

Besitzt die zu untersuchende Schicht in einem idealen Grenzfall nur rein ohmsche Anteile, so schwingt der sich einstellende elektrische Strom phasengleich zur anregenden Spannung. Dies ändert sich allerdings, wenn das Schichtsystem bestehend aus Substrat, Dünnschichtkathode und Goldelektroden neben den ohmschen Strompfaden auch weitere kapazitive oder induktive Beiträge besitzt. In diesem Fall schwingen Spannung und Strom nicht mehr in Phase, und zur Berechnung der linearen Antwort des Systems auf eine periodische Anregung müssen komplexe Größen herangezogen werden. Sowohl die Spannung als auch der Strom können dann in der Euler-Darstellung mit den jeweiligen Amplituden  $u_0$  und  $i_0$ , den Phasen  $\varphi$  und  $\beta$  und der Kreisfrequenz  $\omega$  angesetzt werden,

$$\hat{U}_{(t)} = u_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \varphi)} ; \hat{I}_{(t)} = i_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \beta)} \quad [11]$$

Der resultierende komplexe Widerstand  $\hat{Z}$  wird als Impedanz bezeichnet und beinhaltet auch die Phasenverschiebung  $\Phi$  zwischen Strom und Spannung,

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}_{(t)}}{\hat{I}_{(t)}} = \frac{u_0}{i_0} e^{i(\varphi - \beta)} = \frac{u_0}{i_0} e^{i\Phi} \quad [12]$$

Wie alle komplexen Zahlen stellt auch  $\hat{Z}$  einen Vektor in der komplexen Zahlenebene dar und kann in einen Realteil und einen Imaginärteil aufgespalten werden.

$$\hat{Z} = \text{Re}(\hat{Z}) + i \cdot \text{Im}(\hat{Z}) = \frac{u_0}{i_0} \cos(\Phi) + i \cdot \frac{u_0}{i_0} \sin(\Phi) \quad [13]$$

Für die drei wichtigsten Bauteile der linearen Schaltungstechnik (Widerstand R, Kondensator mit Kapazität C und Spule mit Induktivität L) sind die zugehörigen Real- und Imaginärteile in [Tab. 9](#) zusammengefasst. Mit ihnen lassen sich unter Zuhilfenahme der Kirchhoffschen Knoten und Maschenregel alle nur erdenklichen Ersatzschaltbilder aus Parallel- und Reihenschaltungen konstruieren und deren zugehörige Gesamtimpedanz berechnen. Bei der Impedanzspektroskopie wird dann der frequenzabhängige Verlauf von Realteil und Imaginärteil der zu untersuchenden Probe gemessen und anschließend mit geeigneten Ersatzschaltbildern auf Grundlage eines physikalischen Modells beschrieben. Auf diese Weise lassen sich Informationen über Leitfähigkeiten, Dielektrizitätskonstanten, Grenzflächenprozesse und deren Kapazitäten erhalten.

$\text{Re}(\hat{Z})$	$\text{Im}(\hat{Z})$	$\text{Re}(\hat{Z})$	$\text{Im}(\hat{Z})$	$\text{Re}(\hat{Z})$	$\text{Im}(\hat{Z})$
R	0	0	$-\frac{1}{\omega C}$	0	$\omega L$

Tab. 9: Jeweiliger Real- und Imaginärteil von Widerstand, Kondensator und Spule.

### Experimenteller Messaufbau der Impedanzspektroskopie:

Abb. 33a zeigt den Messplatz zur Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten, wie er in dieser Arbeit aufgebaut wurde. Es handelt sich dabei um ein Experimentierterminal, bestehend aus einer vergoldeten Grundplatte aus Kupfer, die von einem Peltier-Element auf definierte Temperaturen gebracht werden kann. Es können Temperaturen zwischen 10 °C und 70 °C mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,3$  °C eingestellt werden. Die Temperatur wird bei diesem Aufbau doppelt überwacht. Einmal mit einem PT100 Widerstand direkt am Peltier-Element und einmal mittels Thermoelement direkt unter der zu messenden Probe. Als Referenz wurde auch die Temperatur direkt auf der Probenoberfläche gemessen. Diese war aufgrund von Wärmeabstrahlung des Edelstahlsubstrates in die Umgebung stets etwas geringer als die Solltemperatur (Größenordnung zwischen 1,3 °C und 6,9 °C). Diese systematische Temperaturdifferenz wurde bei den späteren Auswertungen berücksichtigt.

Das Peltier-Element wird von einem digitalen Temperaturkontroller des Typs TC 2812 der Firma CoolTronic gesteuert. Auf die Grundplatte des Experimentierterminals können unterschiedliche Messplatten geschraubt werden. Abb. 33b zeigt die zugehörige Messplatte für die Impedanzspektroskopie. Die Probe liegt während der Messung auf einer runden Kupferelektrode, die das Low-Potenzial für die Zweipunktmessung aus Abb. 32 bildet. Diese Elektrode wurde auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen<sup>59</sup> geklebt und damit elektrisch vom übrigen Messaufbau isoliert. Zur besseren elektrischen Leitfähigkeit und zur Verhinderung der Korrosion des Kupfers wurden alle Komponenten mittels Magnetronzerstäuben eines Gold-Targets mit einer etwa 3  $\mu\text{m}$  dicken Goldschicht bedeckt. Auf der Probe befinden sich Goldkontakte mit einem Durchmesser von 2 mm (1 Stück) und 3 mm (8 Stück), die von oben mittels einer

<sup>59</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde aufgrund seiner guten Wärmeleiteigenschaften und niedrigen elektrischen Leitfähigkeit ausgewählt.



gefederten Gold-Kontaktspitze der Firma Feinmetall kontaktiert werden können (Abb. 33b). Diese Kontaktspitze bildet das High-Potenzial der Zweipunktmessung und kann mittels eines dreiachsigen Mikropositioniertisches manuell über der ganzen Probe verfahren werden.

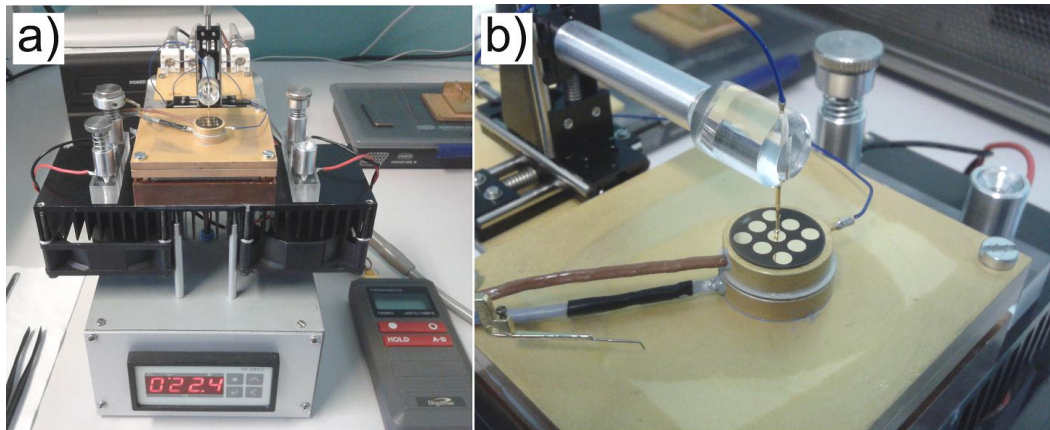


Abb. 33: a) Experimentierterminal mit digitaler Temperatursteuerung und zugehöriger Peltier-Einheit. b) Vergoldete Messplatte aus Kupfer zur Bestimmung der frequenzabhängigen komplexen Impedanz von leitfähigen Dünnschichtmaterialien.

Die eigentliche Impedanzmessung wird mit einem Impedanzanalysator des Typs HP 4192A LF durchgeführt. Mit diesem Gerät ist es möglich, komplexe Impedanzen in einem Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz zu bestimmen. Die Wechselspannungsamplitude kann zwischen 5 mV und 1,1 V variiert werden. Die Umrechnung der Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und gemessenem Strom in Real- und Imaginärteil wird intern vom Gerät übernommen. Um die Impedanz nacheinander bei verschiedenen Frequenzen messen zu können, wurde der Messplatz mittels LabVIEW-Software automatisiert. Abb. 34 zeigt die Benutzeroberfläche des Messprogramms, welches zu diesem Zweck geschrieben wurde. Es sind sowohl logarithmische Frequenz-Scans über mehrere Dekaden als auch lineare Frequenz-Scans über kleinere Frequenzbereiche möglich. Neben Real- und Imaginärteil können auch frequenzabhängige Messungen des Leitwertes und der Kapazität der Schichten durchgeführt werden. Der Datenaustausch zwischen Gerät und Mess-PC erfolgt über eine GPIB Schnittstelle. Die Messdaten können zur weiteren Verarbeitung in eine Excel-Tabelle exportiert werden. Zusätzlich erfolgt im Messprogramm nach jeder Messung eine aufbereitete Darstellung der Daten in einem Graphikfenster (vgl. Abb. 34: Nyquist-Plot).



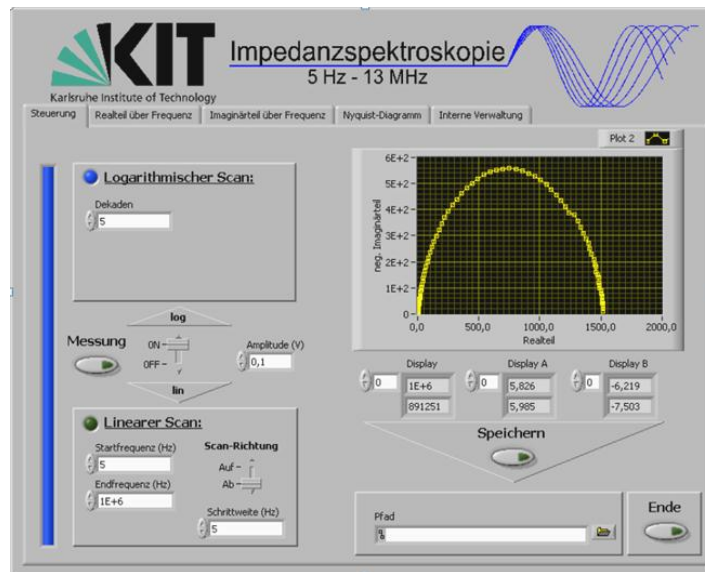


Abb. 34: Benutzeroberfläche des programmierten LabVIEW-Moduls zur Kommunikation und automatisierten Datenaufnahme zwischen Impedanzanalysator und Mess-PC. Es sind sowohl logarithmische als auch lineare Frequenz-Scans über mehrere Dekaden möglich.

Durch den gezielten modularen Aufbau des Experimentierterminals (Abb. 33a) mittels austauschbarer Messplatten lassen sich mit dieser Apparatur künftig auch weitere temperaturabhängige Messungen an Dünnschichtkathoden und sogar an kompletten Feststoffbatterien verwirklichen.

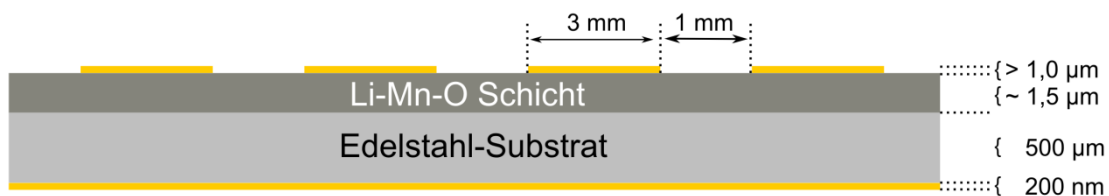
Einige Beispiele hierzu sind:

- Temperaturabhängige Batterietests an Feststoffzellen
- Temperaturabhängige Cyclovoltammetrie
- Temperaturabhängige Van der Pauw Methode
- Temperaturabhängige OCV-Messungen
- Temperaturabhängige Bestimmung der Lithium-Ionenleitfähigkeit in Feststoffelektrolyten.

#### Probenpräparation für die Impedanzspektroskopie:

Da bei der Aufnahme von Impedanzspektren eine sehr gute Kontaktierung der Probe zum stromabführenden Messkontakt gewährleistet sein muss, weicht die Probenpräparation geringfügig von dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren ab. Zunächst wird das Edelstahlsubstrat nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Verfahren beidseitig poliert und gereinigt. Danach wird die Li-Mn-O Schicht einseitig abge-

schieden und anschließend im Ofen wärmenachbehandelt. Die kristallisierte Schicht wird danach in eine Halterung mit Schattenmaske eingebaut, die kreisrunde Löcher mit einem Durchmesser von 2 mm und 3 mm besitzt. Danach wird die Halterung wieder in der Beschichtungsanlage platziert und für mehrere Minuten mit Gold beschichtet. Die Goldkontakte besitzen dann eine Dicke von  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Nach diesem Schritt befinden sich auf der Li-Mn-O Schicht runde spiegelnde Goldkontakte. Zum Schluss wird die Probe umgedreht und auf der Rückseite großflächig ebenfalls mehrere Minuten lang mit Gold beschichtet. Das ist wichtig, um später eine bestmögliche Kontaktierung der Probe auf das Low-Potenzial des Impedanzmessplatzes zu gewährleisten. Ein Beispiel des endgültigen Schichtaufbaus ist in [Abb. 35](#) dargestellt.



[Abb. 35](#): Schematischer Schichtaufbau einer Probe für die Impedanzspektroskopie (vgl. [Kapitel 4.5.4](#)).

### Physikalische Grundlagen zum Ladungstransport in Festkörpern<sup>60</sup>:

Bei den in dieser Arbeit synthetisierten Materialien handelt es sich um sogenannte Mischleiter, die neben Elektronenleitung auch Ionenleitung zulassen. Generell können mehrere Ladungsträger in einem Festkörper zu einem Stromfluss beitragen. Wird an einen ionischen Kristall ein eindimensionales elektrisches Feld  $E_x$  in  $x$ -Richtung angelegt, dann wirkt ebenfalls in  $x$ -Richtung auf das Teilchen  $i$  mit dem  $z_i$ -fachen der Elementarladung  $e$  eine elektrische Kraft  $F_i$  des Betrags

$$F_i = z_i e E_x \quad [14]$$

Die Flussdichte  $j_i$  all dieser Teilchen in einem Festkörper ist bestimmt durch das Produkt ihrer vorliegenden Konzentration  $c_i$  und ihrer Driftgeschwindigkeit  $v_i$ . Die Driftgeschwindigkeit kann allerdings weiter durch die Beweglichkeit  $B_i$  des Teilchens und die daran angreifende elektrische Kraft  $F_i$  ausgedrückt werden.

<sup>60</sup> Die Ausführungen in diesem Abschnitt folgen überwiegend einem Manuskript von Per Kofstad [\[159\]](#).

$$j_i = c_i v_i = c_i B_i F_i = z_i e c_i B_i E_x \quad [15]$$

Die Stromdichte  $i_i$  lässt sich durch Multiplikation der Flussdichte  $j_i$  mit der Teilchenladung  $z_i e$  erhalten.

$$i_i = z_i e j_i = (z_i e)^2 c_i B_i E_x \quad [16]$$

Zieht man die Beweglichkeit  $B_i$  der Einzelteilchen mit ihrer Ladung zusammen in ein Produkt, so ergibt sich die Ladungsträgerbeweglichkeit  $u_i$  und es folgt:

$$i_i = z_i e c_i u_i E_x = \sigma_i E_x \quad [17]$$

Gleichung 17 ist eine allgemeine Darstellung des ohmschen Gesetzes und die Proportionalitätskonstante zwischen der Ladungsflussdichte und dem elektrischen Feld wird allgemein als elektrische Leitfähigkeit mit dem Buchstaben  $\sigma$  bezeichnet. In diesem Fall hängt sie von der Ladung, der Ladungsträgerkonzentration und der Ladungsträgerbeweglichkeit der Teilchen des Typs  $i$  ab. In ionischen Kristallen existiert eine Vielzahl an potenziellen Ladungsträgern, die alle gleichermaßen zum elektrischen Verhalten des Materials beitragen können. Die Gesamtleitfähigkeit eines Festkörpers setzt sich zusammen aus allen Beiträgen der Einzelladungsträger

$$\sigma_{ges} = \sum_i \sigma_i \quad [18]$$

Zunächst lässt sich generell eine grobe Einteilung der unterschiedlichen Ladungsflüsse in elektronisch und ionisch durchführen. In Halbleitern beispielsweise lassen sich die Elektronen-Ladungsflüsse je nach Dotierungsgrad noch weiter in Elektronen- oder Löcherleitung<sup>61</sup> unterteilen. Aufgrund der Halbleitereigenschaften einiger Lithiummanganoxide [160] sind beide Leitungsmechanismen in den hier synthetisierten Dünnschichten nicht komplett auszuschließen. Weiter existieren mit den positiv geladenen Lithium- und Mangan-Kationen und den negativ geladenen Sauerstoff-

---

<sup>61</sup> Ein Loch ist ein unbesetzter energetischer Zustand im Valenzband, der sich nach außen wie ein Teilchen mit positiver Ladung verhält und damit ebenfalls zum Ladungstransport beiträgt.

Anionen noch zusätzlich weitere Ladungsträger im Gitter, die unter Präsenz von Gitterleerstellen thermisch oder elektrisch aktivierte Sprünge zwischen benachbarten Leerstellen oder Gitterlücken vollführen können und dadurch ebenfalls zu einem Ladungstransport beitragen können. Deshalb ist es bei Untersuchungen der spezifischen Leitfähigkeit ebenfalls wichtig ihr Temperaturverhalten zu betrachten, da es Informationen über thermisch aktivierte Prozesse in der Schicht liefert. Unter Zuhilfenahme der Einstein-Smoluchowski-Beziehung  $D_i = k_B \cdot T \cdot B_i$ , welche den temperaturabhängigen Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit der Teilchen und deren Diffusionskoeffizient  $D_i$  beschreibt, lässt sich mit den Gleichungen 16 und 17 der Diffusionskoeffizient  $D_i$  mit der spezifischen Leitfähigkeit verknüpfen. Es folgt:

$$\sigma_i = (z_i e)^2 c_i \cdot \frac{D_i}{k_B T} \quad [19]$$

Dieser Ausdruck ist eine Darstellungsweise der Nernst-Einstein-Relation. Unter weiterer allgemeiner Beachtung der exponentiellen Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten

$$D_{(T)} = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad [20]$$

ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit:

$$\sigma_i = (z_i e)^2 c_i \frac{D_0}{k_B T} \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad [21]$$

Löst man diese Gleichung nach  $\sigma_i \cdot T$  auf und logarithmiert den Ausdruck, dann ergibt sich folgende Geradengleichung

$$\ln(\sigma_i \cdot T) = \ln\left((z_i e)^2 c_i \cdot \frac{D_0}{k_B}\right) - \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad [22]$$

Wird in einem Graph  $\sigma_i \cdot T$  logarithmisch über  $1/T$  aufgetragen (Arrhenius-Darstellung), dann lässt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie des Leitungsmechanismus bestimmen. Aus dem y-Achsenabschnitt der Gerade ergeben sich Informationen über  $D_0$ .

Derzeit ist mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Impedanz-Messplatz eine Bestimmung der spezifischen Gesamtleitfähigkeit von Dünnschichtkathoden und deren

Aktivierungsenergie möglich. Eine Separierung der Teil-Ladungsflüsse untereinander wurde zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt, kann in Zukunft aber unter Zuhilfenahme von Ionen- oder Elektronenblockierenden Zwischenschichten vorangetrieben werden (vgl. z.B. [58]). Ziel ist es, die intrinsische Elektronenleitfähigkeit von der Lithium-Ionenleitfähigkeit im Material zu separieren, um damit tieferen Einblick in die Lithium-Diffusion neu synthetisierter Dünnschichtmaterialien zu erhalten. Kapitel 4.5.4 zeigt die ersten Ergebnisse von Impedanzmessungen an einem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Modellsystem mit Hilfe des aufgebauten Messplatzes.

### 3.9 Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens

#### 3.9.1 Batterietest

Alle elektrochemischen Untersuchungen der in dieser Arbeit synthetisierten Dünnschichtmaterialien werden mit modifizierten Zellen in Swagelok-Design durchgeführt. Ein Vorteil dieser Gehäuseart ist, dass sie sich nach einem Batterietest einfach wieder öffnen lässt und damit auch eine Untersuchung der zyklisierten Schichten erlaubt. Abb. 36 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Zelle, die für diese Arbeit entworfen wurde. Wie bei jedem galvanischen Element besitzt sie eine positive und eine negative Elektrode.

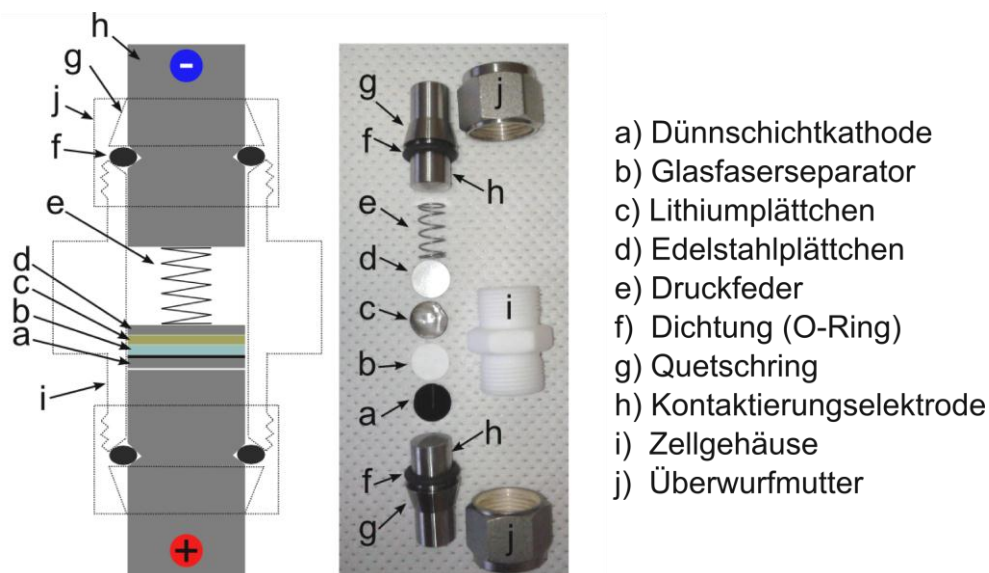


Abb. 36: Schematische Darstellung des Aufbaus einer hier verwendeten Testzelle in Swagelok-Form. Die jeweiligen Einzelkomponenten sind tabellarisch auf der rechten Seite aufgeführt.

Das Edelstahlsubstrat mit der hergestellten Dünnschichtkathode (Teil a) bildet dabei den positiven Pol und wird zuerst in das Zellgehäuse (Teil i) eingebracht<sup>62</sup>. Darauf folgt ein Glasfaserseparator (Teil b), der mit Hilfe eines Henkellocheisens auf einen Durchmesser von 12 mm kreisrund aus einem kommerziell erhältlichen Whatman GF/A Glasfaserfilter ausgestanzt wurde. Der Filter besitzt eine Dicke von 260  $\mu\text{m}$ <sup>63</sup>. Dies sorgt für eine physikalische Trennung der positiven und der negativen Elektrode und verhindert einen Kurzschluss der Zelle. Anschließend wird der Separator mit einem Flüssigelektrolyt des Typs LP30 der Firma Merck getränkt. Dieser kommerziell erhältliche Elektrolyt besteht aus einer Mischung<sup>64</sup> aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), der das Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  zugesetzt wurde (1 Mol). Den Abschluss und damit den negativen Pol der Zelle bildet ein rundes metallisches Lithiumplättchen (Teil c), welches von einem Edelstahlplättchen (Teil d) und einer Druckfeder (Teil e) auf die vorherigen Lagen gepresst wird.

Um Kontaminationen des Zellinneren mit Sauerstoff und Feuchtigkeit aus der Umgebungsatmosphäre zu vermeiden, findet der Zusammenbau in einer mit reinem Argon gefüllten Glovebox der Firma MBraun statt. Der Reinheitsgrad des Argons beträgt 99,9999 %. Sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasseranteil innerhalb der Glovebox werden kontinuierlich überwacht und konstant unter einem Wert von kleiner als 1 ppm gehalten. Um die Zelle luftdicht zu verschließen, werden die stromabführenden Stempel (Teil h) um einen zusätzlichen O-Ring aus Fluorkautschuk (FPM) ergänzt (Teil f), welcher mittels eines Quetschrings (Teil g) und einer Überwurfmutter (Teil j) in die winkelförmige Kerbe am Rande des Zellgehäuses gepresst wird. Damit kann die Testzelle auch an Umgebungsluft gelagert und zyklisiert werden. Da der Flüssigelektrolyt eine saure Lösung darstellt und beispielsweise in Kombination mit Spurenelementen von Wasser, Flusssäure bildet [161], ist es erforderlich das Zellgehäuse (Teil i) aus einem Material herzustellen, das während des Batterietests nicht mit dem Elektrolyt reagiert und dadurch die Messung verfälscht. Neben der chemischen Inertheit muss das Zellgehäuse zusätzlich auch eine gute elektrische Isolation beider Elektroden gewährleisten. Um hierfür ein geeignetes Material zu er-

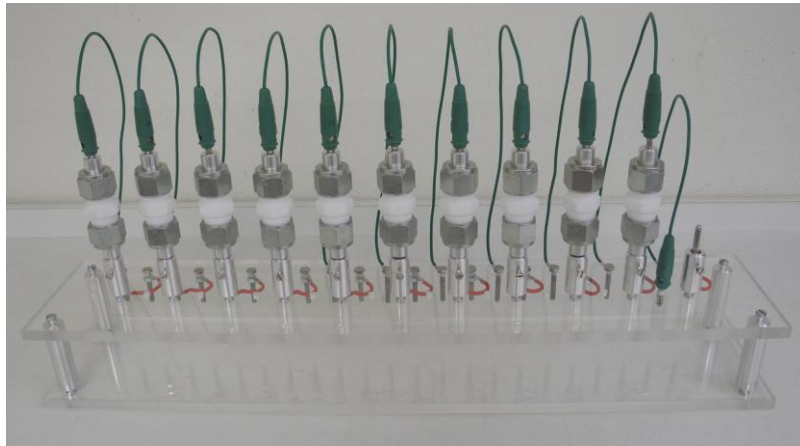
---

<sup>62</sup> Mit dem Substrat nach unten.

<sup>63</sup> Bei einigen Tests wurden auch zwei dieser Separatoren übereinander verwendet, um ein Dendriten-Kurzschluss zu erschweren. Im Vergleich zu den Zellen mit nur einem Separator zeigten sich allerdings keine relevanten Unterschiede im elektrochemischen Verhalten der Zelle.

<sup>64</sup> Verhältnis 1:1

mitteln, wurden einige Vorversuche durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse befinden sich im [Anhang A.4](#).



**Abb. 37:** Batterie-Regal aus Plexiglas zur gleichzeitigen Aufnahme von 11 Zellen.

Alle elektrochemischen Untersuchungen der in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichtmaterialien werden als Zweipunktmessungen mit einem Batterietester (Modell: BT-2000) der Firma Arbin Instruments bei Raumtemperatur durchgeführt. Um einen guten elektrischen Übergangswiderstand der Messkabel auf die einzelnen Swagelok-Zellen zu gewährleisten, erfolgte die Kontaktierung mittels 4 mm dicken Büschelsteckern auf einem Batterie-Regal aus Plexiglas, das für diesen Zweck gebaut wurde ([Abb. 37](#)).

[Abb. 38](#) zeigt einen typischen zeitlichen Verlauf des Ladestroms und der Zellspannung während einer galvanostatischen Messung an einer LIB. Bei dieser Messmethode wird über einen gewissen Zeitraum ein konstanter positiver elektrischer Strom in die Zelle eingeprägt, bis ihr elektrisches Potenzial eine für den Test festgelegte obere Ladeschlussspannung erreicht hat. Danach wird die Stromrichtung automatisch vom Batterietester umgepolt und so lange konstant gehalten, bis die Zelle bis zu einer ebenfalls festgelegten unteren Ladeschlussspannung entladen wurde. Das Durchlaufen eines gesamten Lade- und Entladeschritts wird als Zyklus bezeichnet. Mittels frei programmierbaren Ablaufprotokollen, welche Randbedingungen über Zyklenzahlen, obere und untere Ladeschlussspannung sowie Lade- und Entladeströme enthalten, lassen sich alle nur erdenklichen Belastungsprofile einstellen.

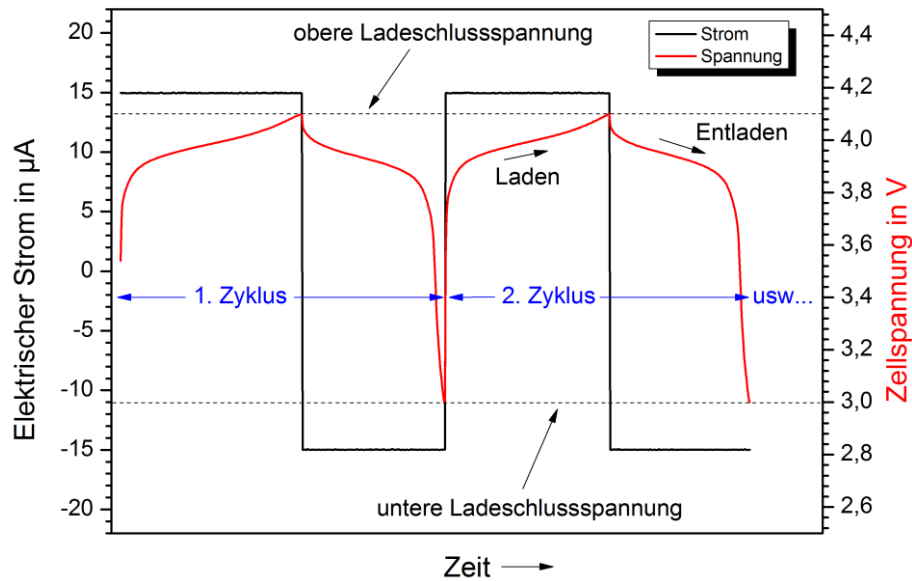


Abb. 38: Schematischer zeitlicher Verlauf des Lade- und Entladestroms (schwarz) und der Zellspannung (rot) während einer galvanostatischen Messung. Der Strom wird vorgegeben und die Spannung wird gemessen.

Häufig wird der Grad der Belastung einer Zelle während eines Batterietests in der sogenannten C-Rate angegeben. Ist beispielsweise ein Strom angelegt, der die Zelle dazu bringt ihre gesamte Nennkapazität in einer Stunde umzusetzen<sup>65</sup>, entspricht dies einer C-Rate von 1C. Eine Umsetzung in einer halben Stunde entspricht dann einer C-Rate von 2C und einem doppelten Strom. Analog dazu bedeutet eine Umsetzung in zwei Stunden eine C-Rate von C/2 und einer entsprechend geringeren Belastung. Für die Berechnung der C-Rate und der spezifischen Kapazität aller in dieser Arbeit untersuchten Zellen wurden die per XRR-bestimmte Dichte (bzw. Masse) der abgeschiedenen Schichten verwendet.

### 3.9.2 Cyclovoltammetrie

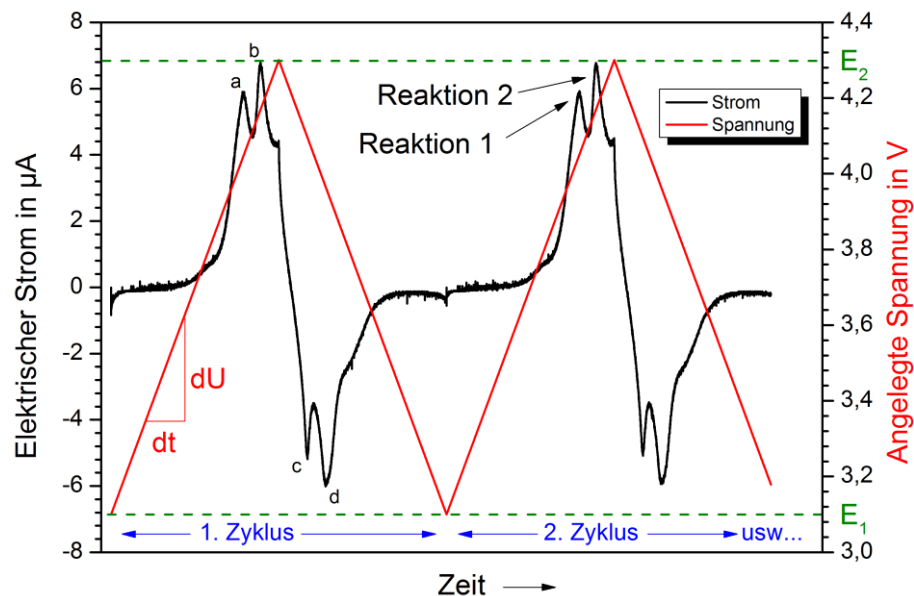
Während bei den eben beschriebenen galvanostatischen Messungen ein konstanter elektrischer Strom in die Zelle eingepreßt und gleichzeitig die zeitliche Änderung der Zellspannung gemessen wird, verfolgt die Cyclovoltammetrie<sup>66</sup> (CV) einen anderen Ansatz. Bei dieser Methode wird von außen an die Zelle eine sich langsam ändernde Dreiecksspannung angelegt und im Gegenzug der elektrische Strom gemessen.

<sup>65</sup> Dabei ist es egal, ob die Zelle geladen oder entladen wird.

<sup>66</sup> kurz: CV-Messung



Die Dreiecksspannung variiert dabei zwischen zwei von außen vorgegebenen Potenzialgrenzen  $E_1$  und  $E_2$  mit einer festgelegten Vorschubgeschwindigkeit  $\pm dU/dt$ . Typische Geschwindigkeiten liegen hierbei im Bereich von  $\mu\text{V/s}$  bis  $\text{mV/s}$ . Ein exemplarischer Strom-Spannungsverlauf eines typischen CV-Experimentes ist in [Abb. 39](#) über der Zeit dargestellt.



[Abb. 39](#): Schematischer zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf während einer Cyclovoltammetrie-Messung. Die angelegte Spannung (rot) durchläuft nacheinander steigende und fallende Rampen mit einer definierten zeitlichen Steigung  $dU/dt$  (Dreiecksspannung). Dabei wird die Spannung angelegt und der Strom (schwarz) gemessen.

Es ist zu erkennen, dass der Strom bei solchen Messungen betragsmäßig lokale Maxima aufweisen kann (vgl. [Abb. 39](#) Positionen a, b und c, d). Diese lassen sich wie folgt erklären: Steigt das elektrische Potenzial einer Elektrode, die sich im Kontakt mit einem Elektrolyt befindet, gemäß der angelegten Spannungsrampe an, so gibt es charakteristische Spannungsschwellen, an denen Reaktionen mit dem Elektrolyt einsetzen können. Es hängt dabei maßgeblich von den jeweiligen Spannungsverhältnissen zwischen Elektrode und Elektrolyt ab, ob entweder Reduktions- oder Oxidationsprozesse ablaufen. Setzt eine Reaktion bei einer bestimmten Spannung ein, so findet zwischen Elektrode und Elektrolyt ein Ladungsaustausch statt. Dieser hat einen ausgleichenden Elektronenfluss über den äußeren Stromkreis zur Folge, der gemessen werden kann. Steigt die Spannung gemäß der Vorschubgeschwindigkeit über diese Reaktionsschwelle weiter hinaus, dann gewinnt die Reaktion an Fahrt und immer mehr Ladungen werden ausgetauscht. Ab einer gewissen Span-

nung können allerdings aufgrund von vorliegenden Diffusions- und Konzentrationsbegrenzungen des Systems nicht mehr ausreichend Ladungsträger an die Reaktionsfront zum Elektrode/Elektrolyt-Interface nachgeliefert werden (Verarmungszone). Das hat zur Folge, dass der Strom wieder absinkt und erst bei der nächst-größeren Potenzialschwelle einer anderen Redox-Reaktion erneut ansteigt.

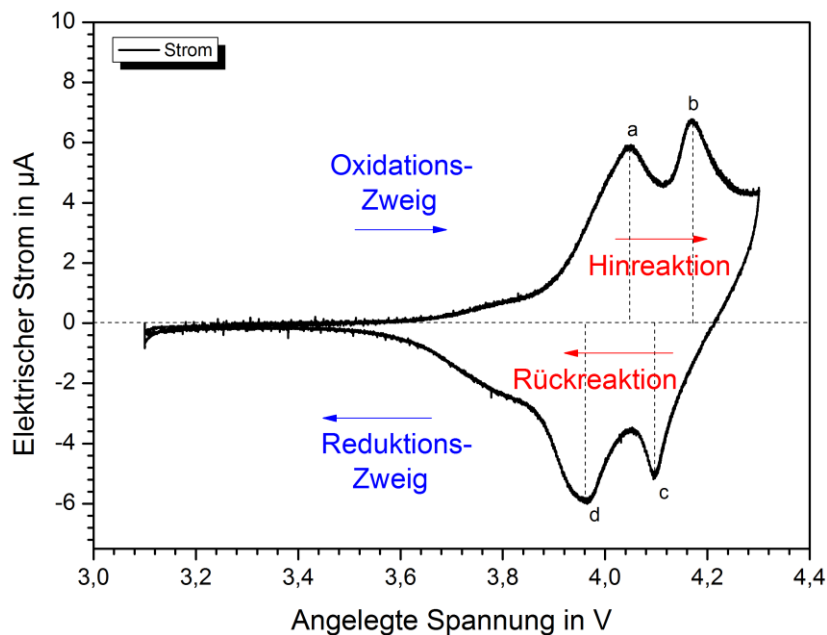


Abb. 40: Typische Auftragung eines Cyclovoltammogramms. Im Stromverlauf ergeben sich bei charakteristischen Zellpotenzialen lokale Stromspitzen, die Aufschluss über Redox-Reaktionen in der Kathode geben.

Besser lassen sich diese Reduktions- und Oxidationsvorgänge auswerten, wenn der Strom nicht über der Zeit (Abb. 39) sondern direkt über der angelegten Spannung (Abb. 40) aufgetragen wird. Diese Auftragungsart wird als Cyclovoltammogramm bezeichnet und beinhaltet eine Vielzahl an Informationen über die ablaufenden Reaktionen innerhalb der Zelle. Es lassen sich daraus auch Aussagen über Reversibilität und Kinetik treffen. Findet die Reduktion (Rückreaktion) einer Spezies gleichstark und bei etwa dem gleichen Potenzial wie ihre Oxidation (Hinreaktion) statt, so wird diese Reaktion als reversibel bezeichnet. Findet zwar eine Oxidation, aber keine Reduktion statt<sup>67</sup>, so handelt es sich um einen irreversiblen Prozess. In Abb. 40 finden die Rückreaktionen d und c nicht bei den gleichen Spannungen wie ihre zuge-

<sup>67</sup> oder umgekehrt

hörigen Hinreaktionen a und b statt. Dieses Verhalten wird als quasireversibel bezeichnet. Bei quasireversiblen Reaktionen vergrößert sich die Spannungsdifferenz zwischen Hin- und Rückreaktion mit steigender Scan-Rate. Man spricht dabei auch von einem gehemmten Ladungsdurchtritt, bei dem der Ladungsaustausch an der Grenzfläche langsamer als bei einer reversiblen Reaktion vonstatten geht.

## 4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt, die im Verlauf dieser Arbeit erzielt wurden. [Kapitel 4.1](#) bis [4.3](#) beschäftigen sich mit der systematischen Parameterstudie des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets unter Verwendung von Hochfrequenzleistungen von jeweils 50 W, 100 W und 150 W. In [Kapitel 4.4](#) werden die Ergebnisse des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets unter Verwendung einer am Target angelegten Hochfrequenzleistung von 100 W dargestellt. In jedem dieser Teilkapitel folgt zunächst eine Betrachtung der Konstitution, Mikrostruktur und Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten. Anschließend werden die Ergebnisse zu den wärmebehandelten Schichten dargestellt. Aus dieser Parameterstudie werden dann einige Parametersätze, die zu vielversprechenden Phasen führen, ausgewählt und die zugehörigen Schichten in [Kapitel 4.5](#) bis [4.8](#) tiefer gehend hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und Eigenschaften untersucht. Das [Kapitel 4.5](#) beschäftigt sich mit ausgewählten c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schichten. Dabei kommen bei der Untersuchung auch die Dünnschichtkalorimetrie und die Impedanzspektroskopie zum Einsatz. Weiter wird dort ein Modellsystem entworfen, um Textureinflüsse an diesen Schichten zu untersuchen. [Kapitel 4.6](#) widmet sich den Ergebnissen zu der o- $\text{LiMnO}_2$ -Phase und [Kapitel 4.7](#) befasst sich mit der m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase. Im letzten Teil ([Kapitel 4.8](#)) werden dann Ergebnisse präsentiert, die durch eine Kombination beider Target-Materialien in einem neuartigen Multilagen-Kathodensystem erzielt wurden.

### 4.1 Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets bei 50 W Hochfrequenzleistung

#### 4.1.1 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

In diesem Kapitel werden die abgeschiedenen Schichten behandelt, die mit einer in das Plasma eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W hergestellt und noch nicht wärmebehandelt wurden. Die Schichten werden hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften charakterisiert. [Abb. 41](#) zeigt die Aufwachsrate der Schicht in Einheiten von nm/min, aufgetragen gegen den Argon-Arbeitsgasdruck, der während der Beschichtung eingestellt wurde. Es wurden Li-Mn-O Schichten untersucht, die bei fünf verschiedenen Drücken zwischen 0,5 Pa und 10,0 Pa hergestellt wurden. Die Aufwachsrate beträgt in diesem Druckbereich im Mittel etwa 1,6 nm/min und fällt

mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck von 1,9 nm/min bei 0,5 Pa stetig auf 1,1 nm/min bei 10,0 Pa ab. Dieser Abfall kann folgende Ursachen haben:

Bei Erhöhung des Argon-Arbeitsgasdrucks sinkt bei der verwendeten Beschichtungsapparatur sowohl das Plasmapotenzial als auch die Ionensättigungsstromdichte sowohl vor dem Target als auch vor dem Substrat [162]. Dadurch werden weniger Teilchen aus dem  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target zerstäubt, so dass auch die Aufwachsrate sinkt. Weiter können sich während der Erhöhung des Argon-Arbeitsgasdrucks im Plasma aufgrund von veränderten Stoßprozessen auch die Teilchenflüsse der schichtbildenden Teilchen auf das Substrat und damit der Schichtaufbau ändern. Deshalb wurden die abgeschiedenen Schichten, auch hinsichtlich ihrer Massendichte und Oberflächenrauheit, mittels Röntgenreflektivitätsmessungen (XRR) untersucht (vgl. Kapitel 3.8.1). Aus den Messungen geht hervor, dass die Massendichte mit zunehmendem Argon-Arbeitsgasdruck von ursprünglich  $2,99 \text{ g/cm}^3$  bei 4,0 Pa um rund 15 % auf  $3,55 \text{ g/cm}^3$  zugenommen, wohingegen die Oberflächenrauheit der abgeschiedenen Schicht von 6,2 nm bei 4,0 Pa auf 3,1 nm bei 10,0 Pa abgenommen hat (vgl. Abb. 42).

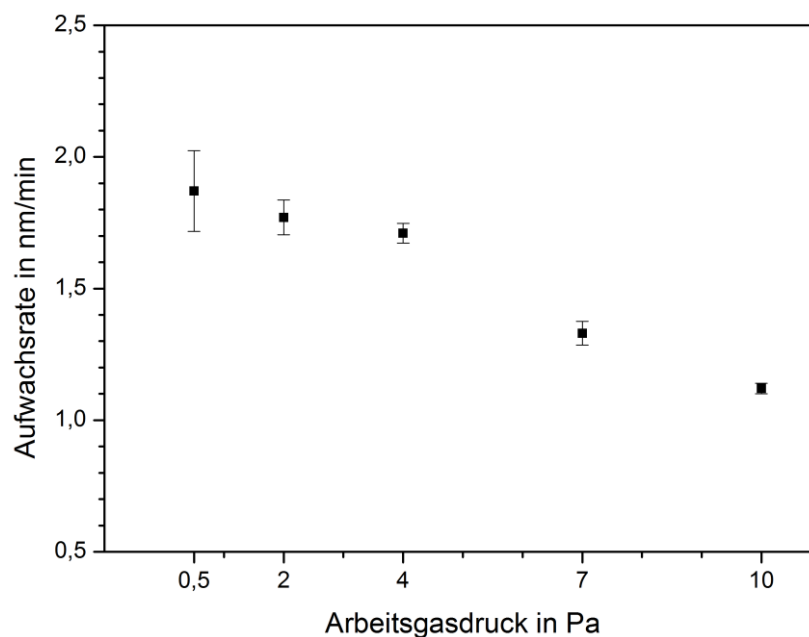


Abb. 41: Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W.

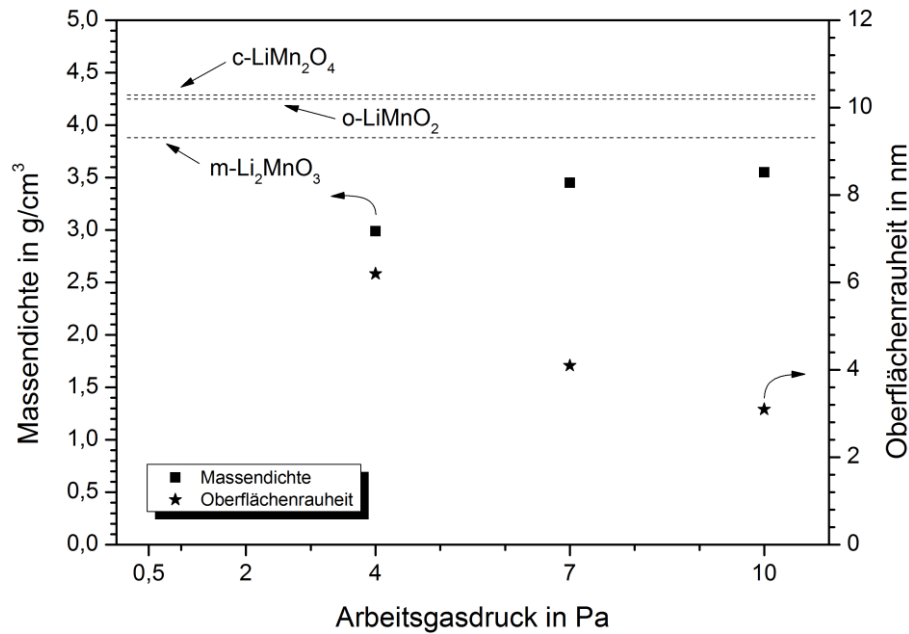


Abb. 42: Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets.

Abb. 43 zeigt die elementare Zusammensetzung der bei 50 W abgeschiedenen Schichten sowie die mengenmäßigen Anteile an Lithium [Li], Mangan [Mn] und Sauerstoff [O], angegeben in Atomprozent und normiert auf 100 at.-%. Für die entsprechenden Arbeitsgasdrücke sind die jeweiligen Analysewerte für jedes Element in den dazugehörigen Balken im Diagramm eingetragen. Zusätzlich sind zum besseren Vergleich auch die stöchiometrischen Zusammensetzungen für die drei batterierelevanten Phasen, nämlich  $\text{m-Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{o-LiMnO}_2$  und  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$ , gegenübergestellt. Die Zusammensetzung des Targets wurde mit den gleichen Analysemethoden an einem Stück vom Rand des Targets bestimmt und ist ebenfalls in Abb. 43 auf der rechten Seite wiedergegeben. Während die Schichten, die im niederen Druckbereich hergestellt wurden, einen verhältnismäßig hohen Lithiumanteil zwischen 60 at.-% und 86 at.-% aufweisen, bilden die bei 7,0 Pa und 10,0 Pa hergestellten Li-Mn-O Schichten eher die Stöchiometrie des Targets ab. Auch für andere mehrkomponentige Materialsysteme konnte beobachtet werden, dass Schichten, die mittels Magnetronzerstäuben abgeschieden wurden, bei einem für dieses Verfahren hohen Arbeitsgasdruck die Zusammensetzung des Targets abbilden [163] [149].

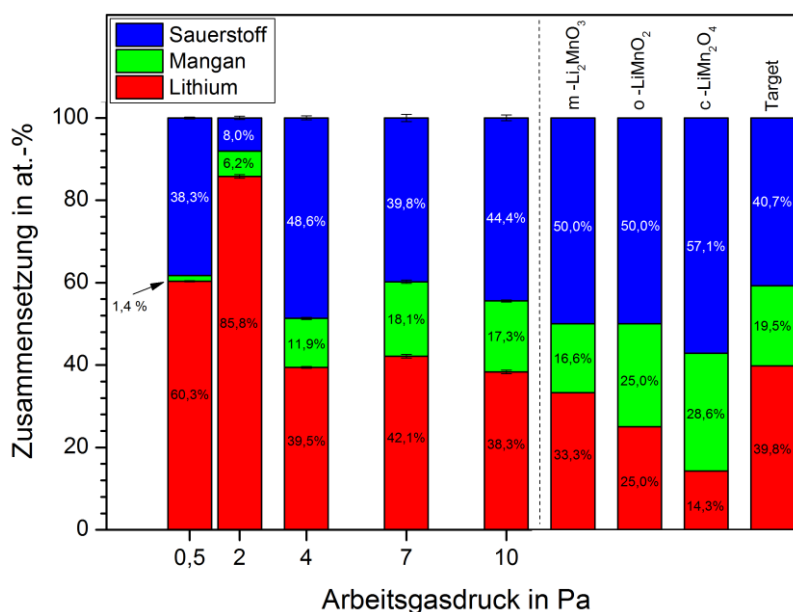


Abb. 43: Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von  $\text{m-Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{o-LiMnO}_2$ ,  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$  und dem Target angegeben.

Im Folgenden sollen die atomaren Verhältnisse zwischen Lithium und Mangan  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$  sowie Mangan und Sauerstoff  $[\text{Mn}]/[\text{O}]$  in Abhängigkeit des Prozessgasdrucks näher betrachtet werden. Beide Verläufe sind in Abb. 44 bzw. Abb. 45 zusammen mit den theoretischen Verhältnissen der zugehörigen stöchiometrischen Batteriephasen durch gepunktete Linien dargestellt. Aus beiden Schaubildern ist zu entnehmen, dass die atomaren Verhältnissen bei hohem Argon-Arbeitsgasdruck insbesondere bei 10,0 Pa am ehesten dem Verhältnis der  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase zuzuordnen sind. Zusätzlich sind in Abb. 44 und Abb. 45 auch bei jedem Datenpunkt die errechneten Verhältnisformeln der jeweiligen Schicht normiert auf einen ganzzahligen Sauerstoffwert von  $\text{O}_2$  angegeben.

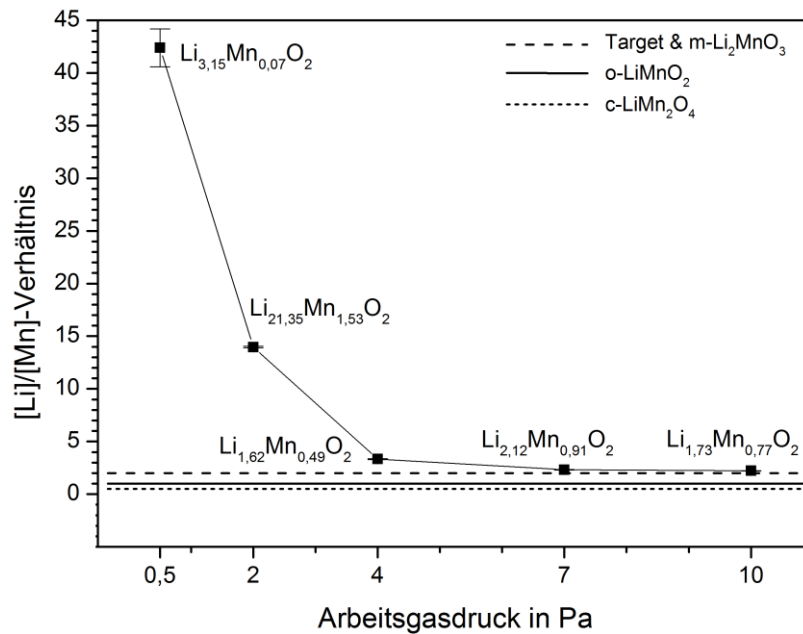


Abb. 44: [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 2,05$ .

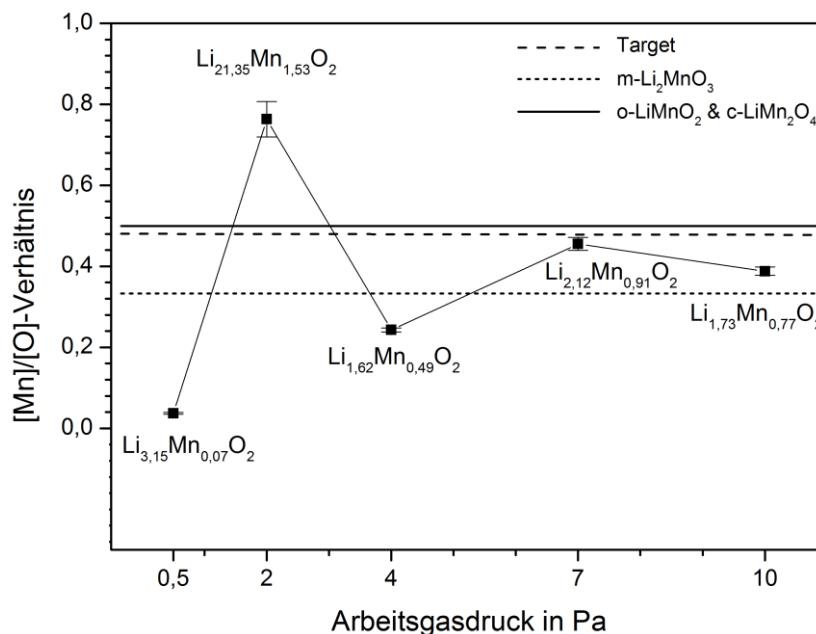
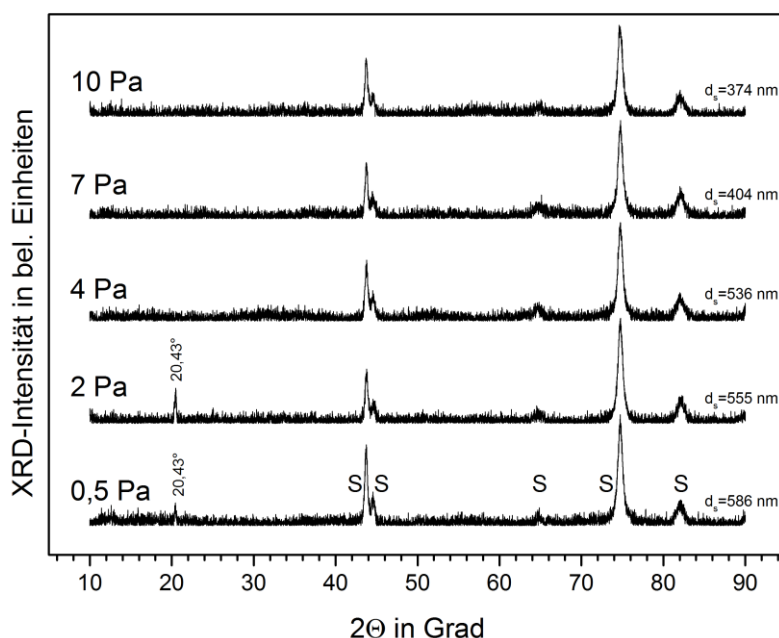


Abb. 45: [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,47$ .



Die Kristallinität der Schichten wurde mittels Röntgenbeugung untersucht. [Abb. 46](#) zeigt fünf Röntgendiffraktogramme der abgeschiedenen Schichten für Drücke zwischen 0,5 Pa und 10,0 Pa. Die Röntgenbeugungsintensität (XRD-Intensität) ist in beliebigen Einheiten aufgetragen und die Daten wurden in einem Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$  aufgenommen. Alle Diffraktogramme zeigen fünf Reflexe bei  $2\Theta = 43,71^\circ$ ,  $2\Theta = 44,59^\circ$ ,  $2\Theta = 64,81^\circ$ ,  $2\Theta = 74,72^\circ$  und  $2\Theta = 82,02^\circ$ , die per Vergleichsmessung dem Edelstahlsubstrat zugeordnet werden können. Einzig die bei 0,5 Pa und bei 2,0 Pa abgeschiedenen Schichten zeigen einen schwachen zusätzlichen Einzelreflex bei etwa  $2\Theta = 20,4^\circ$ . Die zwischen 4,0 Pa und 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten sind als amorph anzusehen, da sie neben den angesprochenen Substratreflexen keine weiteren Reflexe erkennen lassen. Zum besseren Vergleich der Intensitätsverteilungen zwischen den unterschiedlichen Diffraktogrammen sind in allen Röntgenmessungen in dieser Arbeit in den Diagrammen zusätzlich die Schichtdicken  $d_s$  neben den jeweiligen Datensätzen rechts angegeben.

Da Röntgenuntersuchungen Aussagen über die Kristallinität einer Probe treffen können und keine Aussagen über die chemischen Bindungsverhältnisse liefern, wurden zusätzlich Raman-Messungen durchgeführt. Diese Ergebnisse sind in [Abb. 47](#) dargestellt.



**Abb. 46:** XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W.

Auch hier sind wieder fünf Messungen für die zugehörigen Arbeitsgasdrücke von 0,5 Pa bis 10,0 Pa dargestellt, die zwischen dem Wellenzahlenbereich von  $350\text{ cm}^{-1}$  bis  $750\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen wurden. Die gestreute Raman-Intensität ist in beliebigen Einheiten aufgetragen, wobei das Spektrum der 0,5 Pa Probe zusätzlich um den Faktor drei gestaucht wurde, um eine übersichtlichere Anordnung der Einzelspektren zu ermöglichen. Während die bei 0,5 Pa hergestellte Schicht einen stetigen Anstieg der Raman-Intensität zu höheren Wellenzahl erkennen lässt, zeigen sich bei den zwischen 2,0 Pa und 10,0 Pa hergestellten Schichten schwache Raman-Banden um etwa  $492\text{ cm}^{-1}$  und  $614\text{ cm}^{-1}$ , die auf Bindungsverhältnisse schließen lassen, wie sie in einer  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase vorliegen [27]. Alle gezeigten Spektren wurden jeweils in der Probenmitte aufgenommen. Zusätzlich wurde zur Verifikation der Daten auch ein Spektrum im Randbereich der Proben gemessen (nicht dargestellt), welches in Bezug auf die Bandenlage zwar das gleiche Raman-Verhalten, allerdings mit leicht abgeänderten Bandenintensitäten wiedergibt.

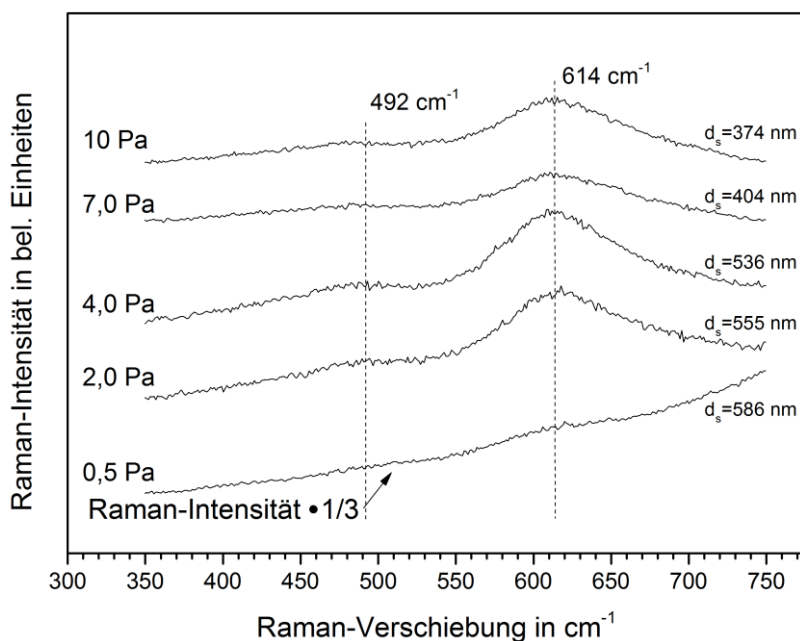
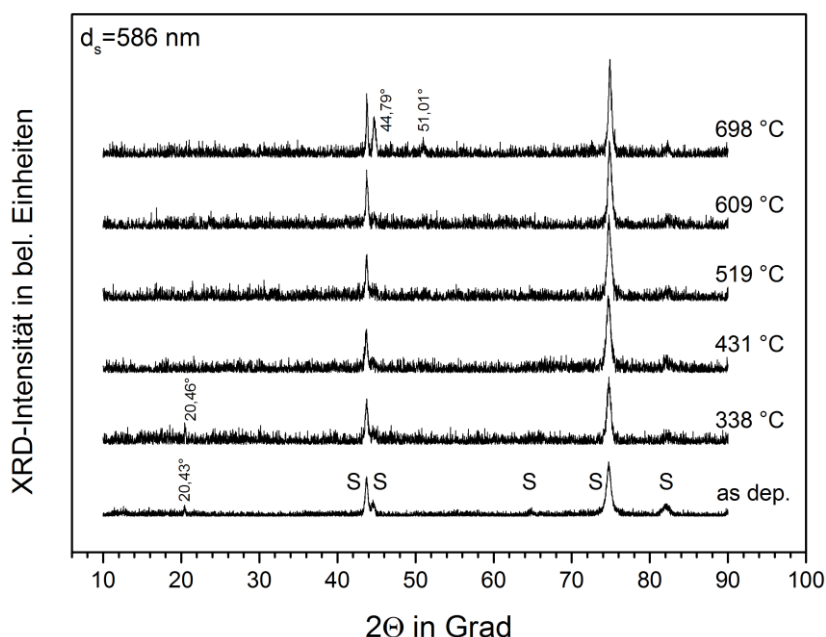


Abb. 47: Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abge-schiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W.

#### 4.1.2 Charakterisierung nach der Wärmebehandlung

In diesem Kapitel wird die Mikrostruktur der geglähten 50 W-Schichten aus dem vorherigen Abschnitt mittels Röntgenbeugung untersucht. Um die Kristallinität der hergestellten Dünnschichten zu verbessern bzw. um eine Kristallisation herbeizuführen, wurde eine Wärmenachbehandlung im Rohrofen unter Vakuumatmosphäre durchgeführt. Die experimentellen Grundlagen zur Versuchsdurchführung im Quarzglasrohr des Ofens sind in [Kapitel 3.3](#) ausführlich beschrieben. [Abb. 48](#) zeigt in Abhängigkeit von der verwendeten Ofentemperatur<sup>68</sup> fünf Röntgendiffraktogramme einer Schicht, die mit Hilfe des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets unter einer eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W und einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa hergestellt wurde. Das unterste Diffraktogramm zeigt zum Vergleich noch einmal die Messung der Schicht nach der Abscheidung (engl. as deposited, kurz: as dep.). Jedes der gezeigten Diffraktogramme ist nach jedem Schritt der Wärmebehandlung an derselben Schicht aufgenommen worden.

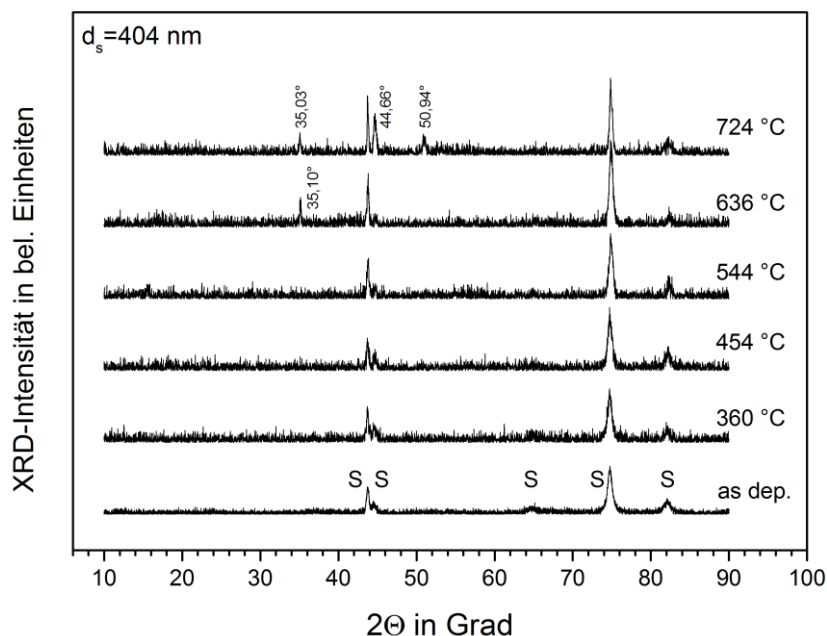


**Abb. 48:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 338 °C und 698 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 50 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

<sup>68</sup> Der im Rohrofen existierende Temperaturgradient (vgl. [Kapitel 3](#) und [Anhang A.3](#)) wurde hier bei der Angabe der Einzeltemperaturen bereits berücksichtigt.

Die auf 338 °C geheizte Probe zeigt neben den fünf Substratreflexen bei  $2\Theta = 43,75^\circ$ ,  $2\Theta = 44,80^\circ$ ,  $2\Theta = 64,81^\circ$ ,  $2\Theta = 74,74^\circ$  und  $2\Theta = 82,31^\circ$  keine weiteren nennenswerten Reflexe. Der sehr schwache Schichtreflex bei  $2\Theta = 20,46^\circ$  ist bei höheren Temperaturen als 338 °C nicht mehr zu erkennen. Wird die Probe stufenweise weiter auf 431 °C, 519 °C und 609 °C gegläht, verändern sich die Diffraktogramme nicht. Erst bei 700 °C beginnt sich unter  $2\Theta = 51,01^\circ$  ein schwacher Beugungsreflex auszubilden, der auf eine beginnende Kristallisation der Schicht hindeutet.

Nahezu analog verhalten sich die jeweils fünf gemessenen Diffraktogramme der bei 2,0 Pa, 4,0 Pa und 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit der Ofentemperatur (nicht gezeigt). Auch sie zeigen unterhalb von ~700 °C ein amorphes Li-Mn-O Netzwerk und erst bei höheren Temperaturen knapp über 700 °C einen schwachen Reflex bei  $2\Theta = 51^\circ$ . Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7,0 Pa abgeschiedenen Schichten ist in [Abb. 49](#) dargestellt. Neben den bekannten Edelstahlreflexen ist bei diesen Schichten ab etwa 636 °C ein schmales Signal bei  $2\Theta = 35,10^\circ$  zu verzeichnen, das auch zu höheren Temperaturen bestehen bleibt. Hier setzt eine Kristallisation schon bei niedrigeren Ofentemperaturen ein.

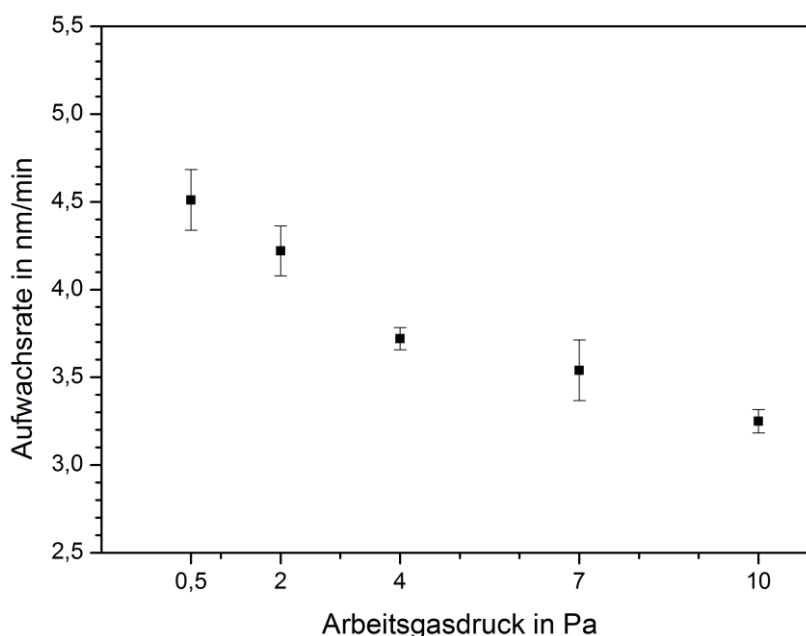


**Abb. 49:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 360 °C und 724 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 50 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

## 4.2 Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets bei 100 W Hochfrequenzleistung

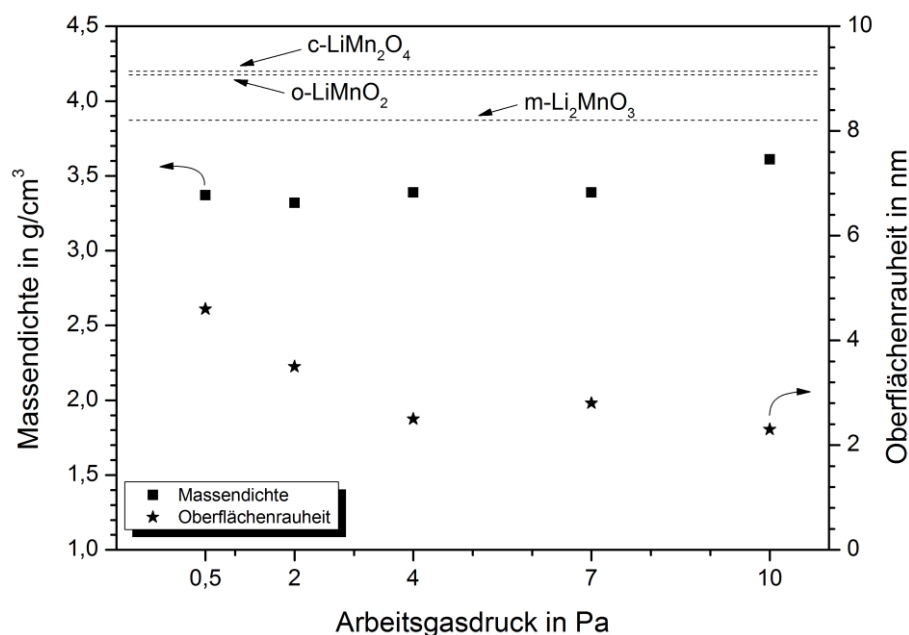
### 4.2.1 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

In diesem Abschnitt werden der Aufbau und die Eigenschaften der abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten dargestellt, die unter Verwendung des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets mit einer in das Plasma eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W hergestellt wurden. Auch diese Schichten wurden analog zu den in [Kapitel 4.1.1](#) hergestellten Schichten zunächst ohne aktive Substrateheizung während der Beschichtung synthetisiert und erst anschließend in einem zweiten Prozess im Ofen wärmenachbehandelt ([Kapitel 4.2.2](#)). [Abb. 50](#) zeigt die Aufwachsrate der abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. Der Druckbereich ist der gleiche, wie er schon in [Kapitel 4.1.1](#) verwendet wurde. Bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target ist ein Abfall der Aufwachsrate mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck zu verzeichnen. Dieses Verhalten wurde auch schon in [Abb. 41](#) in [Kapitel 4.1.1](#) beobachtet. Bei 0,5 Pa wächst die Schicht während des Syntheseprozesses mit etwa 4,5 nm/min auf, wohingegen bei einem Druck von 10,0 Pa der Wert rund 3,5 nm/min beträgt.



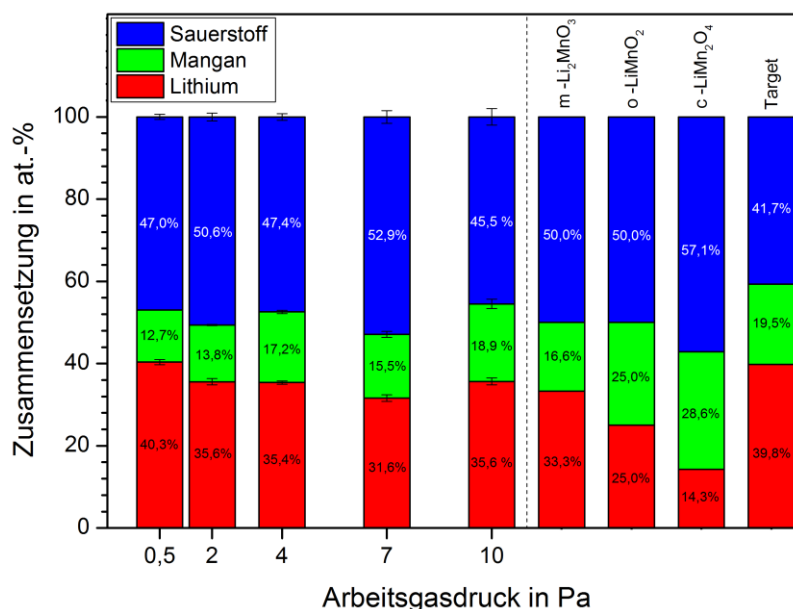
[Abb. 50](#): Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

Erhöht man die eingekoppelte Hochfrequenzleistung von 50 W auf 100 W, so erhöht sich die Aufwachsrate um das 2-3 Fache. Durch die Steigerung der Leistung nimmt der Ionisationsgrad im Plasma zu. Die Elektronentemperatur  $T_e$  bleibt nahezu konstant, während die Ladungsträgerdichte  $n_e$  zunimmt. Da die Ionensättigungsstromdichte  $j_{\text{ion}}$  proportional zur Ladungsträgerdichte  $n_e$  und zur Wurzel aus der Elektronentemperatur  $T_e$  ist, nimmt  $j_{\text{ion}}$  ebenfalls zu. Auch der Target-Selfbias und damit die Energie der Ionen, die das Target zerstäuben, nehmen von etwa 153 V bei 50 W auf etwa 198 V bei 100 W zu. Sowohl die Erhöhung der Ionensättigungsstromdichte als auch der Ionenenergie bewirkt eine größere Zerstäubungsausbeute, was unter der Annahme einer konstanten Dichte der Schicht eine höhere Aufwachsrate hervorruft. Aus den XRR-Messungen geht hervor, dass die Massendichte der bei 100 W hergestellten Schichten zwischen 0,5 Pa und 7,0 Pa nahezu keine Änderung erfährt, wohingegen die Oberflächenrauheit eine abfallende Tendenz von 4,6 nm bei 0,5 Pa hin zu 2,3 nm bei 10,0 Pa zeigt. Diese Ergebnisse sind in [Abb. 51](#) zusammengefasst. Zusätzlich sind die theoretischen Dichtewerte für die drei Phasen  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $o\text{-LiMnO}_2$  und  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  als horizontale Linie eingezeichnet. Eine geringere Dichte erwartet man, wenn sich anstelle eines kristallinen Materials ein amorphes Li-Mn-O Netzwerk ausbildet, oder wenn sich in der Schicht Hohlräume im nm-Maßstab (sogenannte „Nanovoids“) ausbilden.



**Abb. 51:** Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

Entsprechend [Kapitel 4.1.1](#) wurde auch hier eine chemische Analyse der abgetrennten Schichten durchgeführt, deren Ergebnisse in [Abb. 52](#) zusammengefasst sind. Das Schaubild zeigt die mengenmäßigen Anteile an Lithium [Li], Mangan [Mn] und Sauerstoff [O] in Atomprozent (jeweils normiert auf 100 at.-%), aufgetragen über den verwendeten Argon-Arbeitsgasdruck. Die dazugehörigen atomaren [Li]/[Mn]- und [Mn]/[O]- Verhältnisse sind in [Abb. 53](#) und [Abb. 54](#) dargestellt. In allen drei Diagrammen finden sich zur besseren Veranschaulichung die stöchiometrischen Bezugswerte des Targets, sowie der drei batterierelevanten Phasen m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub> und c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Der Lithiumanteil sinkt zwischen 0,5 Pa und 7,0 Pa von rund 40 at.-% auf etwa 32 at.-% ab, und steigt bei 10,0 Pa wieder leicht an.



**Abb. 52:** Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub>, c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und dem Target angegeben.

Betrachtet man die atomaren [Li]/[Mn]- und [Mn]/[O]- Verhältnisse über dem Argon-Arbeitsgasdruck [Abb. 53](#) und [Abb. 54](#), so wird auch bei den mit 100 W hergestellten Schichten ersichtlich, dass sich mit zunehmendem Argon-Arbeitsgasdruck die atomaren Verhältnisse, analog zu den in [Kapitel 4.1.1](#) erzielten Ergebnissen, den jeweiligen Verhältnissen, wie sie im Target vorliegen, angleichen. Der Vergleich mit den Stöchiometrien der drei batterierelevanten Phasen zeigt, dass die bei 4,0 Pa und

7,0 Pa abgeschiedenen Schichten am ehesten der der m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase entsprechen.

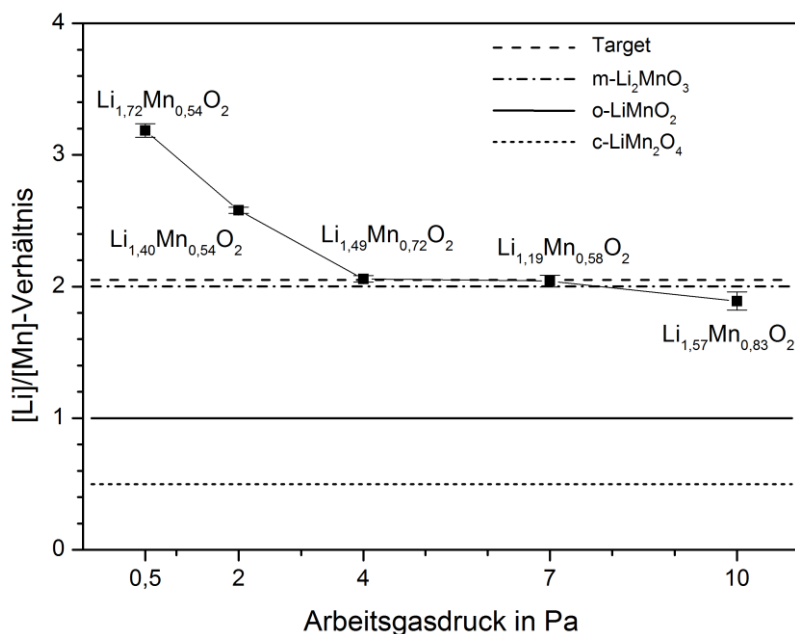


Abb. 53: [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf O<sub>2</sub>. [Li]/[Mn]<sub>Target</sub> = 2,05.

Um die Reproduzierbarkeit des Syntheseprozesses zu untersuchen, wurden repräsentativ nach fünf Monaten noch einmal neue Proben mit einem ausgewählten Parametersatz hergestellt und ebenfalls in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden die Schichten verwendet, die mit dem Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target bei 4,0 Pa mit 100 W synthetisiert wurden, da diese im weiteren Verlauf der Arbeit noch näher untersucht werden (siehe Kapitel 4.6 und 4.7). Die Ergebnisse zu diesem Reproduzierbarkeitstest sind in Abb. 55 und Abb. 56 dargestellt. Zu sehen sind die [Li]/[Mn]- und [Mn]/[O]- Verhältnisse, von mehreren Proben aufgetragen über der Probennummer.



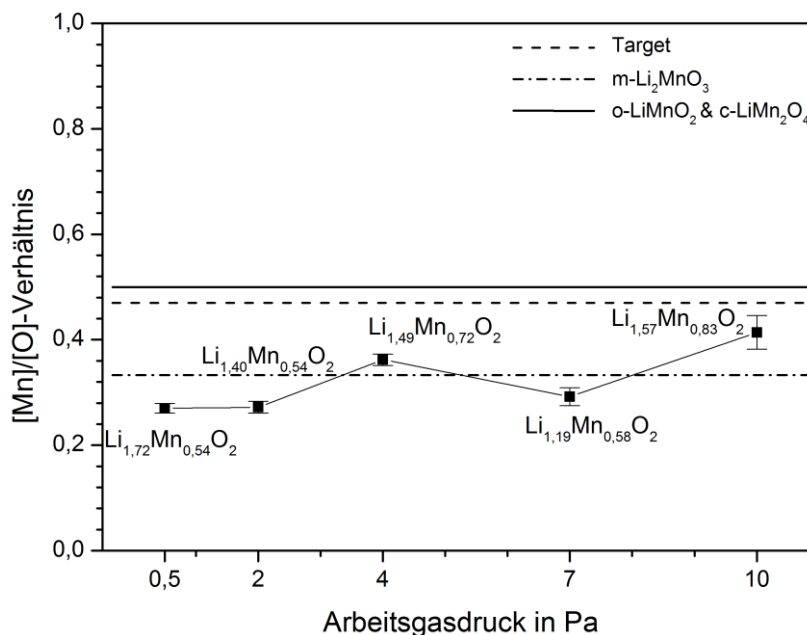


Abb. 54: [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,47$ .

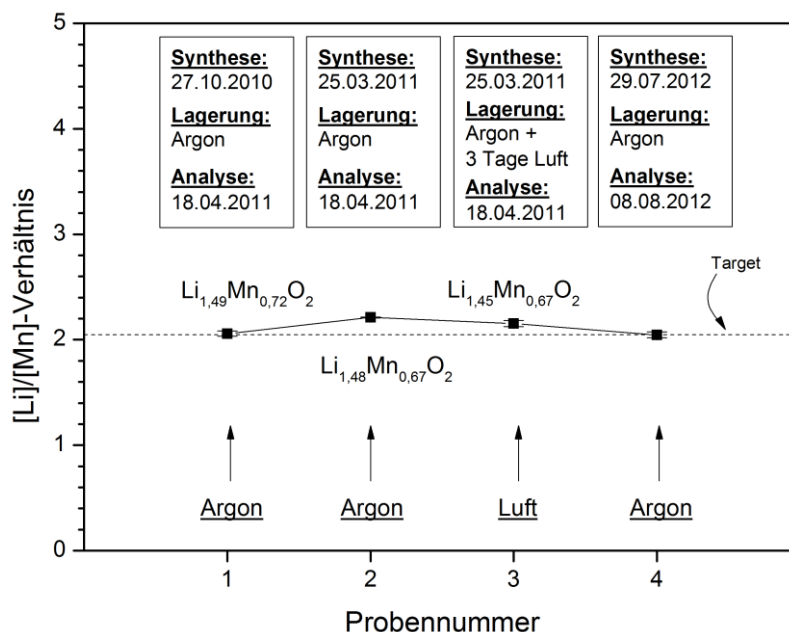
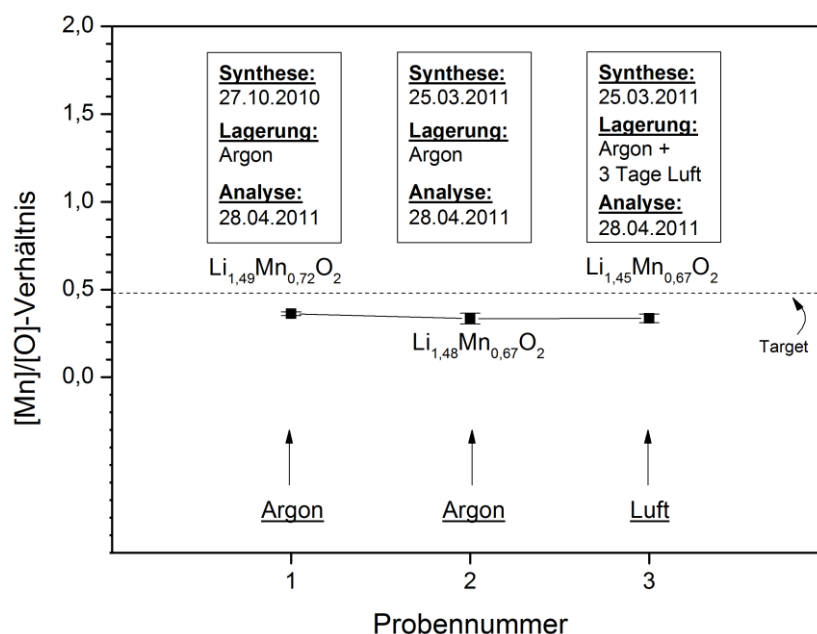


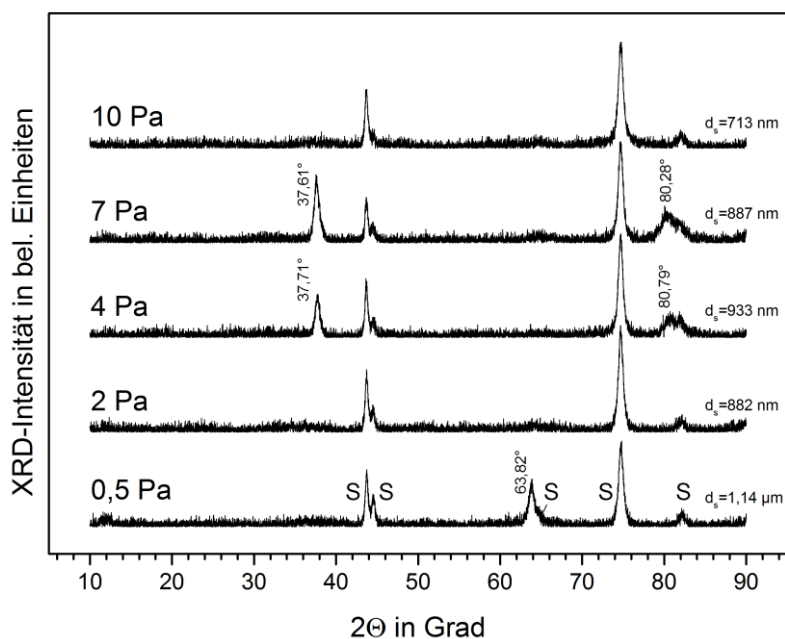
Abb. 55: Reproduzierbarkeitsmessungen am [Li]/[Mn]-Verhältnis einer unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets und 4,0 Pa und 100 W hergestellten Li-Mn-O Schicht. Das Datum gibt das jeweilige Herstellungsdatum der Schicht an. Weiter ist auch die Lagerungsatmosphäre der Probe zwischen Herstellung und chemischer Analyse aufgeführt. Als Substrat wurde Silizium verwendet.

Die dargestellte chemische Zusammensetzung der Probe 1 ist identisch mit der 4,0 Pa-Probe aus [Abb. 52](#). Diese Probe wurde am 27.10.2010 hergestellt und am 18.04.2011 chemisch analysiert. Zwischen Herstellungsdatum und Analysedatum wurde diese Probe unter Schutzgas gelagert. Probe 2 wurde unter gleichen Plas-mabedingungen rund fünf Monate später am 25.03.2011 synthetisiert und ebenfalls am 18.04.2011 chemisch untersucht. Zusätzlich sind in beiden Abbildungen auch noch die Werte einer dritten Probe dargestellt, die auch am 25.03.2011 zusammen mit Probe 2 hergestellt wurde und zwischen Herstellungsdatum und Analysedatum mehrere Tage an Umgebungsluft gelagert wurde. Mit diesem Test sollte geklärt werden, ob die lithiumreiche Schicht unter Umgebungsluft zu einer Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung beispielsweise durch Aufnahme von Sauerstoff neigt. Wie allerdings in [Abb. 56](#) zu erkennen ist, konnte dies nicht beobachtet werden. Weiter wurde nach etwa 21 Monaten an einer zusätzlichen vierten Probe (Herstellungsdatum: 29.07.2012) noch einmal das [Li]/[Mn]-Verhältnis mittels ICP-OES bestimmt. Es ergab sich praktisch keine Abweichung von dem Ergebnis bei Probe 1. Daraus kann abgeleitet werden, dass das [Li]/[Mn]-Verhältnis der in dieser Arbeit hergestellten Schichten auch über mehrere Jahre hervorragende Reproduzierbarkeit zeigt.



**Abb. 56:** Reproduzierbarkeitsmessung am [Mn]/[O]-Verhältnis einer unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets und 4,0 Pa und 100 W hergestellten Li-Mn-O Schicht. Das Datum gibt das jeweilige Herstellungsdatum der Schicht an. Weiter ist auch die Lagerungsatmosphäre der Probe zwischen Herstellung und chemischer Analyse aufgeführt. Als Substrat wurde Silizium verwendet.

Die Abhängigkeit der Mikrostruktur der bei 100 W abgeschiedenen Li-Mn-O Dünnschichtkathoden vom Argon-Arbeitsgasdruck wurde mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. [Abb. 57](#) zeigt den Vergleich der abgeschiedenen Schichten mit von unten nach oben steigenden Arbeitsgasdrücken. Analog zu [Abb. 46](#) wurde ein Winkelbereich von  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$  untersucht. Es zeigt sich, dass die bei 2,0 Pa und 10,0 Pa synthetisierten Schichten, außer den schon in [Kapitel 4.1.1](#) zugeordneten Substratsignalen, keine weiteren Röntgenreflexe erkennen lassen. Dies bedeutet, dass diese Schichten amorph aufwachsen. Anders verhält es sich bei den unter 0,5 Pa, 4,0 Pa und 7,0 Pa abgeschiedenen Schichten. Die bei 0,5 Pa abgeschiedene Schicht zeigt im Röntgendiffraktogramm bei rund  $2\Theta = 63,82^\circ$  einen breiten Reflex, der nicht vom Substrat herrührt und nahe am 440-Reflex einer  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase<sup>69</sup> liegt. Die beiden Diffraktogramme der 4,0 Pa- und 7,0 Pa-Schichten verhalten sich nahezu identisch und besitzen Schichtreflexe bei den Winkeln  $2\Theta = 37,71^\circ$ ,  $2\Theta = 80,79^\circ$  und  $2\Theta = 37,61^\circ$ ,  $2\Theta = 80,28^\circ$ .



[Abb. 57](#): XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

<sup>69</sup> JCPDS Karte #: 01-089-8325

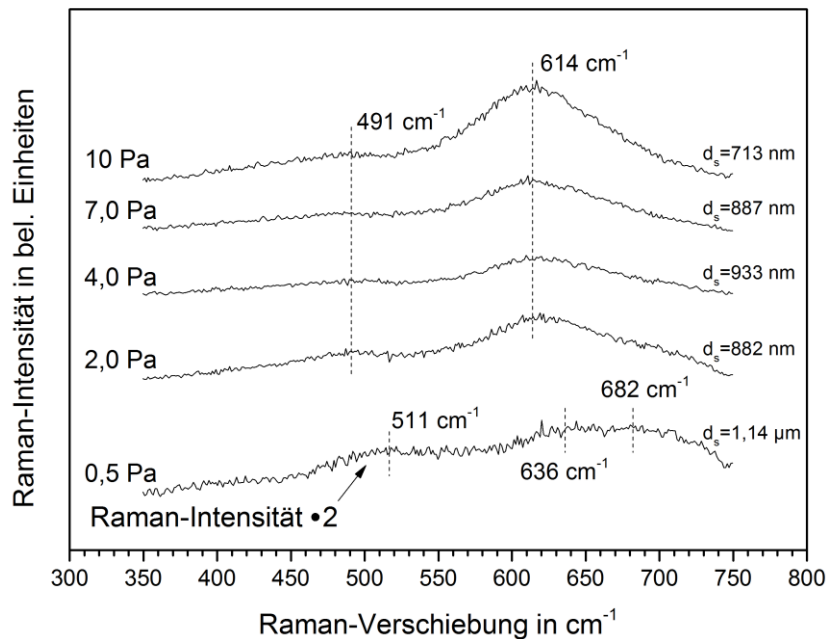


Abb. 58: Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

Informationen über die vorliegenden Bindungsverhältnisse geben die Raman-Untersuchungen, die an den abgeschiedenen Schichten durchgeführt wurden. Die Messungen sind in Abb. 58 wiedergegeben. Das unterste Spektrum wurde zur besseren Darstellung mit dem Faktor zwei multipliziert, um die schwachen Signale im Diagramm besser visualisieren zu können. Im Gegensatz zu Abb. 47 nimmt die Raman-Intensität der bei 0,5 Pa abgeschiedenen Schichten nicht kontinuierlich mit der Wellenzahl zu, sondern zeigt auch schon einige sehr schwach ausgeprägte Schwingungsbanden, die allerdings aufgrund der schwachen Intensität und großen spektralen Breite nicht eindeutig einzelnen festen Schwingungsmoden im Material zuzuordnen sind. Die Raman-Spektren der zwischen 2,0 Pa und 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten zeigen das gleiche Verhalten, wie es in Abb. 47 bei den mit 50 W hergestellten Schichten der Fall war.

#### 4.2.2 Charakterisierung nach der Wärmebehandlung

Während die bisher untersuchten wärmebehandelten Schichten aus Kapitel 4.1.2, welche mit einer Hochfrequenzleistung von 50 W am Target hergestellt wurden, allesamt amorphe oder nanokristalline Phasen aufwiesen, ändert sich dies für Schichten, die mit einer höheren Hochfrequenzleistung hergestellt wurden.

Abb. 59 zeigt das Ergebnis der stufenweisen Wärmebehandlung zwischen 338 °C und 698 °C einer mittels  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target unter 0,5 Pa und 100 W synthetisierten Schicht. Die Wärmebehandlung wurde unter Hochvakuum im Rohrfen durchgeführt. Zu sehen ist neben den vier Edelstahlsubstratreflexen auch ein weiteres Signal der Schicht bei  $2\Theta = 63,82^\circ$ , das mit zunehmender Temperatur bis 519 °C zu höheren Winkeln wandert und ab etwa 609 °C wieder kleiner wird. Ab einer Temperatur von 609 °C ändert sich das Diffraktogramm und es treten drei zusätzliche Signale bei  $2\Theta = 15,63^\circ$ ,  $2\Theta = 21,09^\circ$  und  $2\Theta = 61,45^\circ$  auf. Das zweite dieser Signale verschwindet zu höheren Temperaturen wieder, wohingegen die beiden anderen auch noch bei 698 °C vorliegen. Besonders der Reflex bei  $2\Theta = 15,50^\circ$  besitzt eine sehr kleine Halbwertsbreite, was auf große Kristallite im Gefüge hinweist. Zusätzlich tritt unter 698 °C noch ein weiteres Signal bei  $2\Theta = 44,72^\circ$  auf.

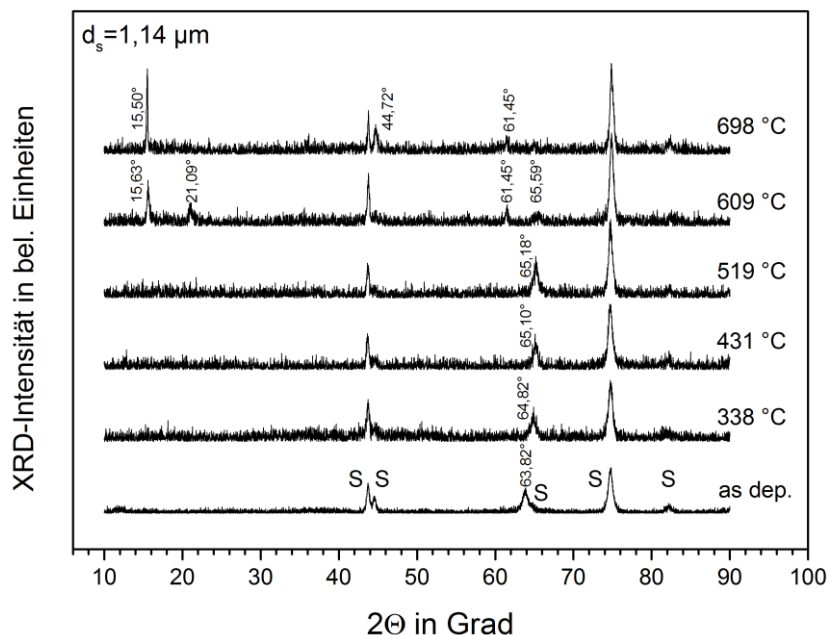
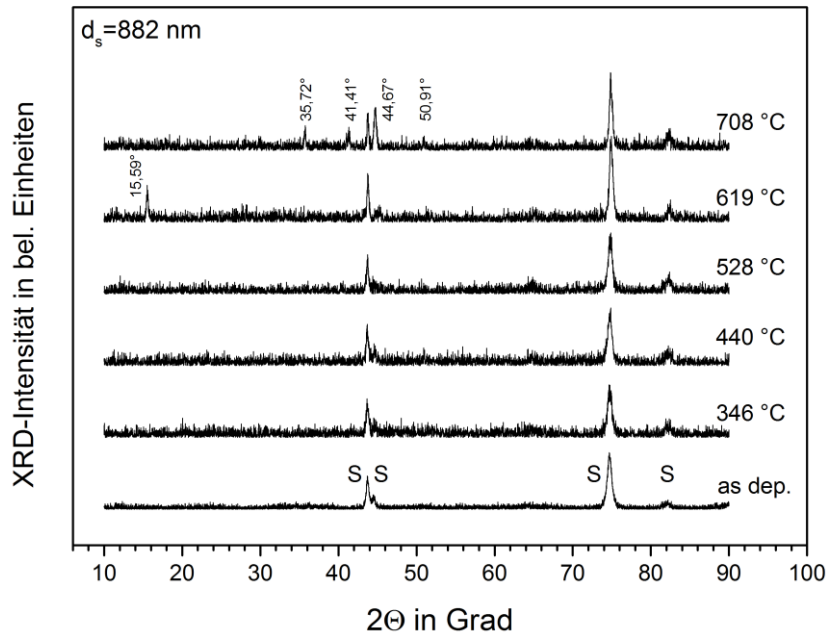


Abb. 59: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 338 °C und 698 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

Die Ergebnisse der bei 2,0 Pa abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schichten sind in Abb. 60 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bis zu einer Temperatur von einschließlich 528 °C alle gemessenen Beugungsreflexe vom Substrat stammen. Über 600 °C bildet sich wieder ein kleiner schmaler Reflex bei  $2\Theta = 15,59^\circ$ . Anders

als in [Abb. 59](#) verschwindet dieser allerdings wieder zu höheren Temperaturen. Bei etwa 708 °C lassen sich vier Beugungsreflexe bei den Winkeln  $2\Theta = 35,72^\circ$ ,  $2\Theta = 41,41^\circ$ ,  $2\Theta = 44,67^\circ$  und  $2\Theta = 50,91^\circ$  der Schicht zuordnen.



**Abb. 60:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 346 °C und 708 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

Als nächstes wird die Schicht betrachtet, die unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa synthetisiert wurde (s. [Abb. 61](#)). Wie in [Kapitel 4.2.1](#) berichtet, weisen die abgeschiedenen Schichten direkt nach dem Beschichtungsvorgang schon einen Röntgenbeugungsreflex bei  $2\Theta = 37,71^\circ$  auf, der bis zu einer Temperatur von 448 °C zu leicht höheren Winkeln schiebt. Bei einer Temperatur von 537 °C bildet sich unter einem Winkel von  $2\Theta = 18,83^\circ$  zusätzlich ein kleiner, breiter Röntgenreflex, der allerdings zu höheren Temperaturen wieder verschwindet. Vielmehr entstehen bei etwa 629 °C fünf kleine Reflexe bei  $2\Theta = 35,36^\circ$ ,  $2\Theta = 36,93^\circ$ ,  $2\Theta = 37,69^\circ$ ,  $2\Theta = 61,44^\circ$  und  $2\Theta = 64,98^\circ$  und ein markanter intensitätsreicher Reflex bei  $2\Theta = 15,52^\circ$ , von denen sich, wie später in [Kapitel 4.6](#) noch ausführlicher behandelt wird, die meisten einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase zuordnen lassen.

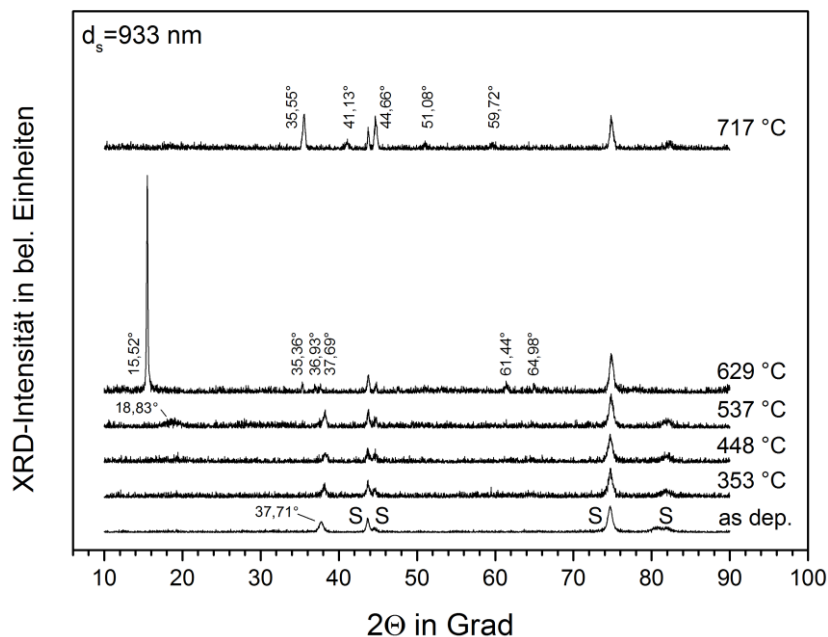


Abb. 61: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 353 °C und 717 °C. (Herstellungsparmeter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

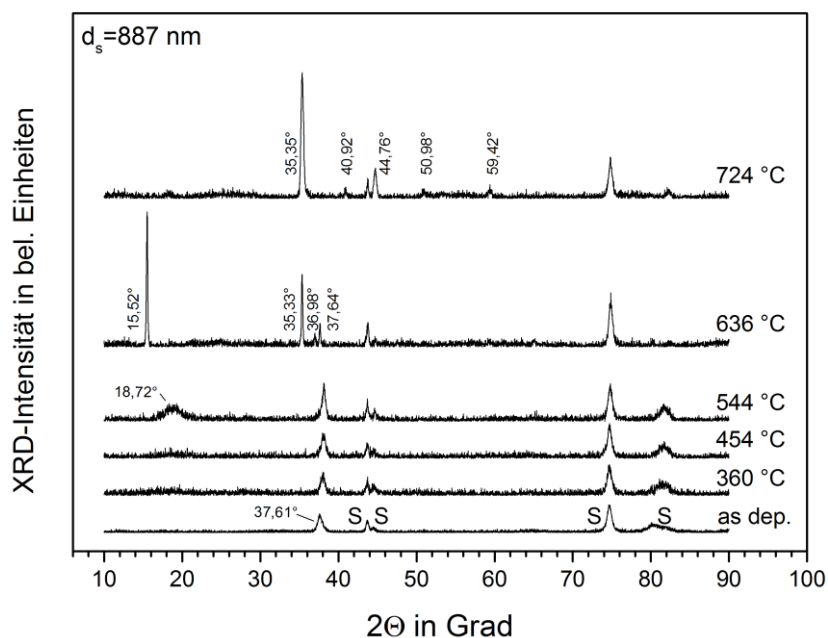
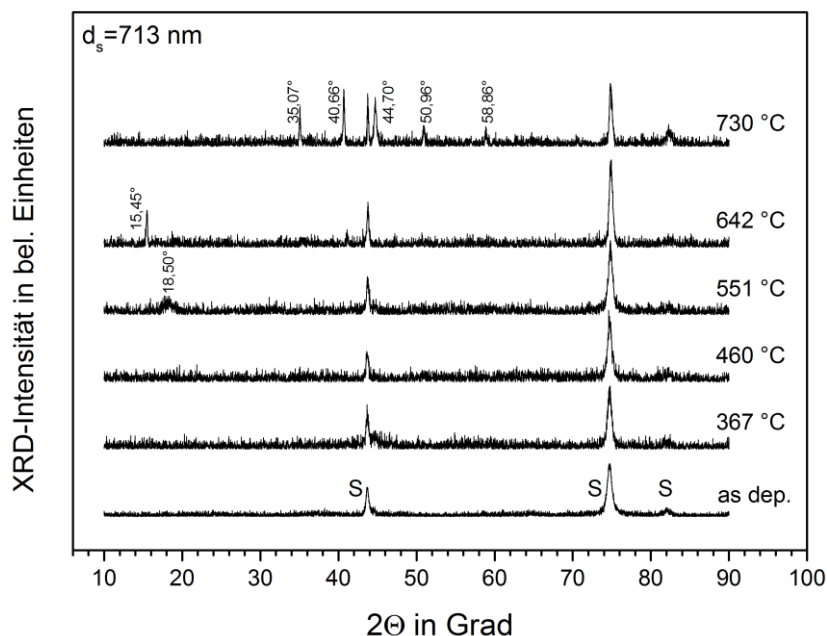


Abb. 62: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 360 °C und 724 °C. (Herstellungsparmeter: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).



Stark ausgeprägte Einzelreflexe, wie beispielsweise der bei  $2\Theta = 15,52^\circ$ , deren relative Intensitätsverteilung von der Verteilung im gleichphasigen Pulver-Diffraktogramm abweichen, sind meist ein Hinweis auf stark texturierte Schichten, in denen alle Kristallite vorzugsweise in einer bestimmten kristallographischen Richtung ausgerichtet oder gewachsen sind. Wird die Temperatur weiter auf  $717^\circ\text{C}$  erhöht, so verschwindet der starke Reflex bei  $2\Theta = 15,52^\circ$  wieder und es treten unter den Winkeln von  $2\Theta = 41,13^\circ$ ,  $2\Theta = 44,66^\circ$ ,  $2\Theta = 51,08^\circ$  und  $2\Theta = 59,72^\circ$  andere Signale auf. In [Abb. 62](#) sind die Ergebnisse für eine bei 7,0 Pa abgeschiedene Schicht dargestellt. Der Vergleich mit [Abb. 61](#) zeigt, dass beide Schichten sich während des Glühprozesses qualitativ ähnlich verhalten. Die Intensitäten der Einzelreflexe weichen allerdings voneinander ab. Die Ergebnisse der Wärmebehandlung der bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa synthetisierten Schichten sind in [Abb. 63](#) dargestellt. Bis zu einer Ofentemperatur von  $460^\circ\text{C}$  bilden sich neben den Substratreflexen keine Schichtreflexe aus. Bei  $551^\circ\text{C}$  entsteht zuerst ein breiter Reflex bei einem Winkel von  $2\Theta = 18,72^\circ$  und dann ein schmalerer bei  $2\Theta \sim 15,5^\circ$  bei  $642^\circ\text{C}$ . Allerdings ist die Intensität des letzteren im Vergleich zu den bei 4,0 Pa und 7,0 Pa abgeschiedenen Schichten deutlich geringer. Bei  $730^\circ\text{C}$  entstehen auch hier wieder mehrere Signale zwischen  $2\Theta = 35,07^\circ$  und  $2\Theta = 58,86^\circ$  (siehe [Abb. 63](#)).



**Abb. 63:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen  $367^\circ\text{C}$  und  $730^\circ\text{C}$ . (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).



Um den Einfluss der Ofenatmosphäre auf den Wärmenachbehandlungsprozess zu untersuchen, wurden die bei 100 W hergestellten Schichten auch unter einem Atmosphärendruck von 100 Pa gegläht. Dies entspricht einem um sechs Größenordnungen höheren Sauerstoffpartialgasdruck als bei der Wärmebehandlung unter Hochvakuum. Aufgrund der starken Abhängigkeit oxidischer Systeme vom Sauerstoffpartialgasdruck während des Glühens wurde erwartet, dass bei diesem Versuch sich andere Phasen bilden als unter Hochvakuum.

Abb. 64 zeigt das Ergebnis der Wärmenachbehandlung einer 0,5 Pa-Schicht unter einem Atmosphärendruck von 100 Pa. Das Röntgendiffraktogramm der abgeschiedenen Schicht zeigt keine Unterschiede verglichen zu dem aus Abb. 59. Bei 431 °C ist nur ein Schichtreflex bei  $2\Theta = 65,10^\circ$  zu verzeichnen, der auch bei 519 °C und 609 °C bestehen bleibt. Bei den in Abb. 65 unter 2,0 Pa hergestellten Schichten konnten zwischen 440 °C und 619 °C keine Röntgenreflexe der Schicht beobachtet werden. Ein ganz anderes Bild zeigt sich, wenn die bei 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten unter 100 Pa wärmenachbehandelt werden (s. Abb. 66). Noch viel stärker ist dieses Verhalten bei den bei 7,0 Pa hergestellten Schichten zu beobachten, die in Abb. 67 dargestellt sind.

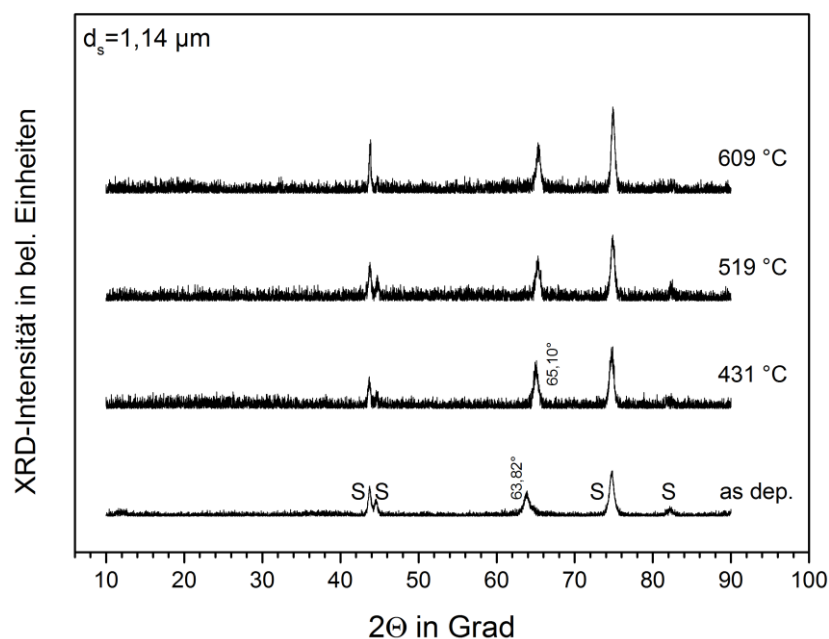
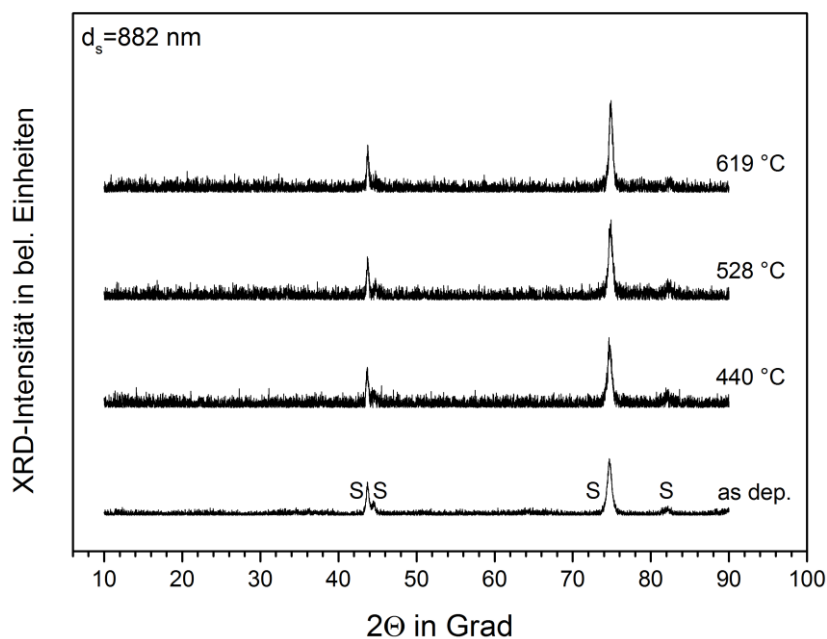


Abb. 64: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 431 °C und 609 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

Während sich die Schicht bis 537 °C noch annähernd genauso verhält, wie es auch in [Abb. 61](#) zu sehen war, so ist bei einer Temperatur von 629 °C kein Reflex mehr bei  $2\Theta = 15,52^\circ$  zu beobachten, sondern der breite Reflex bei  $2\Theta = 18,94^\circ$  spaltet in zwei dominante Reflexe bei  $2\Theta = 18,38^\circ$  und  $2\Theta = 18,80^\circ$  auf. Auch können bei dieser Temperatur drei weitere schwächere Beugungsreflexe bei  $2\Theta = 37,06^\circ$ ,  $2\Theta = 37,58^\circ$  und  $2\Theta = 38,81^\circ$  gemessen werden. Schon bei 544 °C können zwei eindeutige Reflexe bei  $2\Theta = 18,77^\circ$  und  $2\Theta = 82,87^\circ$  identifiziert werden. Bei 636 °C existieren neun Schichtreflexe. Die ersten fünf bei niederen Winkeln sind nahezu identisch mit den Reflexen aus [Abb. 66](#) und die vier zusätzlichen Beugungssignale liegen bei  $2\Theta = 58,34^\circ$ ,  $2\Theta = 80,03^\circ$ ,  $2\Theta = 81,23^\circ$  und  $2\Theta = 82,90^\circ$ .

Die bei 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten kristallisieren wieder eher nanokristallin aus, wie an dem kleinen Beugungsreflex bei  $2\Theta = 37,10^\circ$  bei 551°C und den beiden kleinen Signalen unter  $2\Theta = 37,05^\circ$  und  $2\Theta = 18,70^\circ$  bei 642 °C gesehen werden kann (vgl. [Abb. 68](#)).



**Abb. 65:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 440 °C und 619 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

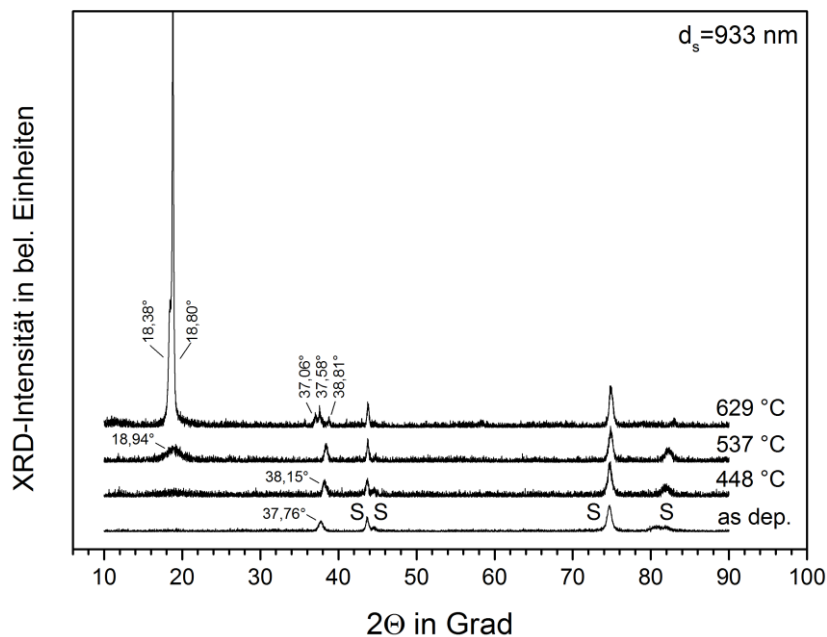


Abb. 66: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 448 °C und 629 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

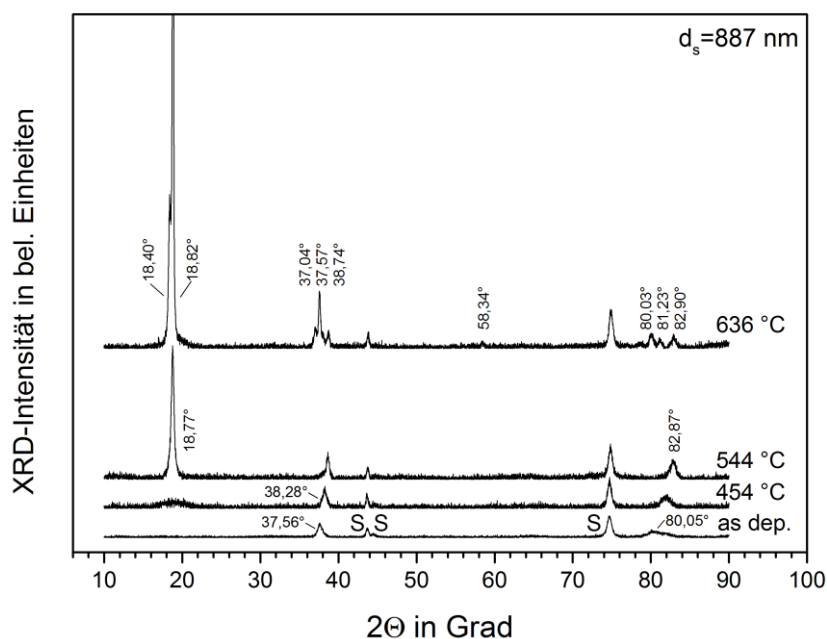


Abb. 67: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 454 °C und 636 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

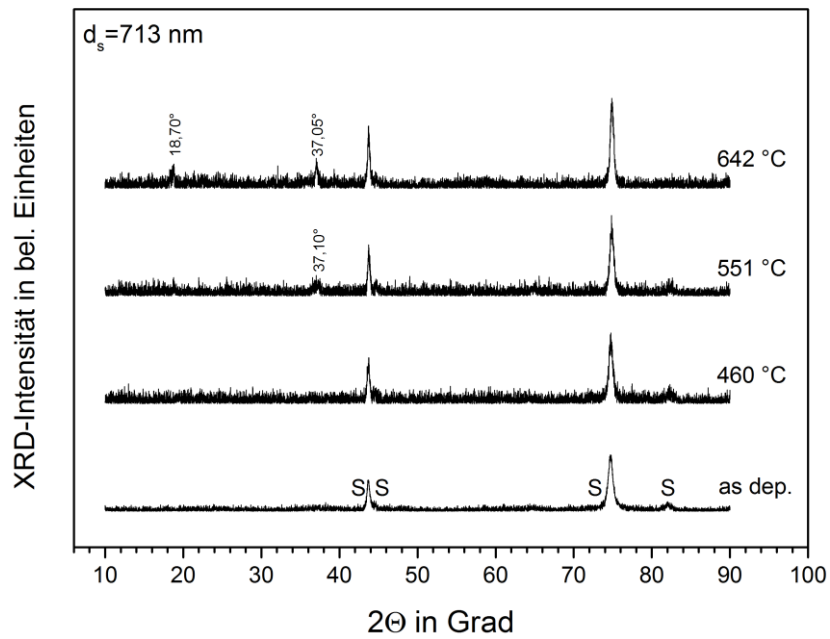
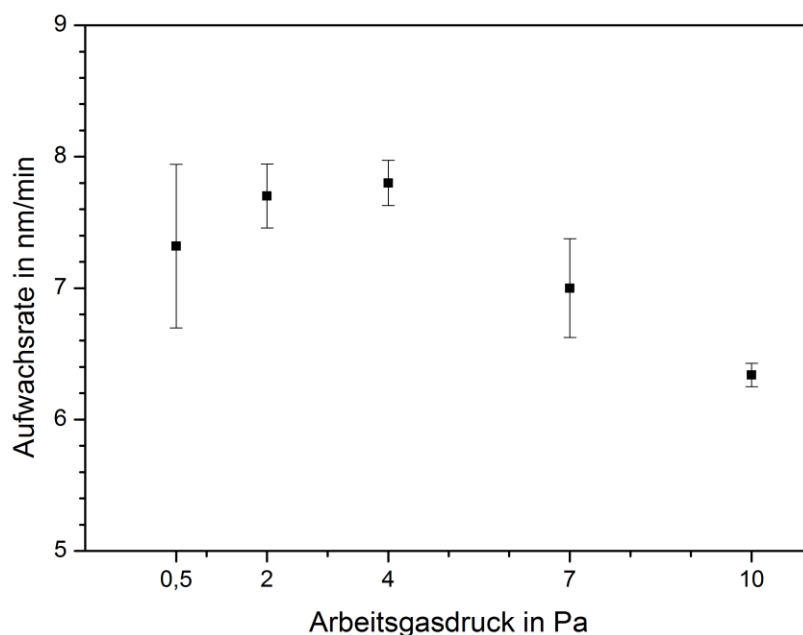


Abb. 68: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 460 °C und 642 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

### 4.3 Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets bei 150 W Hochfrequenzleistung

#### 4.3.1 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

Analog zu den beiden vorhergehenden Kapiteln werden in diesem Abschnitt die Schichten beschrieben, die mit der größten Hochfrequenzleistung von 150 W hergestellt wurden. [Abb. 69](#) zeigt die in diesem Fall ermittelte Aufwachsrate, aufgetragen über dem Argon-Arbeitsgasdruck.



[Abb. 69](#): Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W.

Im Vergleich zu den bei 100 W hergestellten Schichten hat die Aufwachsrate nochmals um rund das Doppelte zugenommen. Im Gegensatz zu den vorherigen beiden Kapiteln, bei denen die Aufwachsrate kontinuierlich mit ansteigendem Argon-Arbeitsgasdruck abgenommen hat, durchläuft sie bei 4,0 Pa mit etwa 8 nm/min ein Maximum und fällt sowohl zu hohen als auch zu niedrigen Drücken wieder ab.

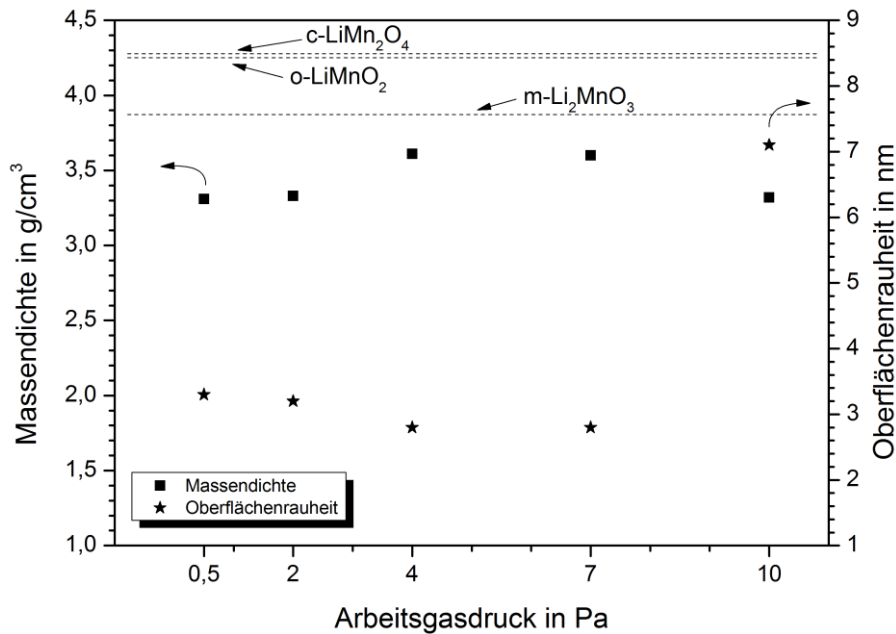
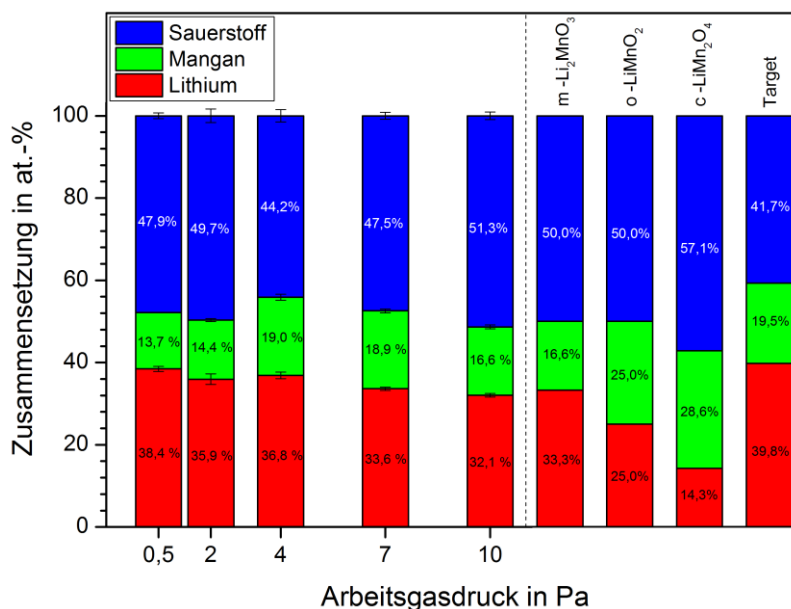


Abb. 70: Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W.

Bei 4,0 Pa liegt, wie in Abb. 70 zu erkennen, die Schicht mit der höchsten Massendichte vor. Da sowohl die Dichte als auch die Aufwachsrate zu höheren und zu niedrigeren Arbeitsgasdrücken abfallen, bedeutet dies, dass die schichtbildenden Teilchenflüsse aus dem Plasma auf das Substrat bei 4,0 Pa einen maximalen Wert annehmen müssen. Zusätzlich ist in Abb. 70 auf der rechten Ordinate die per XRR-Messung bestimmte Oberflächenrauheit aufgetragen. Diese zeigt zwischen 0,5 Pa und 7,0 Pa vergleichbare Werte zwischen 3,3 nm und 2,8 nm, wie sie auch schon bei den bei 100 W hergestellten Schichten gemessen werden konnten. Einzige Ausnahme bildet der Rauheitswert bei 10,0 Pa der mit etwa 7 nm vergleichsweise hoch ausfällt. Zusätzlich sind die drei Dichtewerte für  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{o-LiMnO}_2$  und  $\text{m-Li}_2\text{MnO}_3$  eingezeichnet.

Analog zu den vorherigen beiden Kapiteln sind in Abb. 71, Abb. 72 und Abb. 73 die elementare Zusammensetzung in Atomprozent und die dazugehörigen atomaren Verhältnisse von [Li] zu [Mn] und [Mn] zu [O] in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer verwendeten Hochfrequenzleistung von 150 W am Target veranschaulicht. Vergleicht man Abb. 71 mit Abb. 52, so entsprechen die elementaren Zusammensetzungen der Schichten aus Abb. 71 in etwa denen der Schichten, die bei 100 W abgeschieden wurden. Während die Target-Stöchiometrie bei der in diesem Kapitel betrachteten Hochfrequenzleistung am besten bei einem Argon-

Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa abgebildet wird, so kommt die Stöchiometrie der bei 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten der  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase am nächsten. Dies lässt sich auch in den zugehörigen  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ - und  $[\text{Mn}]/[\text{O}]$ -Verläufen in [Abb. 72](#) und [Abb. 73](#) erkennen.



**Abb. 71:** Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $o\text{-LiMnO}_2$ ,  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  und dem Target angegeben.

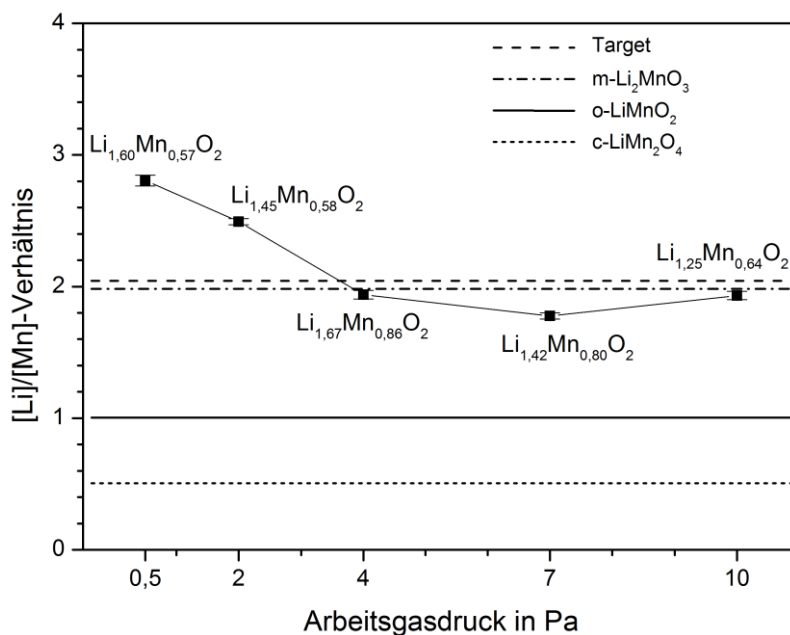


Abb. 72: [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 2,05$ .

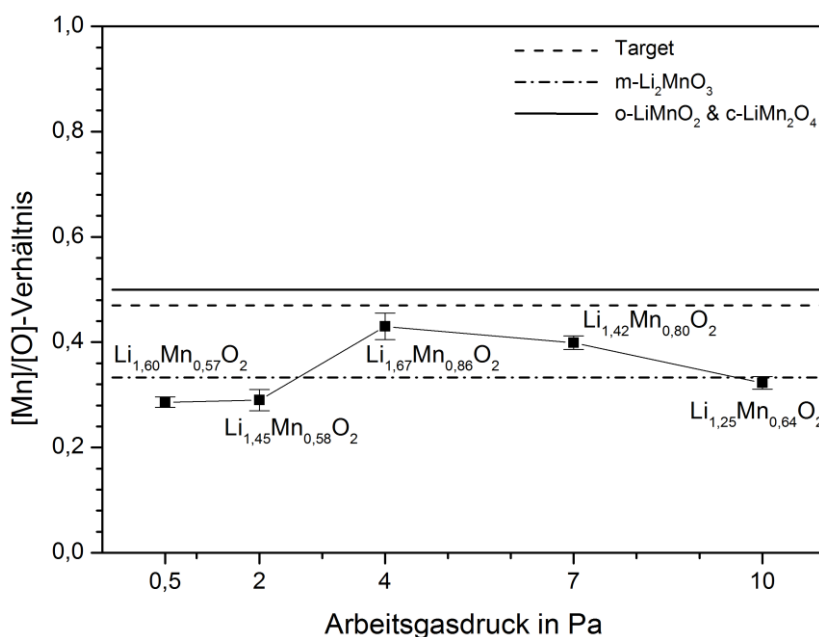


Abb. 73: [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,47$ .



Abb. 74 zeigt die Röntgendiffraktogramme der bei 150 W abgeschiedenen und noch nicht wärmebehandelten Li-Mn-O Dünnschichten. Ähnlich der Diskussion aus dem vorletzten Kapitel 4.2.1, sind auch hier die Schichten, die neben den vier Substratreflexen zusätzliche Beugungsreflexe zeigen, diejenigen, die bei 0,5 Pa, 4,0 Pa und 7,0 Pa synthetisiert wurden. Die unter 2,0 Pa und 10,0 Pa hergestellten Schichten wachsen auch bei 150 W amorph auf. Der Reflex um  $2\Theta = 63,4^\circ$  im untersten Diffraktogramm aus Abb. 74 ist im Vergleich zu den bei 100 W und 0,5 Pa abgeschiedenen Schichten schwächer und breiter ausgeprägt, was auf kleinere Kristallitgrößen schließen lässt. Die 4,0 Pa-Schicht zeigt das gleiche Verhalten, wie es auch schon bei 100 W zu erkennen war, nur mit dem Unterschied, dass die XRD-Intensitäten der Reflexe um  $2\Theta = 37,67^\circ$  und  $2\Theta = 80,47^\circ$  in diesem Fall etwas höher liegen. Gleichzeitig muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese Schichten im Vergleich zu den bei 100 W abgeschiedenen Schichten auch dicker sind. Die Zuordnung der Reflexe der bei 4,0 Pa hergestellten Schicht ist die Gleiche wie in Kapitel 4.2.1.

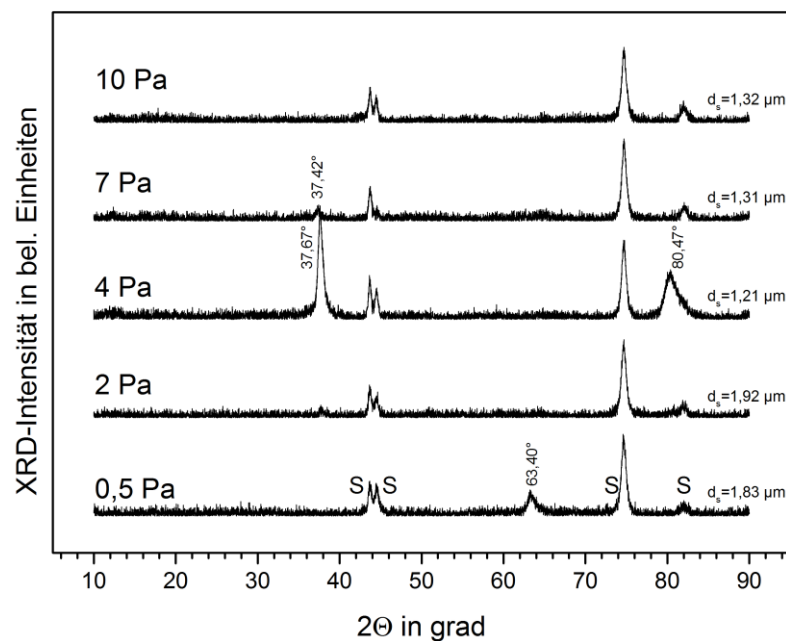
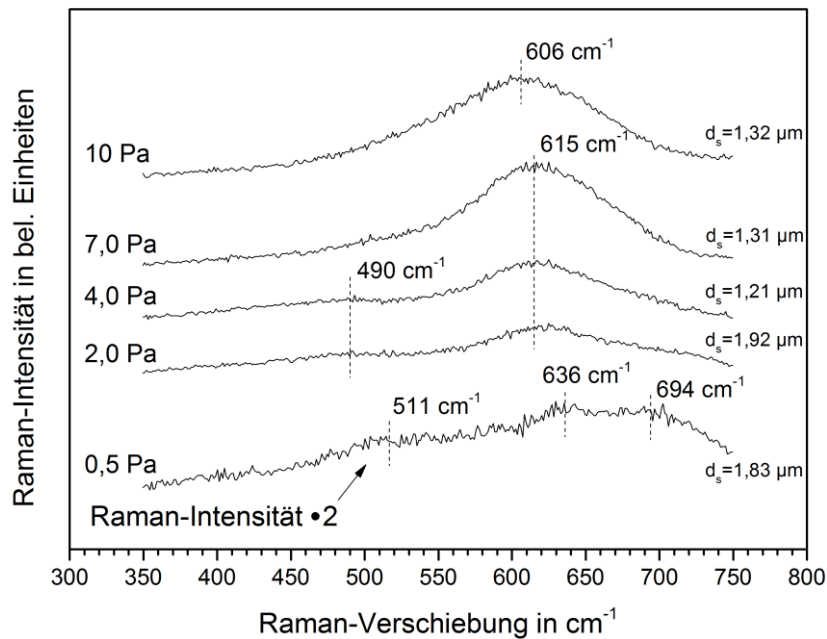


Abb. 74: XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W.



**Abb. 75:** Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W.

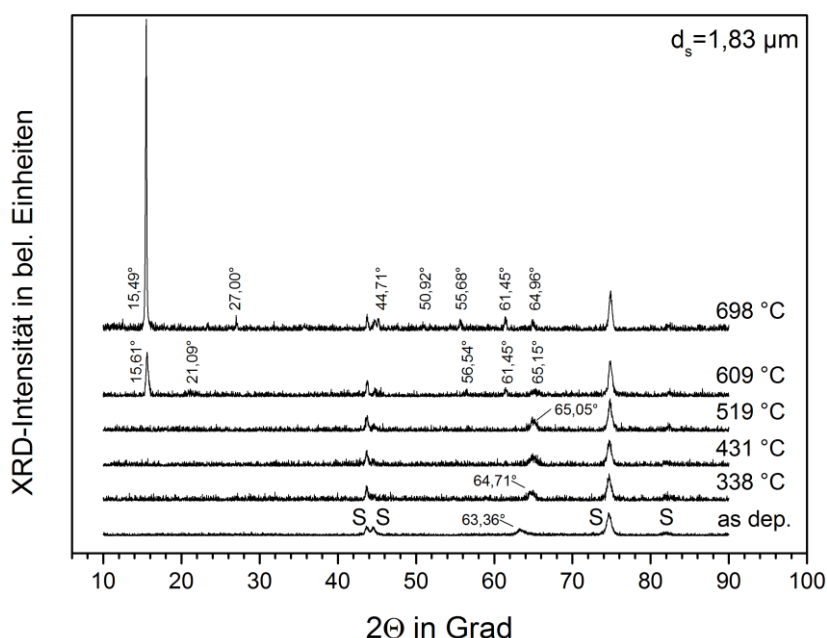
Daraus lässt sich schließen, dass es für die unter 7,0 Pa hergestellten Schichten zwischen 50 W und 150 W ein Maximum ausgeprägter Kristallinität geben muss. Ähnliches gilt auch für die bei 4,0 Pa hergestellten Schichten, nur dass dieses Parameterfenster breiter sein könnte, da die Schicht nicht nur bei 100 W, sondern auch bei 150 W kristallin aufwächst.

Die zugehörigen Raman-Messkurven der bei 150 W abgeschiedenen Schichten sind in [Abb. 75](#) in bekannter Weise dargestellt und zeigen ebenfalls ein ähnliches Verhalten, wie es auch schon in [Abb. 58](#) gemessen wurde. Das Spektrum der bei 0,5 Pa hergestellten Schicht wurde zusätzlich um den Faktor zwei gestreckt. Zwischen 2,0 Pa und 7,0 Pa zeigen sich wieder die in früheren Kapiteln schon beobachteten Schwingungsbanden um  $490\text{ cm}^{-1}$  und  $615\text{ cm}^{-1}$ . Die bei 10,0 Pa synthetisierte Schicht zeigt eine um etwa neun Wellenzahlen nach links verschobene Bande.

### 4.3.2 Charakterisierung nach der Wärmebehandlung

Auch die bei 150 W hergestellten Schichten wurden anschließend einer stufenweisen Wärmebehandlung unterzogen. Als Ofenatmosphäre wurde analog zu [Kapitel 4.2.2](#) sowohl Hochvakuum als auch Umgebungsluft bei einem Druck von 100 Pa verwendet. [Abb. 76](#) zeigt die Röntgenbeugungsmessungen einer unter einem Ar-

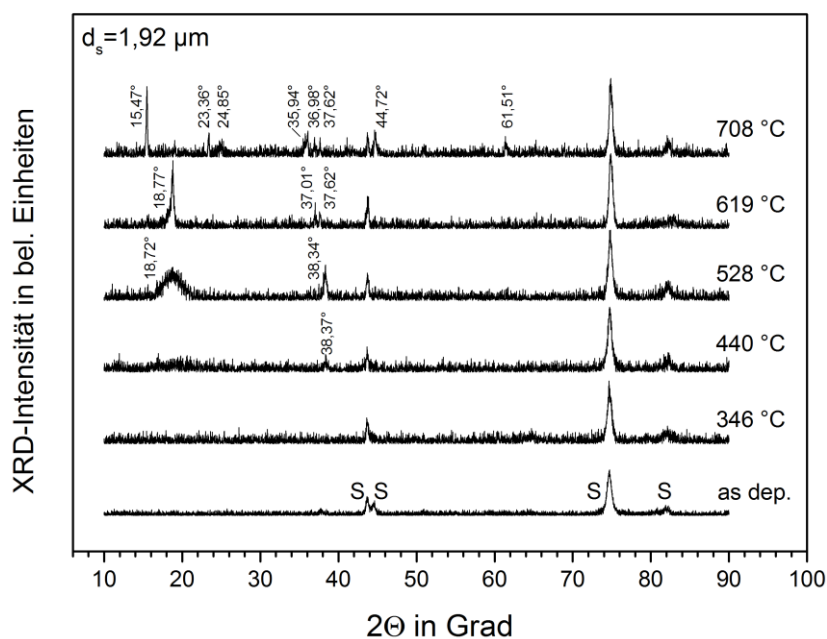
gon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa hergestellten Schicht. Aus dem vorherigen [Kapitel 4.3.1](#) ist bekannt, dass diese Schicht mit einem Beugungsreflex bei  $2\Theta = 63,36^\circ$  schon unmittelbar nach der Abscheidung eine gewisse Kristallinität besitzt. Wird diese Dünnschicht auf  $338^\circ\text{C}$  erhitzt, so verschwindet dieser Reflex und es tritt ein neues Signal bei  $2\Theta = 64,71^\circ$  auf, das mit steigender Temperatur geringfügig zu höheren  $2\Theta$ -Winkeln wandert. Bis zu  $519^\circ\text{C}$  ist mit Ausnahme der Substratreflexe kein weiteres Beugungssignal zu verzeichnen. Bei  $609^\circ\text{C}$  treten vier Signale bei  $2\Theta = 15,61^\circ$ ,  $2\Theta = 56,54^\circ$ ,  $2\Theta = 61,45^\circ$  und  $2\Theta = 21,09^\circ$  auf. Bei der nächst höheren Temperatur von  $698^\circ\text{C}$  entstehen zwei weitere Reflexe bei  $2\Theta = 27,00^\circ$  und  $2\Theta = 50,92^\circ$ . Diese sechs Signale können weder dem Substrat noch dem geglühten Substrat (vgl. [Abb. 26](#)) sondern eindeutig der Schicht zugeordnet werden.



**Abb. 76:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen  $338^\circ\text{C}$  und  $698^\circ\text{C}$ . (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

Bei den unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa abgeschiedenen Schichten ([Abb. 77](#)) setzt die Kristallisation der amorphen Schicht erst ab einer Ofentemperatur von  $440^\circ\text{C}$  mit einem schwachen Signal bei  $2\Theta = 38,37^\circ$  ein, welches bei  $528^\circ\text{C}$  stärker wird, dann aber bei  $619^\circ\text{C}$  nicht mehr beobachtet werden kann. Zusätzlich existiert bei der Temperatur von  $528^\circ\text{C}$  noch ein breiter Reflex bei  $2\Theta \sim 18,7^\circ$ , der

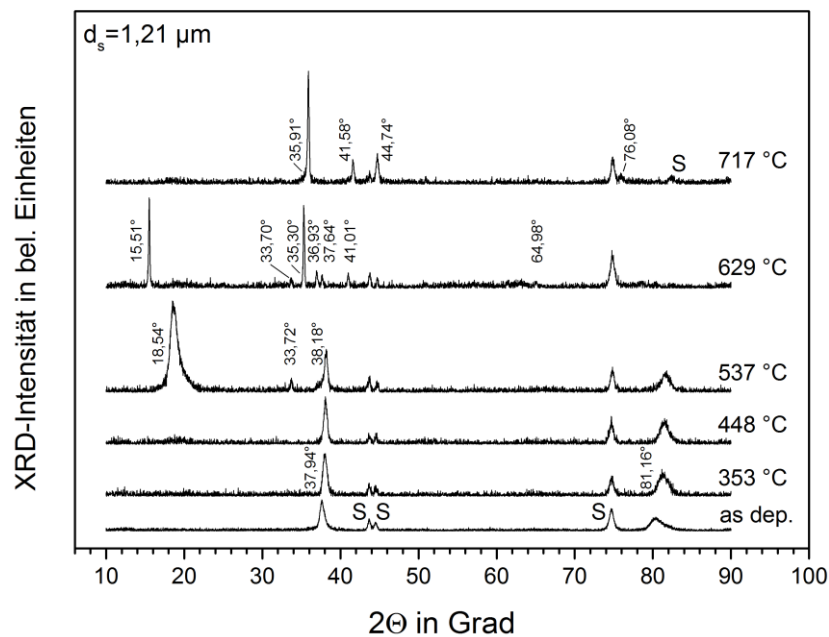
auf ein nanokristallines Gefüge hindeutet. Dies ändert sich, nachdem die Schicht auf 619 °C gegläht wurde. Danach hat sich das breite Signal bei  $2\Theta \sim 18,7^\circ$  in einen scharfen Reflex umgewandelt, was auf größere Kristallite der gleichen Phase hinweist. Ferner treten unter den beiden Beugungswinkeln  $2\Theta = 37,01^\circ$  und  $2\Theta = 37,62^\circ$  zwei weitere Reflexe auf, die auch bei 708 °C bestehen bleiben. Jedoch kann bei dieser Temperatur auch eine Phasenumwandlung der Schicht beobachtet werden, da der Beugungsreflex bei  $2\Theta = 18,77^\circ$  verschwindet und dafür sechs andere Signale unter den Winkeln von  $2\Theta = 15,47^\circ$ ,  $2\Theta = 23,36^\circ$ ,  $2\Theta = 24,85^\circ$ ,  $2\Theta = 35,94^\circ$  und  $2\Theta = 61,51^\circ$  zu verzeichnen sind.



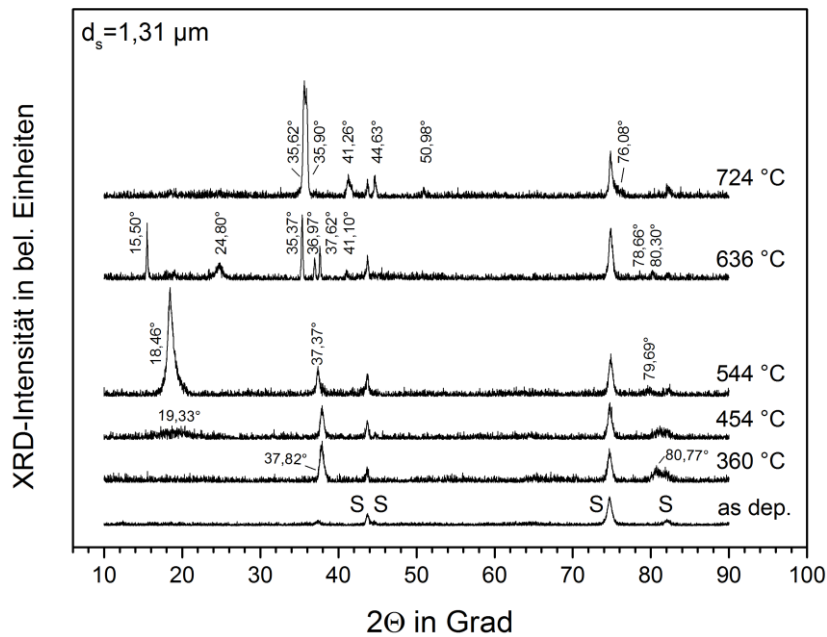
**Abb. 77:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 346 °C und 708 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

**Abb. 78** gibt den Einfluss der Wärmenachbehandlung auf die Mikrostruktur der bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten wieder. Ähnlich wie in **Abb. 61** besitzen die Schichten schon nach dem Beschichtungsvorgang einen Beugungsreflex im Bereich von  $2\Theta \sim 38^\circ$ , der bis zu einer Temperatur von etwa 537 °C bestehen bleibt. Weiter bildet sich unter dieser Temperatur auch ein dominantes Beugungssignal bei  $2\Theta = 18,54^\circ$  und ein kleineres Signal bei  $2\Theta = 33,72^\circ$ . Bei einer Temperatur von 629 °C konnten in dieser Schicht fünf

schwache Linien bei  $2\Theta = 33,70^\circ$ ,  $2\Theta = 36,93^\circ$ ,  $2\Theta = 37,64^\circ$ ,  $2\Theta = 41,01^\circ$ ,  $2\Theta = 64,98^\circ$  und zwei stärkere Linien bei  $2\Theta = 15,51^\circ$  und  $2\Theta = 35,30^\circ$  nachgewiesen werden. Bei der nächst höheren Temperatur ( $717^\circ\text{C}$ ) ist allerdings von diesen beiden Linien nur noch die zweite bei  $2\Theta \sim 35,5^\circ$  existent. Weiter treten in diesem Diffraktogramm auch zwei weitere Reflexe unter den Winkeln von  $2\Theta = 44,74^\circ$  und  $2\Theta = 76,08^\circ$  auf, wohingegen vier Reflexe aus dem vorhergehenden Diffraktogramm (bei  $629^\circ\text{C}$ ) wieder verschwunden sind. Die Temperaturabhängigkeit einer unter  $7,0\text{ Pa}$  hergestellten Schicht ist in [Abb. 79](#) zu sehen.



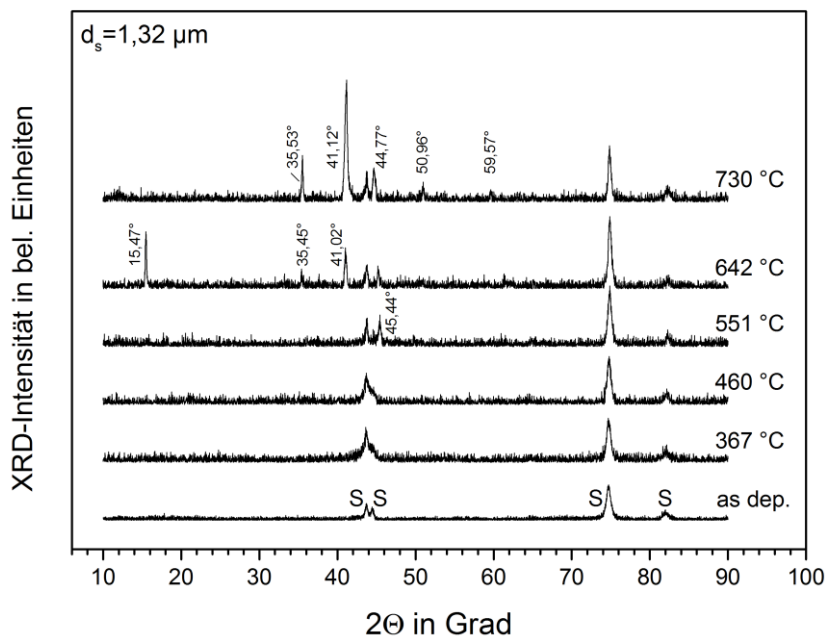
**Abb. 78:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen  $353^\circ\text{C}$  und  $717^\circ\text{C}$ . (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung:  $150\text{ W}$  / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck:  $4,0\text{ Pa}$  / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$  Vakuum / Substrat: Edelstahl).



**Abb. 79:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 360 °C und 724 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

Auch wenn bei dieser Schicht der Reflex um  $2\Theta \sim 38,00^\circ$  nach der Synthese schwächer ausgeprägt ist, so ist zwischen 360 °C und 544 °C der Reflex bei  $2\Theta \sim 37,5^\circ$  fast genau so stark, wie bei den 4,0 Pa-Schichten ([Abb. 78](#)). Die unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7,0 Pa hergestellten Schichten weisen ebenfalls bei etwa 540 °C einen dominanten Beugungsreflex bei  $2\Theta = 18,46^\circ$  auf. Wird die Wärmebehandlung auf 636 °C ausgeweitet, so findet wieder eine Umkristallisation in andere Phasen statt, die sich durch Beugungsreflexe bei  $2\Theta = 15,50^\circ$ ,  $2\Theta = 24,80^\circ$ ,  $2\Theta = 35,37^\circ$ ,  $2\Theta = 36,97^\circ$ ,  $2\Theta = 37,62^\circ$ ,  $2\Theta = 41,10^\circ$ ,  $2\Theta = 78,66^\circ$  und  $2\Theta = 80,30^\circ$  zeigen. Bei 724 °C existieren Beugungsreflexe bei  $2\Theta = 41,26^\circ$ ,  $2\Theta = 44,63^\circ$ ,  $2\Theta = 50,98^\circ$  und  $2\Theta = 76,08^\circ$ , wobei am markantesten ein Doppelreflex bei  $2\Theta \sim 35,7^\circ$  hervorsticht, der aus zwei Einzelreflexen bei  $2\Theta = 35,62^\circ$  und  $2\Theta = 35,90^\circ$  zusammengesetzt ist.

Abschließend werden in diesem Abschnitt die unter Vakuum wärmebehandelten Schichten betrachtet, die unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa synthetisiert wurden und deren Ergebnisse in [Abb. 80](#) wiedergegeben sind. Bei einer Temperatur von 367 °C lässt sich ein Reflex identifizieren, bei dem nicht sicher gesagt werden kann, ob er vom Substrat oder der Schicht verursacht wird.

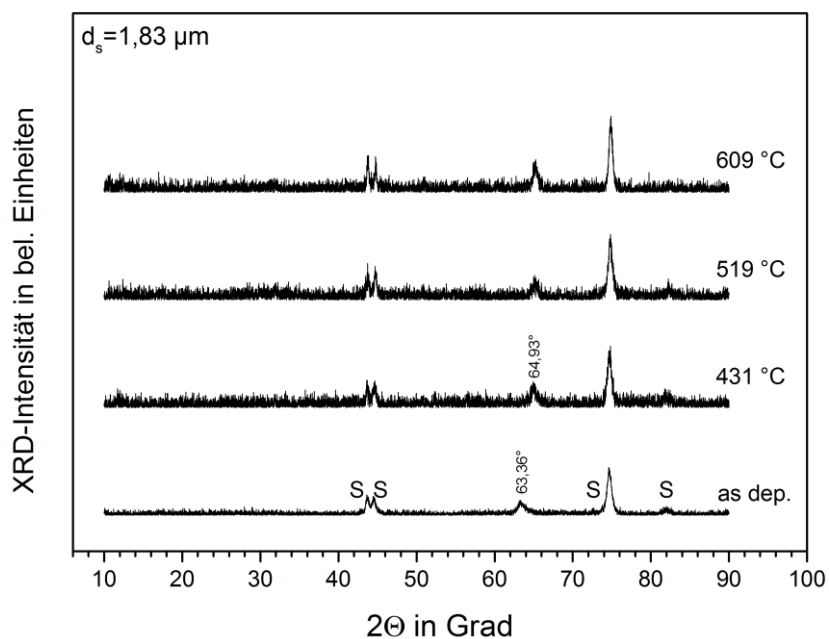


**Abb. 80:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 367 °C und 730 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl).

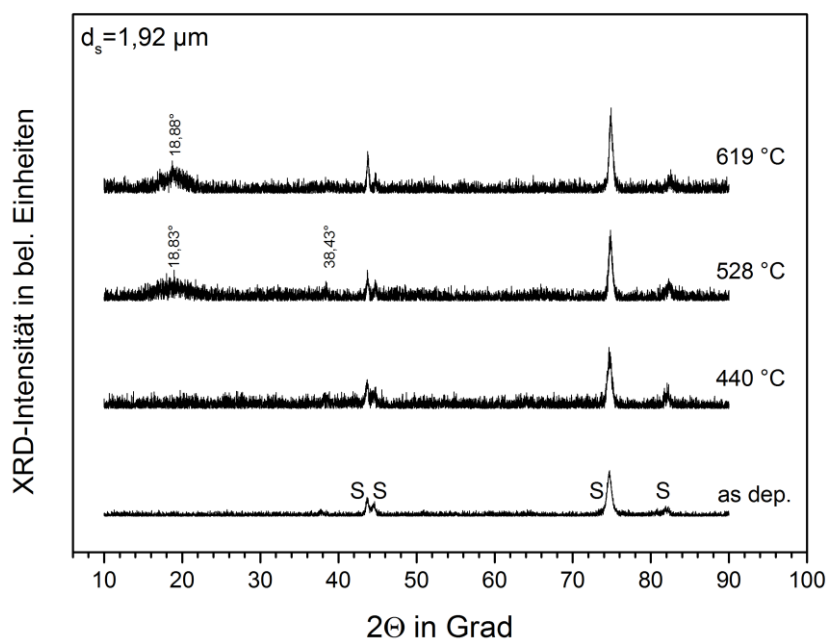
Erst bei einer Temperatur von 551 °C tritt unter einem Winkel von  $2\Theta = 45,44^\circ$  ein Beugungsreflex auf, der nicht vom Substrat stammt und damit auf eine beginnende Kristallisation hinweist. Bei 642 °C tritt erneut der jetzt auch bei anderen Diffraktogrammen schon öfter beobachtete Reflex unter  $2\Theta = 15,47^\circ$  mit den zusätzlichen Signalen bei  $2\Theta \sim 35,5^\circ$  und  $2\Theta \sim 41,0^\circ$  auf. Auch hier verschwindet der  $15,47^\circ$ -Reflex zu höheren Temperaturen und die Reflexe zwischen  $35,5^\circ < 2\Theta < 44,8^\circ$  treten stärker hervor. Weiter existieren bei einer Temperatur von 730 °C auch wieder zwei kleinere Signale bei  $2\Theta = 50,96^\circ$  und  $2\Theta = 59,57^\circ$ .

Genau wie bei den Schichten, die mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W hergestellt wurden (vgl. [Kapitel 4.2.2](#)), wurden auch die bei 150 W abgeschiedenen Schichten ebenfalls unter 100 Pa Umgebungsatmosphäre wärmenachbehandelt. Es lässt sich sagen, dass sich diese Schichten ähnlich wie die Schichten aus [Abb. 64](#) bis [Abb. 68](#) verhalten. Sowohl die bei 0,5 Pa ([Abb. 81](#)) als auch die bei 2,0 Pa ([Abb. 82](#)) abgeschiedene Schicht bleibt bei allen hier untersuchten Temperaturen amorph. Bei der mit einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa hergestellten Schicht zeigt sich ab Temperaturen von 528 °C, unter einem Winkel von  $2\Theta = 18,83^\circ$ , ein Intensitätsschwacher breiter Reflex (vgl. [Abb. 82](#)).





**Abb. 81:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 431 °C und 609 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl.)



**Abb. 82:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 440 °C und 619 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl.)



Abb. 83 zeigt die Ergebnisse der Wärmenachbehandlung einer 4,0 Pa-Schicht bei 100 Pa Ofenatmosphäre. Nach einer Temperatur von 448 °C zeigt das Röntgendiffraktogramm zwei Reflexe bei  $2\Theta = 38,16^\circ$  und  $2\Theta = 81,59^\circ$ . Beide Signale bleiben auch bei 537 °C bestehen, nur dass noch ein breiter weiterer Reflex bei  $2\Theta = 18,69^\circ$  hinzukommt. Dieser entwickelt sich bei 629 °C wieder zu dem schon in Abb. 66 beobachteten Doppelreflex. Auch sind wieder sechs weitere Schichtreflexe bei  $2\Theta = 36,97^\circ$ ,  $2\Theta = 37,64^\circ$ ,  $2\Theta = 38,70^\circ$ ,  $2\Theta = 80,17^\circ$ ,  $2\Theta = 81,24^\circ$  und  $2\Theta = 82,92^\circ$  zu beobachten. Abb. 84 zeigt, dass die bei 7,0 Pa hergestellten Schichten erst bei 636 °C ein deutliches kristallines Gefüge erkennen lassen ( $2\Theta = 37,64^\circ$ ), und die bei 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten (Abb. 85) können als nanokristallin angesehen werden. Hier zeigen sich nämlich erst ab 642 °C drei kleine Reflexe unter den Winkeln  $2\Theta = 15,52^\circ$ ,  $2\Theta = 20,98^\circ$  und  $2\Theta = 37,11^\circ$ .

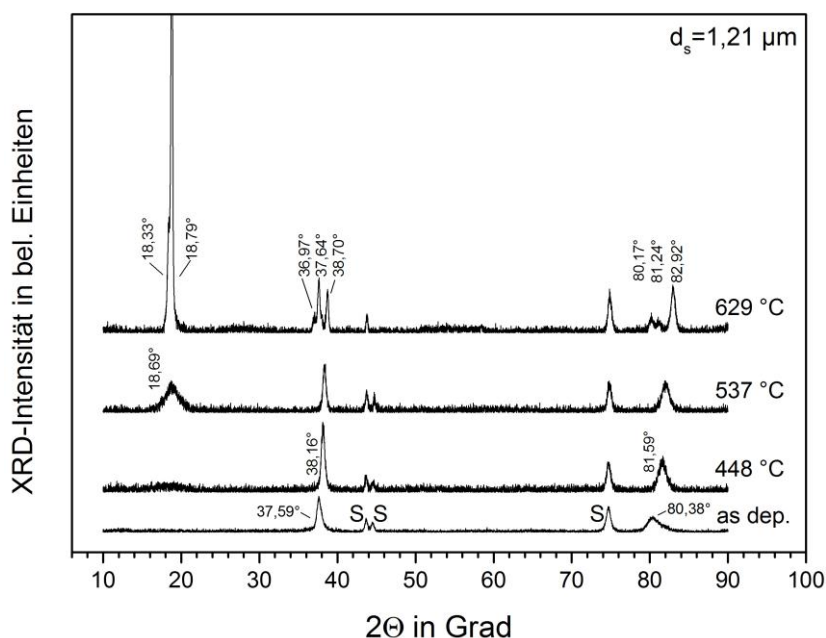


Abb. 83: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 448 °C und 629 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

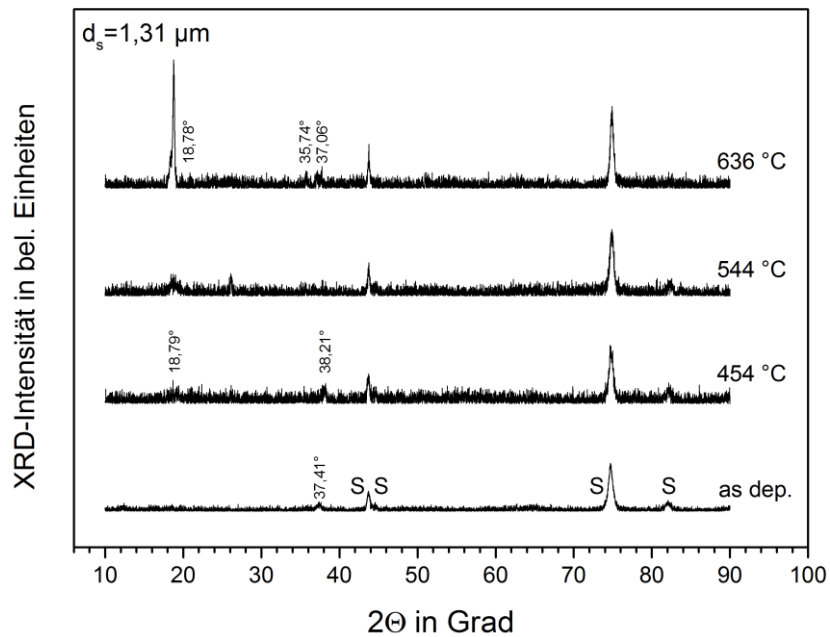


Abb. 84: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 454 °C und 636 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

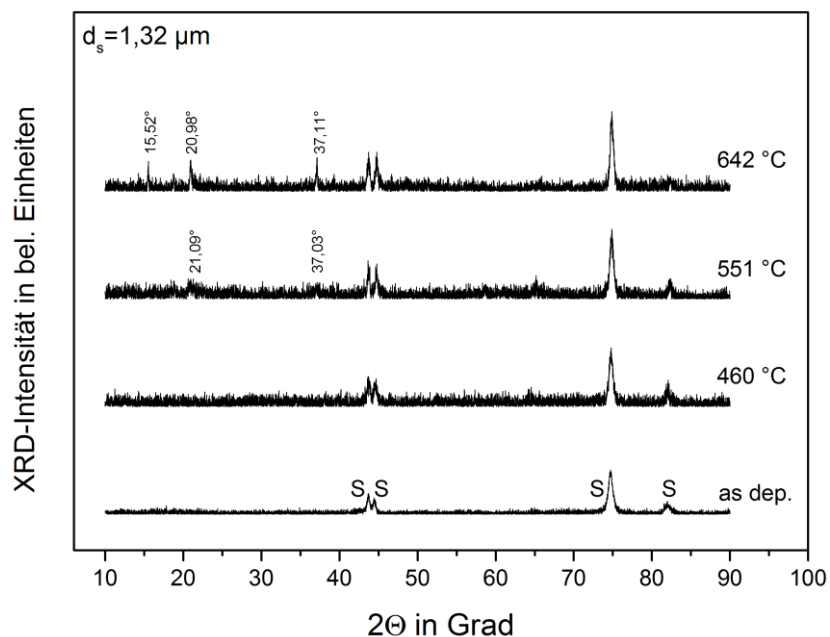


Abb. 85: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 460 °C und 642 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl).

#### 4.4 Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks bei der Synthese von Li-Mn-O Schichten unter Verwendung des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets bei 100 W Hochfrequenzleistung

Während die vorangegangenen Kapitel sich mit den Schichten befasst haben, die mit dem lithiumreichen  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target hergestellt wurden, behandelt dieses Kapitel den Aufbau und die Eigenschaften der lithiumärmeren Schichten, die mittels des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W abgeschieden wurden. Dieses Target wurde überwiegend als Ausgangspunkt für die Herstellung der c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur verwendet.

##### 4.4.1 Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten

Die Abhandlung der Ergebnisse in diesem Kapitel verläuft analog der Vorgehensweise, wie sie schon in den [Kapiteln 4.1.1](#) bis [4.3.2](#) durchgeführt wurde. Um einen Vergleich zwischen den Ergebnissen beider Targets zu ermöglichen, wurden die gleichen Arbeitsgasdrücke untersucht. Allerdings ist das Parameter-Ensemble aus Gründen, die im Verlauf des Kapitels noch erklärt werden, um zwei Prozessgasdrücke, nämlich 13,0 Pa und 16,0 Pa, erweitert worden.

Alle Ergebnisse in diesem Kapitel wurden mit einer eingekoppelten Hochfrequenzleistung am Target von 100 W erzielt. Aufgrund der geringen Aufwachsrate, die mit Hilfe des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets unter Verwendung einer eingekoppelten Hochfrequenzleistung am Target von 50 W erzielt wurde (vgl. [Abb. 41](#)), wurden in diesem Kapitel keine weiteren Schichten mit dieser Leistung untersucht. Ebenso wurden keine Parameterstudien bei 150 W durchgeführt, da sich im experimentellen Betrieb herausstellte, dass das verwendete  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target ab Hochfrequenzleistungen größer als 100 W Versagenserscheinungen, wie beispielsweise Muschelbrüche oder Komplettabbrüche vom Kupferhalter zeigte. Damit war ein stabiler Betrieb während der Beschichtung nicht sichergestellt. Somit ist die in diesem Kapitel verwendete Leistungsdichte von  $2,2 \text{ W/cm}^2$  als optimaler Kompromiss zwischen maximaler Aufwachsrate und dennoch sicherem Betrieb der Beschichtungsanlage anzusehen.

[Abb. 86](#) zeigt den Verlauf der Aufwachsrate des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets in Abhängigkeit der sieben verwendeten Arbeitsgasdrücke zwischen 0,5 Pa und 16,0 Pa. Während die Aufwachsrate bei 0,5 Pa rund 5,4 nm/min beträgt, bei 2,0 Pa einen kleinen Einbruch verzeichnet, um danach wieder auf einen maximalen Wert von etwa 5,6 nm/min zwischen 7,0 Pa und 10,0 Pa zu steigen, fällt sie zu höheren Drücken wieder stetig auf etwa 4,5 nm/min ab.

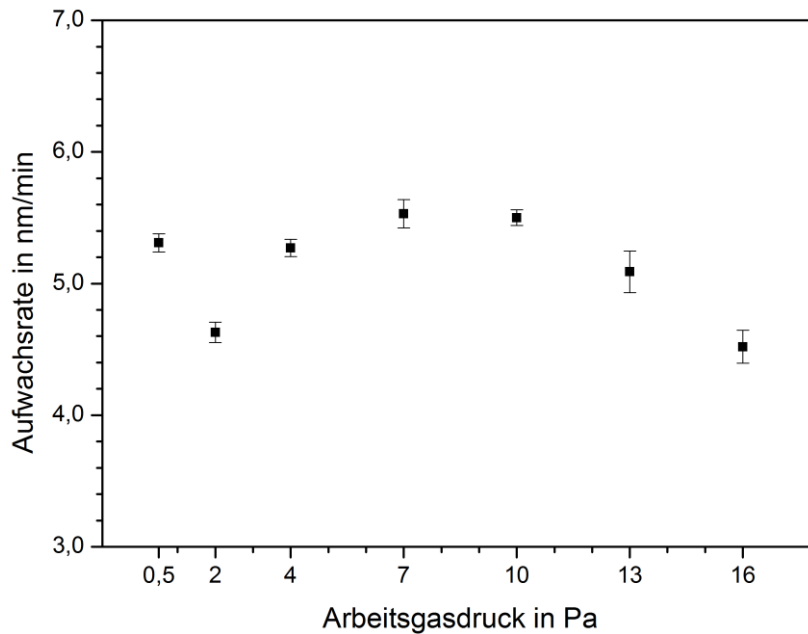


Abb. 86: Aufwuchsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

Wie der Vergleich mit Abb. 50 zeigt, liegen die Aufwuchsraten bei den vom  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target abgeschiedenen Schichten um rund 30 % höher als bei den Schichten, die mit Hilfe des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets hergestellt wurden.

Auch die mit dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target hergestellten Schichten wurden mittels Röntgenreflektivität hinsichtlich ihrer Oberflächenrauheit und ihrer Massen- bzw. Elektrodendichte untersucht. In Abb. 87 sind die Massendichte und die Oberflächenrauheit in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks aufgetragen. Die Oberflächenrauheit bei den unter 0,5 Pa abgeschiedenen Schichten kann mit dem Rauheitswert des polierten Silizium-Substrates verglichen werden und beträgt 1,5 nm. Zu größeren Prozessgasdrücken vergrößert sich dieser Wert und liegt zwischen 4,5 nm und 6,5 nm. Die Massendichte der synthetisierten Schichten ist ebenfalls in Abb. 87 auf der linken Ordinate aufgetragen und beträgt zwischen 2,0 Pa und 10,0 Pa durchweg etwa  $4,29 \text{ g/cm}^3$ . Wie an den gepunkteten Querlinien in Abb. 87 zu erkennen ist, liegt dieser Wert sehr genau bei der theoretisch erwarteten Dichte sowohl für die c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur als auch der o- $\text{LiMnO}_2$ -Struktur. Nur die Werte bei 0,5 Pa, 13,0 Pa und 16,0 Pa liegen etwas über beziehungsweise unter diesem theoretischen Wert. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass schon in den abgeschiedenen Schichten die Anordnung der Atome eine hohe Packungsdichte aufweisen muss.

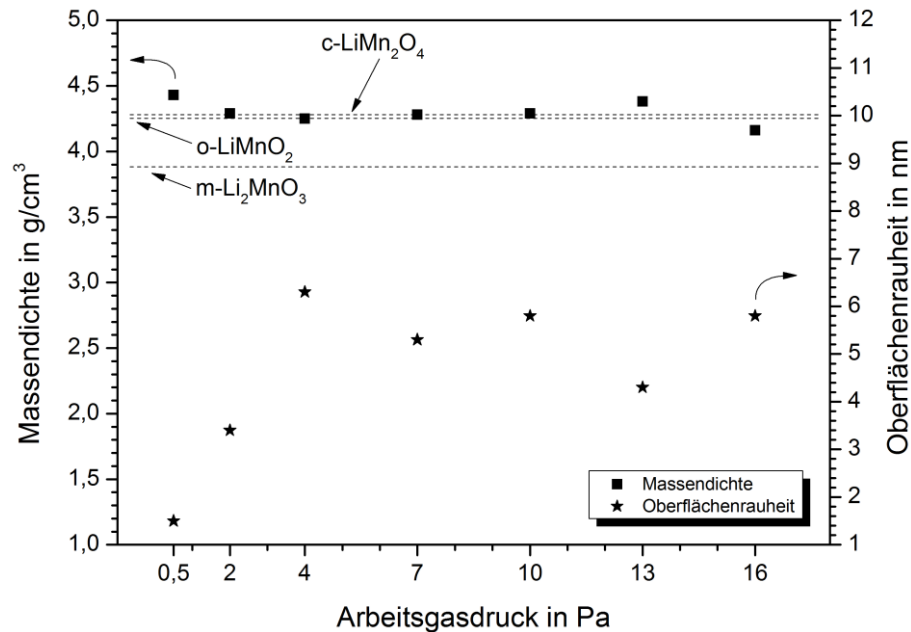


Abb. 87: Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse der unter Verwendung des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des verwendeten Argon-Arbeitsgasdrucks sind in Abb. 88 normiert auf 100 at.-% zusammengefasst. Neben den ermittelten Einzelmessergebnissen sind die theoretischen Vergleichswerte der drei Batteriephasen angegeben. Ebenso das Analyseergebnis von einem kleinen Bruchstück am Rand des Targets. Wie zu erkennen ist, weicht das Target nicht weit von der idealen Stöchiometrie der  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase ab. Die abgeschiedenen Mangananteile liegen zwischen 21,6 at.-% bei 16,0 Pa und 28,0 at.-% bei 0,5 Pa, während die Sauerstoffanteile zwischen 53,7 at.-% bei 0,5 Pa und knapp 67 at.-% bei 16,0 Pa betragen.

Betrachtet man die zugehörigen atomaren  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ - und  $[\text{Mn}]/[\text{O}]$ -Verhältnisse in Abb. 89 und Abb. 90, so wird deutlich, warum mit diesem Target die zusätzlichen Schichten bei höheren Drücken von 13,0 Pa und 16,0 Pa hergestellt wurden. Auf diese Weise sollte geklärt werden, ob sich die atomaren Verhältnisse mit weiter steigenden Arbeitsgasdrücken immer mehr den atomaren Verhältnissen des Targets angleichen oder doch einen anderen Verlauf zeigen. Wie in Abb. 89 zu erkennen ist, konnte dieser Trend für das  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ -Verhältnis bestätigt werden.

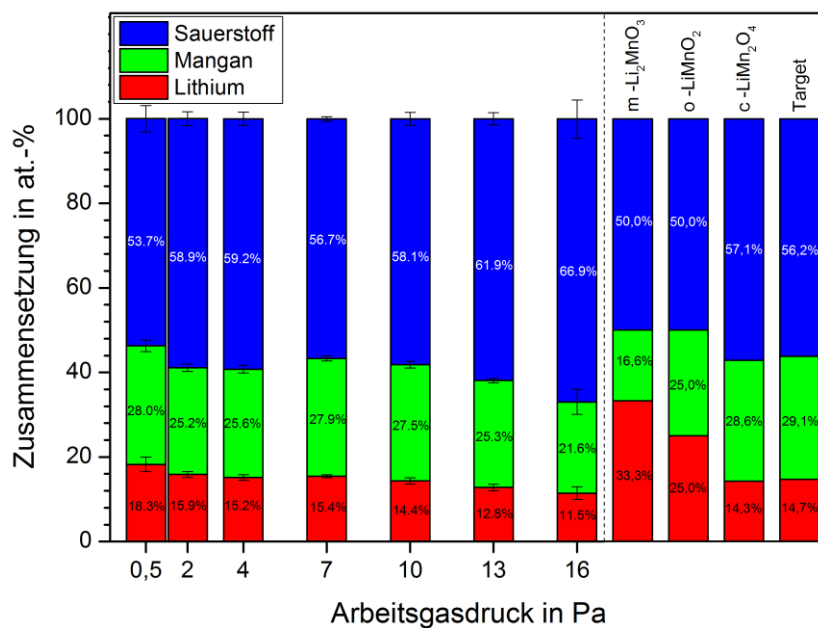


Abb. 88: Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $o\text{-LiMnO}_2$ ,  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  und dem Target angegeben.

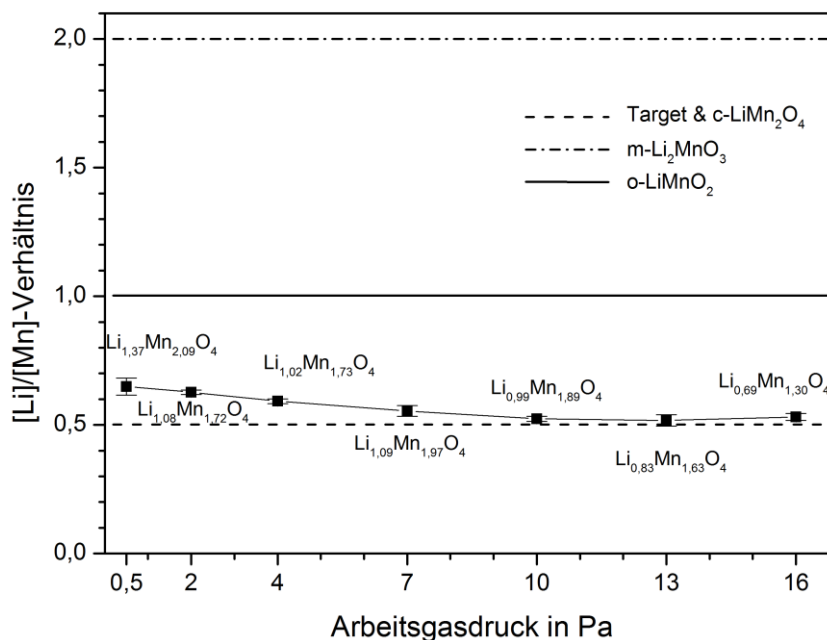
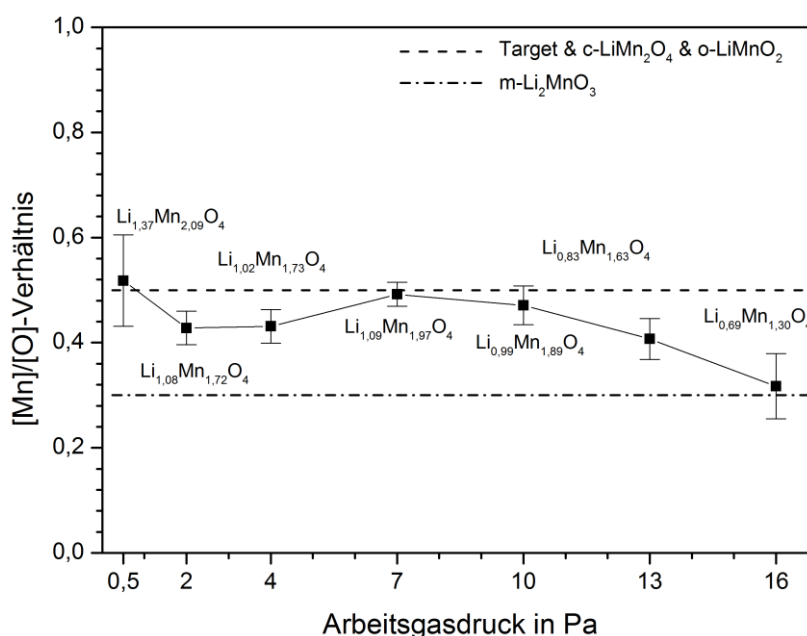


Abb. 89:  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ -Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_4$ .  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 0,51$ .

Bei einem Prozessgasdruck von 0,5 Pa beträgt das [Li]/[Mn]-Verhältnis etwa 0,65 und nähert sich mit zunehmendem Argon-Arbeitsgasdruck dem ermittelten [Li]/[Mn]-Verhältnis im Target von 0,5 an und bleibt ab 10,0 Pa annähernd konstant. Für jede Schicht sind neben jedem Datenpunkt wieder die errechneten Verhältnisformeln, bezogen auf einen Sauerstoffwert von  $O_4$  angegeben.

Das [Mn]/[O]-Verhältnis zeigt ein anderes Verhalten: Wie aus [Abb. 90](#) ersichtlich stellt sich hier zu höheren Prozessgasdrücken kein Gleichgewicht zu der Target-Stöchiometrie ein. Ferner beginnt der prozentuale Sauerstoffanteil in der Schicht bei sehr hohen Prozessgasdrücken wieder zu steigen und wird ab 10,0 Pa überstöchiometrisch. Das [Mn]/[O]-Verhältnis der c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase wird am besten bei 0,5 Pa und 7,0 Pa wiedergegeben.



**Abb. 90:** [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf O<sub>4</sub>.  $[Mn]/[O]_{\text{Target}} = 0,52$ .

Die Kristallinität der mit dem LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target abgeschiedenen Schichten wurde auch mittels Röntgenbeugung untersucht. Die einzelnen Beugungsdiagramme sind in [Abb. 91](#) gestaffelt übereinander dargestellt, wobei das unterste Diffraktogramm die bei 0,5 Pa abgeschiedenen und das oberste Diffraktogramm die bei 16,0 Pa abgeschiedenen Schichten repräsentiert. [Abb. 91](#) zeigt, dass die Schichten des LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Targets ab einem Argon-Arbeitsgasdruck höher als 4,0 Pa amorph sind. Neben den

drei üblichen Substratreflexen zeigt sich bei niedrigen Drücken ein weiteres Signal unter einem Beugungswinkel von  $2\Theta = 61,56^\circ$ . Dieses Signal ist bei 0,5 Pa stärker ausgeprägt als bei 2,0 Pa. Die Halbwertsbreite dieses Beugungsreflexes ist bei 2,0 Pa größer als bei den unter 0,5 Pa hergestellten Schichten, was auf eine Kornverfeinerung im Gefüge mit steigenden Arbeitsgasdrücken schließen lässt, bis das Gefüge letztendlich ab 4,0 Pa komplett amorph abgeschieden wird. Es gibt mehrere Gründe, warum die bei niedrigen Argon-Arbeitsgasdrücken abgeschiedenen Schichten schon einen gewissen Grad an Kristallinität aufweisen können. Zum einen verlängert sich die mittlere freie Weglänge der Teilchen im Plasma mit sinkenden Arbeitsgasdrücken. Das hat zur Folge, dass die Teilchen auf ihrem Weg durch das Vakuum weniger Stöße pro Flugstrecke durchführen müssen. Finden weniger Stöße statt, so wird die kinetische Energie der Teilchen weniger verringert, so dass sie beim Auftreffen auf die Substratoberfläche mehr Energie in den Teilchenverbund einbringen.

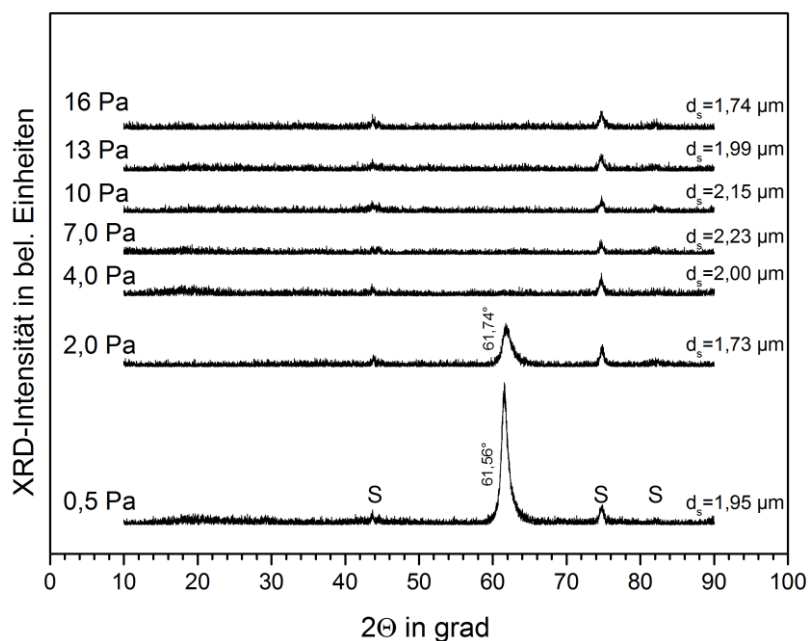


Abb. 91: XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

Das kann dazu führen, dass während des Beschichtungsprozesses schon so viel Energie in die aufwachsende Schicht durch Stoßprozesse eingebracht wird, dass sie kristallin aufwächst. Zum anderen kann sich auch die Substrattemperatur aufgrund von unterschiedlichen Ursachen ändern und im Falle eines Temperaturanstiegs



ebenfalls zu einem kristallinen Wachstum der Schicht beitragen. Solche Ursachen sind beispielsweise: (i) Eine Arbeitsgasdruck-induzierte Änderungen der Umgebungsbedingungen, wie beispielsweise einer geänderten Wärmeabstrahlung des Plasmas, (ii) ein geänderter Beschusses des Substrates durch schichtbildende Neutralteilchen oder negativ geladene Ionen oder (iii) eine veränderte Wärmeleitfähigkeit der Arbeitsgasatmosphäre im Rezipienten. Auffällig ist, dass gerade bei den beiden Argon-Arbeitsgasdrücken, bei denen die Schichten laut Röntgenbeugungsmessung kristallin aufwachsen, auch die Oberflächenrauheit die geringsten Werte annimmt.

Abb. 92 zeigt die sieben Raman-Spektren der Schichten, aufgenommen zwischen  $350\text{ cm}^{-1}$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $4,0\text{ Pa}$  bis  $16,0\text{ Pa}$  weisen alle Spektren zwei Raman-Banden bei den Positionen  $485\text{ cm}^{-1}$  und  $627\text{ cm}^{-1}$  auf, die beide auf eine atomare Nahordnung, wie sie auch in der  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  Spinell-Struktur vorliegt, hindeuten. Einzig die bei  $0,5\text{ Pa}$  und  $2,0\text{ Pa}$  hergestellten Schichten zeigen zusätzlich eine weitere Linie bei etwa  $606\text{ cm}^{-1}$ , was mit der induzierten Kristallinität in diesen Schichten nach der Abscheidung zusammenhängen könnte (vgl. Abb. 91).

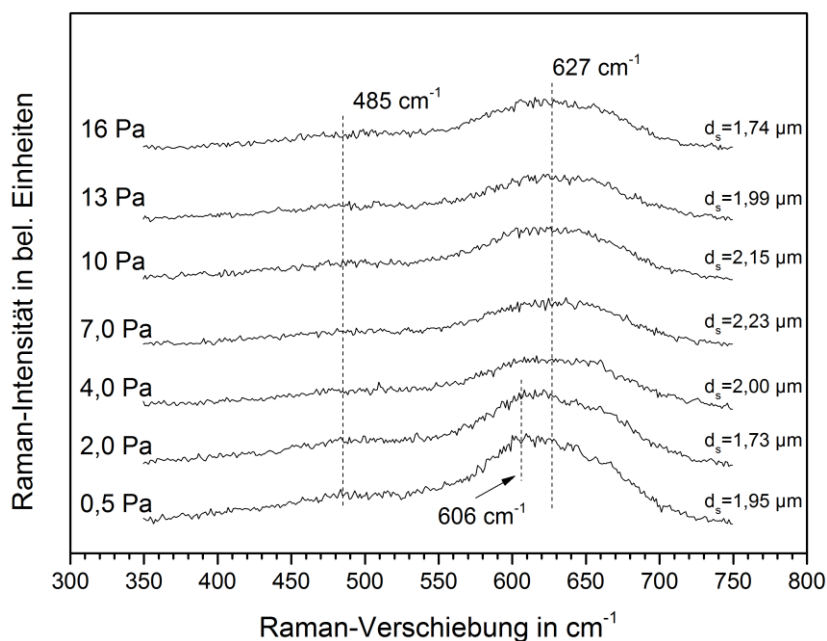
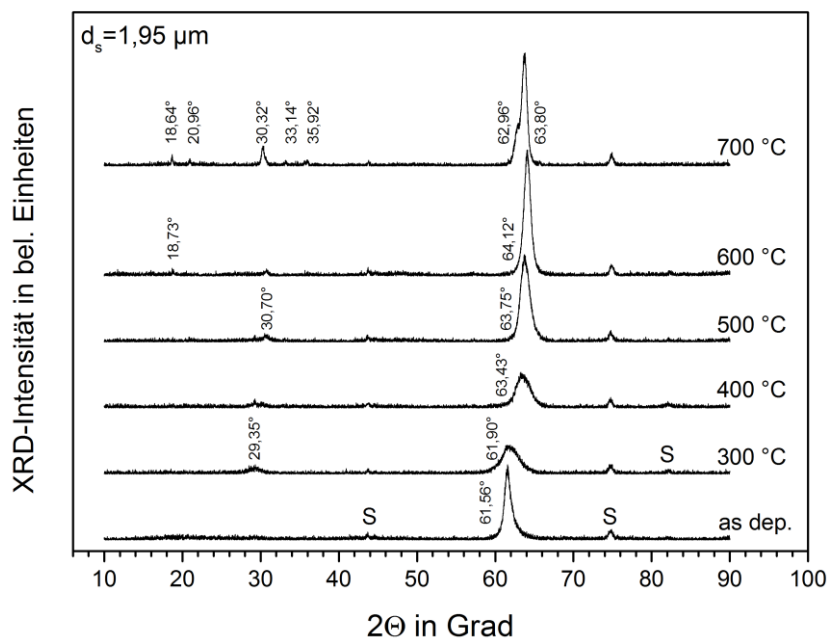


Abb. 92: Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von  $100\text{ W}$ .

#### 4.4.2 Charakterisierung nach der Wärmebehandlung

Auch die mit dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target hergestellten Schichten wurden anschließend einer stufenweisen Wärmebehandlung unterzogen. Diese wurde unter Luft im Muffelofen durchgeführt (Beschreibung vgl. [Kapitel 3.3](#) des Experimentalteils).

[Abb. 93](#) zeigt die Phasenentwicklung einer unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit von der Ofentemperatur. Aus [Abb. 93](#) ist zu entnehmen, dass der Röntgenreflex bei  $2\Theta = 61,56^\circ$  mit steigender Temperatur immer weiter zu höheren Beugungswinkeln verschoben wird und schließlich bei  $700^\circ\text{C}$  einen Wert von  $2\Theta = 63,80^\circ$  erreicht. Bei diesem Beugungsreflex handelt es sich um einen 440 Reflex einer texturierten kubischen Spinell-Phase. Seine Entwicklung mit steigender Temperatur wird in [Kapitel 4.5](#) noch einmal aufgegriffen und näher betrachtet. Neben dem eben erwähnten dominanten Reflex sind in [Abb. 93](#) zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  auch kleinere Reflexe bei ungefähr  $2\Theta = 30^\circ$  zu erkennen, auch dieses Signal schiebt mit steigender Temperatur zu höheren  $2\Theta$ -Winkeln. Bei  $600^\circ\text{C}$  entsteht ein weiteres kleines Signal unter  $2\Theta = 18,73^\circ$  und bei  $700^\circ\text{C}$  kommen vier weitere Signale bei  $2\Theta = 20,96^\circ$ ,  $2\Theta = 33,14^\circ$ ,  $2\Theta = 35,92^\circ$  und  $2\Theta = 62,96^\circ$  hinzu.



[Abb. 93](#): Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$ . (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl).

Die bei 2,0 Pa abgeschiedenen Schichten (Abb. 94) zeigen ein fast identisches Verhalten mit steigender Temperatur. Die Reflexe sind etwas breiter und intensitätsärmer als die entsprechenden Reflexe aus Abb. 93. Das lässt auf eine Kornverfeinerung mit steigenden Arbeitsgasdrücken in diesem Druckbereich schließen. Das ist auch ein Grund, warum die zwischen  $2\Theta = 29,48^\circ$  und  $2\Theta = 30,90^\circ$  lokalisierten Reflexe in dieser Schicht fast nicht mehr zu erkennen sind. Zusätzlich treten in Abb. 94 bei  $500^\circ\text{C}$  zwei weitere Reflexe unter  $2\Theta = 21,13^\circ$  und  $2\Theta = 29,34^\circ$  auf. Ab  $600^\circ\text{C}$  entsteht ein Reflex bei  $2\Theta = 18,83^\circ$ , der auch zu höheren Temperaturen bestehen bleibt. Wird die Temperatur weiter auf  $700^\circ\text{C}$  erhöht, kommen nochmal vier Reflexe bei  $2\Theta = 33,39^\circ$ ,  $2\Theta = 36,12^\circ$ ,  $2\Theta = 57,55^\circ$  und  $2\Theta = 62,97^\circ$  hinzu.

Im Vergleich zu den beiden niedrigen Arbeitsgasdrücken zeigen die ab  $4,0\text{ Pa}$  hergestellten Schichten ein anderes Verhalten mit steigender Temperatur. Aus Abb. 95 ist zu entnehmen, dass der Reflex bei  $2\Theta \sim 18,7^\circ$  schon bei  $300^\circ\text{C}$  beginnt sich auszubilden, und nicht wie in den vorherigen beiden Schaubildern erst ab  $600^\circ\text{C}$ . Zu steigenden Temperaturen nimmt seine Intensität stark zu, wohingegen die Position nahezu konstant bleibt. Weiter existiert in diesem Diffraktogramm bei  $300^\circ\text{C}$  auch ein Signal bei  $2\Theta = 29,25^\circ$ .

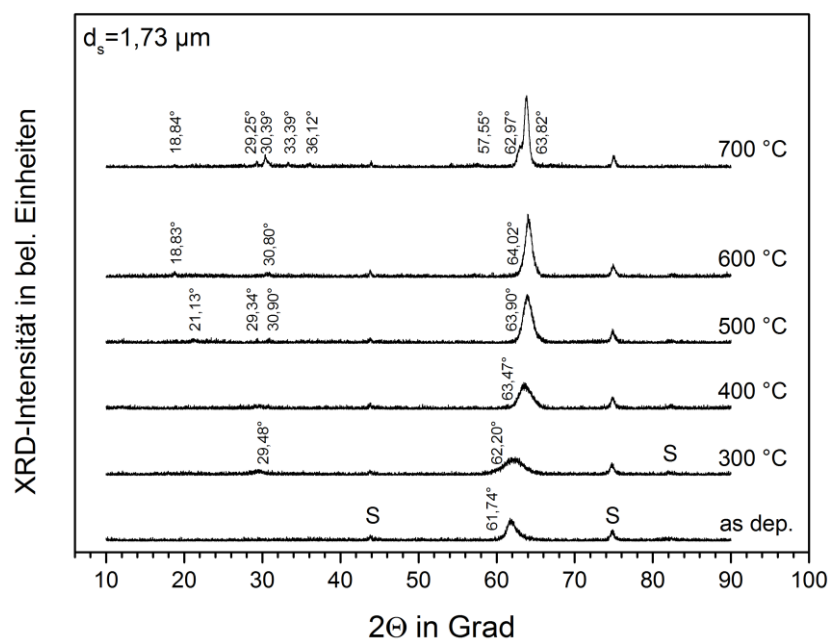
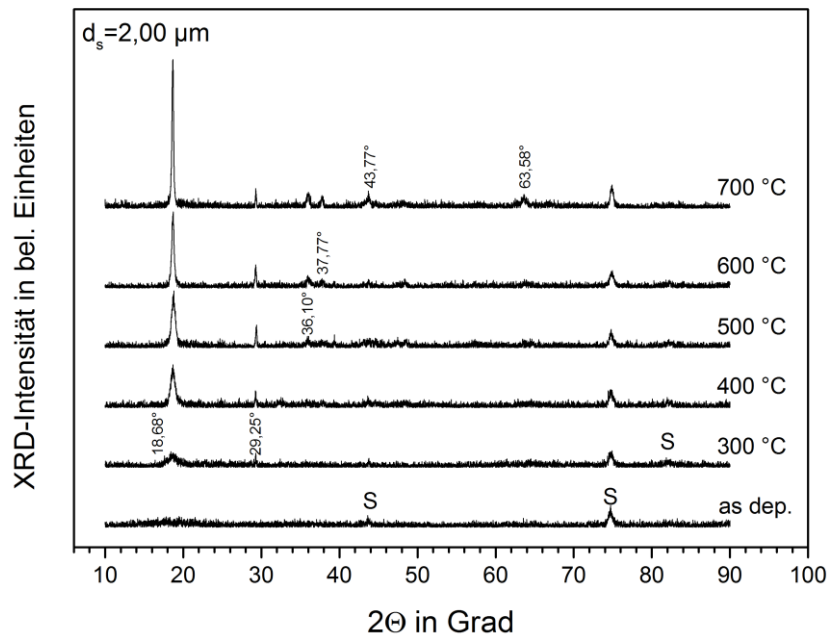
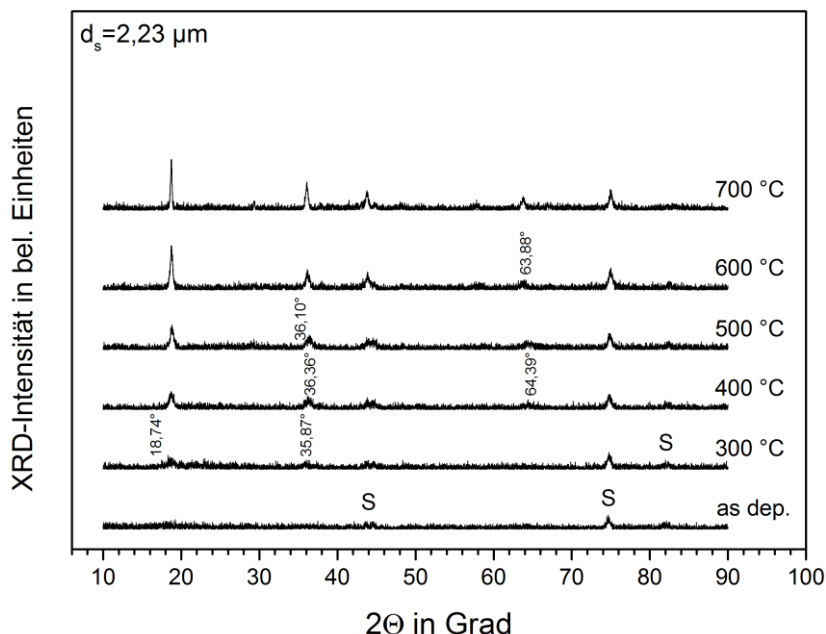


Abb. 94: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $700^\circ\text{C}$ . (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung:  $100\text{ W}$  / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck:  $2,0\text{ Pa}$  / Ofenatmosphäre:  $\sim 101\text{ kPa}$  Luft / Substrat: Edelstahl).



**Abb. 95:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungspartner der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl).

Dieses Signal bleibt bis zu 700 °C ebenfalls bestehen. Zwischen 500 °C und 700 °C kommen, wie aus [Abb. 95](#) ersichtlich, noch weitere Reflexe unter Winkeln von  $2\theta = 36,10^\circ$ ,  $2\theta = 37,77^\circ$ ,  $2\theta = 43,77^\circ$  und  $2\theta = 63,58^\circ$  hinzu. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei den unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7,0 Pa hergestellten Schichten ([Abb. 96](#)). Bei 300 °C liegen ebenfalls zwei Reflexe um  $2\theta = 18,74^\circ$  und  $2\theta \sim 36,00^\circ$  vor, die mit steigender Temperatur in ihrer Intensität zunehmen. Hinzu kommt bei 400 °C ein weiterer Reflex bei  $2\theta \sim 64,39^\circ$ , der ebenfalls in seiner Intensität bis 700 °C ansteigt. Obwohl die untersuchten Schichten aus [Abb. 96](#) mit  $2,23 \mu\text{m}$  dicker waren als die unter 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten aus [Abb. 95](#), ist die Röntgenintensität der gemessenen Signale dennoch kleiner. Alle bisher beschriebenen Reflexe finden sich mit einer geringfügigen Variation im Beugungswinkel und der Intensität auch in den Diffraktogrammen der bei 10,0 Pa ([Abb. 97](#)) und 13,0 Pa ([Abb. 98](#)) abgeschiedenen Schichten.



**Abb. 96:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl).

Während eine Kristallisation bei den zwischen 0,5 Pa und 10,0 Pa abgeschiedenen Schichten schon bei 300 °C beginnt, zeigen die ab 13,0 Pa hergestellten Schichten erst ab 400 °C eine Ausbildung von Kristallisationskeimen.

Das letzte Bild in diesem Kapitel zeigt die Temperaturentwicklung derjenigen Schichten, die mit dem höchsten Argon-Arbeitsgasdruck von 16,0 Pa während dem Beschichtungsprozess synthetisiert wurden ([Abb. 99](#)). Auch diese Messungen zeigen ähnliche Reflexe wie die Abbildungen zuvor, nur mit dem Unterschied, dass der Reflex bei etwa  $2\theta = 18,68^\circ$  bei 700 °C nicht mehr der stärkste Reflex im Diffraktogramm ist, sondern jetzt ein neues Signal um  $2\theta = 43,71^\circ$  die Messung dominiert. Wie sich später noch zeigen wird, handelt es sich bei den in diesem Kapitel untersuchten wärmenachbehandelten Schichten allesamt um kubische Lithium Manganoxid Spinelle. Allerdings scheint der Argon-Arbeitsgasdruck auch erheblichen Einfluss auf die jeweilige Kristallorientierung der einzelnen Kristallite in der Schicht zu haben. Dieses Verhalten wird in [Kapitel 4.5.2](#) noch einmal aufgegriffen und näher untersucht.

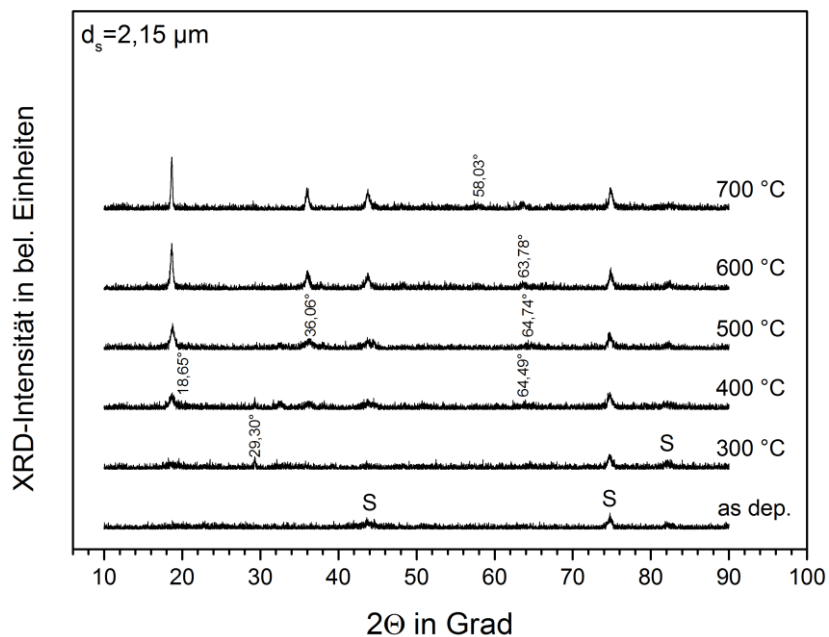


Abb. 97: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl).

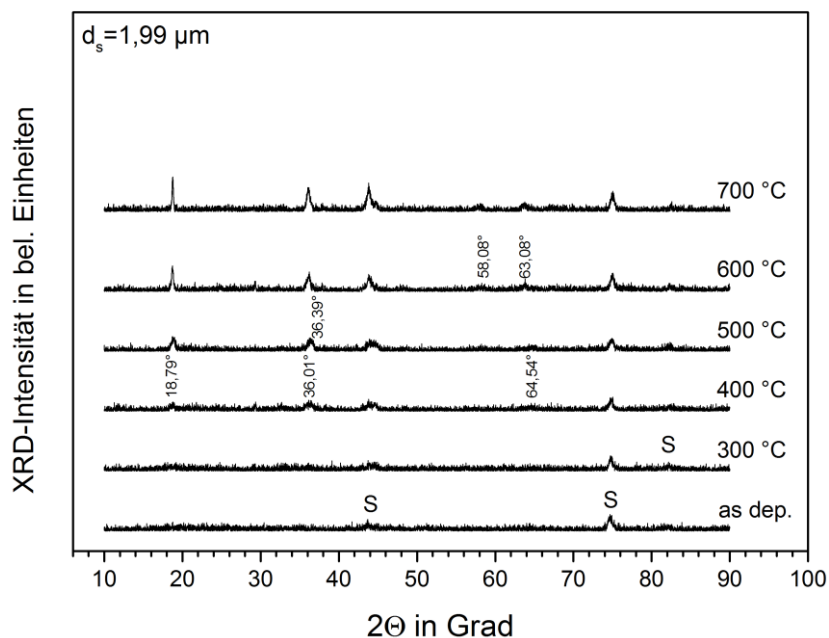


Abb. 98: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungparameter: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 13,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl).

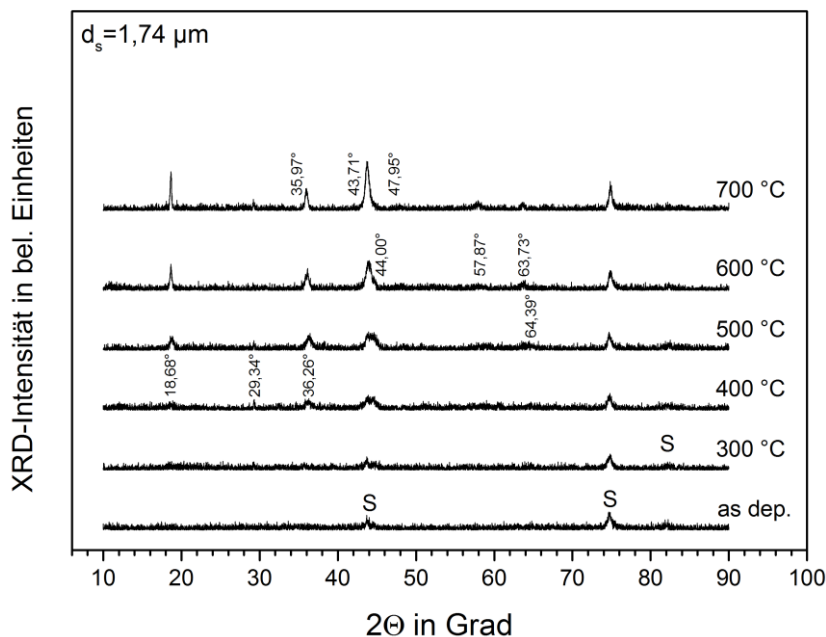


Abb. 99: Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 16,0 Pa / Ofenatmosphäre: ~101 kPa Luft / Substrat: Edelstahl).

#### 4.5 Dünnschichtsynthese der kubischen $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Spinell-Struktur

In diesem Kapitel werden einige der in Kapitel 4.4.2 synthetisierten kubischen Lithiummanganspinelle näher auf ihre elektrochemischen, strukturellen und physikalischen Eigenschaften untersucht. Dabei wird im ersten Abschnitt das Hauptaugenmerk auf die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 4,0 Pa synthetisierten und wärmenachbehandelten Schichten gelegt, da diese mit ihren beiden deutlich ausgeprägten Texturen aus kristallographischer Sicht ein interessantes Dünnschicht-Modellsystem darstellen. Dieses Modellsystem wird im zweiten Abschnitt des Kapitels dann weiter optimiert und ausführlicher untersucht. Der dritte und letzte Teil des Kapitels beschäftigt sich mit der Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit einer ausgewählten Li-Mn-O Dünnschichtkathode mittels des in dieser Arbeit entworfenen Impedanz-Messplatzes.



#### 4.5.1 Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens ausgewählter Dünnschichtkathoden mit kubischer Spinell-Struktur

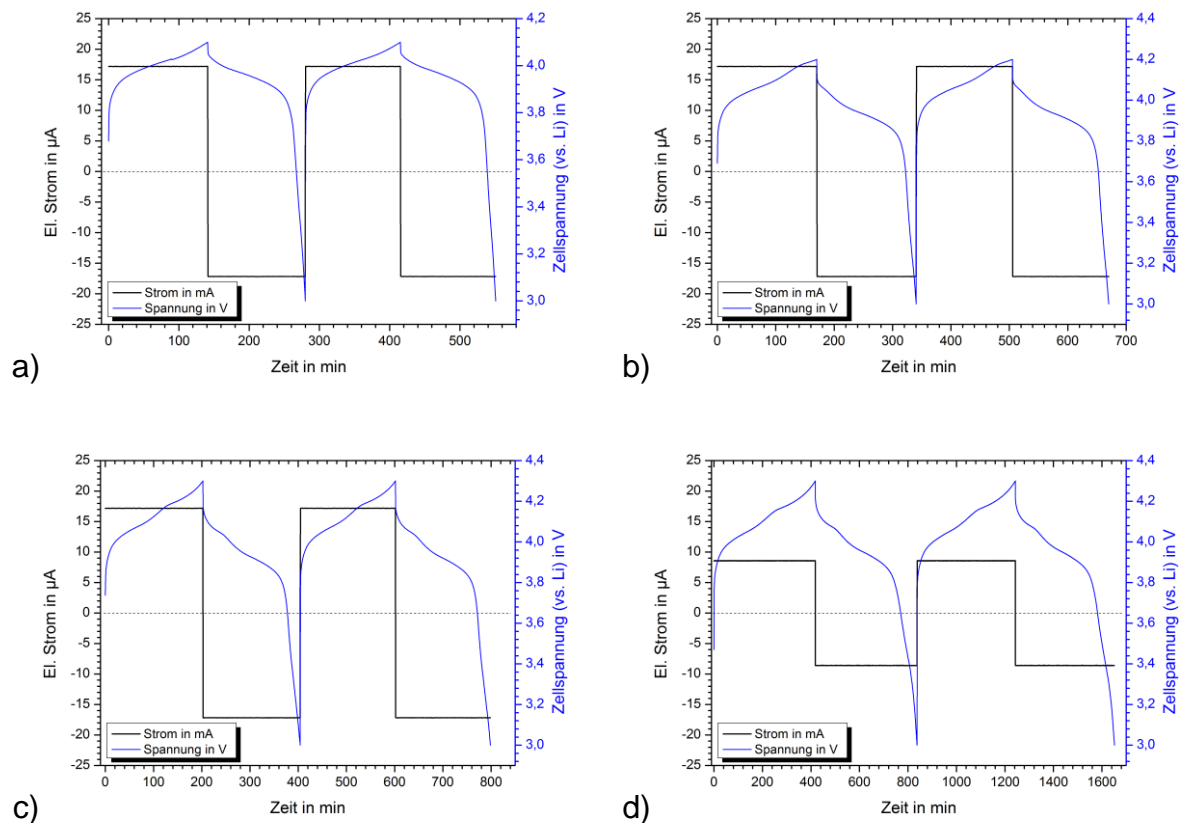
Wie aus dem vorhergehenden [Kapitel 4.4.2](#) ersichtlich (vgl. zusätzlich auch den Diskussionsteil in [Kapitel 5](#)), bilden alle mit Hilfe des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets synthetisierten Dünnschichten unter anschließender Wärmenachbehandlung eine kubische Spinell-Phase aus. Damit stellen alle diese Schichten potenzielle Kandidaten für positive Elektroden in Dünnschicht-Feststoffbatterien dar.

Aus kristallographischer Sicht ist besonders interessant, dass bei niedrigen Prozessgasdrücken zwischen 0,5 Pa und 2,0 Pa die wärmenachbehandelten Schichten überwiegend mit einer (440)-Textur vorliegen (vgl. [Abb. 93](#); Röntgenreflex bei  $2\Theta = 63,80^\circ$ ), wohingegen die bei höheren Arbeitsgasdrücken abgeschiedenen Schichten überwiegend in einer (111)-Textur kristallisieren (vgl. [Abb. 95](#); Röntgenreflex bei  $2\Theta = 18,68^\circ$ ). Dieser Effekt könnte in Zukunft dazu verwendet werden, den Einfluss der Kornorientierung von Lithiummanganoxid-Schichten mit kubischer Spinell-Struktur auf das Zyklenverhalten und die Lebensdauer der Dünnschichtkathode zu untersuchen. Ziel dieses Kapitels ist es, hierfür ein möglichst geeignetes Modellsystem zu entwickeln, auf dessen Basis weitere Arbeiten aufbauen können.

Als erster Schritt wurden dazu die mittels des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets synthetisierten Schichten genauer betrachtet, die bei den Arbeitsgasdrücken 0,5 Pa und 4,0 Pa hergestellt wurden. Diese Schichten wurden ausgewählt, da sie mit 1,90  $\mu\text{m}$  und 1,95  $\mu\text{m}$  annähernd gleiche Schichtdicken aufwiesen und sowohl der (440)-Reflex als auch der (111)-Reflex im Röntgendiffraktogramm nach der Wärmebehandlung auf 700 °C eine große Intensität besaß (vgl. [Abb. 93](#) und [Abb. 95](#)). Es sollte zunächst geklärt werden, ob die hergestellten Dünnschichtkathoden denn prinzipiell elektrochemisch-aktives Verhalten hinsichtlich der reversiblen Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen zeigen.

[Abb. 100](#), [Abb. 101](#) und [Abb. 102](#) zeigen das elektrochemische Verhalten einer bei 0,5 Pa abgeschiedenen Schicht, die anschließend bei einer Temperatur von  $675 \text{ °C} \pm 15 \text{ °C}$  unter Luft für 30 min wärmenachbehandelt wurde. Aus dem gleichen Beschichtungsvorgang stammte auch die Proben, an der der temperaturabhängige XRD-Verlauf aus [Abb. 93](#) aufgenommen wurde. Wie dort zu sehen ist, liegen die Schichten in einer (440)-Kristallorientierung des kubischen Spinells vor.





**Abb. 100:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2 µA b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2 µA c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2 µA d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6 µA. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft.

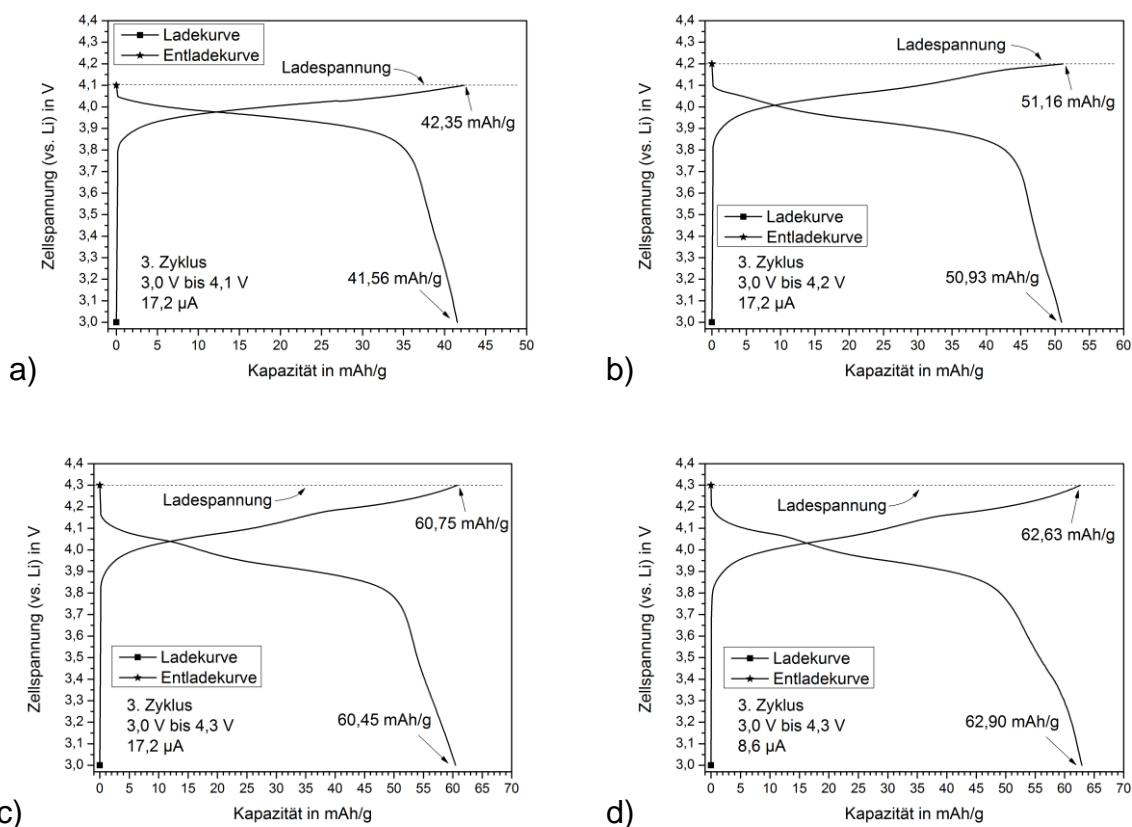
**Abb. 100** zeigt den zeitlichen Verlauf der Zellspannung und des Ladestroms während des durchgeführten Batterietest. Die Zelle wurde jeweils einige Zyklen lang geladen und entladen. Danach wurden die Lade- und Entladebedingungen systematisch verändert, um das Verhalten der Dünnschichtkathode auch unter anderen Belastungsprofilen untersuchen zu können. Die Zelle wurde zunächst mit einem konstanten Gleichstrom von +17,2 µA (Laden) und -17,2 µA (Entladen) alternierend belastet (vgl. [Abb. 100a](#), [Abb. 100b](#) und [Abb. 100c](#)). Alle Teilbilder aus [Abb. 100](#) zeigen jeweils den dritten und vierten Zyklus eines neuen Abschnittes nach geänderten Lade- und Entladebedingungen. Diese Darstellung wurde gewählt, um der Zelle in den ersten beiden Zyklen etwas Zeit zur Anpassung an die geänderten Ladebedingungen zu geben. Die untere Ladeschlussspannung betrug in allen Fällen 3,0 V. In [Abb. 100a](#)) wurde die Zelle bis zu einer oberen Ladeschlussspannung von 4,1 V

zykliert. Danach wurde die obere Ladeschlussspannung nach zehn Zyklen auf 4,2 V (Abb. 100b) und dann nach weiteren sieben Zyklen auf den Maximalwert von 4,3 V (Abb. 100c) erhöht. Abb. 100d zeigt anschließend den zeitlichen Spannungsverlauf unter einem reduzierten Lade- und Entladestrom von 8,6  $\mu\text{A}$ , der nach weiteren sieben Zyklen eingestellt wurde.

In Abb. 100a ist zu erkennen, dass am Anfang des Ladezyklus die Zellspannung zunächst rapide ansteigt und nach etwa 20 min im Bereich von 4,0 V ihre Steigung abflacht, um dann stetig bis zur oberen Ladeschlussspannung von 4,1 V anzusteigen. Danach wird der elektrische Strom umgepolt und die Zellspannung beginnt zu sinken, bis sie nach einer gewissen Zeit wieder den Ausgangszustand bei 3,0 V erreicht hat. Dieses Verhalten wiederholt sich mit jedem weiteren Zyklus.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch in den anderen drei Teildiagrammen aus Abb. 100 erkennen. Der einzige Unterschied ist jedoch, dass sich im Zellspannungsverlauf mit zunehmender oberer Ladeschlussspannung mehrere Steigungsänderungen und Plateaus im Spannungsverlauf ausbilden. Diese zusätzlichen Plateaus sorgen für eine Verlängerung der Einzelzyklen. Während der 3. Zyklus aus Abb. 100a etwa 280 min dauert, dauert er bei einer oberen Ladeschlussspannung von 4,2 V (Abb. 100b) etwa 340 min und bei 4,3 V sogar 400 min (Abb. 100c).

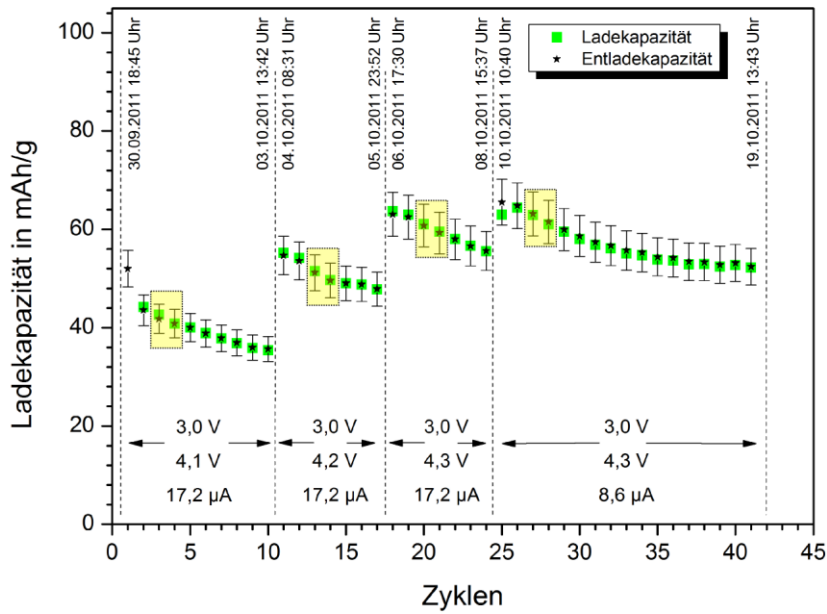
Eine weitere Darstellungsart elektrochemischer Lade- und Entladekurven ist, die Zellspannung nicht wie in Abb. 100 über der Prozesszeit aufzutragen, sondern über der gravimetrischen Kapazität des synthetisierten Aktivmaterials in Einheiten von mAh/g. Diese Kurven sind in Abb. 101 jeweils für den dritten Ladezyklus der jeweiligen Ladebedingung berechnet worden. Zur Bestimmung der aktiven Kathodenmasse wurde das Volumen der Schicht (Substratgrundfläche mal Schichtdicke) und die mittels XRR bestimmte Massendichte verwendet. Der Zellspannungsbereich und der verwendete Lade- und Entladestrom sind den jeweiligen Teilabbildungen in Abb. 101 zu entnehmen. Zusätzlich sind am Ende jeder Kurve die zugehörigen Lade- und Entladekapazitäten angegeben. Es kann beobachtet werden, dass die Entladekapazität der Dünnschicht betragsmäßig nahezu ihrer Ladekapazität entspricht, was auf eine reversible Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen und damit eine hohe Coulomb'sche Effizienz hindeutet. Wie in den Teildiagrammen von Abb. 101 ersichtlich ist, stellt die untersuchte Zelle den größten Teil ihrer Kapazität in einem Spannungsbereich um 4,0 V zur Verfügung, was ein bekanntes Charakteristikum des Lithiummanganoxid Spinells ist (vgl. Kapitel 2.3.2). Dies ist eine Bestätigung, dass die Synthese dieser Phase erfolgreich durchgeführt werden konnte. Weiter ist zu erkennen, dass sowohl mit steigender Ladeschlussspannung als auch mit niedrigerem Lade- und Entladestrom die Kapazität der Zelle zunimmt.



**Abb. 101:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus [Abb. 100](#) berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklierbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu$ A b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu$ A c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu$ A d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu$ A

**Abb. 102** zeigt abschließend den zugehörigen Verlauf der Lade- und Entladekapazität, dargestellt über der durchgeführten Anzahl an Gesamtzyklen. Die gestrichelten senkrechten Linien geben jeweils den Startzeitpunkt und Endzeitpunkt eines neuen Experiments mit veränderten Testparametern an. Die grünen Rechtecke stehen für die Werte der Ladekapazität, wohingegen die schwarzen Sterne die Entladekapazitäten repräsentieren. Im ersten Abschnitt beträgt die spezifische Kapazität der Zelle zwischen 52 mAh/g und 36 mAh/g, im zweiten Abschnitt zwischen 55 mAh/g und 48 mAh/g, im dritten Abschnitt zwischen 63 mAh/g und 55 mAh/g und im letzten Abschnitt (bei höheren Zyklenzahlen) konnten mit einem reduzierten Lade- und Entladestrom Kapazitäten zwischen 66 mAh/g und 53 mAh/g erzielt werden.

Weiter lässt sich beobachten, dass die Kapazität in jedem Abschnitt fallende Tendenz zu steigenden Zyklenzahlen zeigt, was auf Degradation des Gesamtsystems hindeutet (siehe auch [Kapitel 5](#)). Diese Degradation könnte allerdings ab 35 Zyklen größtenteils abgeschlossen sein, da ab diesem Zeitpunkt die spezifische Kapazität ein stabiles Plateau bei  $\sim 54$  mAh/g entwickelt.



**Abb. 102:** Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohröfen: 675 °C, 30 min,  $\sim 101$  kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus [Abb. 100](#) und [Abb. 101](#).

Die gleichen Untersuchungen wurden an einer zweiten Dünnschichtkathode durchgeführt. Diese wurde mit den gleichen Herstellungsparametern synthetisiert. Allerdings lag das Substrat dieser Schicht an einer etwas anderen Stelle unter dem Target. Auf diese Weise können geringfügige Plasma- und Wachstumsinhomogenitäten während der Beschichtung auf das Batterieverhalten der Schicht untersucht werden. Beim Magnetron-Hochleistungskathodenerstäuben sind nämlich sowohl die Ionenstromdichte als auch die Aufwachsrate ortsabhängige Größen hinsichtlich der Substratposition unter dem Target.

Abb. 103, Abb. 104 und Abb. 105 zeigen die zugehörigen elektrochemischen Ergebnisse. Zunächst sind wieder die zeitabhängigen Strom- und Spannungsverläufe in Abb. 103 dargestellt.

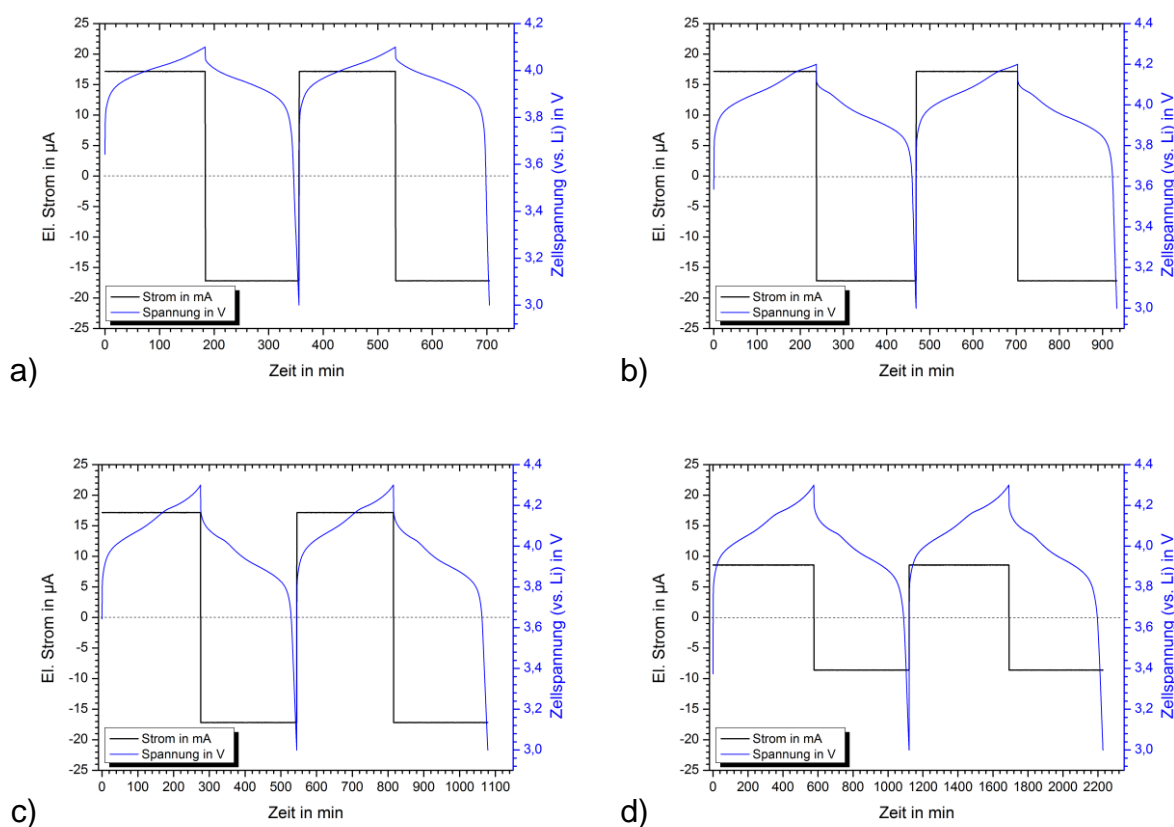
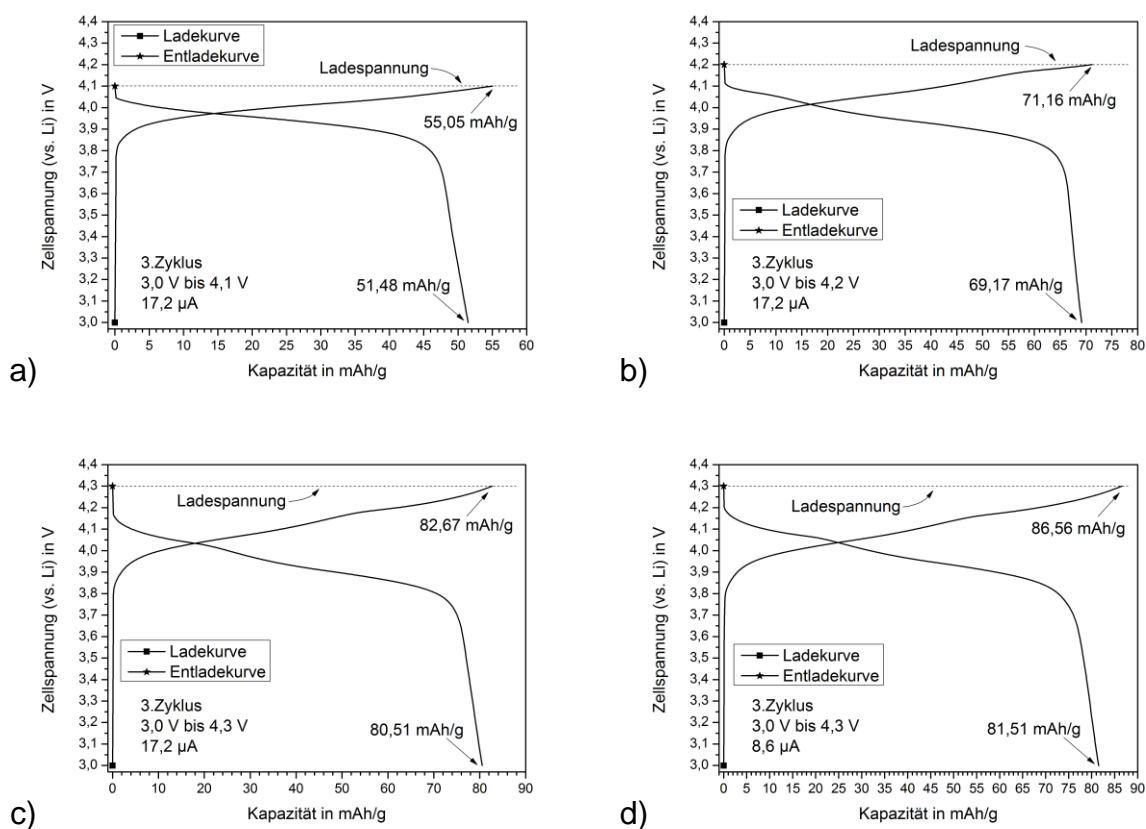


Abb. 103: Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu\text{A}$ . Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohofen: 675 °C, 30 min,  $\sim 101$  kPa Luft.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Lade- und Entladespannungsverläufe nahezu den Kurven aus [Abb. 100](#) gleichen, nur mit dem Unterschied, dass die Einzelzyklen jetzt länger dauern. Beispielsweise dauerte der 3. Zyklus aus [Abb. 100a](#) etwa 280 min wohingegen der gleiche Zyklus jetzt in [Abb. 103a](#) rund 80 min länger dauert. Dies lässt auf eine höhere Kapazität schließen, was sich auch in den zugehörigen Kapazitätsverläufen in [Abb. 104](#) und [Abb. 105](#) widerspiegelt. [Abb. 104d](#) zeigt, dass mit dieser Schicht eine spezifische Entladekapazität von  $\sim 81$  mAh/g erzielt werden konnte<sup>70</sup>. Diese Diskrepanz im Vergleich zur vorhergehenden Dünnschichtkathode lässt sich auch im Zyklusverlauf der spezifischen Kapazität ([Abb. 105d](#)) erkennen. Mögliche Ursachen werden im Diskussionsteil besprochen.



**Abb. 104:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus [Abb. 103](#) berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklierbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu$ A b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu$ A c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu$ A d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu$ A

<sup>70</sup> Im Vergleich zu den  $\sim 63$  mAh/g aus [Abb. 101d](#).

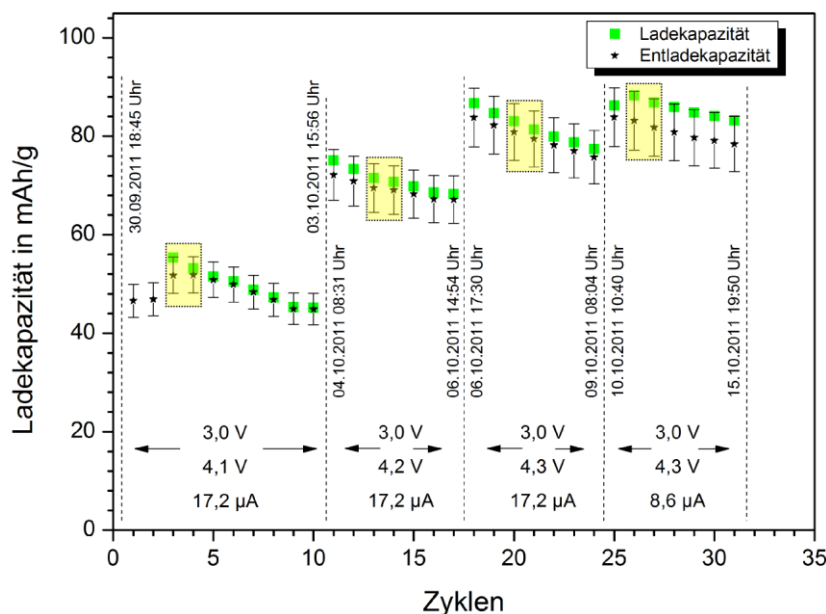
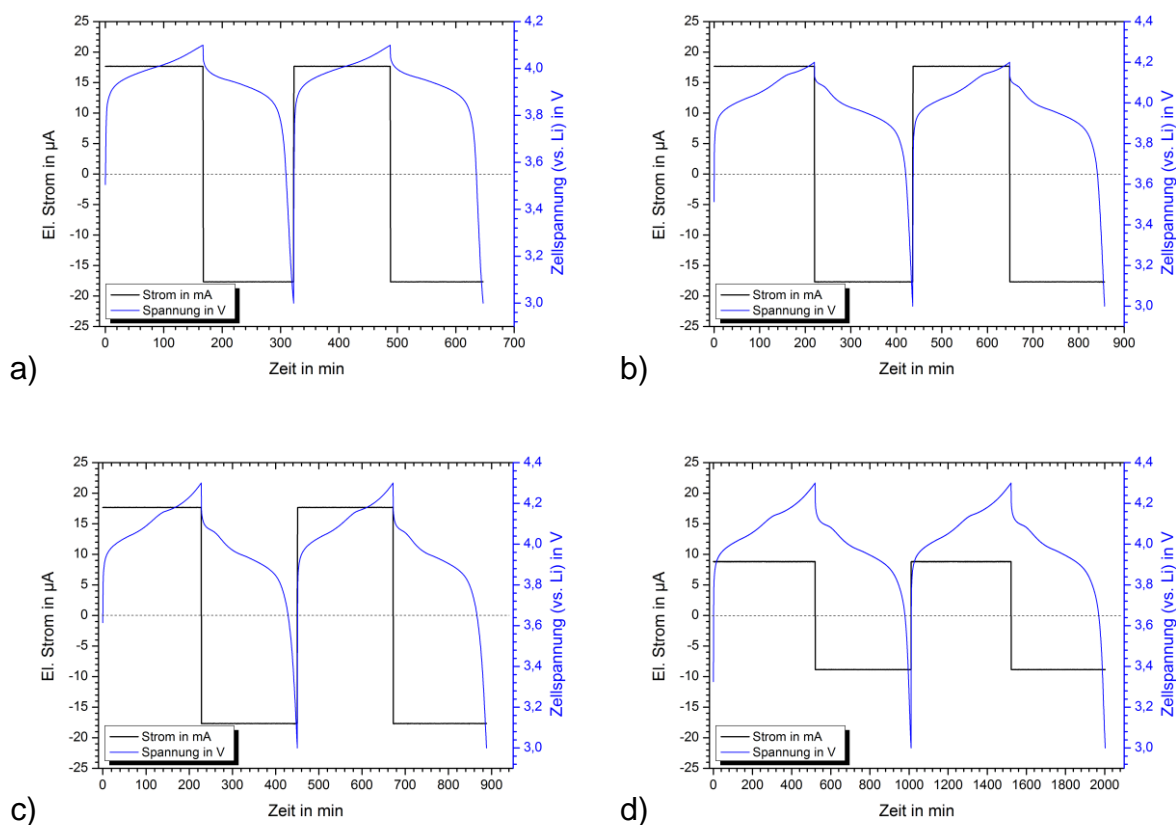


Abb. 105: Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus Abb. 103 und Abb. 104.

Neben den zwei unter 0,5 Pa abgeschiedenen Schichten wurden auch elektrochemische Messungen an zwei Dünnschichtkathoden durchgeführt, die mit dem gleichen Target bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa hergestellt wurden. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 106 bis Abb. 111 dargestellt. Auch diese Schichten wurden vor dem Batterietest bei  $675\text{ °C} \pm 15\text{ °C}$  unter Umgebungsluft gegläht, um ihre Kristallinität zu verbessern. Danach lagen die Schichten in einer kubischen Spinnell-Phase mit (111)-Textur vor. Wie aus Abb. 106, Abb. 107 und Abb. 108 entnommen werden kann, wurden die Untersuchungen analog zu den Messungen aus Abb. 100 bis Abb. 102 durchgeführt, um Vergleichbarkeit zwischen den Proben zu gewährleisten. Auch die Probenposition unter dem Target während der Beschichtung wurde nicht verändert. Abb. 106 zeigt den zeitlichen Strom- und Spannungsverlauf der ersten bei 4,0 Pa hergestellten Dünnschichtkathode. Die eingepprägten Ströme betragen allerdings aus Gründen der Vergleichbarkeit nun 17,7  $\mu\text{A}$  und 8,85  $\mu\text{A}$ . Damit wurde die etwas größere Schichtdicke der bei 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten<sup>71</sup> berücksichtigt. Die in Abb. 106 dargestellten Lade- und Entladespannungen

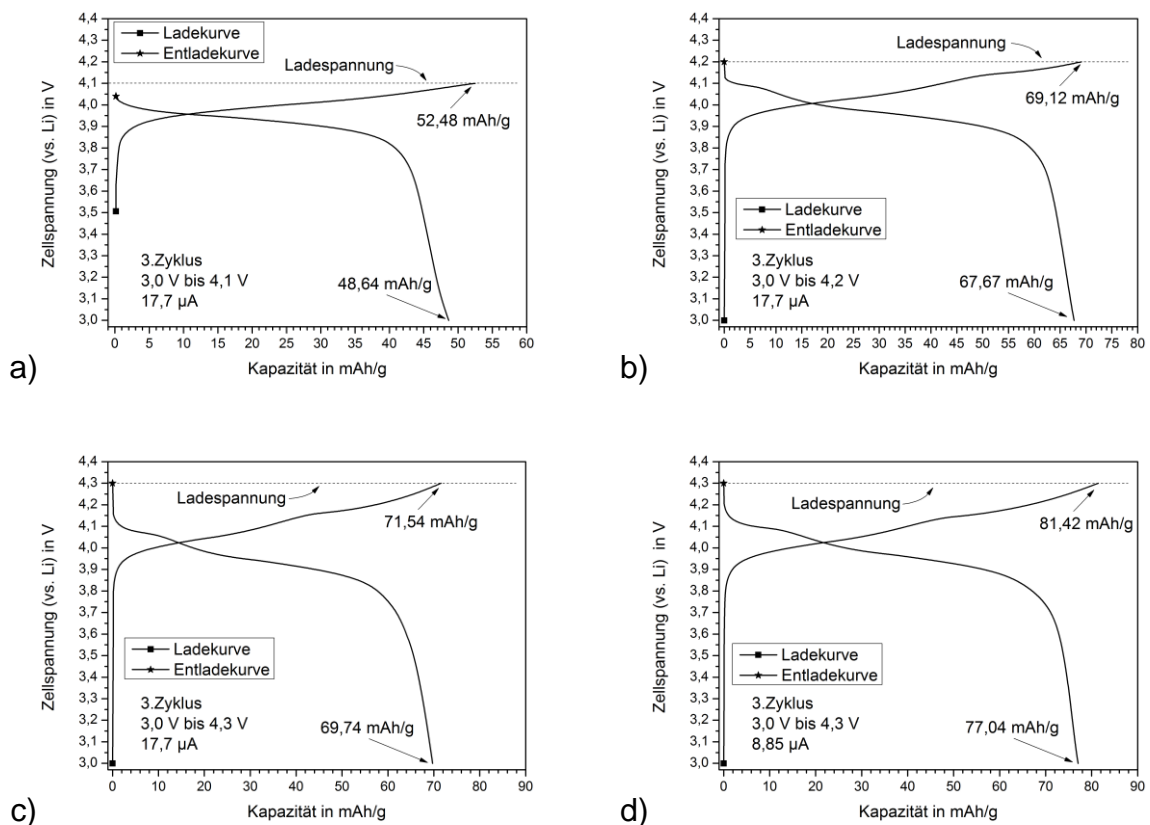
<sup>71</sup> Im Vergleich zu den bei 0,5 Pa synthetisierten Schichten.

zeigen mit steigender oberer Ladeschlussspannung ebenfalls zusätzliche Lade- und Entladeplateaus, die zu einer Verlängerung der Zyklen von etwa 320 min bei 4,1 V (Abb. 106a) auf knapp 450 min bei 4,3 V (Abb. 106c) führen. Wird der Strom auf 8,85  $\mu\text{A}$  halbiert (Abb. 106d), dauert ein Gesamtzyklus zwischen 3,0 V und 4,3 V etwa 1000 min oder 16,6 Stunden. Analog zu den Ergebnissen aus Abb. 101 wurden auch für diese Dünnschichtkathode die jeweiligen spezifischen Kapazitäten berechnet und als Lade- und Entladekurve zusammen mit der Zellspannung dargestellt (Abb. 107).



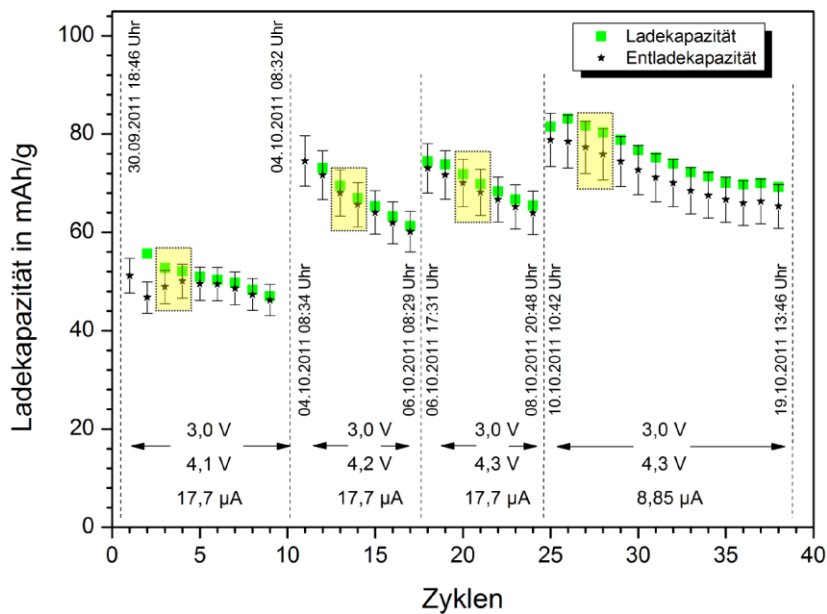
**Abb. 106:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85  $\mu\text{A}$ . Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmehandlung im Rohrofen: 675  $^\circ\text{C}$ , 30 min,  $\sim 101$  kPa Luft.





**Abb. 107:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus [Abb. 106](#) berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklierbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7  $\mu$ A b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7  $\mu$ A c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7  $\mu$ A d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85  $\mu$ A.

Die zugehörigen Verläufe des 3. Gesamtzyklus sind den jeweiligen Teildiagrammen zu entnehmen. Sowohl mit zunehmender oberer Ladeschlussspannung ([Abb. 107a](#) bis [Abb. 107c](#)) als auch mit kleiner werdendem Laststrom ([Abb. 107d](#)) steigt die spezifische Entladekapazität bei dieser Probe von 48,64 mAh/g auf 77,04 mAh/g. [Abb. 108](#) zeigt analog zu den Ausführungen zu [Abb. 102](#) den Verlauf der spezifischen Lade- und Entladekapazität über der Zyklenzahl. Auch hier sind eine Änderung der spezifischen Kapazitäten unter veränderten Lastprofilen und eine Degradation mit steigenden Zyklenzahlen zu erkennen.

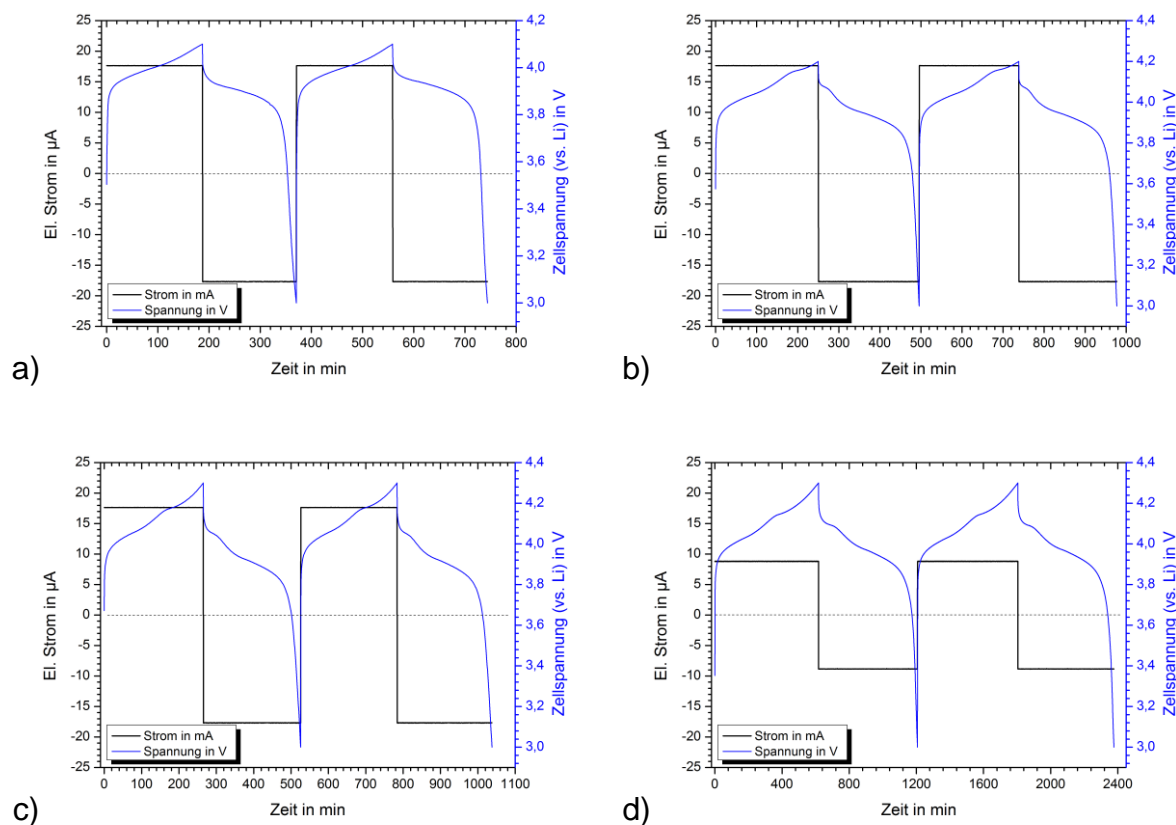


**Abb. 108:** Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohröfen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus [Abb. 106](#) und [Abb. 107](#).

[Abb. 109](#) bis [Abb. 111](#) zeigen die elektrochemischen Messergebnisse der zweiten 4,0 Pa-Dünnschichtkathode nach der Wärmebehandlung, die an der anderen Position unter dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target hergestellt wurde. Die Probenposition war die Gleiche wie die der Probe, mit der die Ergebnisse aus [Abb. 103](#) bis [Abb. 105](#) erzielt wurden. Die experimentelle Versuchsführung wurde, was die Lade- und Entladecharakteristik angeht, im Vergleich zu den vorhergehenden Messungen nicht geändert.

Wie aus den Teilabbildungen in [Abb. 109](#) hervorgeht, zeigt auch diese Zelle elektrochemisches Verhalten und der dritte Gesamtzyklus dauert je nach Versuchsbedingungen zwischen 380 min und 1200 min. Damit konnten spezifische Entladekapazitäten zwischen 57,45 mAh/g und 92,46 mAh/g erzielt werden (siehe [Abb. 110a](#) bis [Abb. 110d](#)).

Den Abschluss der elektrochemischen Messungen dieser Probe bildet dann wieder der zeitliche Verlauf der Kapazität über der Zyklenzahl (siehe [Abb. 111](#)). Auch hier ergibt sich ein analoges Verhalten zu den vorhergehenden Messungen, nur mit dem Unterschied, dass die erzielten spezifischen Kapazitäten im Vergleich zu den vorher untersuchten Proben höher liegen. Dieses Verhalten kann mehrere Ursachen haben und wird im [Kapitel 5](#) näher diskutiert.



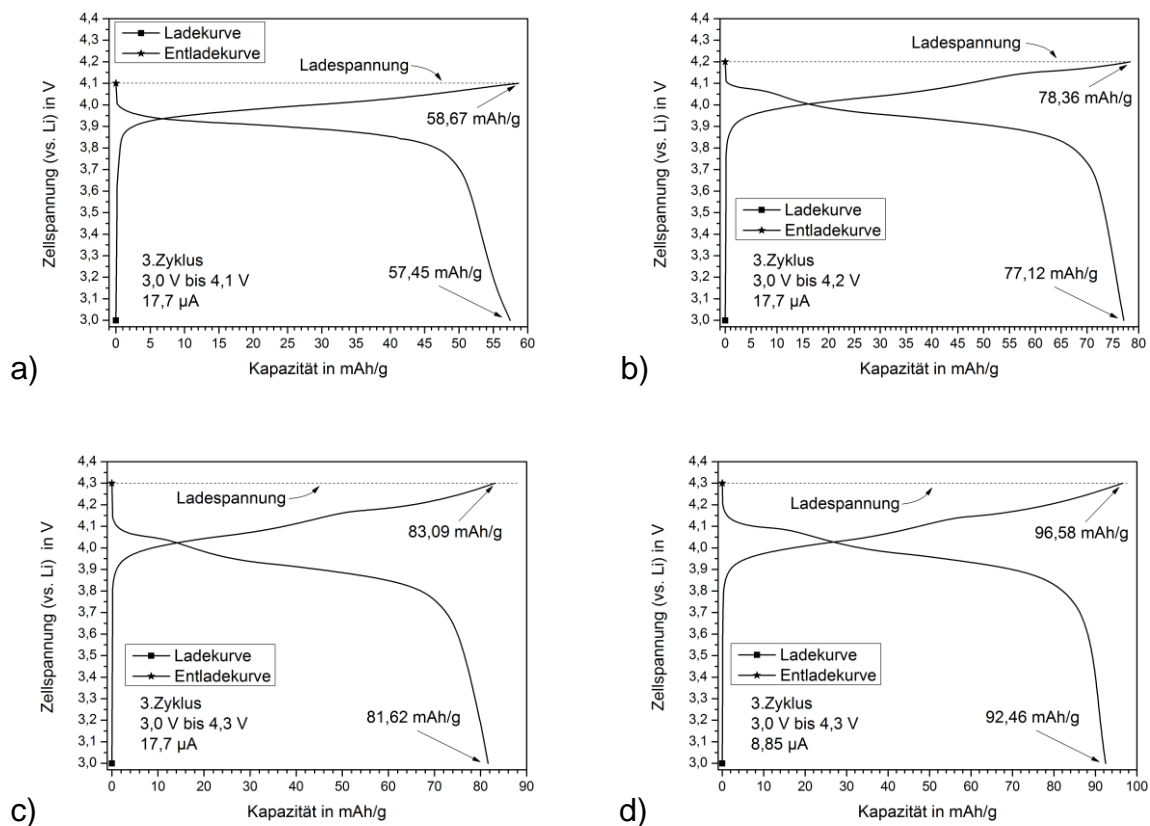
**Abb. 109:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7 µA b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7 µA c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7 µA d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85 µA. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft.

Auf Grund dieser Beobachtungen lässt sich zusammenfassen, dass die synthetisierten Dünnschichten (sowohl (440)-texturiert als auch (111)-texturiert) erfolgreich auf elektrochemische Aktivität untersucht werden konnten, und dabei spezifische Kapazitäten zwischen ~50 mAh/g und ~95 mAh/g erzielt wurden.

Die Dünnschichtkathode zu [Abb. 110d](#) ist demnach in der Lage, über einen Zeitraum von etwa 745 min einen elektrischen Strom von 8,85 µA zur Verfügung zu stellen. Das bedeutet, dass lithiummanganoxidbasierte Dünnschicht-Feststoffzellen<sup>72</sup>, die beispielsweise als Notstromversorgung in Mikroprozessoren integriert werden, im Falle eines Stromausfalls, gespeicherte Informationen in den flüchtigen Speichern

<sup>72</sup> Die Schichtfläche betrug 1,13 cm<sup>2</sup>.

(SRAM oder Register) des Prozessors, für bis zu acht Tage<sup>73</sup> aufrecht erhalten und damit eine Karenzzeit bis zum Totalausfall des Systems überbrücken könnten.



**Abb. 110:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus [Abb. 109](#) berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklierbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7 µA b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7 µA c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7 µA d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85 µA.

<sup>73</sup> Rechenbeispiel wurde an einem kommerziellen Standard-Mikroprozessor des Typs „ATmega8“ der Firma Atmel im „Power-down Modus“ (Watchdog Timer Disabled) bei ~4 V Betriebsspannung durchgeführt. Vgl. Datenblatt des „ATmega8“ der Firma Atmel.

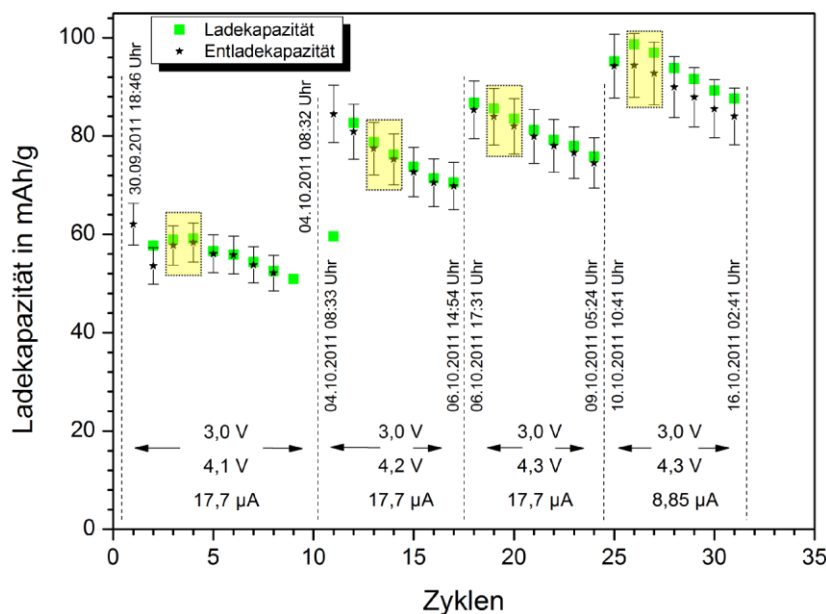
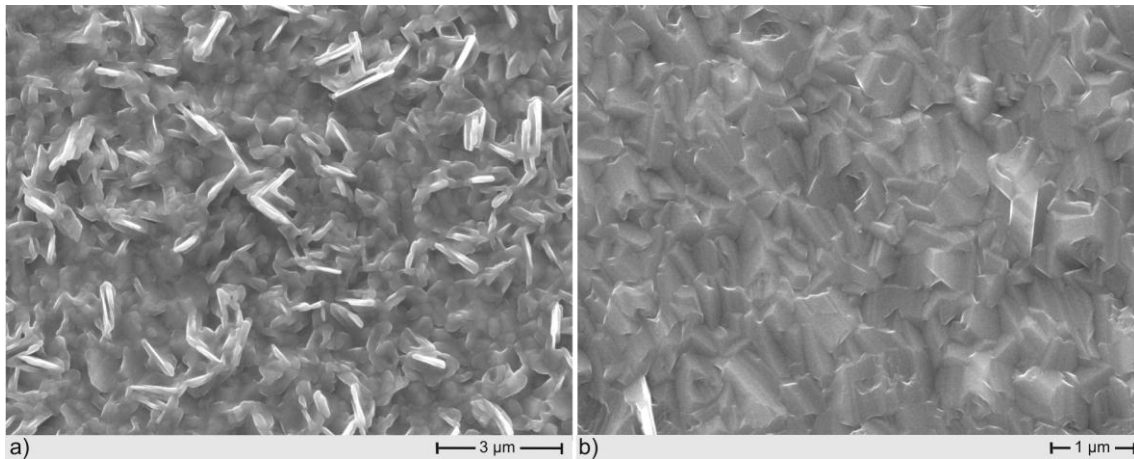


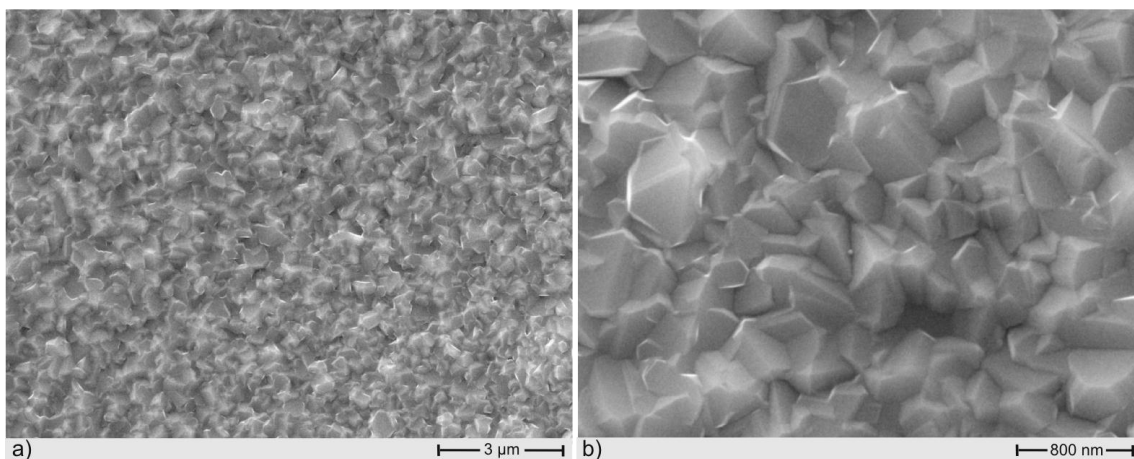
Abb. 111: Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus Abb. 109 und Abb. 110.

Auch wenn sowohl die (111)-texturierten Schichten als auch die (440)-texturierten Schichten erfolgreich elektrochemisch zyklisiert werden konnten, so ergaben tiefergehende Messungen an diesen Schichten jedoch, dass sie aus mehreren Gründen nicht als ideales Modellsystem für die Untersuchung eines (111)- oder (440)-Textureinflusses auf das elektrochemische Verhalten der Dünnschicht verwendet werden können: Es existieren nämlich gewisse Unterschiede, die mitunter größeren Einfluss auf das Batterieverhalten haben, als es von der Kristallorientierung zu erwarten wäre.

Betrachtet man beispielsweise mit dem Rasterelektronenmikroskop die Oberfläche der bei etwa 675 °C geglähten 0,5 Pa-Schicht (Abb. 112a und Abb. 112b) im Vergleich zu der Oberfläche einer geglähten 4,0 Pa-Schicht (Abb. 113a und Abb. 113b), so fällt auf, dass signifikante Unterschiede existieren. Während die 0,5 Pa-Schicht neben glatten Stellen (Abb. 112b) auch raue Oberflächenbereiche (Abb. 112a) erkennen lässt, so zeigt die unter 4,0 Pa hergestellte Schicht eine eher einheitlichere Fläche bestehend aus ineinander geschachtelten Blöcken. Die Oberflächenmorphologie hat starken Einfluss auf das Batterieverhalten, da eine raue Schicht mehr Kontaktfläche mit dem Flüssigelektrolyt bildet, und damit Einfluss auf die Diffusionsströme der Lithium-Ionen zwischen Schicht und Flüssigelektrolyt nimmt.



**Abb. 112:** Oberflächenmorphologie einer Schicht mit den folgenden Herstellungsparametern: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrfen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. Die Schicht zeigte über die ganze Probenoberfläche verteilt zwei unterschiedlich ausgebildete Oberflächen-Typen (siehe Teilbilder a) und b)). (a Vergrößerung 10.000-fach; b Vergrößerung 20.000-fach).



**Abb. 113:** Oberflächenmorphologie einer Schicht mit den folgenden Herstellungsparametern: LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrfen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die Oberfläche zeigte ein einheitliches Aussehen. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. a) Vergrößerung 10.000-fach b) Vergrößerung 35.000-fach.

Ein weiterer Unterschied zwischen den 0,5 Pa- und 4,0 Pa-Proben ist [Abb. 87](#) zu entnehmen. Die abgeschiedenen Dichten sind nicht exakt identisch. Auch dieser Unterschied würde sich im absoluten Vergleich der spezifischen Lade- und Entladekapazitäten der (440)- und (111)-texturierten Schicht niederschlagen.



Zusätzlich zeigt [Abb. 93](#), dass ab Temperaturen oberhalb von 600 °C ein zusätzlicher Röntgenbeugungsreflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta = 62,96^\circ$  als linke Schulter im (440)-Reflex der kubischen Spinell-Phase entsteht. Dieser könnte auf eine mögliche Fremdphase hindeuten, was einen direkten Vergleich zwischen der (440)- und (111)-Textur komplett unmöglich machen würde, da der Einfluss einer solchen Fremdphase sehr groß wäre.

Um einen fundierten wissenschaftlichen Vergleich zwischen dem (440)-texturierten Spinell und dem (111)-texturierten Spinell anstellen zu können, wäre es wünschenswert ein Modellsystem zu entwickeln, bei dem so viele Parameter bzw. Eigenschaften wie möglich identisch und dennoch die Kristallorientierung unterschiedlich ist. Dies ist Gegenstand des folgenden Teilkapitels.

#### **4.5.2 Entwicklung eines Modellsystems zur Untersuchung texturbedingter Einflüsse auf das Batterieverhalten der kubischen Spinell-Struktur.**

Um den Einfluss der Schichttextur auf das elektrochemische Verhalten von Dünnschichtkathoden untersuchen zu können, ist es notwendig Schichten herzustellen, die zwar in ihrer Texturorientierung unterschiedlich, in ihrem sonstigen Aufbau aber annähernd gleich sind. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Erarbeitung eines solchen Modellsystems für die kubische Spinell-Struktur.

Aus [Kapitel 4.4.2](#) ist bekannt, dass die bei geringeren Arbeitsgasdrücken hergestellten Li-Mn-O Schichten schon nach der Beschichtung geordnete, kristalline Bereiche im Nanometerbereich besitzen, welche sich durch einen breiten Röntgenreflex unter einem Beugungswinkel von  $2\Theta \sim 61,70^\circ$  zeigen (vgl. [Abb. 93](#) und [Abb. 94](#)). Diese kristalline Grundordnung sorgt dafür, dass die Schichten während der Wärmenachbehandlung in eine (440)-texturierte kubische Spinell-Phase kristallisieren.

Erhöht man den Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa auf 4,0 Pa, so fällt das Plasmapotenzial und damit die Ionenenergie kontinuierlich ab; des Weiteren auch die Ionensättigungsstromdichte. Die Aufwachsrate hingegen variiert kaum ( $\sim 7\%$  vgl. [Abb. 86](#)). Dies führt dazu, dass auch die deponierte Energie pro schichtbildendes Teilchen, die zur Beweglichkeitserhöhung während des Schichtwachstums genutzt werden kann, sinkt. Man erwartet deshalb mit zunehmendem Argon-Arbeitsgasdruck einen Übergang von einem nanokristallinen Gefüge zu einem amorphen Netzwerk. Dies wird hier zu größeren Drücken hin auch beobachtet (vgl. [Kapitel 4.4.2](#)) und die Schichten kristallisieren während der Wärmenachbehandlung mit einer (111)-Textur aus.

Wenn der Einfluss der Textur auf das elektrochemische Verhalten untersucht werden soll, ist es von Vorteil, als Modellsystem zwei Schichten zu wählen, die in ihren Plasmabedingungen während der Beschichtung zwar nahe beieinander liegen (also möglichst gleiche Synthesebedingungen besitzen), aber dennoch nach der Wärmebehandlung zu zwei verschiedenen Texturen auskristallisieren. Für diesen Zweck wurde demnach ein Vergleich zwischen den unter 2,0 Pa und 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten angestrebt. Hierfür gibt es mehrere Gründe:

Da bei diesen beiden Proben die Plasmabedingungen näher beieinander liegen als bei den bei 0,5 Pa und 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten, wird erwartet, dass diese beiden Schichten sich ähnlicher hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und des Schichtaufbaus sind. Dies wird auch experimentell bestätigt. Betrachtet man die chemischen Zusammensetzungen der bei 2,0 Pa und 4,0 Pa hergestellten Schichten ([Abb. 88](#)), so fällt auf, dass sie im Rahmen der statistischen Fehlergrenze von  $\sim 1,0$  at. % fast identisch sind. Das ist eine wichtige Voraussetzung, um den Einfluss der Textur auf das elektrochemische Verhalten der Schicht zu untersuchen. Auch beim Vergleich der Massendichte ([Abb. 87](#)) fällt auf, dass diese fast identisch sind. Somit sind diese beiden Herstellungsparameter wesentlich besser geeignet, ein Modellsystem zur Untersuchung von Textureinflüssen zu bilden. Des Weiteren muss die Temperatur der Wärmenachbehandlung von 700 °C auf 600 °C abgesenkt werden. Dies hat zur Folge, dass bei dieser Temperatur der (440)-Reflex (aus [Abb. 94](#)) noch ohne Schulter bei  $2\Theta = 62,97^\circ$  vorliegt und damit eine mögliche Fremdphase bei dieser Temperatur nicht zu erwarten ist.

Für die folgenden Messungen wurden nacheinander zwei neue Beschichtungsläufe mit dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target bei 2,0 Pa und 4,0 Pa durchgeführt, um einen vergleichbaren Satz von Schichten identischer Dicke zu erhalten. So werden später beispielsweise nur Proben miteinander verglichen, die an der gleichen Stelle unter dem Target lagen. Um während der Wärmenachbehandlung identische Temperaturen, und Aufheiz- und Abkühlrampen zu gewährleisten, wurden immer gleichzeitig eine 2,0 Pa- und eine 4,0 Pa-Probe im Ofen dicht nebeneinander gelegt. Zur Wärmenachbehandlung wurde der Muffelofen benutzt, da dieser ein wesentlich homogeneres Temperaturprofil besitzt als der Rohrofen. Vom experimentellen Standpunkt existierte also außer dem Prozessgasdruck während der Beschichtung kein Unterschied zwischen den getemperten 2,0 Pa- und 4,0 Pa-Schichten.

[Abb. 114b](#) und [Abb. 114d](#) zeigt die temperaturabhängige Phasenentwicklung der Schichten bis zu einer Ofentemperatur von 600 °C anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen. [Abb. 114b](#) zeigt die Ergebnisse der 4,0 Pa-Schicht und [Abb. 114d](#) der 2,0 Pa-Schicht. Beide Verläufe zeigen den bekannten Verlauf, wie er auch schon in



Abb. 94 und Abb. 95 bis 600 °C beobachtet werden konnte. Allerdings wurden jetzt zusätzlich nach jedem Tempersschritt auch Raman-Messungen durchgeführt, um evtl. vorliegende Fremdphasen, z.B. ein amorphes Netzwerk, besser identifizieren zu können. Abb. 114a zeigt die Raman-Messungen für die 4,0 Pa-Schicht und Abb. 114c für die 2,0 Pa-Schicht.

Wie zu erkennen ist (vgl. auch Kapitel 5), zeigen die Röntgendiffraktogramme bei 600 °C beide eine kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase in unterschiedlicher Kristallorientierung. Die Raman-Spektren beider Schichten sind jedoch bei allen untersuchten Temperaturen nahezu identisch, was auf gleiche chemische Bindungsverhältnisse in den Schichten schließen lässt. Das Raman-Spektrum der 300 °C-Stufe zeigt eine breite Bande bei etwa  $620\text{ cm}^{-1}$ . Bei 400 °C können dann fünf Signale bei den Wellenzahlen von etwa  $612\text{ cm}^{-1}$ ,  $493\text{ cm}^{-1}$ ,  $438\text{ cm}^{-1}$ ,  $413\text{ cm}^{-1}$  und  $369\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden.

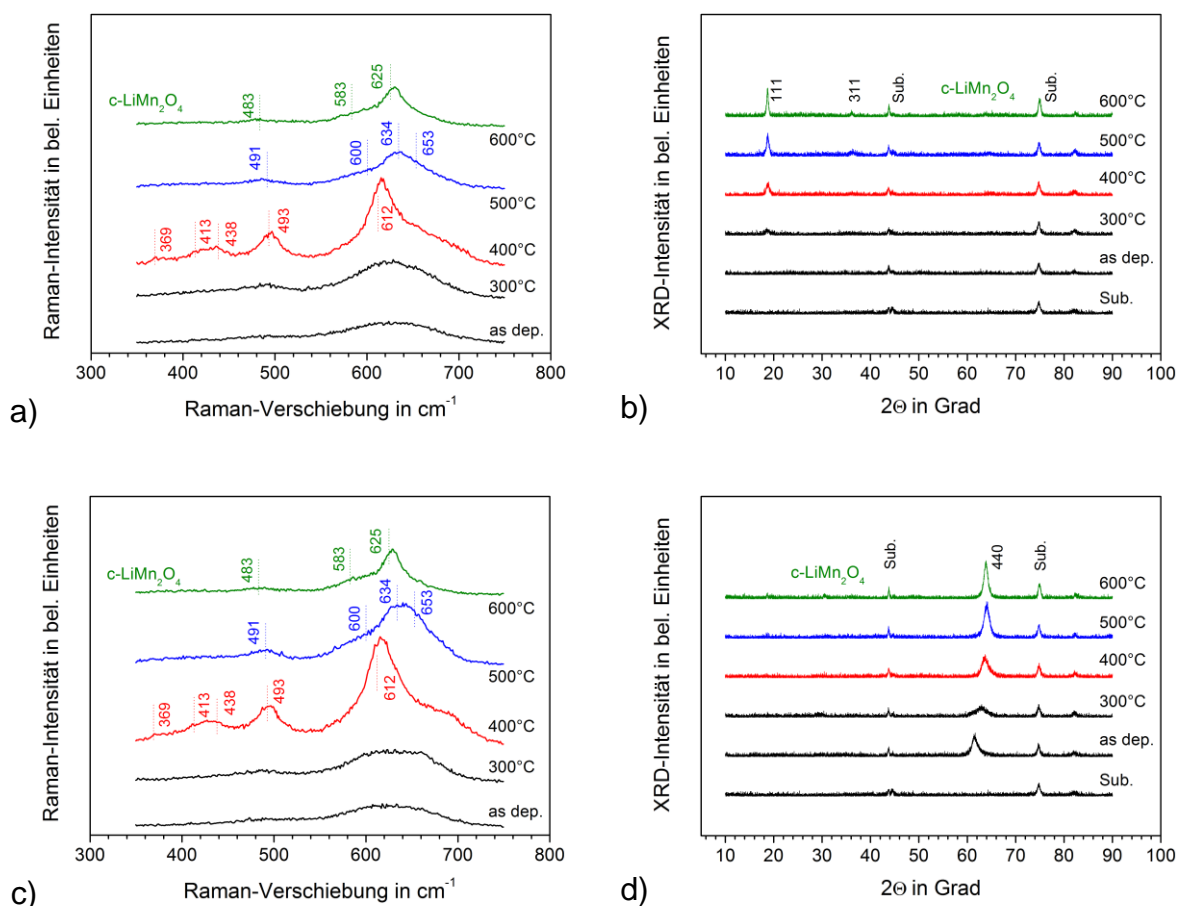
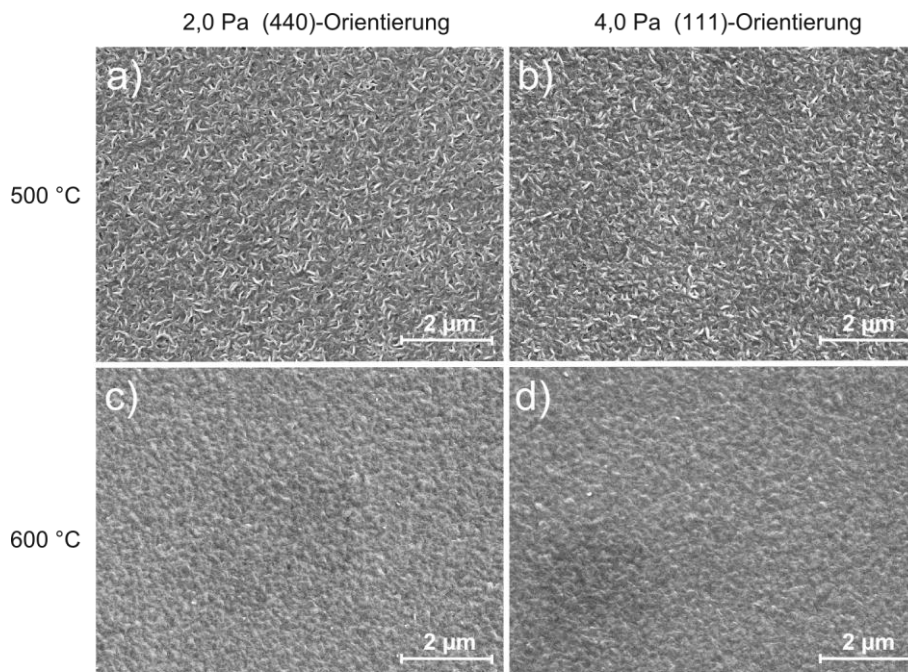


Abb. 114: Temperaturabhängige Entwicklung der Schichtphase zwischen Raumtemperatur und 600 °C. a) Raman-Messungen an einer 4,0 Pa-Schicht b) zugehöriger XRD-Verlauf c) Raman-Messungen an einer 2,0 Pa-Schicht d) zugehöriger XRD-Verlauf.

Glüht man die Proben weiter auf 500 °C, so verändert sich das Raman-Spektrum erneut und zeigt seine intensivste Bande bei  $\sim 634 \text{ cm}^{-1}$ . Nach einer Wärmebehandlung auf 600 °C hat sich diese Bande dann zu niedrigeren Wellenzahlen nach  $625 \text{ cm}^{-1}$  verschoben. Zusätzlich existieren in diesem Spektrum dann noch zwei weitere kleinere Signale bei  $483 \text{ cm}^{-1}$  und  $583 \text{ cm}^{-1}$ . Alle Banden werden in [Kapitel 5](#) näher diskutiert.

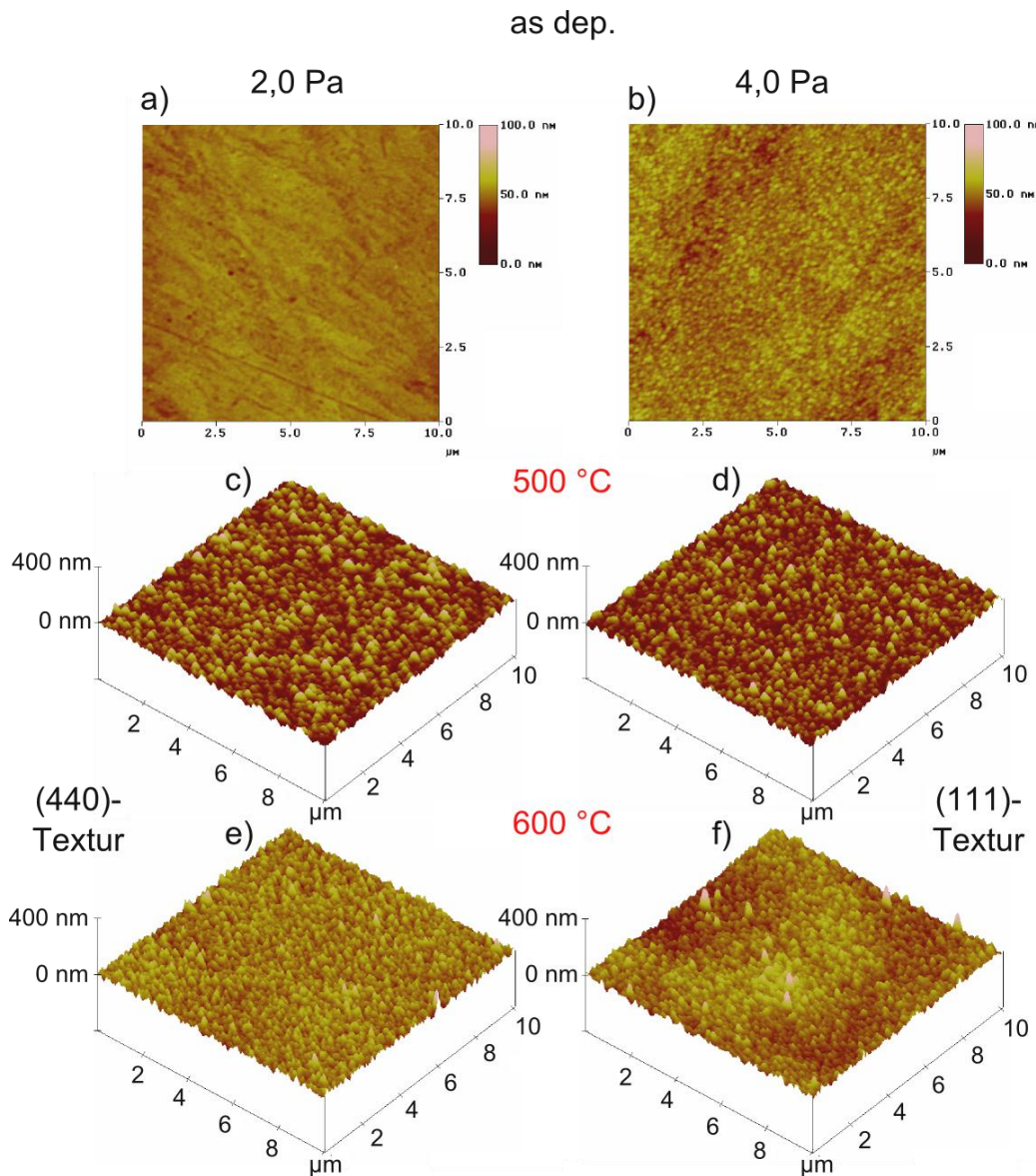
Bis zu diesem Punkt kann also festgehalten werden, dass die unterschiedlich texturierten Schichten die gleiche Kristallstruktur besitzen, nahezu gleiche chemische Zusammensetzung und Massendichte besitzen, nach einer Wärmebehandlung auf 600 °C identische chemische Bindungsverhältnisse aufweisen, keine per Raman oder XRD beobachtbare Fremdphasen zeigen und gleich dick sind.



**Abb. 115:** a)/c): Oberflächenmorphologie einer (440)-texturierten kubisch-Lithiummanganoxid-Spinell-Schicht, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa hergestellt und bei 500 °C (a) und 600 °C (c) wärmenachbehandelt wurde. b)/d) Oberflächenmorphologie einer (111)-texturierten kubisch-Lithiummanganoxid-Spinell-Schicht, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa hergestellt und bei 500 °C (b) und 600 °C (d) wärmenachbehandelt wurde. Vergrößerung jeweils 15000-fach.

Als nächster Schritt wurde eine Untersuchung der Oberflächenmorphologie beider Systeme analog zu [Abb. 112](#) und [Abb. 113](#) durchgeführt. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in [Abb. 115](#) dargestellt. [Abb. 115a](#) und [Abb. 115c](#) zeigen dabei die Oberflächen einer bei 500 °C und 600 °C wärmenachbehandelten

2,0 Pa-Schicht wohingegen [Abb. 115b](#) und [Abb. 115d](#) die entsprechenden Oberflächen der 4,0 Pa-Schicht zeigen. Beide bei 500 °C geglähten Schichten zeigen poröse ca. 400 nm lange stängelartige Strukturen, wohingegen die bei 600 °C geglähten Schichten wieder die ineinander geschachtelten Blöcke erkennen lassen, wie sie auch schon in [Abb. 113](#) zu sehen waren.



**Abb. 116:** Dreidimensionale Höhenprofile der abgeschiedenen (a/b), geglähten 2,0 Pa- (c: 500 °C / e: 600 °C) und 4,0 Pa-Schichten (d: 500 °C / f: 600 °C). Die laterale Ausdehnung beträgt jeweils 10 x 10 μm. Die zugehörigen Rauheitswerte sind in [Tab. 10](#) zusammengefasst.

Auch an diesem Beispiel lässt sich also erkennen, dass quasi keinerlei Unterschied zwischen der Oberflächenmorphologie einer bei 2,0 Pa und einer bei 4,0 Pa synthetisierten und wärmenachbehandelten Dünnschicht besteht. Weiter konnte mit diesen Messungen auch gezeigt werden, dass die Schichten keine sichtbaren Makrorisse oder Poren aufweisen.

Um allerdings nicht nur einen visuellen, sondern auch einen quantitativen Eindruck von der Gleichheit der Schichtoberfläche zu bekommen, wurden zusätzlich von allen Oberflächen aus [Abb. 115](#) rasterkraftmikroskopische Aufnahmen und Rauheitsmessungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in [Abb. 116](#) als dreidimensionale Höhenprofile dargestellt und in [Tab. 10](#) zusammengefasst. Die untersuchte Fläche auf der Probe betrug dabei  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Im abgeschiedenen Zustand sind die 4,0 Pa-Schichten ([Abb. 116b](#)) etwas rauer als die unter einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa hergestellten Schichten ([Abb. 116a](#)). Allerdings ist dieser Unterschied nach einer Wärmebehandlung auf 500 °C und 600 °C nicht mehr zu erkennen, und die Schichten können auch bezüglich ihrer Rauheit als nahezu identisch angesehen werden.

	<b>2,0 Pa (440)-Orientierung</b>	<b>4,0 Pa (111)-Orientierung</b>
<b>Abgeschieden</b>	2,4 nm $\pm$ 0,1 nm	4,1 nm $\pm$ 0,1 nm
<b>500 °C</b>	10,8 nm $\pm$ 0,1 nm	10,5 nm $\pm$ 0,2 nm
<b>600 °C</b>	11,6 nm $\pm$ 0,2 nm	11,5 nm $\pm$ 1,6 nm

[Tab. 10](#): Rauheitswerte der Oberflächen aus [Abb. 116](#). Die Werte wurden mit einem Rasterkraftmikroskop über eine Fläche von  $10 \times 10 \mu\text{m}$  ermittelt. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Positionen auf der Probe untersucht und die Einzelwerte dann gemittelt.

Die Rauheit der abgeschiedenen Schichten liegt auch in der gleichen Größenordnung, wie sie an den 2,0 Pa- und 4,0 Pa-Schichten schon mittels Röntgenreflektivitätsmessungen in [Kapitel 4.4.1](#) bestimmt wurde, und ist damit konsistent zu früheren Messungen. Auch aus den XRR-Messungen ging hervor, dass die 4,0 Pa-Schichten etwas rauer sind als die 2,0 Pa-Schichten.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass es gelungen ist, Schichten herzustellen, die nahezu identisch im Hinblick auf ihre Schichtdicke, chemische Zusammensetzung, Massendichte, chemische Bindungsverhältnisse, Oberflächenmorphologie und Rauheit sind, und dennoch gleichzeitig jeweils in unterschiedlichen Kristallorientierungen vorliegen. In [Tab. 11](#) sind alle Eigenschaften des erarbeiteten Modellsystems noch einmal kurz mit Zahlenwerten zusammengefasst.



Schichteigenschaft	Zustand <sup>*</sup>
1) Kristallorientierung	✓ Unterschiedlich (440) & (111)
2) Schichtdicke	✓ Identisch* 1,2 µm & 1,2 µm
3) Chemische Zusammensetzung	✓ Identisch* $\text{Li}_{1,08}\text{Mn}_{1,72}\text{O}_4$ & $\text{Li}_{1,02}\text{Mn}_{1,73}\text{O}_4$
4) Massendichte	✓ Identisch* 4,29 g/cm <sup>3</sup> & 4,25 g/cm <sup>3</sup>
5) Chemische Bindungsverhältnisse	✓ Identisch
6) Oberflächenmorphologie	✓ Identisch
7) Oberflächenrauheit	✓ Identisch* 11,6 nm & 11,5 nm
8) Phasenentwicklung mit steigender Temperatur	✓ Identisch

Tab. 11: Eigenschaften des in diesem Abschnitt erarbeiteten Modellsystems zur Untersuchung der Textureinflüsse an Lithiummanganoxid-Dünnschichten in Spinell-Struktur.

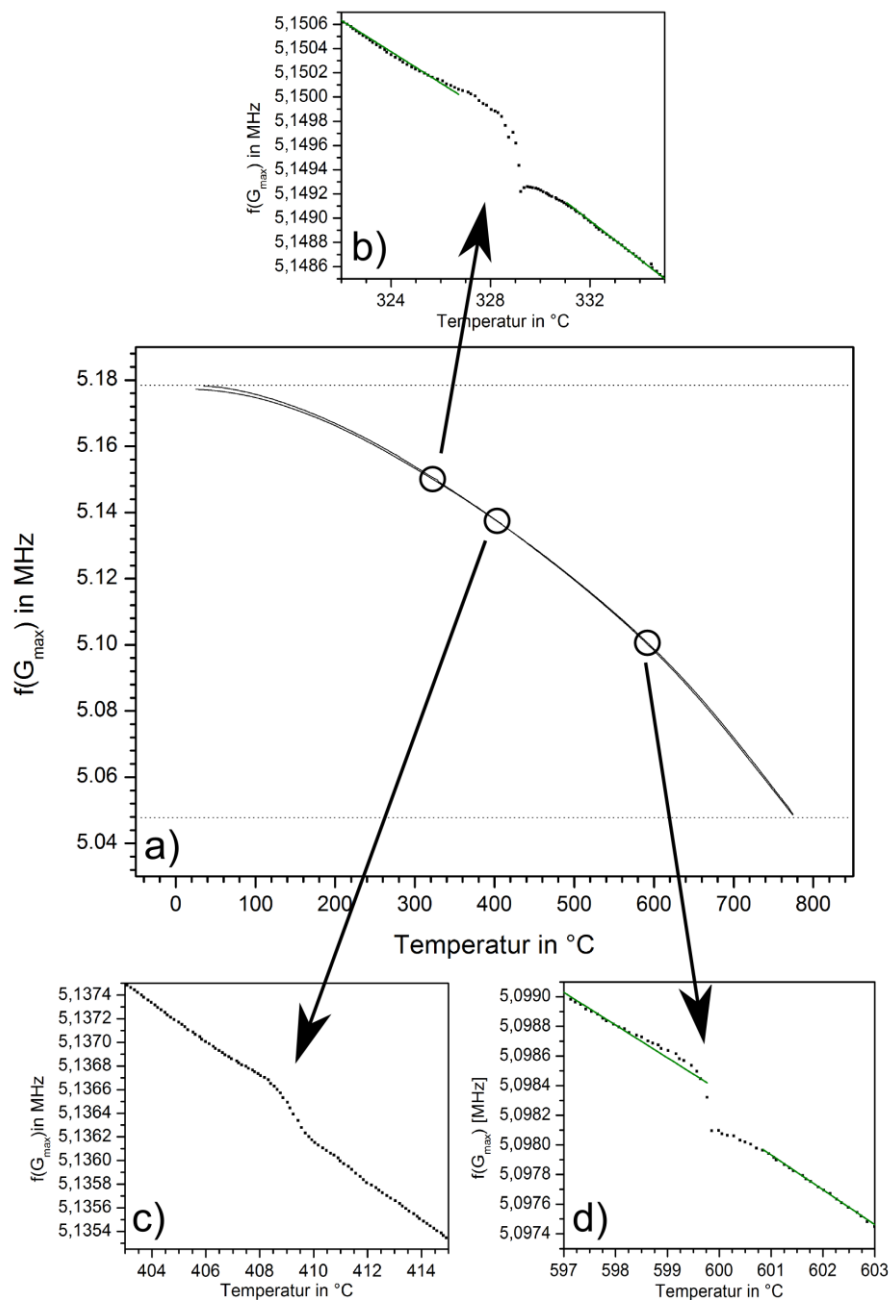
### 4.5.3 Dünnschichtkalorimetrie an einer Dünnschichtkathode mit kubischer Spinell-Struktur

Im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP1473 WeNDeLIB der Deutschen Forschungsgesellschaft, in welches sich diese Arbeit einbettet, wurde zusammen mit Projektpartnern der TU Clausthal getestet, ob sich das von ihnen entwickelte Verfahren zur Dünnschichtkalorimetrie prinzipiell auch für Lithiummanganoxid-basierte Dünnschichtkathoden aus dieser Arbeit eignet. Aufgrund der Fülle an Einzel- und Fremdphasen im ternären Li-Mn-O System wären kalorimetrische Schichtuntersuchungen zukünftig ein sehr hilfreiches Instrument, Phasenumwandlungen in dünnen Schichten während einer Wärmenachbehandlung besser untersuchen zu können. Als Modellsystem wurde hierzu eine Li-Mn-O Schicht ausgewählt, die mittels  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa und einer Hochfrequenzleistung von 100 W abgeschieden wurde. Diese Schicht wurde für diesen Zweck als besonders geeignet empfunden, da sie bei Raumtemperatur amorph ist und laut Raman-Messungen (vgl. Abb. 114a) mit steigender Temperatur drei unterschiedliche Schwingungsspektren aufweist. Damit lassen sich (auf Grundlage von Abb. 114a) mindestens drei Phasenübergänge zwischen Raumtemperatur und 600 °C vermuten.

Das Messergebnis der Projektpartner aus Clausthal an dieser Schicht ist in Abb. 117 näher veranschaulicht. Abb. 117a zeigt den Gesamtverlauf der Frequenz über einen Bereich der Ofentemperatur von 20 °C bis ~780 °C. Wie dem Diagramm entnommen werden kann, verändert sich die Resonanzfrequenz des Langasit-

\* Innerhalb der verfahrensbedingten Messgenauigkeit.

Resonators über diesen Temperaturbereich um etwa  $\Delta f = 128$  kHz von 5,176 MHz bei Raumtemperatur auf etwa 5,048 MHz bei 780 °C.



**Abb. 117:** Ergebnis der Dünnschichtkalorimetrie der Lithiummanganoxid Schicht (Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Argon-Arbeitsgasdruck 4,0 Pa; Hochfrequenzleistung am Target: 100 W;  $d_s$ : 1  $\mu\text{m}$ ). Aufgetragen wurde jeweils die Resonanzfrequenz über der Temperatur. a) Gesamtverlauf der Frequenz des Langasit-Resonators über dem untersuchten Temperaturbereich von 20 °C bis 780 °C. b) Der erste Phasenübergang findet bei etwa 330 °C, c) der zweite bei ungefähr 410 °C und d) der dritte knapp unterhalb von 600 °C statt.

Aufgrund der geringen Energie, die bei Phasenumwandlungen in solch dünnen Schichten umgesetzt wird, lassen sich in dieser Darstellung allerdings auf den ersten Blick noch keine spontanen Frequenzänderungen erkennen. Das ändert sich jedoch, wenn einzelne Abschnitte der Kurve vergrößert werden. Insgesamt konnten drei Phasenübergänge bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet werden.

Der erste Phasenübergang findet bei einer Temperatur von 330 °C statt und ist in [Abb. 117b](#) zu erkennen. Der zweite Phasenübergang ([Abb. 117c](#)) ist schwächer ausgeprägt und liegt bei einer Temperatur von ~410 °C. Der Dritte findet dann knapp unterhalb von 600 °C statt und ist in [Abb. 117d](#) dargestellt. Da bei allen drei Phasenübergängen die Frequenz plötzlich schneller abnimmt als angenommen, bedeutet dies, dass alle drei Phasenübergänge exothermen Charakter besitzen.

Zusätzlich wurde vom Projektpartner auch die bei jedem Phasenübergang freigesetzte exotherme Energie berechnet. Beim ersten Phasenübergang beträgt sie -50,2 J/g, beim zweiten -29,3 J/g und beim dritten -26,2 J/g [155]. Für detailliertere Betrachtungen der Einzelergebnisse sei allerdings auf die Veröffentlichungen der Kollegen aus Clausthal verwiesen [155, 156].

Die in diesem Kapitel erzielten Ergebnisse stehen in hervorragender Übereinstimmung mit den untersuchten Temperaturabschnitten aus [Abb. 114a](#). Abschließend lässt sich somit sagen, dass die Dünnschichtkalorimetrie offensichtlich ein sehr sensitives und vielversprechendes Verfahren darstellt, selbst kleinste Phasenumwandlungen auch im Li-Mn-O System zu detektieren. In Zukunft könnte damit eine Schnellcharakterisierung der hier abgeschiedenen Dünnschichtkathoden durchgeführt werden, um die charakteristischen Kristallisationspunkte des Materials schnell und genau zu ermitteln. Weiter ist auch die Frage interessant, in wieweit Fremddotierungselemente, die während des Beschichtungsprozesses beispielsweise mittels kombinatorischem Ansatz in die Schicht eingebracht werden, Einfluss auf die Phasenstabilität der einzelnen Schichtphasen nehmen können.

#### **4.5.4 Messung der spezifischen Leitfähigkeit einer kubischen $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Dünnschichtkathode mittels Impedanzspektroskopie**

Neben der Synthese einiger potenzieller Dünnschichtkathoden im System Li-Mn-O und deren strukturellen Untersuchung war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, eine Messapparatur zu entwickeln, mit deren Hilfe sich die elektrischen Leiteigenschaften einzelner Komponenten von Dünnschicht-Feststoffbatterien bestimmen lassen. Dazu wurde die Impedanzspektroskopie ausgewählt, da sich mit Ihrer Hilfe sowohl die Eigenschaften der Einzelkomponenten (Kathode, Anode und Feststoffelektrolyt) als

auch die Grenzflächen einer elektrochemischen Zelle untersuchen lassen [164]. Die Funktionsweise der Messapparatur wurde im Experimententeil (Kapitel 3.8.2) beschrieben.

Neben der Entwicklung, dem Aufbau sowie der Programmierung einer Messsoftware war es weiterhin auch Aufgabe, an einem synthetisierten Dünnschicht-Modellsystem die Funktionstüchtigkeit der Apparatur nachzuweisen. Hierzu wurde der kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell als Modellsystem ausgewählt, weil sich die daran erzielten Ergebnisse gut über Literatureinträge verifizieren lassen. Auch ist eine spätere Erweiterung dieses Systems durch Zugabe von vierten Legierungselementen, wie beispielsweise Nickel oder Chrom, denkbar. Damit lassen sich dann auch sogenannte 5-Volt-Spinelle (z.B.  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ) hinsichtlich ihrer elektrischen Leiteigenschaften untersuchen.

In dieser Arbeit wird sowohl die spezifische Leitfähigkeit einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schicht als auch die Aktivierungsenergie des Leitungsmechanismus bestimmt und mit Daten aus der Literatur abgeglichen. Um jedoch die in diesem Kapitel bestimmten Leiteigenschaften mit der Literatur überhaupt vergleichen zu können, ist es wichtig, dass die Schicht eine chemische Zusammensetzung besitzt, die nahezu der stöchiometrischen Zusammensetzung einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase gleicht.

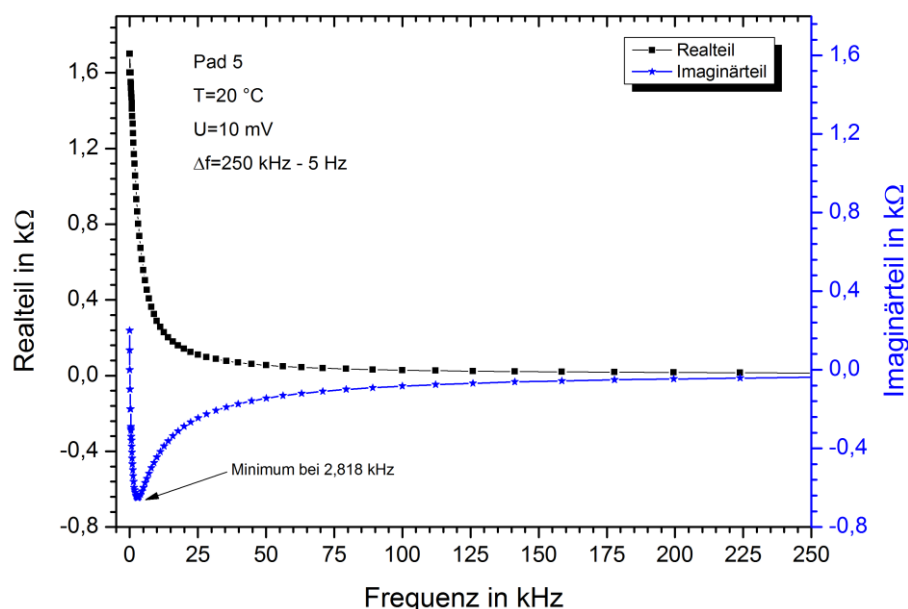
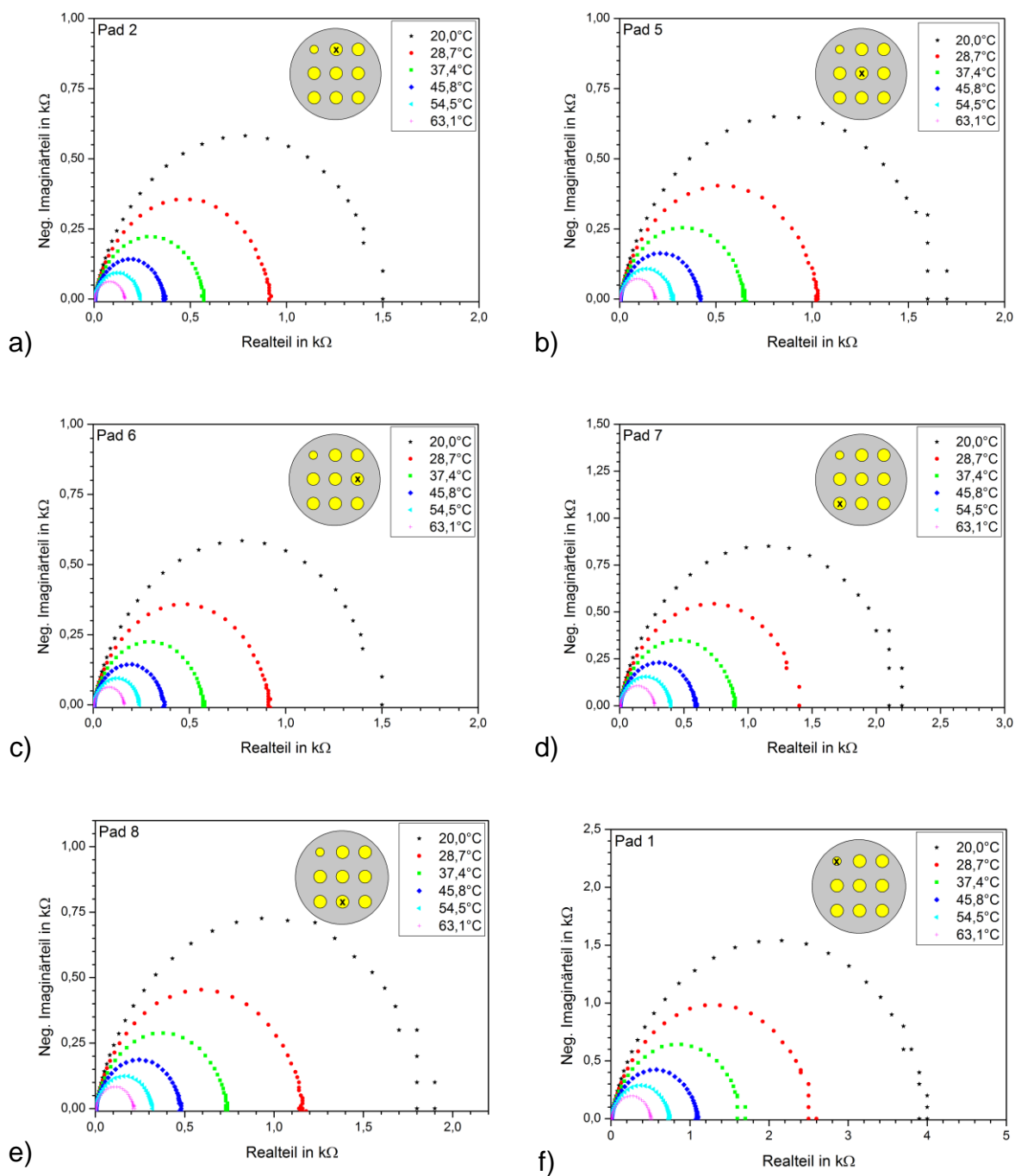


Abb. 118: Real- und Imaginärteil einer mittels  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target bei 7,0 Pa abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Dünnschichtkathode. Die Messwerte sind über der Messfrequenz aufgetragen. Die Messungen wurden bei konstanten 20 °C zwischen 5 Hz und 250 kHz mit einer Messamplitude von 10 mV in der Mitte der Probe durchgeführt. Gut zu erkennen ist das Minimum des positiv aufgetragenen Imaginärteils bei etwa 2,8 kHz, welches den kapazitiven Charakter des gemessenen Schichtsystems wiedergibt.





**Abb. 119:** Temperaturabhängige Impedanzspektroskopie an einer stöchiometrischen  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathode. Schichtdicke  $d_s = 1,45 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$ . (Herstellungsparameter: Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa; Hochfrequenzleistung am Target: 100 W; Wärmenachbehandlung unter Luft bei 650 °C für 30 min). Alle Spektren wurden nacheinander zwischen 20,0 °C und 63,1 °C in Temperaturschritten von  $\Delta T \sim 8,5$  °C gemessen. Auf der Probe wurden sechs von neun Goldkontakten (Gold-Pads) untersucht. Die Position des jeweils untersuchten Pads auf der runden Probe ist rechts oben durch ein x im Kreis gekennzeichnet. a) Pad Nr. 2, b) Pad Nr. 5, c) Pad Nr. 6, d) Pad Nr. 7, e) Pad Nr. 8, f) Pad Nr. 1.

Aus [Abb. 88](#) und [Abb. 89](#) geht hervor, dass dies unter Verwendung des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets am besten bei einem verwendeten Argon-Arbeitsgasdruck von 7,0 Pa erfüllt wird. Diese Schicht wurde wie im Experimenterteil beschrieben hergestellt und anschließend einer Wärmenachbehandlung für 30 min in Luft bei einer Temperatur von 650 °C unterzogen, um die kristalline kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinell-Struktur zu induzieren.

[Abb. 118](#) zeigt als erste Messung an dieser Schicht jeweils den Realteil und den Imaginärteil des Elektroden-Schicht-Verbundes aufgetragen über der Frequenz des anregenden Signals. Die Messung wurde bei einer konstanten Temperatur von 20 °C zwischen 5 Hz und 250 kHz mit einer Messamplitude von 10 mV auf der Mitte der Probe durchgeführt (siehe später „Pad 5“). Wie zu erkennen ist, sind die Messkurven stetig und glatt, was trotz einer anregenden Signalamplitude von nur 10 mV für eine gute Response des Elektroden-Schicht-Verbundes spricht. Bei allen Messungen wurde mit 10 mV eine sehr kleine anregende Wechselspannung gewählt, um die spezifische Leitfähigkeit des Materials nicht durch zu starke elektrische Felder zu verfälschen. Zu steigenden Messamplituden wurde eine höhere spezifische Leitfähigkeit beobachtet, wohingegen sie bei niedrigen Signalamplituden um 10 mV nahezu unabhängig von der Messamplitude war. Wie für ein kapazitives System erwartet, durchläuft der Imaginärteil in [Abb. 118](#) mit steigender Frequenz ein Minimum. In diesem Fall liegt es bei 2,818 kHz. Trägt man den negativen Imaginärteil über dem Realteil auf, so erhält man ein sogenanntes Nyquist-Diagramm, in dem sich für kapazitive Systeme ein charakteristischer Halbkreis über der Abszisse zeigt.

[Abb. 119](#) zeigt einige Nyquist-Diagramme gemessen an der betrachteten  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschicht. Für eine Fehlerbetrachtung wurden insgesamt 36 Impedanzspektren im Temperaturbereich von 20 °C bis 63 °C auf unterschiedlichen Kontakten (Pads) gemessen. Der Frequenzbereich wurde logarithmisch zwischen 5 Hz und 10 MHz abgetastet. Zu hohen Frequenzen streben sowohl der Realteil als auch der Imaginärteil gegen einen Widerstand von annähernd 0  $\Omega$  und alle Halbkreise tauchen demnach nahezu in den Ursprung des Diagramms ein. Zu niedrigen Frequenzen steigt der Realteil stetig an. Der Imaginärteil durchläuft in dieser Darstellung ein Maximum und strebt auch zu niedrigen Frequenzen gegen 0  $\Omega$ . Das heißt, der so entstandene Halbkreis taucht bei niedrigen Frequenzen bei einem bestimmten Widerstandswert in die Realteilachse ein, aus dem sich die spezifische Gleichstromleitfähigkeit des Materials berechnen lässt.

[Abb. 119a](#) zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen, die unter Benutzung des Goldkontaktes mit der Nummer 2 (Pad 2) am Rand der Dünnschichtkathode erzielt wurden. Bei einer Temperatur von 20 °C liegt unterhalb Frequenzen

von ~100 Hz ein nahezu konstanter Widerstand von 1,5 K $\Omega$  vor.<sup>74</sup> Rechnet man diesen Wert unter Zuhilfenahme der Goldkontaktelektrodenfläche  $A$  und der Kathodenschichtdicke  $d$  in die spezifische Leitfähigkeit um ( $\sigma_{dc} = d/A \cdot 1/R$ ), so erhält man einen Wert von  $\sigma_{dc} = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . Aus [Abb. 119a](#) geht auch hervor, dass mit steigender Temperatur die Widerstandswerte abnehmen, respektive die spezifischen Leitfähigkeiten des Materials steigen. Zur besseren Veranschaulichung sind alle Werte aus [Abb. 119a](#) in [Tab. 12](#) zusammengetragen.

Temperatur	Realteil	Spezifischer Widerstand	Spezifische Leitfähigkeit
20,0 °C	1500 $\Omega$	7246 $\Omega\text{m}$	$1,38 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$
28,7 °C	911 $\Omega$	4385 $\Omega\text{m}$	$2,28 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$
37,4 °C	570 $\Omega$	2747 $\Omega\text{m}$	$3,64 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$
45,8 °C	364 $\Omega$	1754 $\Omega\text{m}$	$5,70 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$
54,5 °C	240 $\Omega$	1157 $\Omega\text{m}$	$8,64 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$
63,1 °C	160 $\Omega$	769 $\Omega\text{m}$	$1,30 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$

**Tab. 12:** Temperaturabhängigkeit des Realteils, des spezifischen Widerstandes und der spezifischen Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen ( $f < 100 \text{ Hz}$ ). Die angegebenen Werte basieren auf den Ergebnissen aus [Abb. 119a](#).

Alle anderen Goldkontakte (vgl. [Abb. 119b](#) bis [Abb. 119f](#)) wurden analog zu [Abb. 119a](#) ausgewertet. Die Ergebnisse sind in [Abb. 120](#) zusammengefasst.

[Abb. 120](#) zeigt eine Arrhenius-Darstellung von  $\ln(\sigma_{dc} \cdot T)$  aufgetragen über  $1/T \cdot 1000$ . Für jedes in [Abb. 119](#) gemessene Pad existiert in [Abb. 120](#) eine Wertegerade, die mittels linearer Regression an die temperaturabhängigen Messwerte eines jeden Goldkontaktes auf der Probe angepasst wurde. Da der Leitfähigkeitsmechanismus thermisch aktiviert ist und physikalisch einer e-Funktion folgt (vgl. [Kapitel 3.8.2](#)), kann aus der Steigung der angepassten Geraden die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Alle ermittelten Werte sind in [Abb. 120](#) unten rechts im Diagramm angegeben. Zusätzlich ist auch der Fehler der berechneten Geradensteigung angegeben.

<sup>74</sup> Bei dem Pad mit der Nummer 1 ([Abb. 119f](#)) sind die Widerstandswerte bei kleinen Frequenzen höher, da der Durchmesser der Kontaktelektrode hier nur 2 mm und nicht 3 mm wie bei den anderen Pads beträgt. Die spezifische Leitfähigkeit fällt jedoch in den gleichen Bereich, wie er auch bei den 3 mm Pads gemessen wurde.

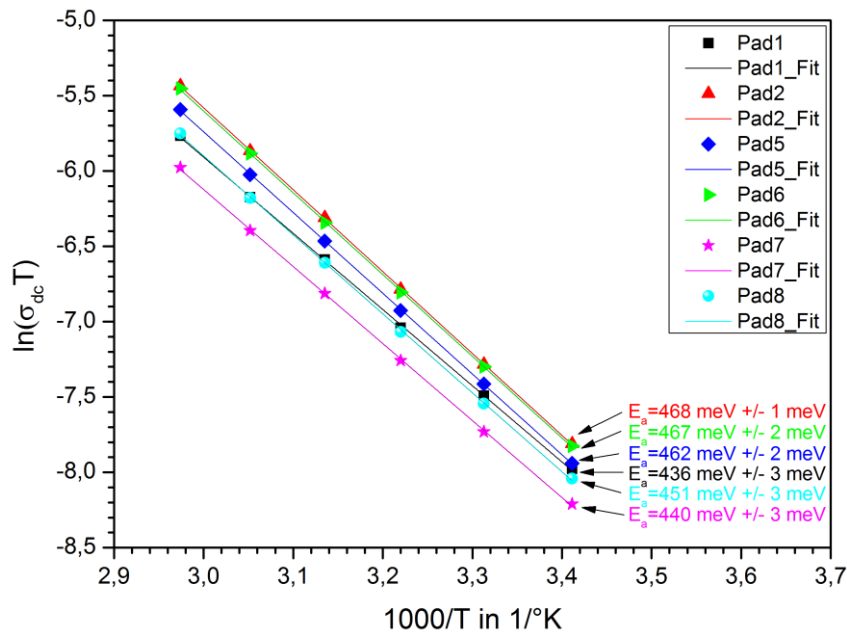


Abb. 120: Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit in Arrhenius-Darstellung. Es wurden sechs Bereiche (Pads) auf der Dünnschichtkathode untersucht. Aus den sechs Geradensteigungen wurde jeweils die Aktivierungsenergie (unten rechts) bestimmt.

Werden alle Einzelergebnisse aus Abb. 119 und Abb. 120 zu einem Endergebnis zusammengefasst, so erhält man Abb. 121. Wie aus Abb. 121 zu erkennen ist, ergibt sich demnach für die mittels  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target hergestellte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathode in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 63 °C eine spezifische Leitfähigkeit zwischen  $\sigma_{\text{dc}} = 1,19 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1} \pm 1,70 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  bei 20 °C und  $\sigma_{\text{dc}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1} \pm 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  bei 63 °C. Die Aktivierungsenergie des Materials wurde zu  $E_a = 0,45 \text{ eV} \pm 0,014 \text{ eV}$  bestimmt<sup>75</sup>.

Neben den ermittelten Materialkenngrößen lässt sich aus den Impedanzspektren in Abb. 119 weiterhin feststellen, dass es in diesem Modellsystem über den untersuchten Frequenzbereich keine weiteren Fremdkapazitäten zu beobachten gibt. Dies äußert sich in fehlenden weiteren Halbkreisen. In Pulversystemen werden solche Berührungskapazitäten im Material zwischen einzelnen Partikeln oder Zusatzstoffen wie Bindern und Leitrußen manchmal beobachtet. Die hergestellte Dünnschicht ist allerdings frei von Leitadditiven und Bindern und die Korngrenzen einzel-

<sup>75</sup> Die Angabe der Aktivierungsenergie mit einer Genauigkeit von zwei Nachkommastellen wurde aufgrund der statistischen Schwankung (0,014 eV) getroffen. Auch existiert bei einer angenommenen Messgenauigkeit der Temperatur von  $\Delta T = 0,5 \text{ K}$  eine Standardabweichung der Aktivierungsenergie in der Größenordnung von 0,01 eV.

ner Kristallite berühren sich aufgrund der Kompaktheit der abgeschiedenen Schicht gegenseitig großflächig. Solch ein Dünnschicht-Modellsystem ist demnach bestens geeignet, rein intrinsische Materialeigenschaften einzelner Dünnschicht-Batteriekomponenten zu untersuchen.

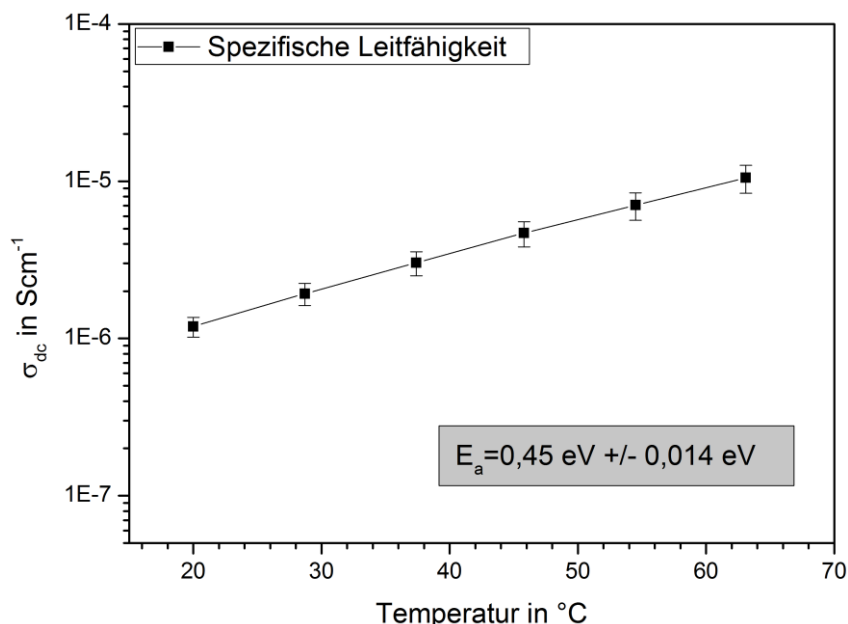


Abb. 121: Spezifische Leitfähigkeit der in diesem Kapitel untersuchten c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Dünnschichtkathode aufgetragen über der Temperatur. Die Werte stammen aus der Mittelung aller Einzelergebnisse aus Abb. 120.

#### 4.6 Dünnschichtsynthese der orthorhombischen LiMnO<sub>2</sub>-Struktur

Aus den XRD-Untersuchungen in Kapitel 4.2.2 und 4.3.2 geht hervor, dass mehrere Schichten, die mit Hilfe des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets hergestellt wurden, nach ihrer Wärmebehandlung unter Vakuum einen Röntgenbeugungsreflex bei  $2\Theta \sim 15,5^\circ$  aufweisen und damit eine o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase vermuten lassen. Da es im Li-Mn-O System nur wenige Phasen mit einem Beugungsreflex bei diesem kleinen  $2\Theta$ -Winkel gibt<sup>76</sup>, sind alle diese Schichten potenziell interessante Kandidaten für künftige LIB-Dünnschichtkathoden mit o-LiMnO<sub>2</sub>-Phasenanteil. Aus allen in Kapitel 4.2.2 und 4.3.2 untersuchten Syntheseparametern galt es nun einen bestmöglichen Parametersatz auszuwählen, und dessen Schichten eingehender zu untersuchen:

<sup>76</sup> JCPDS-Datenbank Stand 2010

Zur Entscheidungsfindung kamen neben den Schichteigenschaften auch experimentelle Auswahlkriterien zum Einsatz. Aufgrund der Erfahrungen, die mit einigen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets im Verlauf dieser Arbeit gemacht wurden, dass ab Hochfrequenzleistungen größer als 100 W früher oder später Risse und Abplatzungen am Target auftreten, werden im weiteren Verlauf keine Schichten untersucht, die oberhalb dieser Leistung hergestellt wurden. Auch werden Synthesebedingungen vermieden, bei denen die Schichten auf Temperaturen oberhalb von 700 °C erwärmt werden müssen, da ab dieser Temperatur schon partielle Abplatzungserscheinungen vom Substrat beobachtet werden konnten. Eine gute Schichthaftung auf der Substratoberfläche ist wichtig, da sie die elektrische Kontaktierung der Dünnschichtkathode auf dem Stromabnehmer sicherstellt und damit Einfluss auf die elektrischen und elektrochemischen Messungen an der Zelle nimmt.

Eine Schicht, die all diese Bedingungen erfüllt und zusätzlich nach der Wärmebehandlung auf etwa 630 °C ein dominantes Röntgenbeugungssignal bei  $2\Theta = 15,52^\circ$  aufweist, ist diejenige, die mittels  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target unter einer Hochfrequenzleistung von 100 W und einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa hergestellt wurde (vgl. [Abb. 61](#)). Diese Dünnschichtkathode wird in den folgenden Abschnitten näher untersucht.

#### 4.6.1 Untersuchung der Schichtphasen

Um detaillierte Aussagen über die Phasenzusammensetzung dieser 4,0 Pa-Schichten nach der Wärmebehandlung zu erhalten, wurden dickere Schichten hergestellt und die Integrationszeit während der XRD-Messung im Vergleich zu den Messungen aus [Kapitel 4.2.2](#) vervielfacht. Zusätzlich wurde zwischen Dünnschichtkathode und Substrat eine ~110 nm dicke Goldschicht eingefügt, um die elektrische Kontaktierung auf dem Substrat zu verbessern.

[Abb. 122](#) zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme von drei solchen ~1,4 µm dicken 4,0 Pa-Schichten, die im Rohofen bei  $627 \text{ °C} \pm 15 \text{ °C}$  für 20 min, 40 min und 60 min geglüht wurden. Alle drei Röntgendiffraktogramme zeigen, wie in [Abb. 61](#), erneut ein markantes Beugungssignal bei etwa  $2\Theta = 15,50^\circ$ . Die 20 min lang geglühte Schicht zeigt neben den Edelstahlreflexen sechs schichtbedingte Beugungsreflexe unter den Winkeln von  $2\Theta = 15,53^\circ$ ,  $2\Theta = 39,35^\circ$ ,  $2\Theta = 47,65^\circ$ ,  $2\Theta = 61,41^\circ$ ,  $2\Theta = 65,06^\circ$  und  $2\Theta = 66,64^\circ$ . Annähernd gleiches Verhalten zeigt die Schicht, die 40 min lang wärmenachbehandelt wurde.

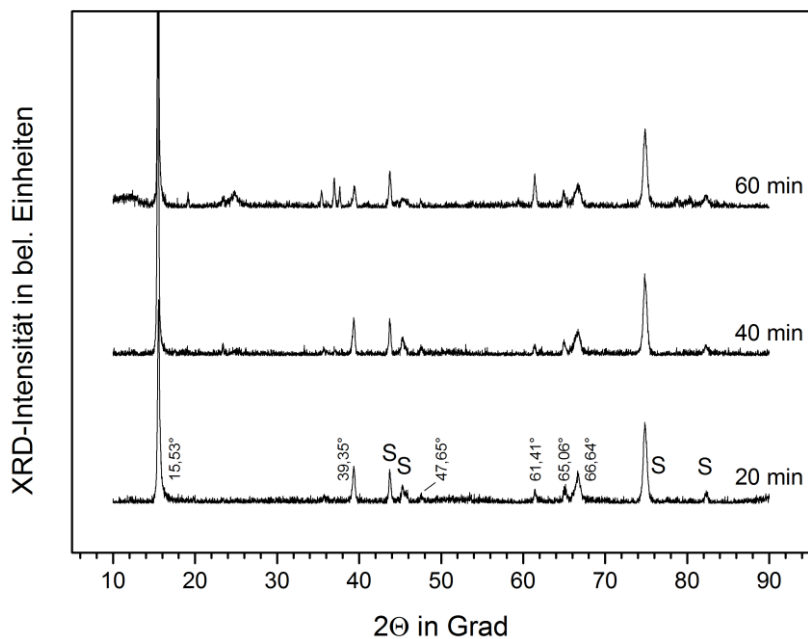


Abb. 122: Röntgenbeugungsdiagramme von drei wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Wärmebehandlungsdauer zwischen 20 min und 60 min. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung am Target: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Ofentemperatur:  $627 \text{ }^\circ\text{C} \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$  / Substrat: Edelstahl plus 110 nm Goldschicht).

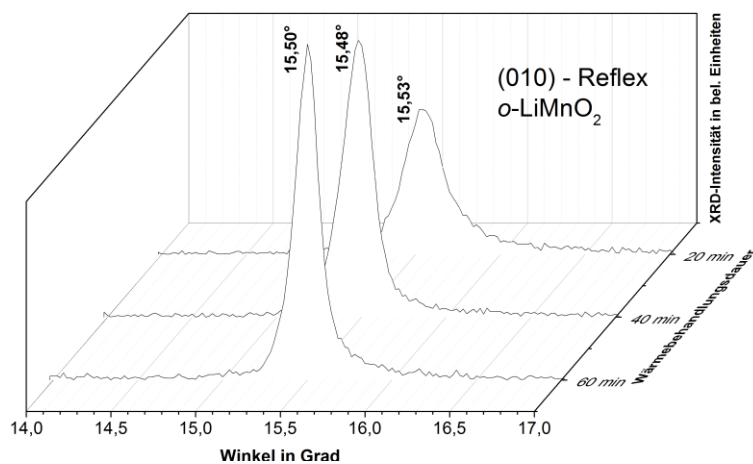
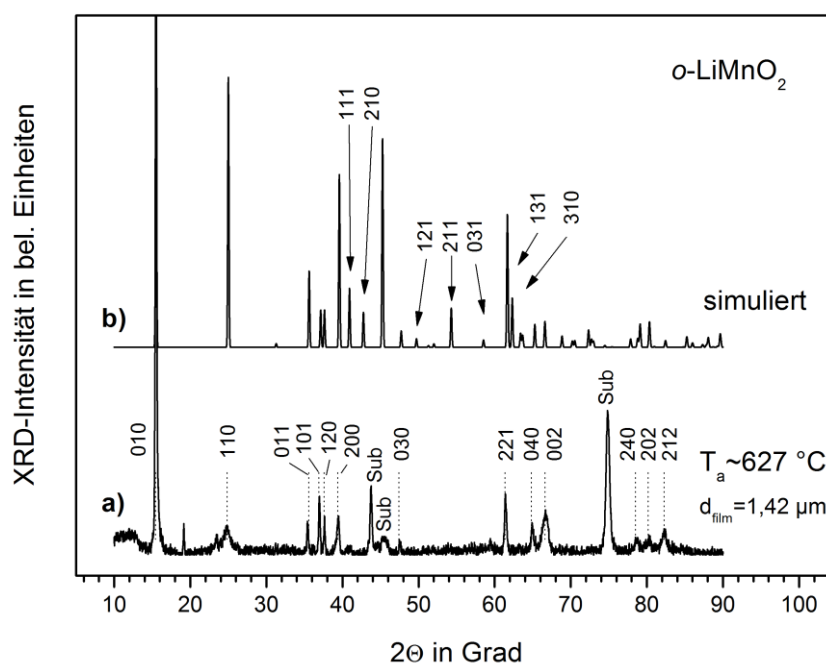


Abb. 123: Nähere Veranschaulichung des Intensitäts- und Beugungswinkelverhalten der drei (010)-Reflexe ( $2\theta \sim 15,50^\circ$ ) aus Abb. 122 in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungsdauer zwischen 20 min und 60 min.

Das Signal bei  $2\Theta = 15,53^\circ$  kann dem (010)-Reflex der  $\text{o-LiMnO}_2$ -Phase zugeordnet werden<sup>77</sup>. Seine Intensität nimmt mit steigender Wärmebehandlungsdauer zu (siehe [Abb. 123](#)). Die Halbwertsbreite von  $0,18^\circ$  lässt auf ein Gefüge mit Kristalliten in der Größenordnung von 50 nm schließen. Weiter scheint aufgrund der Dominanz dieses Reflexes im Vergleich zu den anderen Schichtreflexen auch eine (010)-Textur vorzuliegen.

Die für 60 min wärmebehandelte Schicht weist neben den schon erwähnten Reflexen sieben weitere Beugungssignale auf. Zur besseren Veranschaulichung und Identifikation der einzelnen Linien wurde diese Messung in [Abb. 124](#) zusammen mit einem simulierten<sup>78</sup> Röntgendiffraktogramm der stöchiometrischen  $\text{o-LiMnO}_2$ -Phase dargestellt. Ferner sind in [Abb. 124a](#) auch die Reflexpositionen der JCPDS Datenbank Karte # 00-035-0749 für  $\text{o-LiMnO}_2$  mittels gepunkteter Linien angegeben.



**Abb. 124:** a) Indizierung der einzelnen Röntgenreflexe des Diffraktogramms der für 60 min wärmebehandelten Schicht aus [Abb. 122](#) b) Simuliertes  $\text{o-LiMnO}_2$  Diffraktogramm (durchgeführt mit dem Software-Paket: „Crystal Maker“).

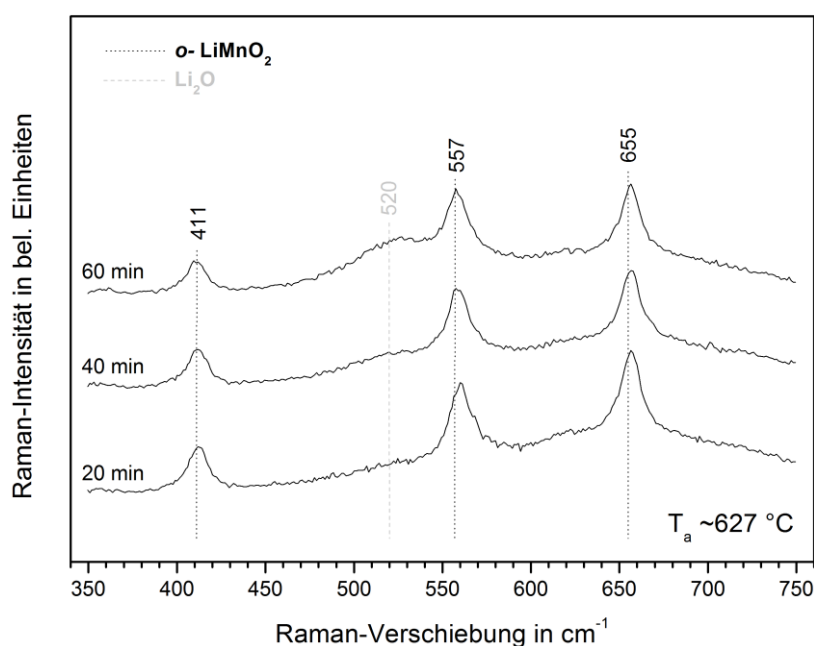
<sup>77</sup> JCPDS Karte #:00-009-0109

<sup>78</sup> Software-Paket „Crystal Maker“



Wie aus [Abb. 124](#) zu erkennen ist, stimmt das gemessene Diffraktogramm sowohl mit den Werten aus der Datenbank als auch den Winkelpositionen des simulierten Datensatzes überein und bestätigt damit, dass es sich bei dieser Schicht um eine  $\alpha$ - $\text{LiMnO}_2$ -Phase handelt. Allerdings fällt sowohl der (002)- als auch der (200)-Reflex mit Linien einer Lithium-Gold Legierung<sup>79</sup> zusammen, die sich während des Tempeprozesses in der Goldzwischen-schicht durch Diffusion gebildet haben kann. Eine genaue Unterscheidung ist aufgrund des Überlapp an dieser Stelle nicht möglich.

Mit diesen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Phase, die schon im Röntgendiffraktogramm aus [Abb. 61](#) vermutet wurde, orthorhombisch ist und auch in dickeren Schichten ( $\sim 1,4 \mu\text{m}$ ) vorliegt. Weiter kann gefolgert werden, dass es für die Ausbildung der  $\alpha$ - $\text{LiMnO}_2$ -Phase unerheblich ist, ob die Schicht zunächst stufenweise in einzelnen Temperaturschritten (vgl. [Abb. 61](#)) oder gleich auf die Endtemperatur (vgl. [Abb. 122](#)) erwärmt wird.



[Abb. 125](#): Raman-Untersuchungen an drei wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Wärmebehandlungsdauer zwischen 20 min und 60 min. (Ergänzung zu [Abb. 122](#)).

<sup>79</sup>  $\text{Au}_{0,608}\text{Li}_{0,392}$  (JCPDS Karte # 03-065-8630)

Als Nächstes wurden die Schichten mittels Raman-Spektroskopie untersucht. [Abb. 125](#) zeigt drei Raman-Schwingungsspektren, die an den gleichen Proben gemessen wurden, an denen auch schon die XRD-Diffraktogramme aus [Abb. 122](#) ermittelt wurden. Die Spektren sind in einem Wellenzahlenbereich zwischen  $350\text{ cm}^{-1}$  und  $750\text{ cm}^{-1}$  wiedergegeben. Bei allen drei Proben zeigen sich unabhängig von der Wärmebehandlungsdauer drei ausgeprägte Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen  $411\text{ cm}^{-1}$ ,  $557\text{ cm}^{-1}$  und  $655\text{ cm}^{-1}$ . Alle drei Schwingungsbanden zeigen hervorragende Übereinstimmung mit Raman-Spektren aus der Literatur von Zhao und Park et al., die an  $\text{o-LiMnO}_2$  Pulvern bei Raumtemperatur gemessen wurden [[29](#), [165](#)]. Zusätzlich lässt sich in [Abb. 125](#) erkennen, dass sich mit steigender Wärmebehandlungsdauer ein weiteres Signal bei einer Wellenzahl von  $520\text{ cm}^{-1}$  bildet. Dies könnte auf eine lithiumreiche  $\text{Li}_2\text{O}$ -Fremdphase hindeuten. Der Ursprung dieses Signals ist allerdings noch nicht endgültig geklärt und hängt auch mit der Ofentemperatur zusammen. Eine genauere Betrachtung hierzu erfolgt im Diskussionsteil ([Kapitel 5](#)).

#### 4.6.2 Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens ausgewählter Dünnschichtkathoden mit orthorhombischer $\text{LiMnO}_2$ -Struktur

Die  $\text{o-LiMnO}_2$  Dünnschichtkathoden wurden ebenfalls elektrochemisch in Testzellen gegen metallisches Lithium untersucht. Aufgrund der annähernden Gleichheit ihrer Raman-Spektren und Röntgenbeugungsdiagramme wurden hierzu die für 20 min und 40 min lange geglühten Schichten aus dem vorhergehenden Abschnitt ausgewählt. An beiden Schichten konnte auch kein Raman-Signal um  $520\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden (siehe [Abb. 125](#)).

[Abb. 126](#) zeigt die ersten fünf Zyklen einer galvanostatischen Messung an der für 20 min wärmenachbehandelten Schicht aus [Kapitel 4.6.1](#). Der erste Ladezyklus wurde aus Gründen der besseren Darstellbarkeit ausgespart. Die Zelle wurde zwischen 2,5 V und 4,17 V unter einem Strom von  $10\text{ }\mu\text{A}$  geladen und entladen. In dieser Abbildung ist neben der spezifischen gravimetrischen Kapazität in  $\text{mAh/g}$  (untere x-Achse) auch die spezifische volumetrische Kapazität in  $\mu\text{Ah/cm}^2\mu\text{m}$  (obere x-Achse) angegeben. Wie zu erkennen ist, konnte im ersten Entladezyklus eine elektrische Kapazität von  $\sim 200\text{ mAh/g}$  erzielt werden. In den darauffolgenden fünf Zyklen nimmt diese Kapazität sukzessive auf etwa  $110\text{ mAh/g}$  ab. Auch lässt sich beobachten, dass das Entladeplateau im ersten Ladezyklus zwischen 2,8 V und 3,4 V einen flacheren Verlauf aufweist als in den darauffolgenden Zyklen. Dies deutet auf eine Veränderung im Aktivmaterial hin. Weiter lässt sich bei genauerer Betrachtung der

Kurven, ab dem zweiten Zyklus, auch ein schwach ausgeprägtes Spannungsplateau in der 4 V-Region beobachten, was auf die partielle Teilnahme einer  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  Spinell-Phase am elektrochemischen Verhalten der Zelle Hinweis gibt.

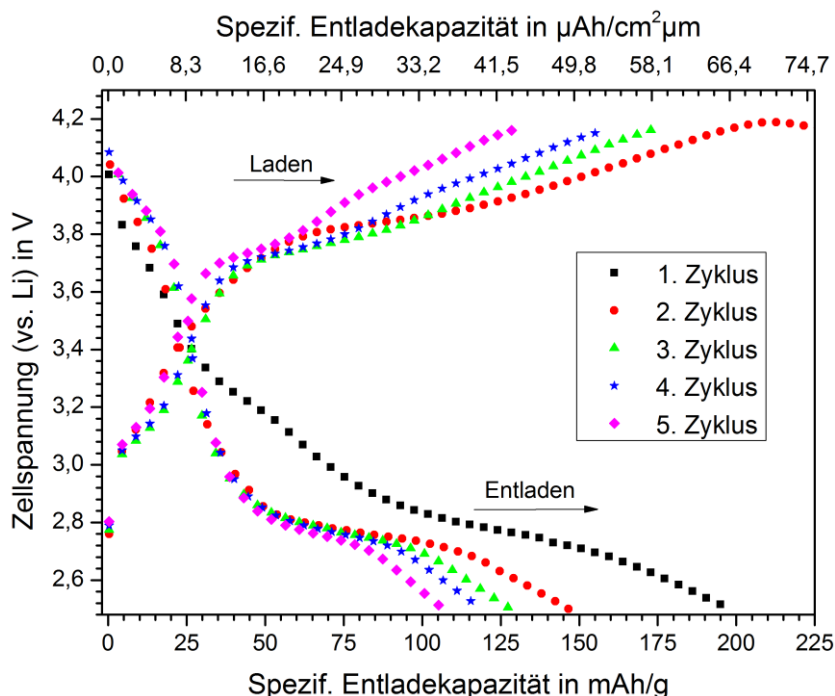
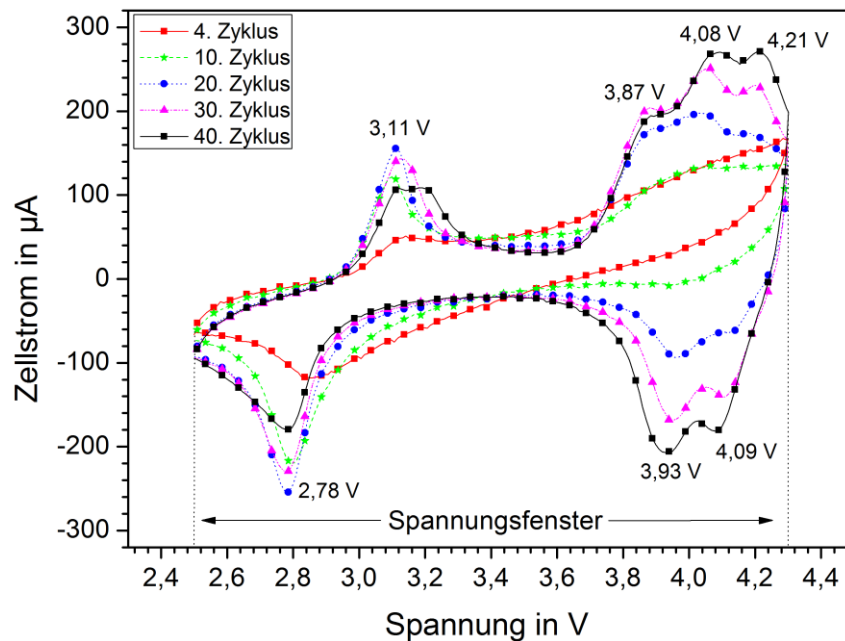


Abb. 126: Auftragung der Zellspannung über der spezifischen Kapazität der für 20 min geglühten  $o\text{-LiMnO}_2$  Dünnschichtkathode aus Kapitel 4.6.1. Spannungsfenster gegen Li: 2,5 V-4,17 V; Lade- und Entladestrom: 10,0  $\mu\text{A}$  ( $\sim\text{C}/8$ ).

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde an der für 40 min geglühten Schicht aus Kapitel 4.6.1 ein Zyklusvoltammogramm aufgenommen, um das Verhalten der Dünnschichtkathode über einen ausgedehnteren Zeitraum zu untersuchen. Das Ergebnis ist in Abb. 127 dargestellt. Aufgetragen ist der gemessene Strom durch die Zelle während des CV-Experiments in Abhängigkeit der von außen angelegten elektrischen Spannung (vgl. Experimentaltteil). Diese wurde kontinuierlich zwischen 2,5 V und 4,3 V dreiecksförmig und mit einer Steigung von  $dU/dt = 1 \text{ mV/sek}$  variiert. Insgesamt wurden 50 Zyklen gefahren. Zur besseren Darstellung sind in Abb. 127 jeweils der 4., der 10., der 20., der 30. und der 40. Zyklus dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die synthetisierte Dünnschichtkathode nach dem 4. Zyklus noch keine scharf ausgeprägten Redox-Signale erkennen lässt. Vielmehr zeigt sich zwischen 3,3 V und 4,3 V ein kontinuierlicher Spannungsbereich, in dem Lithium Ein- und Auslagerung stattfindet.

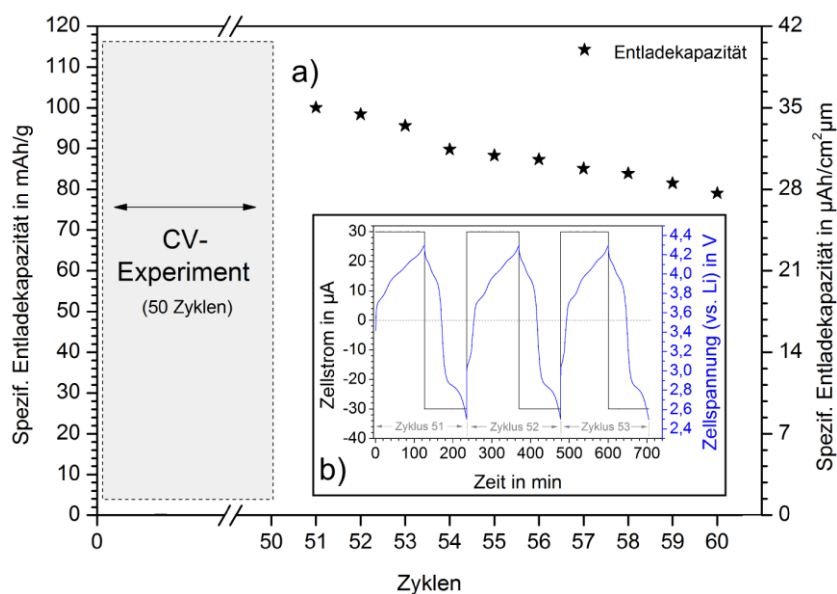


**Abb. 127:** Zyklovoltammogramm einer für 40 min wärmenachbehandelten o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht. Die Spannung wurde gegen metallisches Lithium angelegt. Die Zelle wurde dabei in einem Spannungsfenster von 2,5 V bis 4,3 V mit einer Dreiecksspannung, deren Steigung 1 mV/sek betrug, untersucht.

Zu größeren Zyklenzahlen ändert sich dieses Bild und es entstehen sowohl in der 3 V-Region als auch in der 4 V-Region separierte Redox-Signale, die sich mit der Zeit immer stärker ausbilden. Nach 40 Zyklen kann eine Lithium-Auslagerung bei Spannungen von etwa 3,11 V, 3,87 V, 4,08 V und 4,21 V beobachtet werden, wohingegen die daraufhin folgende Lithium-Wiedereinlagerung bei 4,09 V, 3,93 V und 2,78 V vonstatten geht. Dieses Verhalten lässt sich eindeutig einer zyklusbedingten, elektrochemischen Umwandlung des Materials in einen kubischen Lithiummanganspinell zuordnen und wird im Diskussionsteil näher erläutert.

Nach dem CV-Test aus [Abb. 127](#) wurde zusätzlich noch ein Batterietest an derselben Zelle durchgeführt. Um die Dünnschichtkathode während der Messung etwas stärker zu belasten, wurde diesmal ein Lade- und Entladestrom von 30 µA verwendet. Das Verhalten der Zelle wurde für zehn Zyklen in einem Spannungsfenster von 2,5 V bis 4,3 V untersucht. Aus [Abb. 128a](#) geht hervor, dass diese Dünnschichtkathode das Potenzial besitzt, selbst nach 50 Zyklen einer CV-Messung, in der zeitweise zehnfach höhere Ströme als 30 µA flossen (siehe [Abb. 128a](#)), immer noch eine spezifische Kapazität von ~100 mAh/g an den Tag zu legen. Weiter ist anzumerken, dass der Kapazitätsverlust pro vollendeten Zyklus trotz der höheren C-Rate wesentlich geringer ausfällt, als es in [Abb. 126](#) beobachtet werden konnte. Zusätz-

lich ist in [Abb. 128b](#) der zeitliche Strom-Spannungsverlauf der Zelle während den ersten drei Zyklen des Batterietests dargestellt. Es ist zu erkennen, dass in der 4 V-Region die Zellspannung einen ähnlichen Verlauf aufweist, wie er schon bei den synthetisierten Spinell-Kathoden in [Kapitel 4.5.1](#) beobachtet werden konnte.



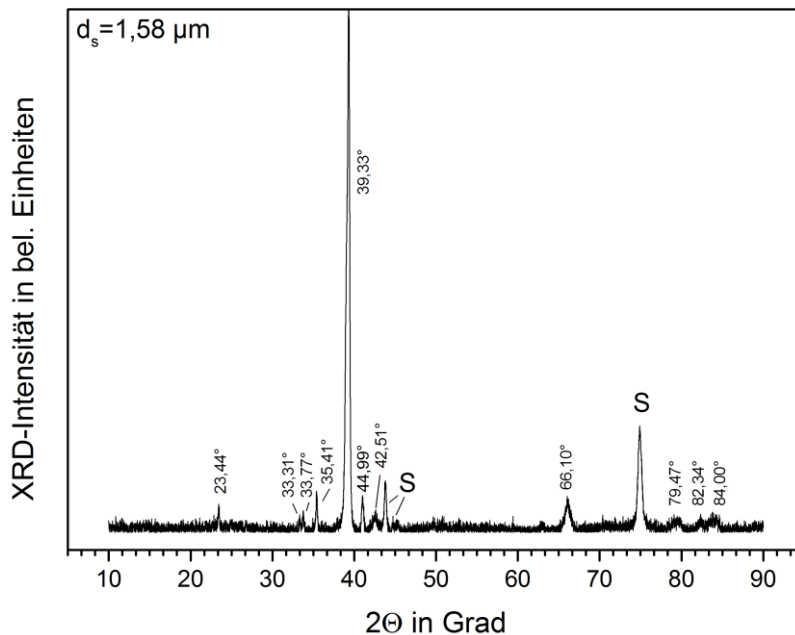
**Abb. 128:** a) Batterietest im Anschluss zu [Abb. 127](#). Aufgetragen ist die spezifische Kapazität in Einheiten von  $\text{mAh/g}$  und  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. b) Zugehörige Strom-Spannungs-Charakteristik über der Zeit für den 51. bis 53. Zyklus.

Abschließend zu diesem Abschnitt lässt sich somit feststellen, dass auch die synthetisierten  $\text{o-LiMnO}_2$  Dünnschichtkathoden elektrochemisch aktives Verhalten zeigen und somit potenzielle Kandidaten für Dünnschicht-Feststoffbatterie-Anwendungen darstellen.

#### 4.6.3 Langzeitstabilität des Herstellungsprozesses der orthorhombischen $\text{LiMnO}_2$ Dünnschichtkathoden

Mit fortschreitender Target-Nutzung ändern sich aufgrund des durch Materialzerstäubung bedingten Erosionsgrabens am Target die Stromdichten der schichtbildenden Teilchen auf das Substrat. Sowohl die Auftreffwinkel als auch die Energie der schichtbildenden Teilchen während des Schichtwachstums können mit der Zeit driften. Um diesen Einfluss auf das Li-Mn-O System näher zu untersuchen, wurden Langzeitstabilitätsmessungen des Beschichtungsprozesses durchgeführt.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt: Während die mittels des neuen  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets bei 4,0 Pa und 100 W hergestellten Schichten nach der Wärmebehandlung einen starken Röntgenreflex bei  $2\Theta \sim 15,50^\circ$  aufwiesen und damit eine Textur in (010)-Richtung besaßen (vgl. [Abb. 61](#) und [Abb. 122](#)), so wurden nach einer Target-Betriebszeit von etwa 80 h nach der Wärmebehandlung ein Röntgendiffraktogramm gemessen, wie es exemplarisch in [Abb. 129](#) dargestellt ist.



[Abb. 129](#): Neueres Röntgenbeugungsdiagramm einer wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht bei  $650^\circ\text{C}$ . (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung am Target: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl + 110 nm Gold). Im Gegensatz zu den Messungen aus [Abb. 122](#) zeigt sich heute in diesen Schichten ein starker Reflex bei  $2\Theta = 39,33^\circ$ , was auf eine (200)-Textur hindeutet.

Unabhängig davon, ob eine Goldschicht zwischen Substrat und Li-Mn-O Kathode eingefügt wurde oder nicht, zeigt sich heute in diesen Schichten kein Beugungssignal mehr bei  $2\Theta \sim 15,50^\circ$ , sondern ein anderes dominantes Signal bei  $2\Theta = 39,33^\circ$  (vgl. [Abb. 129](#)). Raman-Untersuchungen an diesen Schichten haben gezeigt, dass allerdings weiterhin drei nahezu identisch ausgeprägte Schwingungsbanden, vergleichbar zu den Ergebnissen aus [Abb. 125](#), vorliegen. Das deutet auf unveränderte atomare Bindungsverhältnisse innerhalb der Schicht hin.

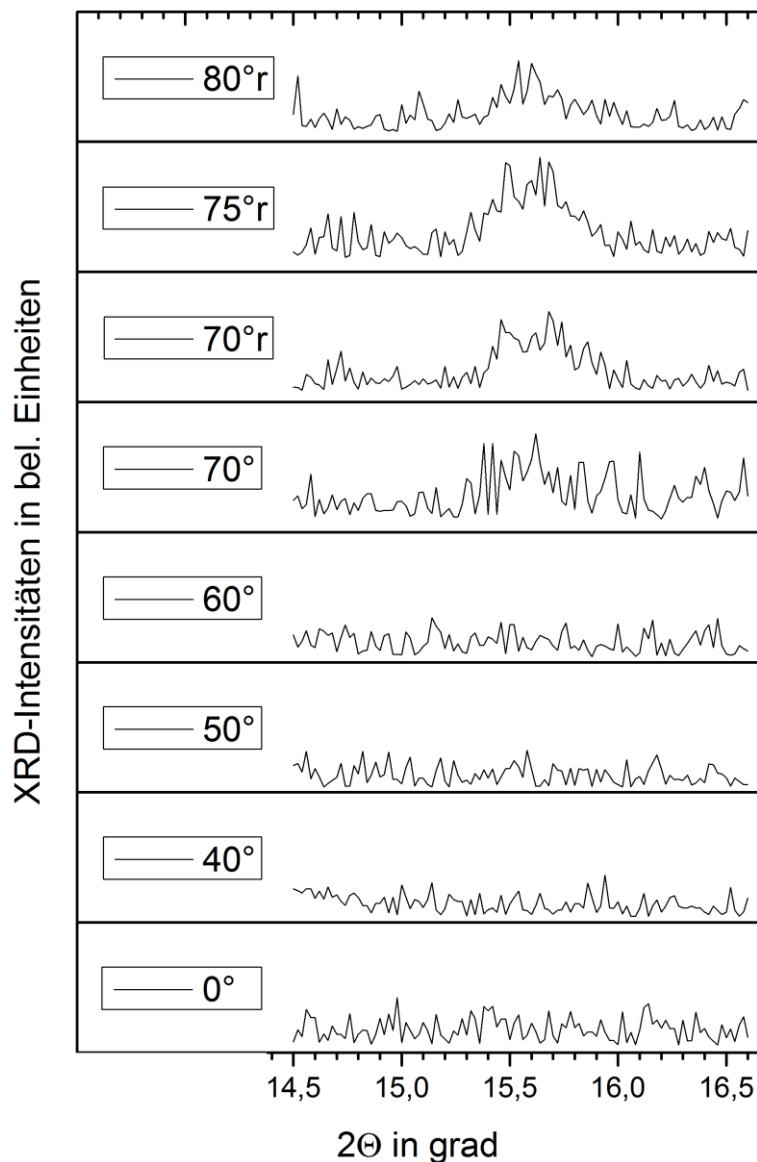


Abb. 130: Asymmetrische Bragg-Brentano-Messung zwischen  $14,5^\circ < 2\Theta < 16,6^\circ$  in Abhängigkeit von der Probenverkipfung aus der Fokusebene zur Identifikation der (010)-Netzebenen in einer (200)-texturierten o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht.

Das veränderte Verhalten bei den Röntgenuntersuchungen kann daher so gedeutet werden, dass die mit 4,0 Pa und 100 W hergestellten und wärmenachbehandelten Schichten des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets im Laufe der Zeit einen Texturwechsel von einer (010)-Textur hin zu einer (200)-Textur vollzogen haben müssen. Der Röntgendatenbank zu o-LiMnO<sub>2</sub> kann entnommen werden, dass diese Phase bei  $2\Theta = 39,34^\circ$  einen (200)-Reflex aufweist. Das würde bedeuten, dass die Kristallite in der Schicht bei einem Target mit Erosionsgraben keine b-Achsen Orientierung parallel zur Probenoberfläche mehr aufweisen (010), sondern jetzt hauptsächlich mit ihrer a-Achse



ausgerichtet sind (200). Da alle Röntgendiffraktogramme ausschließlich in Bragg-Brentano-Geometrie gemessen wurden und damit nur die Netzebenen detektiert wurden, die auch nahezu parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet sind, ist einleuchtend, dass in einem orthorhombischen Kristallsystem, in dem alle Winkel der Einheitszelle  $90^\circ$  betragen, der (010)-Reflex verschwinden muss, wenn sich in der Schicht eine (200)-Textur einstellt.

Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden asymmetrische Bragg-Brentano-Messungen durchgeführt, bei denen die Probe unter verschiedenen Winkeln aus der Fokusebene herausgekippt wurde. Sollte es sich bei den heutigen Proben weiterhin um o-LiMnO<sub>2</sub>-Schichten handeln, allerdings nur mit einer geänderten Kristallorientierung, so müsste mit steigendem Kippwinkel im  $2\Theta$ -Bereich um  $15,5^\circ$  wieder ein Signal zu detektieren sein. Das Ergebnis hierzu ist in [Abb. 130](#) zusammengefasst. Zu sehen sind acht Bragg-Brentano Durchläufe über einen Winkelbereich von  $14,5^\circ < 2\Theta < 16,6^\circ$ . Das unterste Diffraktogramm zeigt die Messung bei einer Verkippung der Probe von  $0^\circ$  relativ zur Fokusebene und entspricht damit den Beobachtungen aus [Abb. 129](#). An diesem Zustand ändert sich bis zu einer Verkippung von  $60^\circ$  nichts. Ab einem Winkel von  $70^\circ$  allerdings kann ein schwaches Signal beobachtet werden, das sich aus dem Untergrundrauschen abhebt und bei  $2\Theta = 15,5^\circ$  lokalisiert ist. Die obersten drei Messkurven in [Abb. 130](#) wurden mit einer verlängerten Integrationszeit gemessen<sup>80</sup>, um ein besseres Signal- zu Rauschverhältnis zu erzielen. Bei einer Verkippung von  $75^\circ$  lässt sich deutlich ein Röntgenbeugungsmaximum über dem Untergrundrauschen erkennen, welches der (010)-Ebene der o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase zugeordnet wird.

Für die Schwäche des Signals sind zwei miteinander konkurrierende Prozesse verantwortlich. Zum einen wird die Probe immer näher in die Position gekippt, in der die (010)-Netzebenen der Schichtkristallite wieder ein Signal zum Detektor liefern können (steigende Intensität), zum anderen reduziert man mit der zunehmenden Verkippung aber auch die effektive Probenfläche die vom primären Röntgenstrahl getroffen wird (abfallende Intensität). Das führt dazu, dass bei einem maximalen Kippwinkel von  $90^\circ$  zwar alle (010)-Ebenen optimal für die Bragg-Brentano-Methode ausgerichtet wären, der effektive Schichtquerschnitt, der zur Beugungsintensität des (010)-Reflexes beiträgt, allerdings nur noch der Schichtdicke von  $\sim 1 \mu\text{m}$  entspricht. Damit lässt sich die erneute Abnahme dieses Signals zu Kippwinkeln größer als  $80^\circ$  erklären (vgl. [Abb. 130](#)).

---

<sup>80</sup> Dies wurde durch ein „r“ hinter dem Kippwinkel angemerkt.



Aufgrund dieser Ergebnisse wird weiterhin davon ausgegangen, dass es sich bei den unter 4,0 Pa und 100 W abgeschiedenen Schichten, die bei etwa 630 °C im Vakuum wärmenachbehandelt wurden, um o-LiMnO<sub>2</sub> handelt, allerdings mit geänderter Kristallorientierung. Eine mögliche Erklärung ist ein geändertes Aufwuchsverhalten der Schicht aufgrund der Abnutzung des Targets im Zeitraum dieser Arbeit. Die Ausbildung eines sogenannten Erosionsgrabens auf dem Target führt zu unterschiedlichen Teilchenflüssen auf die Substrate und kann Auswirkungen bezüglich der Bildung kristalliner Phasen, deren Kristallorientierung und deren chemische Zusammensetzung haben [166].

#### 4.7 Dünnschichtsynthese der monoklinen Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Struktur

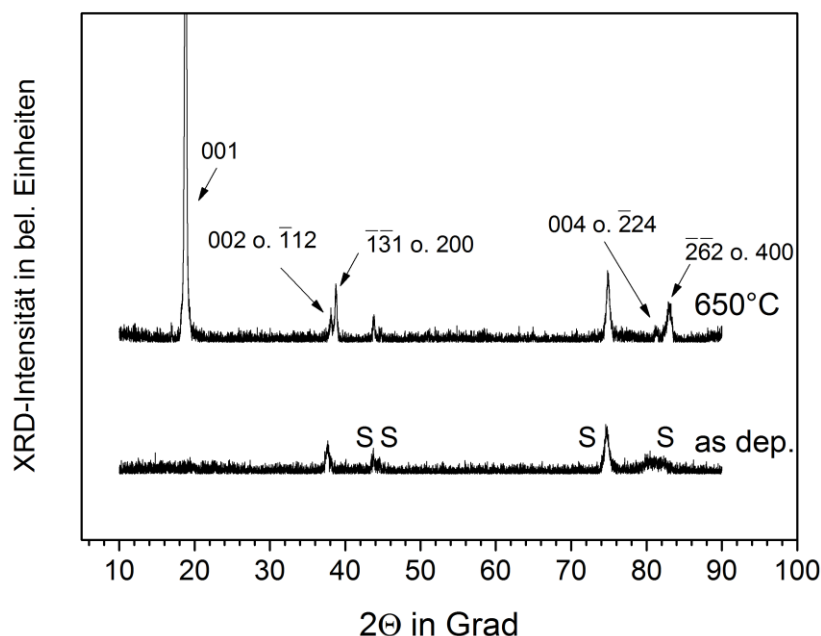
Für die Synthese der m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Dünnschichtkathoden wurden als Ausgangsbasis, wie in Kapitel 4.6, diejenigen Schichten verwendet, die mit Hilfe des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets unter 4,0 Pa und einer Hochfrequenzleistung von 100 W hergestellt wurden. Dafür gibt es zweierlei Gründe: Zum einen haben diese Schichten nach ihrer Deposition eine elementare Zusammensetzung, die fast der idealen Stöchiometrie der Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase entspricht (vgl. Abb. 52), zum anderen deutete sich die Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase auch schon in den Vorversuchen zur Wärmenachbehandlung der Schichten zu höheren Partialgasdrücken an<sup>81</sup>. Da aus Kapitel 2.3.2 bekannt ist, dass Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> in seiner stöchiometrischen Zusammensetzung 100 % seiner Mangan-Ionen im Oxidationszustand Mn<sup>4+</sup> vorliegen hat, wurde beschlossen, die Schichten unter Umgebungsluft zu glühen. Dies entspricht einer oxidierenden Atmosphäre<sup>82</sup> und soll während der Wärmebehandlung so viele Mangan-Ionen wie möglich in den Oxidationszustand Mn<sup>4+</sup> anheben.

Abb. 131 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm einer für 30 min bei 650 °C ge-  
glühten 4,0 Pa-Schicht, die mit dem Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target unter einer verwendeten Plas-  
maleistung von 100 W abgeschieden wurde. Zusätzlich ist auch noch einmal zum  
Vergleich das Röntgendiffraktogramm der abgeschiedenen Schicht dargestellt. Das  
Beugungsdiagramm der wärmebehandelten Schicht wird bei  $2\Theta = 18,80^\circ$  von einem  
sehr intensiven Röntgenreflex dominiert. Um auch die kleineren Reflexe darstellen  
zu können, ist nicht der maximale Intensitätsbereich aufgetragen. In Wirklichkeit ist  
der Reflex bei  $2\Theta = 18,80^\circ$  etwa drei- bis viermal so hoch wie das gesamte Dia-

<sup>81</sup> Vgl. die Ergebnisse bei 100 Pa in Abb. 66 aus Kapitel 4.2.2.

<sup>82</sup> Sauerstoffpartialgasdruck:  $p_{O_2} \sim 21$  kPa

gramm. Dieser starke (001)-Reflex weist damit auf eine gut auskristallisierte Schicht hin. Weitere Schichtreflexe können bei  $2\Theta = 38,08^\circ$ ,  $2\Theta = 38,74^\circ$  und  $2\Theta = 81,27^\circ$ ,  $2\Theta = 82,99^\circ$  beobachtet werden. Die Indizierung der Signale in [Abb. 131](#) wurde mit Hilfe der ICSD Datenbank Karte #166861 durchgeführt. Allerdings treten Abweichungen in der Größenordnung von  $0,1^\circ$  -  $0,2^\circ$  zu den Reflexpositionen der Datenbank auf.



**Abb. 131:** Röntgendiffraktogramme der wie abgeschiedenen (as dep.) und für 30 min bei einer Ofentemperatur von  $650^\circ\text{C}$  unter Luft wärmenachbehandelten Schicht aus [Kapitel 4.2.1](#). Herstellungsparameter: Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ ; Arbeitsgasdruck:  $4,0\text{ Pa}$ ; Hochfrequenzleistung am Target:  $100\text{ W}$ .

Aufgrund der schmalen Abstände einiger Reflexpositionen in den Datenbanken kommen für die Indizierung einiger Reflexe mehrere Möglichkeiten in Frage. Teilweise widersprechen sich die JCPDS und ICSD Datenbanken bei dieser Struktur sogar, weil in einem Datensatz Reflexe verzeichnet sind, die im anderen Datensatz fehlen.

Zur weiteren Bestätigung der  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase wurden deshalb auch von dieser Schicht Raman-Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführt. Das Ergebnis ist in [Abb. 132](#) veranschaulicht. Wie zu erkennen ist, zeigt das Spektrum der wärmebehandelten Schicht insgesamt sechs Raman-Banden bei den Wellenzahlen  $614\text{ cm}^{-1}$ ,  $569\text{ cm}^{-1}$ ,  $497\text{ cm}^{-1}$ ,  $440\text{ cm}^{-1}$ ,  $414\text{ cm}^{-1}$  und  $373\text{ cm}^{-1}$  und zeigt damit sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum von Julien et al. aus der Literatur, welches an  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Pulverproben gemessen wurde [\[27\]](#). Egal an welcher Posi-

tion auf der Probe die Raman-Spektren aufgenommen wurden, jedes von Ihnen zeigte den charakteristischen Fingerabdruck der  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase.

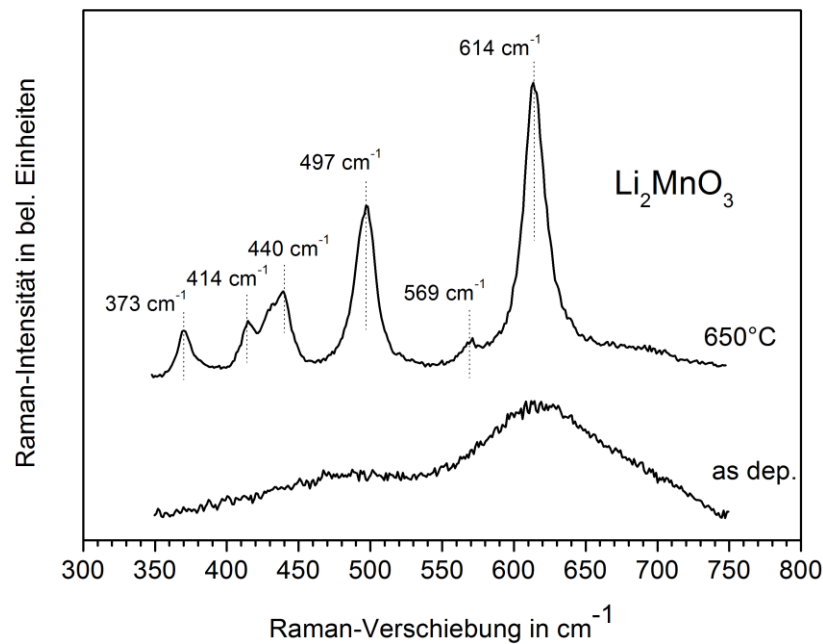


Abb. 132: Raman-Messung als Ergänzung zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen aus Abb. 131. Die Messung zeigt beste Übereinstimmung mit an  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Pulvern gemessenen Raman-Spektren aus der Literatur [27].

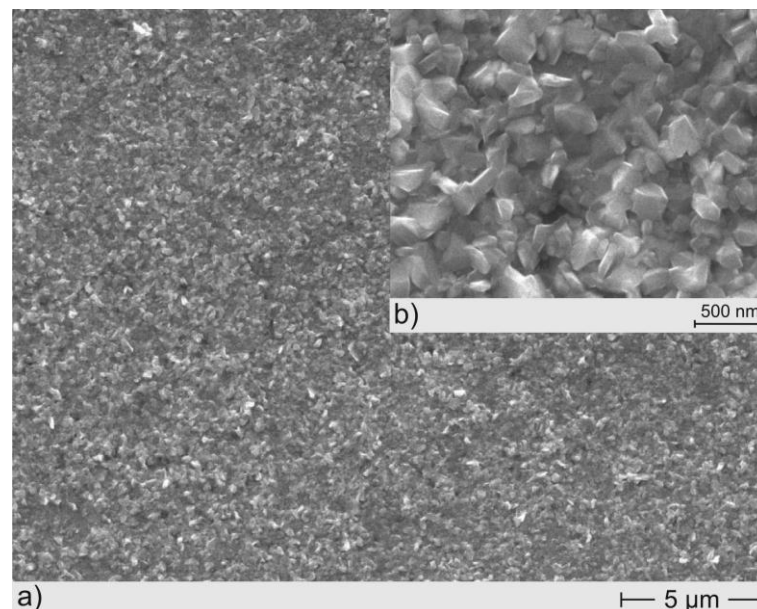


Abb. 133: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche der  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  Dünnschichtkathode. Es sind deutlich ineinander gewachsene Blöcke zu erkennen. Beschleunigungsspannung:  $15,0\ \text{kV}$  Vergrößerung: a) 5.000-fach b) 50.000-fach.

Abb. 133 zeigt die Oberflächenmorphologie der hergestellten  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  Dünnschichtkathode nach der Wärmebehandlung. Visuell sind aneinandergewachsene Blöcke mit Größen zwischen 50 nm und 250 nm zu erkennen.

Im Gegensatz zu den vorherigen beiden Kapiteln wurden mit den  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Schichten noch keine elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieses Material zunächst auf  $\sim 4,6$  V bis 5,0 V geladen werden muss, um es in eine elektrochemisch aktive Phase umzuwandeln [47, 52, 54, 167]. Da allerdings bei dem in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyt in diesem Spannungsbereich nicht sichergestellt ist, dass er sich während der Messung nicht teilweise zersetzt, müssen hierzu erst noch einige Fehlerstrommessungen durchgeführt werden. Neben dem Elektrolytverhalten muss beispielsweise auch der Frage nachgegangen werden, wie sich die Edelstahlsubstrate oder die stromabführenden Elektroden im Kontakt mit diesem Flüssigelektrolyt bei solch hohen Zellspannungen verhalten. Eine Korrosion würde hier zu verfälschten spezifischen elektrischen Kapazitäten im Batterietest führen. Möglicherweise muss zur Unterdrückung von Korrosion zuerst eine künstliche Passivierungsschicht zwischen Edelstahl und Kathode eingefügt werden.

Ein geeigneter Elektrolyt zur Untersuchung des elektrochemisch aktiven Verhaltens der in diesem Kapitel hergestellten  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Dünnschichtkathoden wäre beispielsweise LIPON, ein in der Literatur häufig erfolgreich eingesetzter Feststoffelektrolyt [5-7, 13], der auch mit Magnetron-Zerstäubung abgeschieden werden kann. Dieser Elektrolyt besitzt gegen Lithium eine sehr gute elektrochemische Stabilität bis hin zu Zellspannungen von 5,5 V [13].

Eine weitere Möglichkeit wäre auch die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Schichten bei höheren Umgebungstemperaturen zu zyklieren, da beispielsweise Bruce et al. damit schon große spezifische Kapazitäten erzielt hat [53].

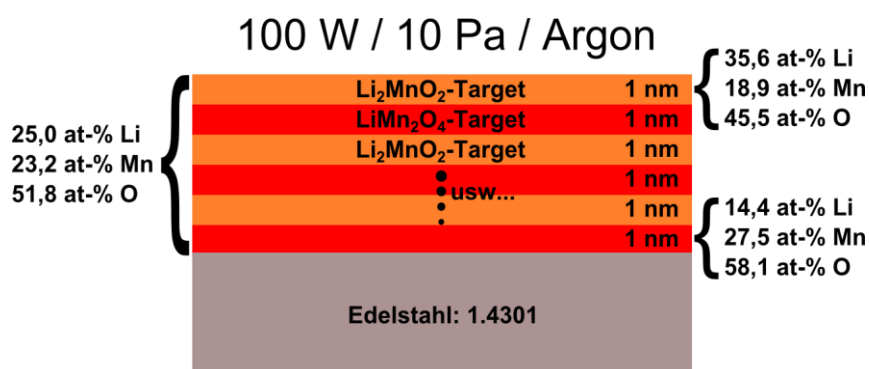
## 4.8 Neuartiges Viellagenkonzept für LIB-Dünnschichtkathoden

Sowohl die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell Dünnschichtkathoden (vgl. Kapitel 4.4.1) als auch die  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Dünnschichtkathoden (vgl. Kapitel 4.2.1) besaßen nach ihrer Beschichtung eine chemische Zusammensetzung, die ähnlich der stöchiometrischen Phasenzusammensetzung der gewünschten Einzelphasen war. Dies war bei den  $o\text{-LiMnO}_2$ -Schichten aus Kapitel 4.6 nicht der Fall. Hier existierte ein Lithium-Überschuss. Zwar bildete sich in diesen Schichten nach der Wärmebehandlung eine orthorhombische  $\text{LiMnO}_2$ -Phase, noch unklar ist allerdings, ob das überschüssige Lithium der abge-

schiedenen Schichten während der Wärmebehandlung entweder in das Gefüge (beispielsweise an Korngrenzen) mit eingebaut wird, durch Diffusion oder Evaporation verloren geht, oder teilweise in eine mittels XRD und Raman nicht identifizierbare Zweitphase reagiert.

Deshalb wurde versucht die Frage zu klären, ob auch stöchiometrisch abgeschiedene Schichten im atomaren Verhältnis  $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_{2,0}$  nach der Wärmebehandlung im Vakuum eine orthorhombische  $\text{LiMnO}_2$ -Phase ausbilden. Dazu war es nötig, Schichten herzustellen, die auch exakt dieser Stöchiometrie entsprechen. Um das zu bewerkstelligen, wurde ein Multilagenkonzept entwickelt.

Am Anfang der Promotion wurden bewusst zwei Targets ausgewählt, die mit ihren  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ -Verhältnissen einen großen Bereich relevanter, aktiver Batteriephasen des Li-Mn-O Systems zugänglich machen sollten (vgl. [Kapitel 3.1](#)). Damit sollte größtmöglicher Handlungsspielraum in der Variation der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten erzielt werden.

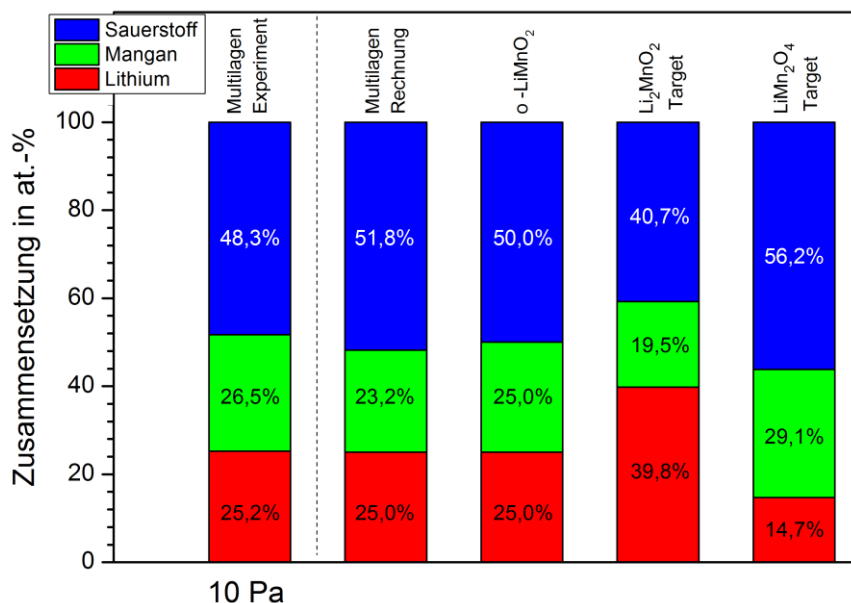


**Abb. 134:** In dieser Arbeit entwickeltes Multilagenkonzept durch Kombination zweier Li-Mn-O Targets zur gezielten Einstellung der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Dünnschichtkathoden. Die Einzelzusammensetzungen entsprechen denen, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa synthetisiert wurden. Beide Targets wurden mit 100 W Hochfrequenzleistung betrieben.

Die umfangreiche Parameterstudie in [Kapitel 4.1](#) bis [Kapitel 4.4](#) zielte neben der Synthese einzelner Dünnschichtkathoden auch darauf ab, Erfahrungen mit beiden Targets zu sammeln, um später gezielt bestimmte Li-Mn-O Einzelschichten miteinander in einem Multilagenaufbau kombinieren zu können. Dies wurde hier erstmalig durchgeführt und untersucht. Ziel war es, weitestgehend amorphe Schichten abzuscheiden, die in ihrer chemischen Zusammensetzung größtmögliche Übereinstimmung mit der stöchiometrischen Verhältnisformel  $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_{2,0}$  aufweisen. Das dazu erarbeitete Schichtkonzept ist in [Abb. 134](#) veranschaulicht. Aufgrund der experimen-

tellen Rahmenbedingungen, dass während einer Multilagenbeschichtung für beide Targets in der Prozesskammer zwangsläufig der gleiche Argon-Arbeitsgasdruck herrscht, wurde für dieses Experiment ein Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa verwendet. Dieser Druck wurde bewusst gewählt, da aus [Abb. 57](#) und [Abb. 91](#) bekannt war, dass sowohl die bei 100 W abgeschiedenen Schichten des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets als auch die 100 W-Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets bei diesem Arbeitsgasdruck amorph aufwachsen. Weiter fällt auf, dass wenn diese beiden Schichten genau mit einem Schichtdickenverhältnis von 1:1 kombiniert werden<sup>83</sup>, sich ihre atomare Gesamtzusammensetzung theoretisch auf  $\text{Li} = 25,0 \text{ at-\%}$ ,  $\text{Mn} = 23,2 \text{ at-\%}$ ,  $\text{O} = 51,8 \text{ at-\%}$  mitteln würde (siehe [Abb. 134](#)) und damit gut der stöchiometrischen Zielvorstellung von  $\text{Li} = 25,0 \text{ at-\%}$ ,  $\text{Mn} = 25,0 \text{ at-\%}$ ,  $\text{O} = 50,0 \text{ at-\%}$  in  $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_{2,0}$  entspräche.

Für den Versuch wurden immer etwa zehn Atomlagen des einen Targets auf zehn Atomlagen des anderen Targets alternierend und amorph abgeschieden. Die Gesamtdicke der Schicht betrug  $\sim 300 \text{ nm}$ . Dieses wechselnde Schichtkonzept wurde während der Beschichtung durch Drehen des Substrattellers unter die einzelnen Targets erzeugt.



**Abb. 135:** Elementare Schichtzusammensetzung der auf Edelstahl abgeschiedenen Multilagenschicht in at.-% bei einem verwendeten Argon-Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa und einer über die Targets eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.

<sup>83</sup> Vgl. die chemische Zusammensetzung der Einzelschichten aus [Abb. 52](#) und [Abb. 88](#).

Um eine Einzellagendicke von 1 nm zu erzielen, wurde vor der Beschichtung sorgfältig die aktuelle Depositionsrate für beide Targets bestimmt. Eine Verweilzeit der Proben von zehn Sekunden unter dem  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target und eine Verweilzeit von sieben Sekunden unter dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target erzeugte die gewünschte 1:1 nm Multilagengfolge.

Abb. 135 zeigt das Ergebnis der chemischen Analyse der abgeschiedenen Schicht in Atomprozent und normiert auf 100 at-%. Zusätzlich sind rechts im Bild zum Vergleich die chemischen Zusammensetzungen beider Targets, die ideale Stöchiometrie einer o- $\text{LiMnO}_2$ -Phase und die berechnete Soll-Stöchiometrie der Multilagenschicht aus Abb. 134 angegeben. Wie aus Abb. 135 zu erkennen ist, liegen sowohl die berechnete als auch die im Experiment gemessene elementare Zusammensetzung der Multilagenschicht für alle drei Elemente bis auf wenige at-% genau auf dem Wert einer idealen stöchiometrischen  $\text{LiMnO}_2$ -Phase.

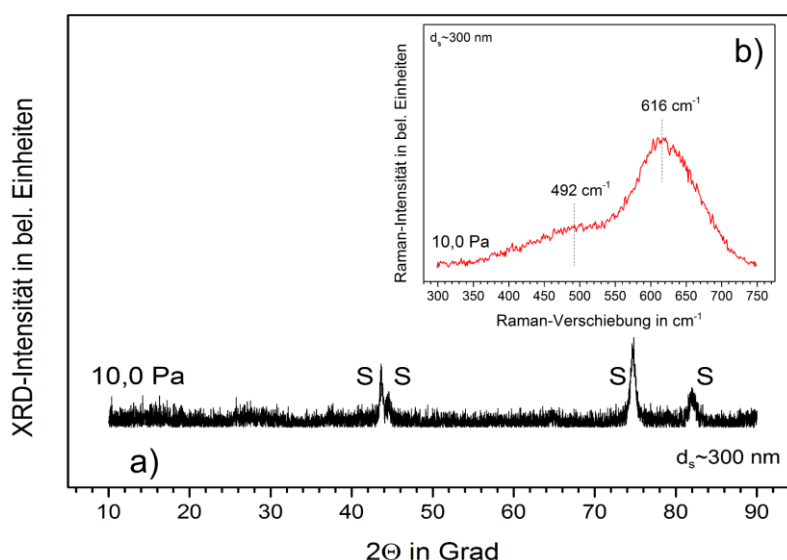


Abb. 136: a) Röntgenbeugungsdiagramme der auf Edelstahl abgeschiedenen Multilagenschicht (as dep.). Die Gesamtdicke der Schicht betrug  $\sim 300 \text{ nm}$ . b) Zugehöriges Raman-Spektrum.

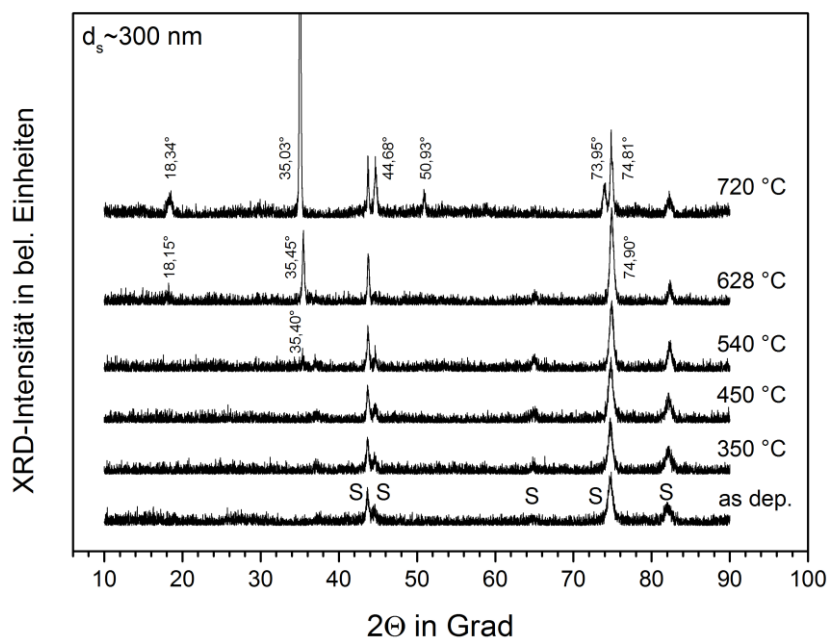
Weiter musste geklärt werden, ob das entwickelte Schichtsystem weiterhin wie die Einzelsysteme amorph, oder teilkristallin abgeschieden wird. Dazu wurde die Schicht, wie schon in den Kapiteln 4.1 bis 4.4, mittels Röntgenbeugung untersucht. Abb. 136a zeigt, dass innerhalb eines Winkelbereichs von  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  außer den Edelstahl-Substratreflexen keine weiteren Beugungssignale beobachtet werden konnten, was auf ein amorph abgeschiedenes Schichtsystem hindeutet.



Das Raman-Spektrum der Multilagenschicht zeigt in [Abb. 136b](#) zwei breite Raman-Banden bei den Wellenzahlen  $492\text{ cm}^{-1}$  und  $616\text{ cm}^{-1}$ .

Als nächstes galt es, die Multilagenschicht einer Wärmenachbehandlung im Ofen zu unterziehen, um zu ermitteln, ob sich eine kristalline  $\alpha\text{-LiMnO}_2$ -Phase bildet oder nicht. Um einen Vergleich mit den bisher hergestellten Schichten zu ermöglichen, und aus der Erfahrung heraus, dass sich bei  $\sim 623\text{ °C}$  unter einer Ofenatmosphäre von etwa  $1\cdot 10^{-3}\text{ Pa}$  die  $\alpha\text{-LiMnO}_2$ -Phase bildet (vgl. [Kapitel 4.6](#)), wurde an den Wärmenachbehandlungsparametern keine Veränderungen vorgenommen.

[Abb. 137](#) zeigt das Ergebnis einer stufenweisen Wärmebehandlung, wie sie beispielsweise auch schon im [Kapitel 4.1.2](#) zum Einsatz kam. Bis zu einer Temperatur von  $450\text{ °C}$  bleibt die Schicht amorph. Erst ab einer Temperatur von  $540\text{ °C}$  bildet sich ein schwacher Beugungsreflex bei einem Winkel von  $2\Theta = 35,40^\circ$ , der mit steigender Temperatur in seiner Intensität zunimmt und bei  $720\text{ °C}$  das Diffraktogramm bei  $2\Theta = 35,03^\circ$  stark dominiert.

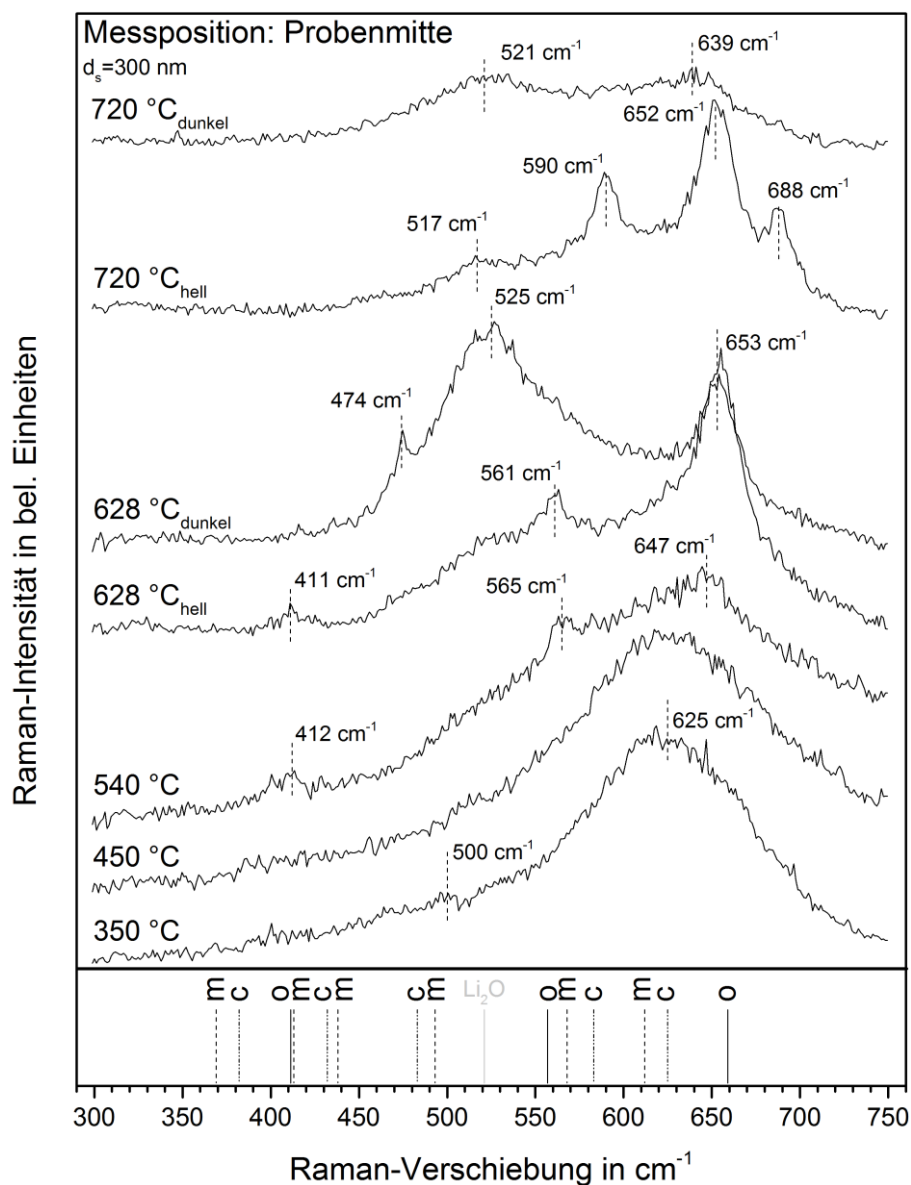


[Abb. 137](#): Röntgenbeugungsdiagramme der wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Multilagenschicht aus [Abb. 134](#) in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen  $350\text{ °C}$  und  $720\text{ °C}$ .

Bei  $628\text{ °C}$  beginnt auch ein kleines Signal unter  $2\Theta = 18,15^\circ$  zu entstehen. Weiter wird bei dieser Temperatur auch vermutet, dass sich unterhalb des Substratreflexes bei  $2\Theta = 74,90^\circ$  ein zusätzliches Signal verbergen könnte, da die Intensität dieses Reflexes im Vergleich zum vorherigen Diffraktogramm ( $540\text{ °C}$ ) zugenommen hat.



Bei einer Temperatur von 720 °C schließlich lassen sich sechs schichtbedingte Beugungssignale unter den Winkeln von  $2\Theta = 18,34^\circ$ ,  $2\Theta = 35,03^\circ$ ,  $2\Theta = 44,68^\circ$ ,  $2\Theta = 50,93^\circ$ ,  $2\Theta = 73,95^\circ$  und  $2\Theta = 74,81^\circ$  beobachten.



**Abb. 138:** Ergänzende Raman-Schwingungsspektren zu [Abb. 137](#) in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur. Die Spektren wurden jeweils in der Mitte der Probe aufgenommen. Ab Temperaturen von höher als 628 °C zeigten sich auf der Probe im Lichtmikroskop sowohl dunkle als auch helle Bereiche. Welcher Bereich gemessen wurde, ist hinter der jeweiligen Temperatur im Diagramm vermerkt. Weiter sind am unteren Rand des Bildes auch die Raman-Banden für  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  (m),  $o\text{-LiMnO}_2$  (o) und  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  (c) sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  dargestellt. Weitere Raman-Banden vgl. [Tab. 16](#).

Die letzte Abbildung dieses Kapitels zeigt die zu den Diffraktogrammen aus [Abb. 137](#) zugehörigen Raman-Spektren ([Abb. 138](#)). Im Vergleich zu dem Raman-Spektrum der abgeschiedenen Schicht haben sich die beiden Raman-Banden nach der Wärmebehandlung auf 350 °C um etwa neun Wellenzahlen nach rechts verschoben, was in Hinweis darauf sein könnte, dass selbst schon bei Ofentemperaturen unterhalb von 450 °C eine Durchmischung der Einzellagen im Multilagenverbund durch Diffusion stattgefunden hat. Bei 540 °C treten aus dem Spektrum drei kleine Raman-Banden bei 411 cm<sup>-1</sup>, 561 cm<sup>-1</sup> und 647 cm<sup>-1</sup> hervor. Ab einer Temperatur von 628 °C konnten im Lichtmikroskop auf der Probe sowohl dunkle als auch helle Bereiche beobachtet werden, was auf eine Phasenseparation innerhalb der Schicht zu höheren Temperaturen hindeutet. Sowohl auf den dunklen als auch auf den hellen Bereichen wurde jeweils eine Raman-Messung durchgeführt, und die beobachteten Schwingungsbanden in [Abb. 138](#) aufgetragen. Gleiches gilt für die Spektren von 720 °C. Eine Diskussion der Ergebnisse wird in [Kapitel 5](#) durchgeführt.

## 5 Diskussion

Das folgende Kapitel soll dazu dienen, die in [Kapitel 4](#) präsentierten Ergebnisse zu diskutieren und zu interpretieren. Dabei wird zunächst auf die elementare Zusammensetzung der hergestellten Schichten eingegangen ([Kapitel 5.1](#)). Daraufhin folgt eine Betrachtung zur Massendichte und Aufwachsrate.

Die anschließenden beiden [Kapitel 5.3](#) und [5.4](#) beschäftigen sich mit der Diskussion der Phasen hinsichtlich der Röntgenbeugung und der Raman-Schwingungsspektroskopie. Die Ergebnisse der beiden eingesetzten Targets werden separat voneinander diskutiert. Auch erfolgt eine Separation hinsichtlich wärmebehandelten und nicht wärmebehandelten Schichten.

Danach werden dann Ergebnisse einiger ausgewählter Schichten behandelt. Zu der  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase folgt eine genauere Betrachtung des in [Kapitel 4.5.2](#) entwickelten Texturmodells und zu der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase folgt eine Diskussion hinsichtlich der zyklusbedingten Transformation während der durchgeführten Batterietests. Den Schluss bildet dann ein Abschnitt über das neu entwickelte Multilagensystem. Dabei wird gleichzeitig auch ein Ausblick zu weiteren Forschungsideen gegeben.

### 5.1 Generelle Betrachtung der chemischen Analyseergebnisse

[Abb. 139a](#) zeigt die elementare Zusammensetzung in Atomprozent aller in [Kapitel 4.1.1](#), [4.2.1](#), [4.3.1](#) und [4.4.1](#) behandelten Schichten eingetragen in ein ternäres Konzentrationsdreieck von Lithium, Mangan und Sauerstoff. Jeder eingezeichnete Punkt repräsentiert dabei einen Dünnschicht-Herstellungssparametersatz, bestehend aus eingestelltem Argon-Arbeitsgasdruck und am jeweiligen Target angelegter Hochfrequenzleistung. Alle Kombinationen sind unter dem Diagramm aufgelistet. Das Inset ([Abb. 139b](#)) zeigt eine Vergrößerung des interessanten Bereichs. Daraus kann entnommen werden, dass sich mit den beiden eingesetzten Target-Materialien im Li-Mn-O System eine Vielzahl an Dünnschichten mit den unterschiedlichsten elementaren Zusammensetzungen synthetisieren lassen. Es sind dabei, wie schon in [Kapitel 3.1](#) vermutet wurde, zwei Bereiche voneinander zu unterscheiden. Das  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target erzeugt Schichten, deren Stöchiometrien in der Nähe einer  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase liegen; mit dem  $\text{L}_2\text{MnO}_2$ -Target scheidet man hingegen Schichten mit Stöchiometrien nahe der  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase ab.

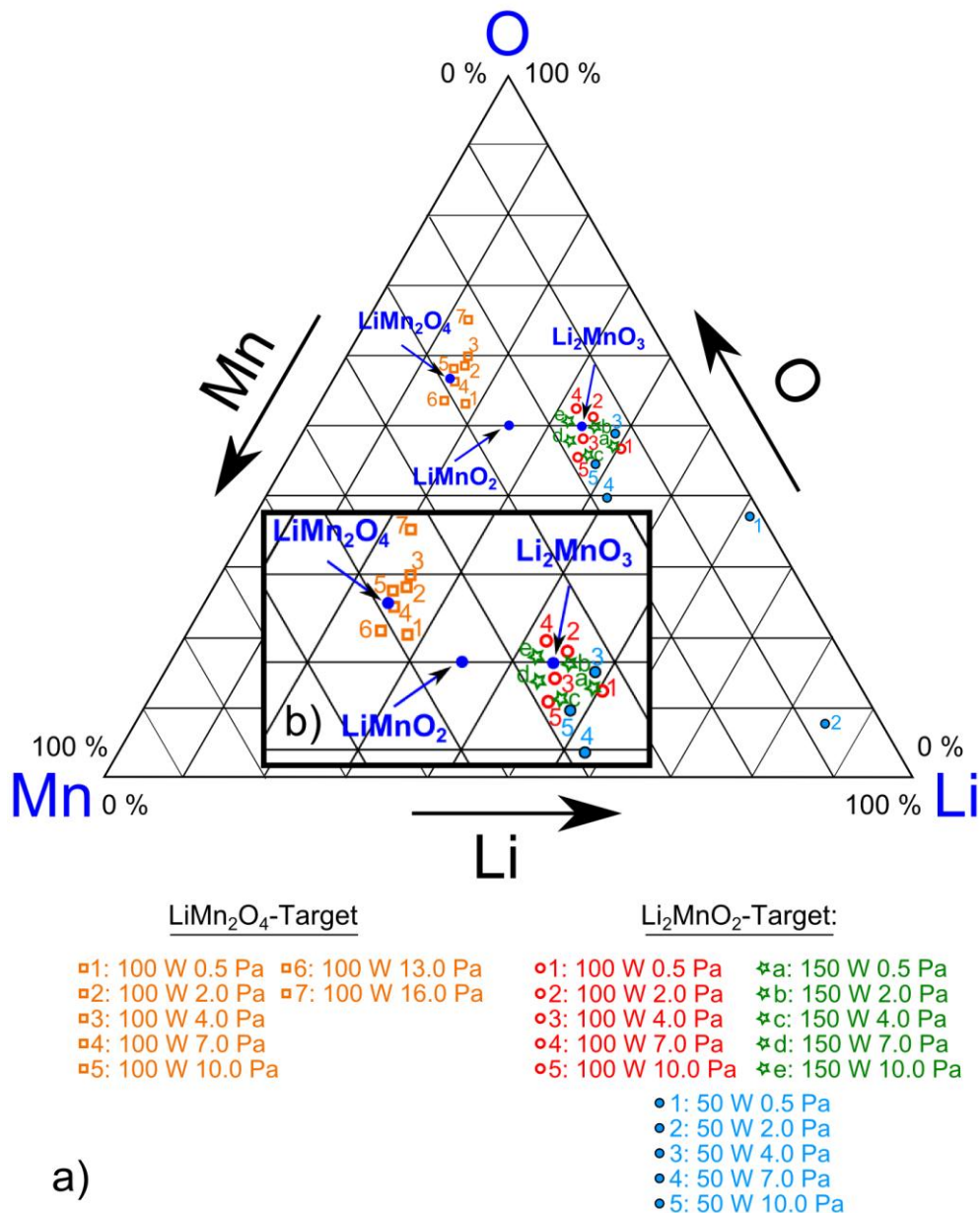


Abb. 139: a) Ternäres Li-Mn-O System. Zusammenfassung aller erzielten chemischen Analyseergebnisse der in dieser Arbeit abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten. b) Vergrößerte Darstellung des relevanten Bereichs. Das LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target erzeugte Schichten in der Region der LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase. Das Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target erzeugte Schichten in der Region der Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase.

Während Abb. 139 einen sehr guten Gesamtüberblick über den in dieser Arbeit untersuchten Li-Mn-O Bereich gibt, zeigen die Verläufe der atomaren [Li]/[Mn]- und [Mn]/[O]- Verhältnisse aus Kapitel 4.1.1, 4.2.1, 4.3.1 und 4.4.1 ein detaillierteres Bild der Abhängigkeiten im Hinblick auf die eingesetzten Herstellungsparameter. Bei der Betrachtung des druckabhängigen Verhaltens der [Li]/[Mn]-Verhältnisse in den abgeschiedenen Schichten unter Verwendung des LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Targets fällt auf, dass man

bei kleineren Prozessgasdrücken größere [Li]/[Mn]-Verhältnisse abscheiden kann. Erst zu höheren Prozessgasdrücken oberhalb von 10,0 Pa gleichen sich die Werte dem Verhältnis im Target an. Solch eine Annäherung der Schichtstöchiometrie an die Target-Stöchiometrie zu höheren Prozessgasdrücken wurde schon, beispielsweise für oxydische Systeme im Bereich der supraleitenden Dünnschichten beobachtet und kann damit erklärt werden, dass durch die große Anzahl von Stoßprozessen im Plasma keine Anisotropie bzgl. der Verteilung der zerstäubten Targetatome mehr auftritt. Auch wird der Rückzerstäubungsprozess [149] von aus dem Target ausgelösten Sauerstoff-Anionen reduziert, da diese zu höheren Prozessgasdrücken das Substrat nicht mehr erreichen können [168].

Die getroffene Aussage, dass im Li-Mn-O System kleinere Prozessgasdrücke prinzipiell für größere [Li]/[Mn]-Verhältnisse in den Schichten sorgen, kann durch einige Beobachtungen aus der Literatur untermauert werden. Beispielsweise durch die Arbeiten von Chiu et al. [111, 148, 169] und Chen et al. [170]. Bei diesen Veröffentlichungen handelt es sich um einige der wenigen Publikationen, in denen zur Herstellung der Dünnschichten ebenfalls reines Argon als Arbeitsgas verwendet und gleichzeitig eine chemische Analyse der abgeschiedenen Schichten durchgeführt wurde. Bei Chiu besaß das eingesetzte Targetmaterial ein [Li]/[Mn]-Verhältnis von  $[Li]/[Mn] = 0,64$  [148]. Eine Schichtabscheidung bei 2,0 Pa erzeugte Schichten mit einem Verhältnis von  $[Li]/[Mn] = 0,67$ .

In einer weiteren Veröffentlichung des gleichen Autors werden ebenfalls Li-Mn-O Schichten behandelt, die bei einem kleineren Arbeitsgasdruck von 0,4 Pa hergestellt wurden [111]. In diesem Fall konnte anschließend in den Schichten ein [Li]/[Mn]-Wert von etwa 0,74 gemessen werden. Ein weiteres Einzelergebnis stammt von Chen et al., der ebenfalls bei einem Prozessgasdruck von 0,4 Pa arbeitete und mit einem stöchiometrischen  $LiMn_2O_4$ -Target Schichten mit einem [Li]/[Mn]-Verhältnis von 0,57 erzeugte.

Diese indirekte Schlussfolgerung über mehrere Einzelergebnisse hinweg bekräftigt die Hypothese, dass zu kleineren Prozessgasdrücken größere [Li]/[Mn]-Verhältnisse abgeschieden werden. Noch weiter bekräftigt wird diese Aussage, wenn man sich auch noch die Ergebnisse des verwendeten lithiumreichen  $Li_2MnO_2$ -Targets anschaut (vgl. Abb. 44, Abb. 53, Abb. 72). Es ist sehr gut zu erkennen, dass sogar bei allen drei verwendeten Hochfrequenzleistungen ein Anstieg des [Li]/[Mn]-Verhältnisses zu kleineren Prozessgasdrücken stattfindet. Bei weiterer Betrachtung der Ergebnisse aus Abb. 44, Abb. 53 und Abb. 72 fällt auf, dass das Maß des Anstieges der [Li]/[Mn]-Verhältnisse zu kleineren Prozessgasdrücken auch eine Abhängigkeit zur eingekoppelten Hochfrequenzleistung aufweist. Der hohe Wert von

$[\text{Li}]/[\text{Mn}] = 42,39$  bei den mit 50 W abgeschiedenen Schichten ist allerdings wahrscheinlich nicht alleine auf plasmaphysikalische Effekte zurückzuführen. Da dies die ersten Schichten waren, die mit diesem Target hergestellt wurden, wird vermutet, dass sich durch die Lagerung des Targets beim Hersteller eine Lithiumoxidschicht auf der Oberfläche gebildet haben könnte, die für den hohen Wert an Lithium verantwortlich ist.

Diese Erkenntnisse können in Zukunft dazu genutzt werden, Dünnschichtkathoden zu entwickeln, in denen das Kationen-Verhältnis von  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen kontinuierlich eingestellt werden kann<sup>84</sup>. Damit ließe sich dann auch ein entsprechender Einfluss auf die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften der Dünnschichtkathode untersuchen.

Neben dem Prozessgasdruck und der angelegten Hochfrequenzleistung gibt es noch weitere Prozessparameter, die das  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ -Verhältnis der abgeschiedenen Schichten beeinflussen können. So wurde beispielsweise bei einer an den Substratteller angelegten negativen Vorspannung<sup>85</sup> beobachtet, dass zu größeren Vorspannungen kleinere  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]$ -Werte in den Schichten auftreten [148]. Für einen Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten  $[\text{Mn}]/[\text{O}]$ -Verläufe (vgl. Abb. 45, Abb. 54, Abb. 73 und Abb. 90) konnten keine geeigneten Veröffentlichungen gefunden werden. Der Grund hierfür ist, dass viele der existierenden Veröffentlichungen zu diesem Thema bei der Herstellung mit einem Reaktivgas, bestehend aus Argon und Sauerstoff, arbeiten (vgl. auch Literatortabelle im Anhang A.1). Die Gegebenheiten unter Reaktivgas sind nicht mit einem reinen Argon-Prozess zu vergleichen. Generell lässt sich festhalten, dass fast alle der in dieser Arbeit hergestellten Schichten ein  $[\text{Mn}]/[\text{O}]$ -Verhältnis aufwiesen, das kleiner ist als die entsprechenden Verhältnisse beider Targets. Besonders deutlich ist dies bei dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target zwischen 10,0 Pa und 16,0 Pa zu erkennen (Abb. 90).

---

<sup>84</sup> unter Voraussetzung gleichbleibender Mn/O-Verhältnisse

<sup>85</sup> ein sogenannter Substrat-Bias

## 5.2 Diskussion der erzielten Massendichten und Aufwachsrate der abgeschiedenen Li-Mn-O-Schichten

Der Dichteverlauf der Schichten zu [Abb. 42](#) lässt sich wie folgt diskutieren. Zu Arbeitsgasdrücken kleiner als 4,0 Pa konnte keine Auswertung der XRR-Messkurven durchgeführt werden, da die aufgenommenen Datensätze keine deutlich ausgeprägte Totalreflexionskante zeigten. Dies lässt sich mit einer erhöhten Oberflächenrauheit oder einer geringeren Schichtqualität erklären. Eine geringe Oberflächengüte führt zu vielen Streu- und Reflexionszentren auf der Oberfläche und macht damit eine eindeutige Auswertung des Totalreflexionswinkels nicht möglich. Diese beiden Schichten waren auch diejenigen, die schon im ternären Phasendiagramm weitab von allen anderen lagen (vgl. [Abb. 139](#)). Dies könnte ein weiteres Indiz dafür sein, dass diesen Schichten eine Sonderrolle zugesprochen werden muss, weil sich eine auf dem Target befindliche Oxidschicht noch nicht ganz aufgelöst hat. Ab einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa ist bei den unter 50 W mittels des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten ein stetiger Anstieg der Massendichte mit dem Argon-Arbeitsgasdruck zu erkennen (vgl. [Abb. 42](#)). Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine erhöhte Packungsdichte der Atome innerhalb der Schicht zurückzuführen.

Bei den unter 100 W hergestellten Schichten ergibt sich ein etwas anderer Verlauf. Hier bleibt die Massendichte bis zu einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7,0 Pa annähernd konstant und steigt erst bei 10,0 Pa leicht an (vgl. [Abb. 51](#)). Aus [Abb. 52](#) kann entnommen werden, dass aufgrund der prozentualen Lithium-, Mangan- und Sauerstoffanteile in der Schicht die Gesamtmasse aller deponierten Teilchen, aufgrund der größeren atomaren Masse<sup>86</sup> der Mangan- und Sauerstoffatome zunimmt. Damit die Schichtdichte, so wie beobachtet, mit steigenden Prozessgasdrücken konstant bleibt, muss parallel zu dieser Massenzunahme eine Volumenreduktion der Schichten zu steigenden Arbeitsgasdrücken erfolgen. Ein bestätigendes Indiz hierzu sind die beobachteten sinkenden Aufwachsrate der Schichten zu höheren Prozessgasdrücken (vgl. [Abb. 50](#)).

Noch etwas deutlicher lässt sich der Einfluss der schwereren Elemente Mangan<sup>87</sup> und Sauerstoff in [Abb. 70](#) an den unter 150 W abgeschiedenen Schichten erkennen. Gerade bei den beiden Schichten, die den größten prozentualen Mangangehalt (vgl.

---

<sup>86</sup> im Vergleich zum Element Lithium

<sup>87</sup> Zur Verdeutlichung: Ein Mangan Atom ist rund achtmal schwerer als ein Lithiumatom und rund 3,5-mal schwerer als ein Sauerstoffatom.



Abb. 71) besaßen, konnten auch die größten Massendichten beobachtet werden (vgl. Abb. 70).

Bei allen der in Kapitel 4.1.1, 4.2.1 und 4.3.1 hergestellten Li-Mn-O Schichten lässt sich beobachten, dass durchweg eine Massendichte erzielt wurde, die unterhalb der theoretisch berechneten Dichte der einzelnen Phasen aus Kapitel 2.3.2 lag. Selbst nahezu stöchiometrisch abgeschiedene Schichten zeigten diese Differenz. Dieser Sachverhalt muss mit der Mikrostruktur des abgeschiedenen Materials erklärt werden. Die zugehörigen Röntgenbeugungsdiagramme aus Abb. 46, Abb. 57 und Abb. 74 zeigen nämlich, dass alle hergestellten Schichten entweder ein amorphes Netzwerk oder ein nanokristallines Gefüge aufweisen. Dadurch weicht die Kugelpackung der Atome in den Schichten von der idealen Kugelpackung der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Kristallstrukturen ab.

Diese Ergebnisse waren besonders charakteristisch für das  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target. Bei dem  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target konnten hingegen bei allen Schichten schon nach der Abscheidung Massendichten gemessen werden, die nahezu der der kubischen Spinell-Struktur entsprachen. Nur die Massendichte bei 0,5 Pa lag hier höher als die Werte der anderen Schichten (vgl. Abb. 87) und deutet damit auf eine komprimierte Anordnung der Atome hin. Dies korreliert mit den XRD-Untersuchungen der abgeschiedenen Schichten aus Abb. 91. Die bei 0,5 Pa hergestellte Schicht war die einzige, die schon nach der Deposition einen deutlichen Anteil an Kristallinität zeigte.

### 5.3 Diskussion der Röntgenbeugungsanalysen

Aufgrund der am Anfang dieser Arbeit diskutierten Phasenvielfalt im Li-Mn-O System<sup>88</sup> wurden für eine Auswertung der gemessenen Röntgendiffraktogramme zunächst Röntgendaten relevanter Phasen zusammengetragen und miteinander verglichen. Danach wurde auf Grundlage dieser kristallographischen Datensätze<sup>89</sup> zunächst jeweils ein Röntgenbeugungsbild simuliert, um die Reflexlagen und die relativen Intensitäten der zugehörigen Kristallstruktur zu ermitteln. Bei dieser Simulation wurde ebenfalls mit einer  $\text{Cu}_{K\alpha}$  Strahlung einer Wellenlänge von 0,154 nm gearbeitet. Um scharfe Reflexe zu erhalten, wurde als Kristallitgröße ein willkürlicher Wert von 100 nm angenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 140 bis Abb. 143 dargestellt.

---

<sup>88</sup> Vgl. Kapitel 2.3.1

<sup>89</sup> ICSD Datenbank Karlsruhe



Die simulierten<sup>90</sup> Diffraktogramme sind jeweils über einen Winkelbereich zwischen  $10^\circ \leq 2\Theta \leq 90^\circ$  aufgetragen, der auch dem gemessenen  $2\Theta$ -Bereich entspricht. Dadurch lassen sich die simulierten Daten gut mit den Messdaten vergleichen. Die Ordinaten der Diagramme geben die Röntgenintensität in beliebigen Einheiten an. Die intensitätsreicheren Reflexe sind sowohl mit ihrer Winkelposition ( $2\Theta$ ) als auch mit ihrer Miller'schen Indizierung (hkl) angegeben. Damit können die ermittelten Reflexpositionen aus den [Kapiteln 4.1.2](#), [4.2.2](#), [4.3.2](#) und [4.4.2](#) besser mit den einzelnen kristallographischen Netzebenen korreliert werden.

Zusätzlich zu diesen gerechneten Diffraktogrammen wurde für einen Abgleich der Röntgenbeugungsbilder auch die internationale JCPDS<sup>91</sup> Datenbank herangezogen. Aufgrund der Komplexität des ternären Li-Mn-O Systems musste hier allerdings zunächst eine kritische Betrachtung und Selektion durchgeführt werden. Eine erste Auswertung der Datenbank hinsichtlich der drei Elemente Lithium, Mangan und Sauerstoff in unabhängigen Kombinationen untereinander führte zu etwa 400 existierenden Datenbankeinträgen. Deshalb wurden zur Reduzierung der Datensätze einige Ausschlusskriterien angewendet, die im Folgenden erläutert werden sollen.

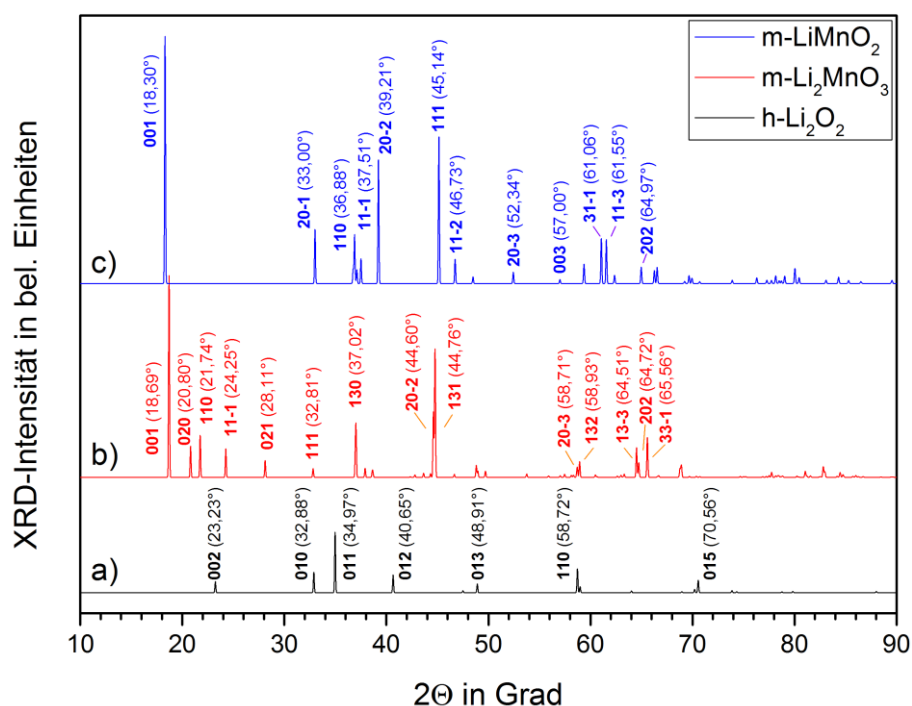


Abb. 140: Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) h-Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> b) m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> c) m-LiMnO<sub>2</sub>

<sup>90</sup> Software-Paket „Crystal Maker“

<sup>91</sup> JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards: ICDD-Version: 2010

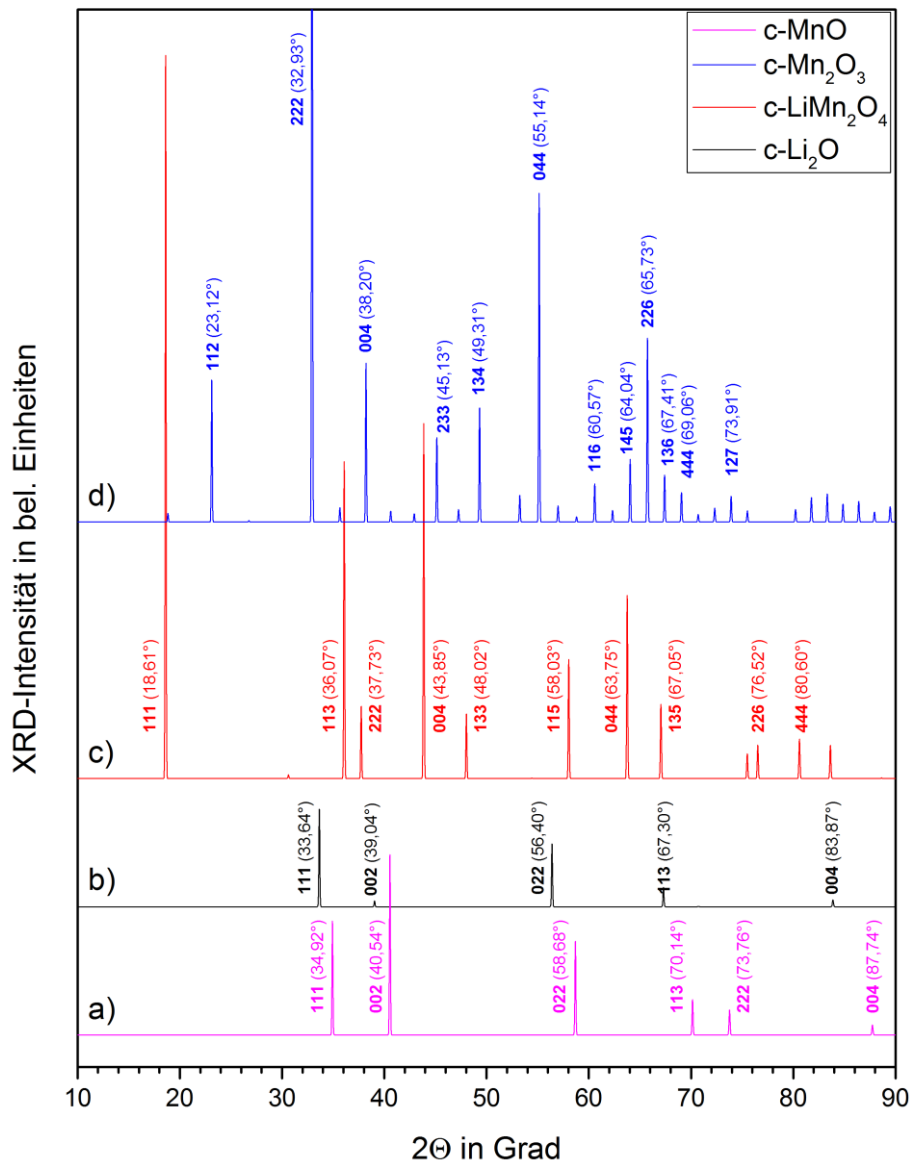


Abb. 141: Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) c-MnO b) c-Li<sub>2</sub>O c) c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> d) c-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass aufgrund der hohen Reaktivität von sowohl Lithium als auch Mangan mit Sauerstoff keine reinen Metalle in der Schicht vorliegen. Dies kann nachvollzogen werden, wenn man die atomaren Sauerstoffmengen in den abgeschiedenen Schichten betrachtet (vgl. Abb. 139). Den Metallkationen wird hier viel Sauerstoff für eine oxidische Bindung zur Verfügung gestellt. Aufgrund dieser Annahme wurden demnach ausschließlich diejenigen JCPDS Da-

tensätze betrachtet, die Verbindungen der Einzelemente untereinander beschreiben<sup>92</sup>.

Zunächst wurde dazu das Li-Mn-O System mit seinen ternären Phasen ausgewertet. Eine Suche nach Verbindungen von Lithium in Kombination mit Mangan und Sauerstoff ergab 188 Einträge. Alle wurden hinsichtlich ihrer angegebenen Kristallstruktur, Raumgruppe, Phasenzusammensetzung und Qualität gesichtet, bewertet und zusammengefasst. Dabei fiel auf, dass sich viele Datensätze zwar in ihrer Stöchiometrie unterscheiden, in den Reflexlagen der Röntgendaten allerdings nur kleine Unterschiede zeigen.

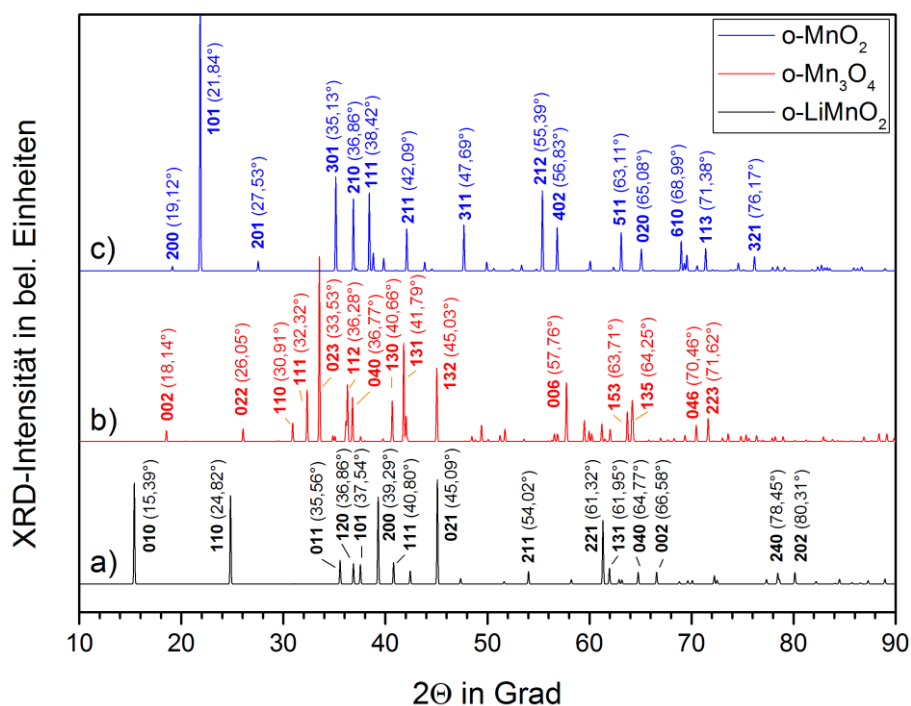


Abb. 142: Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) o-LiMnO<sub>2</sub> b) o-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> c) o-MnO<sub>2</sub>

Speziell zur c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Struktur existieren 66 Einträge, die allesamt zu ähnlichen Reflexen führen und deshalb nicht einzeln betrachtet werden müssen. Aus dieser Gruppe der kubischen Lithiummanganoxid-Spinelle wurde dann ein Datensatz besserer Qualität herausgesucht, mit dem anschließend die in dieser Arbeit hergestellten Röntgendiffraktogramme verglichen werden konnten. Nach diesem Schema wurden auch alle anderen Datensätze zusammengefasst.

<sup>92</sup> Bei Raumtemperatur. Hochtemperatur- und Tieftemperatur-XRD Einträge wurden verworfen, da in dieser Arbeit die Röntgendiffraktogramme allesamt bei Raumtemperatur gemessen wurden.

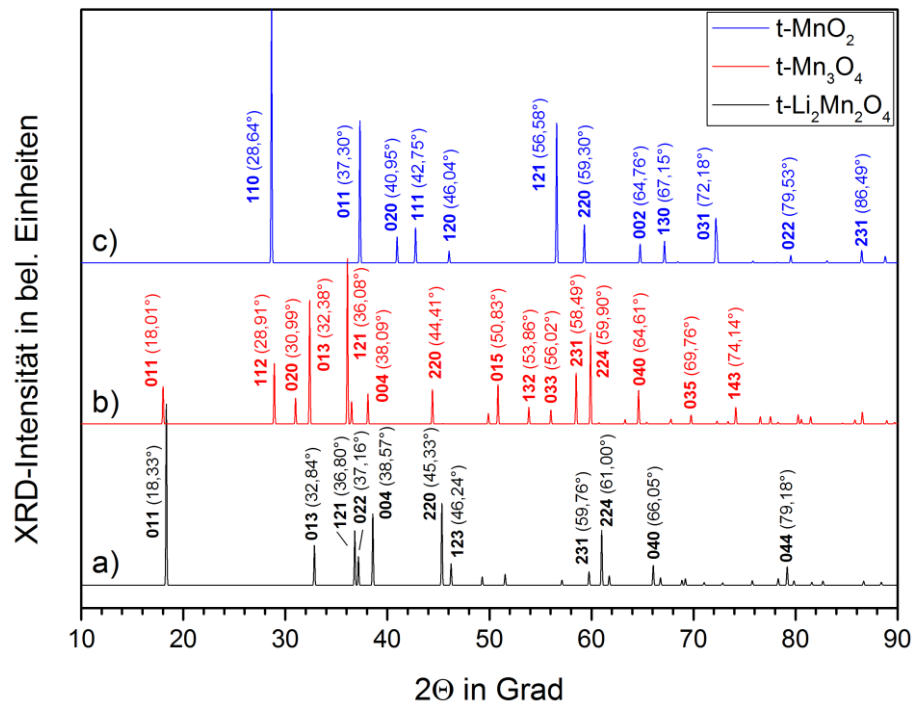


Abb. 143: Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) t-Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> b) t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> c) t-Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Dadurch konnten im ternären System insgesamt fünf Phasen für eine Auswertung identifiziert werden<sup>93</sup>.

Die binären Untersysteme wurden analog behandelt, um auch Manganoxid- und/oder Lithiumoxid-Fremdphasen in die Auswertung der Diffraktogramme mit einzubeziehen. Das Mn-O System lieferte zunächst 119 Einträge, die nach obigem Schema auf sechs Datensätze reduziert werden konnten. Das Li-O System lieferte 17 Einträge, aus denen sich zwei Datensätze ergaben. Das führte insgesamt zu 13 Datensätzen, mit denen die in dieser Arbeit gemessenen Röntgendiffraktogramme abgeglichen werden konnten. Alle Phasen sind in Tab. 13 mit ihrer Stöchiometrie, ihrem Kristallsystem, ihren Gitterparametern und dem ausgewählten JCPDS-Datensatz zusammengefasst.

<sup>93</sup> Zusätzliche Ausschlusskriterien waren: Als „hypothetisch“, „zweifelhaft“ oder „gelöscht“ bezeichnete Datensätze wurden verworfen. Ebenfalls Datensätze, die sich mit Phasen beschäftigten, die während der Literaturstudie zu diesem Thema nur sehr wenig oder gar nicht beobachtet wurden.

Spezies		Datensatz	Gitterparameter in nm		
Phase	Kristallsystem	JCPDS- #	a	b	c
o-LiMnO <sub>2</sub>	orthorhombisch	00-035-0749	0,4576	0,5751	0,2806
c-LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	kubisch	00-035-0782	0,8248	-	-
h-Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	hexagonal	01-074-0115	0,3142	-	0,7650
o-MnO <sub>2</sub>	orthorhombisch	01-075-4028	0,9273	0,2864	0,4522
c-MnO	kubisch	01-075-6876	0,4446	-	-
c-Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kubisch	01-076-7064	0,9417	-	-
c-Li <sub>2</sub> O	kubisch	01-076-9262	0,4613	-	-
t-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	tetragonal	01-080-0382	0,5765	-	0,9442
m-Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	monoklin	01-084-1634	0,4937	0,8532	0,5030
t-MnO <sub>2</sub>	tetragonal	01-081-2261	0,4404	-	0,2876
t-Li <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	tetragonal	01-084-0673	0,5662	-	0,9274
m-LiMnO <sub>2</sub>	monoklin	01-087-1255	0,5439	0,2809	0,5388
o-Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	orthorhombisch	03-065-1123	3,024	0,9800	0,9556

Tab. 13: XRD-Daten zur Auswertung. Die Werte basieren auf der JCPDS-Datenbank.

Bei der Interpretation der gemessenen Diffraktogramme wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurden alle Messungen mit Hilfe der 13 Datensätze abgeglichen. Dabei wurde zuallererst darauf geachtet, ob die intensitätsreichsten Beugungsreflexe mit den theoretischen Lagen übereinstimmen. Gab es Übereinstimmungen mit mehreren Phasen, dann wurden zusätzlich auch die theoretischen Beugungsintensitäten und die zugehörigen Miller'schen Indizes mit in die Wertung einbezogen.

Bei besonders intensitätsreichen Reflexen wurde auch nach Reflexen höherer Ordnung gesucht (z.B. (111), (222) usw.). Eine rein kausale Wertung des Diffraktogramms wurde auch dahingehend durchgeführt, dass manche Phasen stabiler sind als andere. So wurde an Pulverproben gezeigt, dass die c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase sehr stabil ist und sich gerne während Wärmebehandlungen unter Luft bildet [19]. Gleichzeitig tritt sie aber auch gerne in nicht stöchiometrischer Zusammensetzung mit Fremdphasen, wie dem Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> oder, je nach Temperaturbereich, mit Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> auf [19]. Zu niedrigeren Sauerstoffpartialgasdrücken bilden sich Phasen mit kleinerem Mangan-Oxidationszustand [19, 150]. Dabei ist die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase stabiler als die m-LiMnO<sub>2</sub>-Phase [170]. Bei der Auswertung der Diffraktogramme wurde immer von hohen zu niedrigen Temperaturen vorgegangen.

Trotz all dieser Annahmen war aufgrund der Fülle an existierenden Phasen mit ihren vielen ähnlichen Reflexen eine eindeutige Zuordnung nicht in allen Fällen durchführbar. An vielen Stellen wurde die Auswertung zusätzlich durch geringe Streuintensitäten und durch eine große Halbwertsbreite der Signale erschwert. Die folgende Auswertung erfolgt demnach rein nach dem Phasentyp, also c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub> usw. Eine Zuordnung von nichtstöchiometrischen Mischzuständen wie Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4±δ</sub>, defektreichen Strukturen oder Kationengemischen erfolgt nicht. Zur

Klärung gezielter Fragestellungen hierzu, sind die jeweiligen Bereiche gesondert zu untersuchen. Die in dieser Arbeit ermittelten Phasenlandkarten sollen nur einen gewissen Überblick über das Li-Mn-O Dünnschichtsystem verschaffen. Dabei steht im Vordergrund, in welchen Bereichen sich die Anzeichen auf bestimmte Phasen häufen und in welchen nicht. Solche Bereiche lassen sich dann mit feineren Parameterintervallen künftig genauer untersuchen.

Die Phasenlandkarten (Abb. 144 bis Abb. 149) lassen sich wie folgt lesen: Schwarze Punkte stehen für amorphe Schichten, in deren Beugungsdiagrammen ausschließlich Substratreflexe zu beobachten waren. Grüne Punkte stehen für mindestens einen Beugungsreflex, der einer kristallinen Struktur innerhalb der Schicht zugeordnet wurde. Mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigte Phasentypen sind eingeklammert über den jeweiligen Datenpunkten angegeben. Nicht bestätigte Phasen (für die es allerdings Anzeichen gibt) wurden eingeklammert. Überall dort, wo keine Phasenzuordnung aufgrund der XRD-Daten durchgeführt werden konnte, wird das Wort „kristallin“ verwendet.

### 5.3.1 Strukturelle Diskussion der Schichten des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets

#### XRD-Auswertung der abgeschiedenen Schichten:

In Tab. 14 sind die Ergebnisse der mittels des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten zusammengefasst. Ab einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa werden die Schichten amorph abgeschieden. Zu kleineren Arbeitsgasdrücken liegt eine eingeprägte Kristallinität vor. Dies kann folgendermaßen erklärt werden: Mit sinkendem Argon-Arbeitsgasdruck steigt das Plasmapotenzial und damit auch sowohl die Ionenenergie als auch die Ionensättigungsstromdichte. Das bedeutet, dass während des Schichtwachstums der Energieeintrag und damit die Oberflächendiffusion erhöht werden, wodurch eine Kristallisation ermöglicht wird.

	0,5 Pa	2,0 Pa	4,0 Pa	7,0 Pa	10,0 Pa	13,0 Pa	16,0 Pa
100 W	kristallin	kristallin	amorph	amorph	amorph	amorph	amorph

Tab. 14: Schichtzustände der abgeschiedenen Materialien in Abhängigkeit vom Argon-Arbeitsgasdruck bei einer Hochfrequenzleistung am  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target von 100 W.

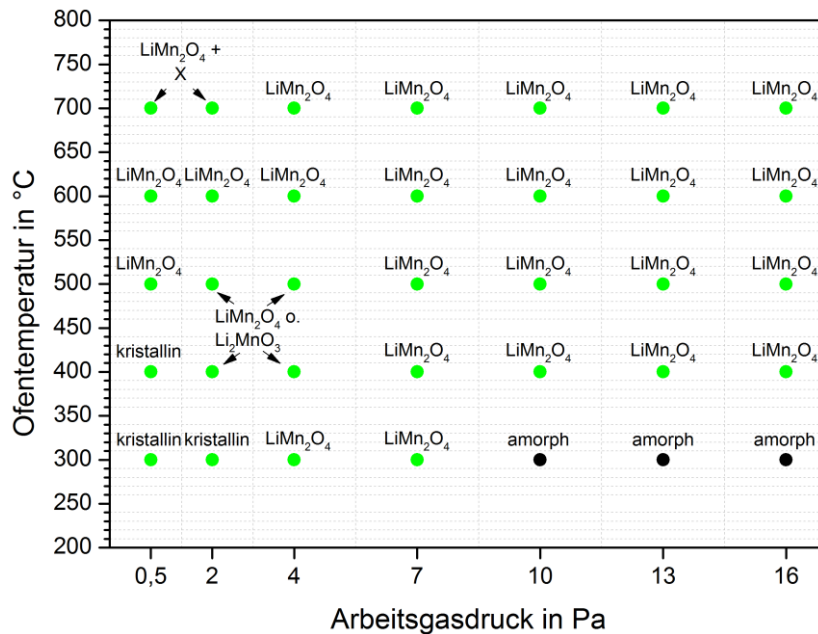
Die gezielte Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks wurde unter anderem auch deshalb durchgeführt, um zu versuchen eine Änderung der Kristallorientierung in den Schichten hervorzurufen. Ergebnisse einer Veröffentlichung von Chiu et al. [111] ließen nämlich vermuten, dass die Schichttextur nach der Wärmebehandlung im

Ofen vom Arbeitsgasdruck während der Herstellung abhängt. Dort war zu erkennen, dass die unter 2,0 Pa abgeschiedenen Schichten amorph aufgewachsen sind, die bei 0,4 Pa abgeschiedenen Schichten allerdings einen breiten (440)-Reflex eines kubischen Li-Mn-O Spinells zeigten. Dieses Signal konnte unter einem Winkel von  $2\Theta \sim 63^\circ$  beobachtet werden und zeigt ähnlichen Charakter wie das Signal, das zu niedrigen Arbeitsgasdrücken (0,5 Pa) in [Abb. 91](#) zu sehen ist. Der in [Abb. 91](#) betrachtete XRD-Reflex befindet sich allerdings nicht bei  $2\Theta \sim 63^\circ$ , sondern bei  $2\Theta \sim 61,5^\circ$  und kann demnach zunächst keiner Phase aus [Tab. 13](#) eindeutig zugeordnet werden. Aufgrund der Veröffentlichung deutet dies allerdings auf eine Spinell-Struktur hin, die defektreich und/oder verzerrt sowie kationengemischt vorliegt.

Eine mögliche Erklärung für die Diskrepanz der beiden Reflexpositionen könnte sein, dass Chiu mit  $5 \text{ W/cm}^2$  eine mehr als doppelt so hohe Leistungsdichte am Target zur Herstellung der Schichten eingesetzt hat, als sie in dieser Arbeit zur Verwendung kam ( $2,2 \text{ W/cm}^2$ ). Dies führt zu einem dichteren Plasma, in dem am Substrat mehr Energie deponiert wird. Das kann dazu führen, dass sich eine geordnetere, relaxierte Kristallstruktur ausbildet. Demnach würde auch bei den in dieser Arbeit hergestellten Schichten, bei einer Steigerung der Hochfrequenzleistung, erwartet werden, dass der in [Abb. 91](#) beobachtete Reflex zu höheren  $2\Theta$ -Werten wandert. Dies wird während der Wärmenachbehandlung ([Abb. 93](#) und [Abb. 94](#)) auch beobachtet. Große Hochfrequenzleistungen sind allerdings mit den hier verwendeten Targets nicht zu empfehlen, da sie zu Rissbildungen und Abplatzungserscheinungen am Target führen (vgl. [Kapitel 4.6](#)).

#### XRD-Auswertung der wärmebehandelten Schichten:

Die röntgenographische Auswertung der wärmebehandelten Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets konnte gut durchgeführt werden, da sich bei hohen Temperaturen in allen Diffraktogrammen eine kubische Lithiummanganoxid Spinell-Struktur zeigte. Dies wurde jeweils auch mittels Raman-Messung bestätigt. Aufgrund der XRD-Reflexe bei höheren Temperaturen wurde dieser Phasentyp dann auch zu niedrigeren Temperaturen angenommen. Die Ergebnisse sind in [Abb. 144](#) zusammengefasst.



**Abb. 144:** Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets. Grüne Punkte weisen auf kristalline, schwarze Punkte auf amorphe Schichten hin. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Luft im Muffelofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target abgeschieden. Zusätzlich sind die identifizierten Phasentypen angegeben. Eine Untersuchung hinsichtlich der genauen Stöchiometrie wurde nicht durchgeführt.

### 5.3.2 Strukturelle Diskussion der Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets

Die röntgenographische Interpretation der mittels des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets hergestellten Schichten erwies sich teilweise als große Herausforderung, da speziell zu geringeren Ofentemperaturen nur einzelne Reflexe mit kleinen Streuintensitäten zu erkennen waren, sodass eine eindeutige Interpretation nicht möglich war. Zusätzlich wurden sowohl für die c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , die o- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als auch die m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Textureffekte beobachtet. Aufgrund des erhöhten atomaren Lithiumanteils in diesen Schichten können sich schneller Mischphasen ausbilden, da die Diffusion von Lithium in diesen Materialien sehr groß ist. So sind an der einen oder anderen Stelle Lithium-Ionen, die Mangan-Oktaederplätze besetzen, durchaus denkbar. Diese Kationenmischung führt zur Ausbildung von Phasen, in denen eine Abweichung des Kristallgitters von der theoretischen Grundordnung vorliegen kann. Dies würde sich dann in verschobenen Röntgenreflexen im Vergleich zu den JCPDS-Datensätzen widerspiegeln.



XRD-Auswertung der abgeschiedenen Schichten:

Die in [Kapitel 5.3.1](#) getroffenen Aussagen hinsichtlich der verwendeten Notation und Symbolik gelten auch in den folgenden Diagrammen ([Abb. 145](#) bis [Abb. 149](#)). In [Tab. 15](#) sind die Ergebnisse der mittels des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten zusammengefasst. Die kristallinen Phasen bei niedrigen Prozessgasdrücken lassen sich auf Grund der vorliegenden Einzelreflexe in den zugehörigen Röntgendiffraktogramme nicht eindeutig zuweisen. Neben vielen amorphen Netzwerken existieren auch vier Schichten, deren kristalline Grundordnung sich einer  $\text{o-LiMnO}_2$ -Struktur zuordnen lassen könnte (vgl. [Tab. 15](#), [Abb. 57](#) und [Abb. 74](#)).

	0,5 Pa	2,0 Pa	4,0 Pa	7,0 Pa	10,0 Pa
<b>50 W</b>	kristallin	kristallin	amorph	amorph	amorph
<b>100 W</b>	kristallin	amorph	( $\text{o-LiMnO}_2$ )	( $\text{o-LiMnO}_2$ )	amorph
<b>150 W</b>	kristallin	amorph	( $\text{o-LiMnO}_2$ )	( $\text{o-LiMnO}_2$ )	amorph

**Tab. 15:** Schichtzustände der abgeschiedenen Materialien in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern Argon-Arbeitsgasdruck und Hochfrequenzleistung am  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target.

Zwar existieren bei diesen vier Schichten jeweils auch nur zwei Reflexe, allerdings könnte der breitere Reflex von beiden bei  $2\Theta \sim 80,5^\circ$  eine höhere Ordnung des anderen Reflexes bei  $2\Theta \sim 37,6^\circ$  darstellen. In einem Diffraktogramm alleine lässt sich dies nicht erkennen, werden aber die Intensitätsverhältnisse aller vier Diffraktogramme miteinander verglichen (siehe [Abb. 57](#) und [Abb. 74](#) bei 4,0 Pa und 7,0 Pa), dann fällt eindeutig auf, dass eine Intensitätskorrelation zwischen beiden Beugungssignalen besteht. Für diese zwei Reflexe werden folgende Indizierungen vorgeschlagen: (222) und (444) einer  $\text{c-LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase kommt nicht in Frage, weil der intensitätsreiche (111)-Reflex dieser Struktur fehlt. (-112) einer  $\text{m-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase ist ebenfalls unwahrscheinlich, da der (-224) Reflex in dem betrachteten JCPDS-Datensatz nicht existiert. Reine Manganoxid-Phasen wurden aufgrund des hohen atomaren Anteils an Lithium in den Schichten ausgeschlossen. So bleibt noch die (101) und (202) Indizierung einer  $\text{o-LiMnO}_2$ -Phase und die (-111) und (-222) Indizierung einer  $\text{m-LiMnO}_2$ -Phase. Da die orthorhombische Phase allerdings thermodynamisch stabiler ist als die monokline Phase, wurde in [Tab. 15](#) (und den folgenden Phasendiagrammen) an dieser Stelle die  $\text{o-LiMnO}_2$ -Phase in Klammern gesetzt. Eine Ausbildung einer orthorhombischen Grundordnung schon während des Beschichtungsprozesses würde auch erklären, warum gerade diese Schichten während ihrer späteren Wärmebehandlung unter Vakuum deutliche Ausbildung einer  $\text{o-LiMnO}_2$ -Phase zeigen (vgl. [Abb. 61](#), [Abb. 62](#) und [Abb. 78](#)).

XRD-Auswertung der wärmebehandelten Schichten:

Abb. 145 zeigt die Phasenlandkarte derjenigen Schichten, die mit dem  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target unter einer Hochfrequenzleistung von 50 W synthetisiert und einer Wärmebehandlung im Hochvakuum unterzogen wurden. Es ist zu erkennen, dass bei vielen Proben bis hin zu Ofentemperaturen von 650 °C der amorphe Zustand erhalten bleibt. Schichten, die bei solch niedrigen Hochfrequenzleistungen am Target hergestellt werden, eignen sich demnach gut, um amorphe Lithiummanganoxide als LIB-Dünnschichtkathoden zu untersuchen. Erst zwischen 650 °C und 700 °C entwickelt sich in allen Schichten bei  $2\Theta \sim 44,7^\circ$  ein Beugungsreflex, der zwar mit einem Substratreflex zusammenfällt, aber auch von der Schicht verursacht sein könnte. Zusätzlich tritt oft auch ein Begleitreflex bei  $2\Theta \sim 50,90^\circ$  auf. Eine eindeutige Zuordnung dieser beiden Signale kann nicht durchgeführt werden, da viele der Phasen aus Tab. 13 in diesem Winkelbereich Beugungsreflexe aufweisen. Zunächst wurde vermutet, dass es sich bei diesen Reflexen um eine Schicht-Substrat-Wechselwirkung handelt, da sich in allen Diffraktogrammen bei hohen Temperaturen ein solches Verhalten zeigte. Allerdings muss hierzu berücksichtigt werden, dass dieser Reflex unter Wärmebehandlungen der Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets unter Luft (Abb. 93 bis Abb. 99) nicht beobachtet werden konnte.

Zur genaueren Untersuchung des Ursprungs dieses Beugungssignals wurden zunächst einige Substrate<sup>94</sup> ohne Schicht auf 800 °C erhitzt und anschließend mittels Röntgenbeugung untersucht. Es konnte kein Reflex bei  $2\Theta \sim 44,7^\circ$  beobachtet werden. Danach wurde eine Probe<sup>95</sup> herausgesucht, in der diese Signale besonders stark ohne weitere Reflexe vorhanden waren. An dieser wurden dann Raman-Messungen durchgeführt. Das Raman-Spektrum lieferte Schwingungsbanden bei  $683 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Banden sind auf Grundlage von Tab. 16 nicht direkt einer Phase zuzuordnen, könnten im weitesten Sinne aber auf eine  $\text{MnO}_2$ -Phase in orthorhombischer Struktur hinweisen (Ramsdellit). Dies wäre allerdings im Widerspruch mit dem binären Mn-O Phasendiagramm aus [171]. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass man bei dem in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffpartialgasdruck von kleiner als  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  und Temperaturen von höher als 700 °C weit entfernt ist vom  $\text{MnO}_2$ -Stabilitätsgebiet.

---

<sup>94</sup> sowohl poliert als auch unpoliert

<sup>95</sup> Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  | Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa | Hochfrequenzleistung am Target: 50 W | Wärmebehandlung: stufenweise auf 717 °C unter Hochvakuum.

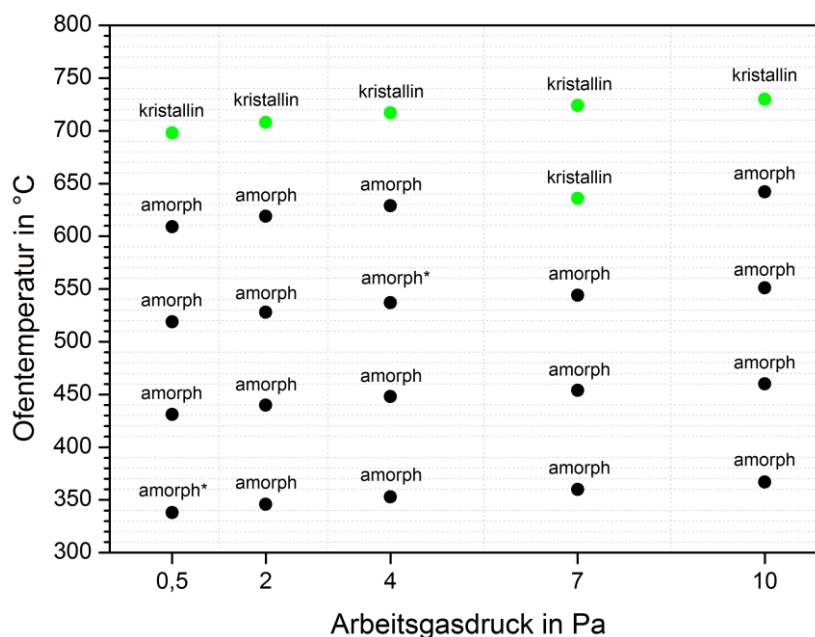


Abb. 145: Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Vakuum im Rohröfen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 50 W am Target abgeschieden. \* Ein kleiner Reflex in den Datensätzen (gekennzeichnet mit einem Stern) wurde als statistischer Ausreißer interpretiert.

Analog wurden auch die bei 100 W und 150 W abgeschiedenen und wärmebehandelten Schichten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 146 und Abb. 147 dargestellt. Erwähnenswert ist, dass nur die 2,0 Pa- und die 10,0 Pa-Schichten amorphe Beiträge besitzen, wohingegen alle anderen Diffraktogramme kristalline Phasen offenbaren. Besonders interessant für die Entwicklung hochkapazitiver  $\text{o-LiMnO}_2$  Dünnschichtelektroden ist dabei der Bereich ab Temperaturen höher als 600 °C. Dies kann deshalb behauptet werden, da die orthorhombische  $\text{LiMnO}_2$ -Phase in Tabelle Tab. 13 die einzige Phase ist, die einen intensitätsreichen Reflex bei solch kleinem Winkel von  $2\Theta \sim 15,5^\circ$  besitzt und daher mit den anderen Phasen nicht verwechselt werden kann<sup>96</sup>. Besonders der Bereich zwischen 4,0 Pa und 7,0 Pa scheint sich gut für die Untersuchung von  $\text{o-LiMnO}_2$  Dünnschichten zu eignen. Das gilt sowohl für die bei 100 W als auch bei 150 W hergestellten Schichten.

<sup>96</sup> Vgl. dazu auch die simulierten XRD-Schaubilder aus Abb. 140 bis Abb. 143.

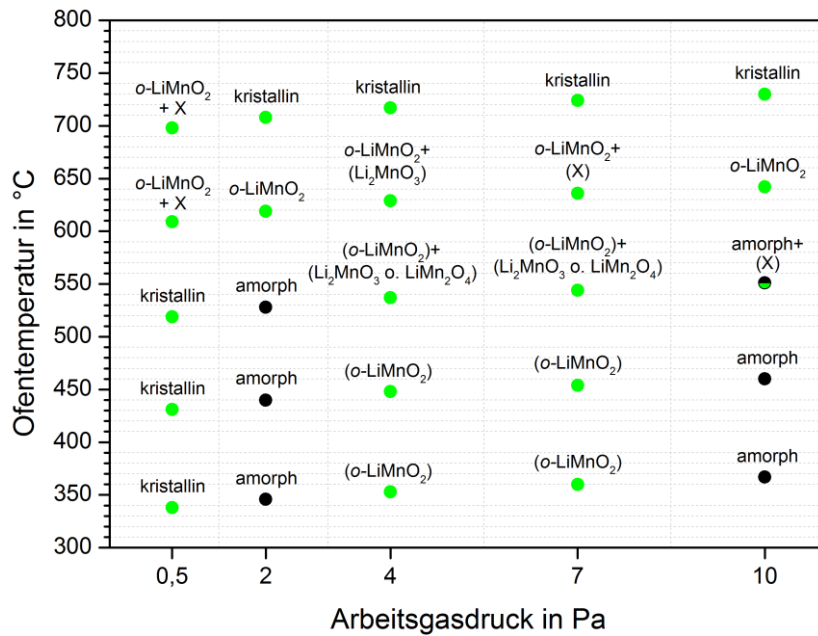


Abb. 146: Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Vakuum im Rohröfen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target abgeschieden.

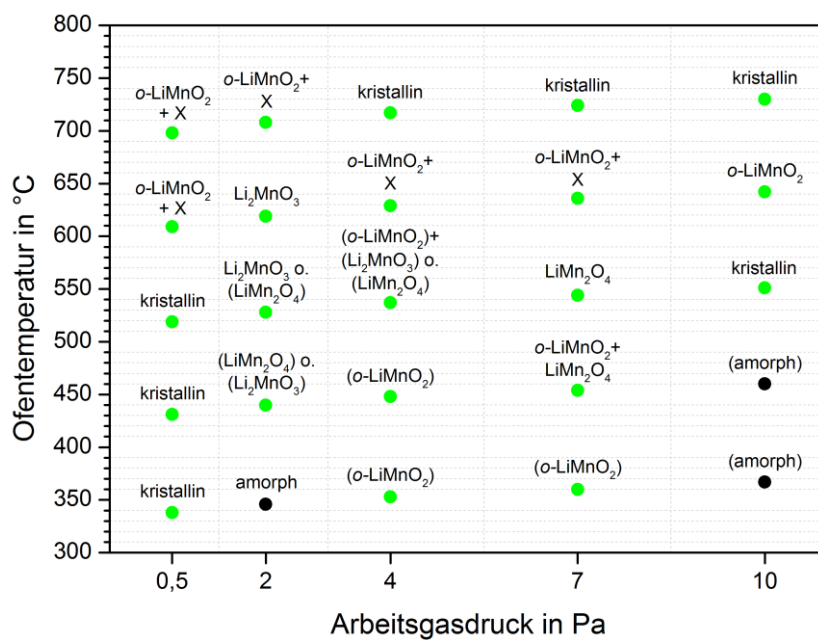
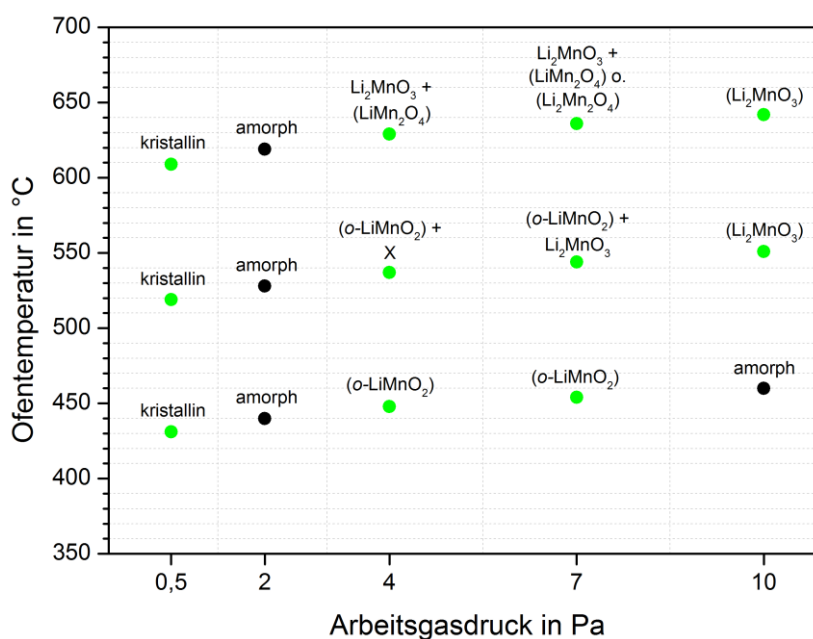


Abb. 147: Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Vakuum im Rohröfen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 150 W am Target abgeschieden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Ofenatmosphäre während der Wärmebehandlung wurden, wie schon zuvor in [Kapitel 4.3.2](#) und [4.4.2](#) beschrieben, auch Glühversuche unter Luft bei 100 Pa durchgeführt. Die zugehörige Auswertung ist in [Abb. 148](#) und [Abb. 149](#) zu erkennen. Auffällig war, dass sich zu höheren Temperaturen vornehmlich Phasen oder Phasenkombinationen andeuteten, in denen der mittlere Oxidationszustand der Mangan-Ionen über  $Mn^{3+}$  lag. Dies könnte vorwiegend mit dem Sauerstoffpartialgasdruck während der Wärmebehandlung zusammenhängen [150] (vgl. dazu auch [Kapitel 5.4](#)). Es ist weiter auch zu erkennen, dass sich die bei 4,0 Pa und 7,0 Pa abgeschiedenen Schichten nicht nur zur Herstellung einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase eignen<sup>97</sup>, sondern je nach eingesetzter Ofenatmosphäre auch zur Herstellung der m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase (vgl. auch [Kapitel 4.7](#)).



**Abb. 148:** Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Luft (100 Pa) im Rohrfen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target abgeschieden.

<sup>97</sup> Vgl. die Ergebnisse der Wärmebehandlung unter Hochvakuum.

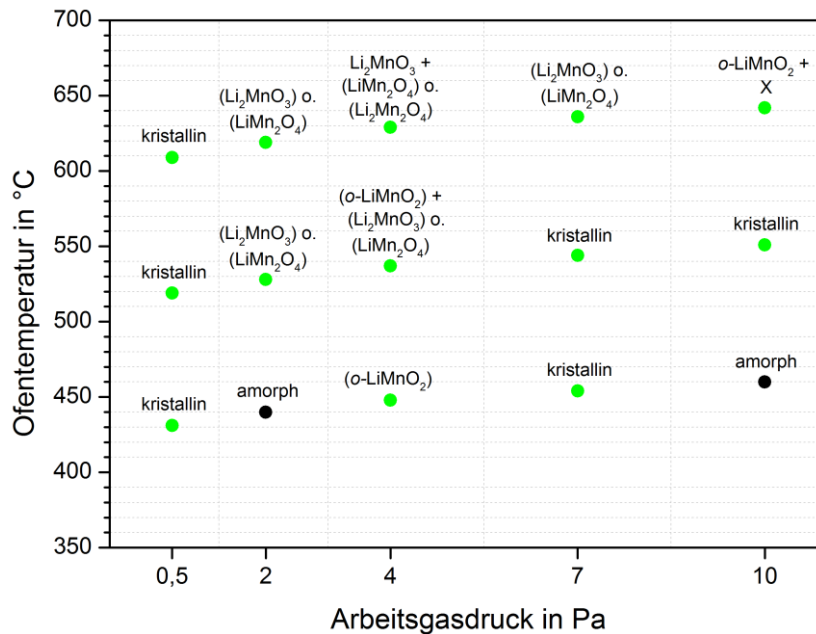


Abb. 149: Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Luft (100 Pa) im Rohröfen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 150 W am Target abgeschieden.

Aufgrund der nah beieinanderliegenden XRD-Hauptreflexe der  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Struktur und der  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur (vgl. Abb. 140 und Abb. 141) sind diese beiden Phasen alleine anhand dieser beiden Reflexe nur schwer voneinander zu unterscheiden. Daher werden sie in Abb. 148 und Abb. 149 oft miteinander in Klammern angegeben. Aus der Literatur ist bekannt, dass nichtstöchiometrische Li-Mn-O Verbindungen wie beispielsweise die  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ -Spinelle dazu neigen, während der Wärmebehandlung auch eine  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase auszubilden [172]. Weiter zerfällt die metastabile  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase ebenfalls mit steigender Temperatur unter Luft in ein Phasengemisch aus  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [39].

#### 5.4 Diskussion der Raman-Schwingungsspektren

Zur Diskussion der in dieser Arbeit gemessenen Raman-Spektren wurde eine weitere Literaturrecherche zu den ramanaktiven Moden der Phasen im Li-Mn-O System durchgeführt. Aufgrund der fehlenden Literatur zu einigen Phasen in Dünnschichtform wurden an dieser Stelle auf Pulverergebnisse zurückgegriffen. Ein guter Überblick zur Raman-Spektroskopie an Lithiummanganoxiden wird in einigen Veröffentlichungen von Julien et al. gegeben [27, 173-178]. Auf Basis der Auswertung der

JCPDS-Datenbank aus dem vorherigen Kapitel hinsichtlich potenziell relevanter Phasen im Li-Mn-O System sind in [Tab. 16](#) die Raman-Schwingungsbanden dieser Phasen aus der Literatur zusammengetragen. Auf Grundlage dieser Tabelle werden nun die in [Kapitel 4](#) gemessenen Raman-Spektren diskutiert.

Phase	Kristallsystem	Ref.	Raman-Banden in $\text{cm}^{-1}$							
			659*	557*	413	194	-	-	-	-
$\text{LiMnO}_2$	orthorhombisch	[29] <sup>98</sup>	659*	557*	413	194	-	-	-	-
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	kubisch	[27]	625*	583	483	432	382	295	-	-
$\text{Li}_2\text{O}_2$	k.A.	[179]	785	287	-	-	-	-	-	-
$\text{MnO}_2$	orthorhombisch	[177]	740	680	630*	580*	518*	294	-	-
$\text{MnO}$	kubisch	[177]	634*	591	551*	250	-	-	-	-
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	kubisch	[174]	698	645	592*	481	404	314*	192	-
$\text{Li}_2\text{O}$	kubisch	[180]	521*	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	tetragonal	[173]	654*	482	355	310	-	-	-	-
$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	monoklin	[27]	612*	568	493*	438*	413*	369*	332	248
$\text{MnO}_2$	tetragonal	[177]	750	665*	538*	486	329	-	-	-
$\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	tetragonal	[173]	608*	468	401	279	258	-	-	-
$\text{LiMnO}_2$	monoklin	[27]	605*	575	479	419	358	286	-	-

**Tab. 16:** Raman-Daten, die zur Auswertung der Spektren herangezogen werden. Starke Raman-Banden sind mit einem Stern\* gekennzeichnet.

### 5.4.1 Raman-Betrachtungen der Schichten des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets

#### Raman-Auswertung der abgeschiedenen Schichten:

Aus [Abb. 92](#) geht hervor, dass in allen mittels des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten breite Raman-Schwingungsbanden beobachtet werden konnten. Die beiden Signale konzentrieren sich dabei hauptsächlich auf den Bereich um  $627 \text{ cm}^{-1}$  und um  $485 \text{ cm}^{-1}$ . Das Signal um  $485 \text{ cm}^{-1}$  ist allerdings zu höheren Prozessgasdrücken fast nicht mehr wahrzunehmen. Beide Schwingungsbanden können auf Grundlage von [Tab. 16](#) einer kubischen Spinell-Struktur zugeordnet werden. Die große spektrale Breite lässt jedoch auf ein gestörtes Ionengitter schließen, in dem einzelne Atome zwar kurzreichweitige Bindungsverhältnisse eines Spinells zu ihren nächsten Nachbarn aufweisen, eine langreichweitige periodische, kristalline Grundordnung allerdings noch nicht existiert. Solche verbreiterten Moden finden sich vornehmlich in defektreichen oder amorphen Spinell-Strukturen, in denen eine Durchmischung der Lithium und Mangan-Ionen auf ihren jeweiligen Gitterplätzen vorliegt<sup>99</sup> [93, 111]. Die in [Abb. 92](#) beobachteten Gitterschwingungen sind auf Mn-O Bindungen zurückzu-

<sup>98</sup> Temperatur während der Raman-Messung: 290 K

<sup>99</sup> Englisch auch als sogenannte „disordered“, „distorted“ oder „defected spinel-structures“ bezeichnet.



führen und in Übereinstimmung mit Beobachtungen aus der Literatur. Sowohl auf Edelstahl als auch auf Silizium abgeschiedene Schichten zeigen breite Schwingungsbanden um  $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$  [113, 139, 148]. Aus Abb. 92 geht weiter hervor, dass sich der Schwerpunkt der breiten Mode bei  $627 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb von Prozessgasdrücken von 2,0 Pa etwas stärker zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt. Ob es sich dabei um eine reale Modenverschiebung oder doch um eine zusätzlich eingegliederte Bande bei  $\sim 606 \text{ cm}^{-1}$  einer tetragonalen  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Struktur handelt, kann alleine mittels Raman-Spektroskopie nicht geklärt werden. Gleichzeitig ist allerdings auch auffällig, dass die zugehörigen Röntgendiffraktogramme dieser beiden Schichten zwar eine Kristallinität mit kleinen Korngrößen<sup>100</sup> zeigten, allerdings mit keinem der in Tab. 13 aufgelisteten Datensätze in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Eine Erklärung könnte sein, dass sich zwar eine Grundkristallinität in den Schichten ausgebildet hat, diese aber aufgrund der kleinen Arbeitsgasdrücke stark intrinsisch verspannt abgeschieden wurde.

#### Raman-Auswertung der wärmebehandelten Schichten:

Einige ausgewählte Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets wurden anschließend stufenweise wärmebehandelt und ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Hier ergab sich ein deutlicheres Bild über die vorliegenden Phasen (vgl. Abb. 114). Die bei  $400 \text{ °C}$  geglühten Schichten zeigen fünf Schwingungsbanden, die sich im Vergleich mit den Werten aus Tab. 16 einer  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase zuordnen lassen. Zu einer Temperatur von  $500 \text{ °C}$  kann ein etwas breiteres Signal beobachtet werden, das zu größeren Wellenzahlen verschoben ist und auf eine Umordnung des Ionengitters in eine defektreiche Spinell-Struktur hindeutet. Zu höheren Temperaturen zeigen die Schichten eine immer besser ausgebildete Spinell-Struktur mit gut ausgeprägter Kristallinität. Das kann auch aus den zugehörigen Röntgendiffraktogrammen (Abb. 114) gefolgert werden.

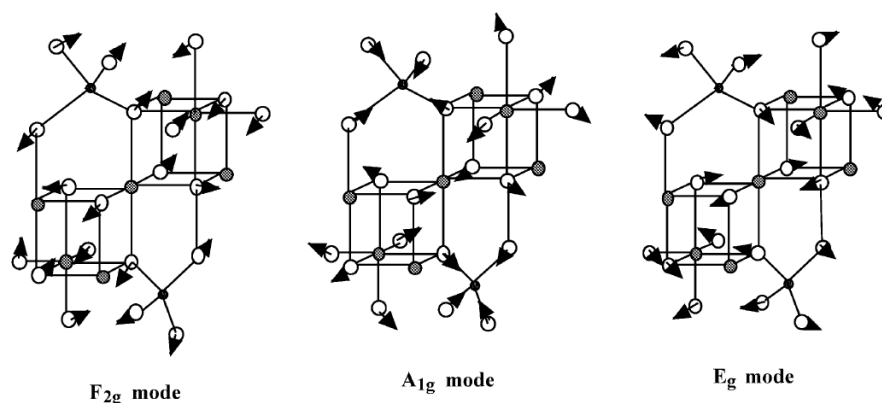
Die drei Raman-Schwingungsbanden nach der Wärmebehandlung auf  $600 \text{ °C}$  zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Literatur und deuten auf eine kubische Spinell-Struktur hin. Eine Beschreibung dieser Moden wurde beispielsweise von Julien et al. gegeben [175]: Bei der Mode um  $625 \text{ cm}^{-1}$  handelt es sich um eine symmetrische Schwingung des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders, die reinen Streckschwingungscharakter der beteiligten Mn-O Bindungen besitzt. In der spektroskopischen Schreibweise wird diese Schwingung aufgrund der Symmetriearwertung der  $Fd3m$  Raumgruppe

---

<sup>100</sup> Große Halbwertsbreite der Reflexe.



auch als  $A_{1g}$ -Mode bezeichnet. Diese Mode ist dadurch charakterisiert, dass bei der Gitterschwingung nur die Sauerstoff-Anionen aus ihren Ruhelagen ausgelenkt werden. Eine Veranschaulichung ist in [Abb. 150](#) dargestellt. Die beiden anderen Schwingungsbanden bei  $\sim 583\text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 483\text{ cm}^{-1}$  lassen sich durch sogenannte  $F_{2g}$ -Moden erklären, in denen auch die Lithium-Ionen etwas an der Gitterschwingung teilnehmen.



[Abb. 150](#): Ramanaktive Moden in der kubischen Lithiummanganoxid Spinell-Struktur [\[175\]](#).

Die in [Abb. 150](#) der Vollständigkeit halber zusätzlich angegebene ramanaktive  $E_g$ -Mode konnte im Falle der hier synthetisierten Dünnschichten nicht beobachtet werden, da ihre Intensität zu schwach war. Die Raman-Banden der bei  $600\text{ °C}$  hergestellten kubischen Spinell-Schichten sind im Einklang mit gemessenen und berechneten Banden zu dieser Struktur aus der Literatur (siehe z.B. [\[113, 181\]](#)).

Während in [Abb. 114a](#) und in [Abb. 114c](#) die Raman-Spektren mehrere Phasenumwandlungen zu steigender Temperatur zeigten, konnten diese in den zugehörigen Röntgenbeugungsuntersuchungen nicht so offensichtlich beobachtet werden. Aus [Abb. 141](#) und [Abb. 140](#) geht hervor, dass sowohl die kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase als auch die monokline  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase ihren stärksten Beugungsreflex bei fast identischem Beugungswinkel besitzen. Aufgrund der in [Kapitel 4.5.2](#) beschriebenen Textur dieser Schichten existieren also keine weiteren Reflexe, die an dieser Stelle für eine eindeutige Wertung herangezogen werden können.

Um dennoch einen zweiten Zugang zur Untersuchung der Phasentwicklung dieser Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur zu bekommen, wurden, wie in [Kapitel 4.5.3](#) beschrieben, kalorimetrische Messungen durchgeführt. Aus [Abb. 117](#) konnte dabei entnommen werden, dass während einer Temperaturerhöhung drei Phasenumwandlungen stattfinden. Vergleicht man die Temperaturen der Phasen-

umwandlungen aus [Abb. 117](#) mit den Temperaturschritten der stufenweisen Wärmebehandlung aus [Abb. 114](#), so fällt auf, dass letztere so gewählt wurden, dass sich beide logisch ergänzen. Die aus [Abb. 117](#) hervorgegangenen Temperaturen liegen nämlich immer zwischen zwei Temperaturschritten aus [Abb. 114](#). Dies ist eine weitere Bestätigung für die in den Raman-Spektren beobachtete Phasenentwicklung.

Der stärkste Temperaturgradient im Verlauf der kalorimetrischen Messung wurde bei der ersten Phasenumwandlung in [Abb. 117](#) beobachtet. Diese ist mit großer Wahrscheinlichkeit der Bildung einer  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase aus der amorph abgeschiedenen Schicht zuzuordnen. Es wird vermutet, dass sich bei diesem Phasenübergang das geordnete kubisch flächenzentrierte Sauerstoffuntergitter bildet, das für alle in dieser Arbeit behandelten Lithiummanganoxid-Strukturen so charakteristisch ist (vgl. [Kapitel 2.3.2](#)). Weiter fällt auf, dass die beiden anderen Phasenübergänge, die sich in der kalorimetrischen Messung ergeben haben, weniger stark ausgeprägt sind und auch aufgrund der Berechnungen der Kollegen aus Clausthal weniger Energie umsetzen [[155](#)]. Das oxidische Grundgerüst bleibt zu höheren Temperaturen bestehen, die Kationen im Gitter ordnen sich allerdings so um, dass am Ende die thermodynamisch stabile  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase entsteht. Dieser Umordnungsprozess scheint auf Grundlage von [Abb. 117](#) über zwei Stufen bei unterschiedlichen Temperaturen abzulaufen.

Zum Abschluss dieses Kapitels sei noch angemerkt, dass in allen der mittels  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target abgeschiedenen Schichten zu höheren Temperaturen Raman-Spektren von kubischen Spinellen beobachtet werden konnten. Dies ist in Übereinstimmung mit den mittels XRD erzielten Ergebnissen (vgl. [Abb. 144](#)). In allen Fällen konnte die Kristallinität der abgeschiedenen Schichten mit Hilfe der Wärmenachbehandlung deutlich gesteigert werden.

#### 5.4.2 Raman-Betrachtungen der Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets

##### Raman-Auswertung der abgeschiedenen Schichten:

Bei den mittels des lithiumreichen  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten ergibt sich ein ähnliches Raman-Verhalten, wie es bei den Schichten des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets beobachtet werden konnte. Aus [Abb. 47](#), [Abb. 58](#) und [Abb. 75](#) geht hervor, dass in allen abgeschiedenen Schichten des  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets oberhalb von Prozessgasdrücken von 2,0 Pa sowohl eine sehr breite Schwingungsmode bei etwa  $614\text{ cm}^{-1}$  als auch eine intensitätsschwache Mode bei  $492\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden konnte. Beide Moden können auf Grundlage von [Tab. 16](#) monoklinen  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Bindungsverhältnissen zugeordnet werden.

Zu solchen mittels Magnetron-PVD-Verfahren hergestellten sehr lithiumreichen Dünnschichtkathoden gibt es in der Literatur, nach derzeitigem Kenntnisstand, keine vergleichbaren Messungen. Deshalb wird bei der Erklärung dieser breiten Raman-Banden analog zu den Ergebnissen aus dem vorhergehenden Kapitel argumentiert.

Es wird angenommen, dass es sich bei der abgeschiedenen Kristallstruktur zwar um eine Art  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  handelt<sup>101</sup>, dieses allerdings noch lokale Unordnungen, Kationenmischungen oder andere Defekte aufgrund des Beschichtungsprozesses aufweist. Diese sorgen für eine Verbreiterung der Raman-Moden. Für eine Phase des Typs  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  würde auch die chemische Zusammensetzung der Schichten sprechen (vgl. Ergebnisse aus [Kapitel 4.1.1](#), [4.2.1](#) und [4.3.2](#)). Die Raman-Spektren der bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa abgeschiedenen Schichten weichen merklich von den Spektren zu höheren Prozessgasdrücken ab. Dieses Verhalten kann derzeit noch nicht erklärt werden.

#### Raman-Auswertung der wärmebehandelten Schichten:

Analog zum vorherigen Kapitel wurden auch vom  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target einige ausgewählte Schichten nach der Wärmebehandlung mittels Raman-Schwingungsspektroskopie untersucht. Eine Zuordnung der einzelnen Raman-Banden konnte aufgrund des hohen Grades an Kristallinität in diesen Schichten gut durchgeführt werden. Wie in [Kapitel 4.6.1](#) zu sehen war, zeigten die unter einer Hochfrequenzleistung von 100 W und einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten nach einer Wärmenachbehandlung eindeutige Röntgenbeugungsreflexe einer  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase (vgl. [Abb. 122](#) bis [Abb. 124](#)). Dies kann mit den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie weiter untermauert werden. Die drei beobachteten Raman-Schwingungsbanden aus [Abb. 125](#) lassen sich eindeutig einer  $o\text{-LiMnO}_2$ -Struktur zuordnen.

Aufgrund der fehlenden Literatur zu solch hochkapazitiven Li-Mn-O Dünnschichten wurden die Spektren mit Ergebnissen von  $o\text{-LiMnO}_2$  Pulverproben verglichen. Die Banden zeigen hervorragende Übereinstimmung [\[29, 165\]](#). Eine Zuordnung der einzelnen Moden wurde von Zhao et al. wie folgt diskutiert [\[29\]](#). Die Mode bei  $655\text{ cm}^{-1}$  lässt sich der stärksten Mn-O Bindung im Kristallgitter zuweisen. Das Signal bei  $557\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus der Biegeschwingung der O-Mn-O Bindung und das Signal bei  $411\text{ cm}^{-1}$  kann der Deformationsschwingung des gesamten  $\text{MnO}_6$  Oktaederkomplexes zugeordnet werden. Die Schwingungsbanden der  $\text{LiO}_6$  Oktaeder hin-

---

<sup>101</sup> Kurzreichweitige Bindungsordnungen

gegen liegen unterhalb von  $350\text{ cm}^{-1}$  und können deshalb in [Abb. 125](#) nicht beobachtet werden.

Das schwache Raman-Signal bei  $\sim 520\text{ cm}^{-1}$  bedarf einer gesonderten Diskussion und wird im Folgenden näher betrachtet: Im Verlauf dieser Arbeit ist es bei einigen o-LiMnO<sub>2</sub>-Schichten<sup>102</sup> immer wieder nach der Wärmebehandlung unter Hochvakuum im Ofen aufgefallen, dass sich bei  $520\text{ cm}^{-1}$  ein Raman-Signal zeigt, das unterschiedlich stark ausgeprägt war. Einige Male war es überhaupt nicht zu erkennen, und ein anderes Mal war es sogar intensitätsreicher als die Schwingungsmode bei  $557\text{ cm}^{-1}$ . Weiter konnte gleichzeitig auch festgestellt werden, dass die Intensität dieses Signals von der Position auf der Probe abhängt, an der das Raman-Spektrum gemessen wurde. Zunächst wurde aufgrund von Ergebnissen aus zeitabhängigen Wärmenachbehandlungen vermutet, dass dieses Signal von der Wärmebehandlungszeit abhängt. Das konnte jedoch nicht bestätigt werden.

Daraufhin wurde der Einfluss der Temperatur auf dieses Signal etwas näher untersucht. Dazu wurden im Rohrofen in kurzen Abständen mehrere Proben gleichzeitig im Temperaturfeld des Ofens unter identischer Vakuumatmosphäre wärmenachbehandelt. Jeder Probe konnte dadurch eine bestimmte Temperatur zugeordnet werden. Der untersuchte Bereich erstreckte sich von  $550\text{ °C}$  bis hin zu  $674\text{ °C}$ . Danach wurden die Proben abgekühlt und mit Raman-Spektroskopie untersucht. Auf jeder Probe wurden 17 Raman-Spektren gemessen, von denen acht am Rand und neun in der Mitte der Probe lagen.

Die Ergebnisse hierzu sind in [Anhang A.2](#) zusammengefasst. Gezeigt sind dort Schaubilder, in denen die Grundfläche der viereckigen Edelstahlsubstrate mit gestrichelten Linien dargestellt wurde. Jedes Substrat hatte in der Realität eine Kantenlänge von  $8 \times 8\text{ mm}$ . Auf der Probenoberfläche sind jeweils 17 Raman-Spektren positioniert, platziert an den jeweiligen Stellen, an denen sie auf der Probe auch gemessen wurden. Anhand der Ergebnisse aus [Abb. 158](#) bis [Abb. 162](#) aus [Anhang A.2](#) lässt sich erkennen, dass sich mit steigender Temperatur die Moden der o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase immer stärker ausprägen, zusätzlich aber ab einer bestimmten Temperatur eine weitere Mode bei  $520\text{ cm}^{-1}$  entsteht.

Die einzige derzeit plausible Erklärung dieses beobachteten Signals ist das Vorliegen einer Li<sub>2</sub>O-Fremdphase in den Schichten. Li<sub>2</sub>O besitzt laut Literatur eine stark ausgeprägte Raman-Bande bei etwa  $520\text{ cm}^{-1}$  (vgl. [Tab. 16](#)). Weiter lässt sich aus [Abb. 158](#) bis [Abb. 162](#) erkennen, dass diese Schwingungsmode vorzugsweise in der

---

<sup>102</sup> Target: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> | Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa | Hochfrequenzleistung am Target: 100 W

Probenmitte beobachtet werden konnte. Besonders gut lässt sich dies in [Abb. 159](#) erkennen. Dies könnte auf einen Kantenätzungsprozess während der Schichtabscheidung zurückgeführt werden. Feldstärkeüberhöhungen an der Probekante während des Beschichtungsprozesses könnten an dieser Stelle dafür sorgen, dass die Probe mit mehr Sauerstoff-Anionen<sup>103</sup> geätzt wird<sup>104</sup> und dadurch in diesen Schichtbereichen aufgrund von Rückzerstäubungsprozessen eine Verarmung des leichten Elements Lithium stattfindet. Dies würde die Bildung einer Li<sub>2</sub>O-Phase erschweren. Ein weiteres Indiz für diese These ist, dass sich unter dem Lichtmikroskop an den Kanten der Probe visuell eine ~ 500 µm breite Randzone erkennen lässt. Aufgrund der geringen Breite stellt dieser Bereich allerdings nur einen kleinen Bruchteil der gesamten Probenoberfläche dar.

Aus diesen Messungen und den Abbildungen in [Anhang A.2](#) lässt sich folgern, dass für eine Herstellung von Schichten, auf denen die gesamte Probenoberfläche einheitlich Raman-Banden einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase ohne Li<sub>2</sub>O Fremdbanden zeigen soll, ein Temperaturfenster zwischen 605 °C und 640 °C am geeignetsten ist. Eine mögliche weitere Abhängigkeit der Raman-Bande bei 520 cm<sup>-1</sup> vom Sauerstoffpartialgasdruck während der Wärmenachbehandlung wurde nicht untersucht.

Während die Wärmenachbehandlung der bei 4,0 Pa abgeschiedenen Schichten unter Hochvakuum zur Ausbildung einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase führt, folgt aus der Wärmenachbehandlung der gleichen Schichten an Luft die Ausbildung einer m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase (vgl. [Abb. 131](#)). Auch dies kann mittels Raman-Spektroskopie bestätigt werden: [Abb. 132](#) zeigt das zugehörige Raman-Spektrum, das aufgrund von Vergleichen mit Raman-Spektren an m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Pulverproben eindeutig solch einer Phase zugeordnet werden kann. Die Raman-Banden werden nicht nur in ihrer Position (vgl. [Tab. 16](#)), sondern auch in ihrer visuellen Intensitätsausprägung sehr gut reproduziert (vgl. mit Spektren von Julien et al. [\[27\]](#) und [\[47, 56\]](#)). Die Schwingungsbanden bei höheren Wellenzahlen können dabei den Mn-O Schwingungen zugeordnet werden, während die Schwingungsbanden bei niedrigeren Wellenzahlen unter Beteiligung der LiO<sub>4</sub>- und LiO<sub>6</sub>-Polyeder an den Gitterschwingungen zustande kommen [\[27\]](#).

Generell macht eine Ausbildung der o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase zu niedrigeren Sauerstoffpartialgasdrücken (Hochvakuum) während der Wärmenachbehandlung Sinn, da reduzierende Umgebungsatmosphären verstärkt zur Ausbildung von Phasen mit nie-

---

<sup>103</sup> die auf Target-Potenzial gebildet wurden

<sup>104</sup>  $j_{\text{ion}}$  nimmt zu;  $E_{\text{ion}}$  bleibt konstant

derwertigeren Mangan-Oxidationszuständen in der Struktur führen<sup>105</sup> [150, 171]. Nützlich ist, sich hierbei noch einmal in Erinnerung zu rufen, dass in der stöchiometrischen  $\text{LiMnO}_2$ -Phase 100 % aller Mangan-Ionen im Oxidationszustand  $\text{Mn}^{3+}$  vorliegen (vgl. Kapitel 2.3.2). In der stöchiometrischen  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase liegen hingegen 100 % aller Mangan-Ionen im Oxidationszustand  $\text{Mn}^{4+}$  vor. Da allerdings wie eben behandelt bei einer Wärmenachbehandlung unter Luft  $p_{\text{O}_2} \sim 21 \text{ kPa}$  vorzugsweise die  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase entsteht, bedeutet dies, dass die hergestellten Dünnschichtkathoden eine starke Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialgasdruck während der Wärmenachbehandlung zeigen. Dieser sollte in Zukunft eingehender untersucht werden.

Diese Aussage wird noch deutlicher, wenn man die bei 4,0 Pa und 100 W hergestellte Schichten unter Luft bei einem Vakuum von 100 Pa wärmenachbehandelt. Laut XRD Untersuchung dieser Schicht (vgl. Abb. 66 und Abb. 148) zeigt sich, dass sich hier ein Phasengemisch aus  $m\text{-Li}_2\text{MnO}_3$  und  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase bildet. Der gemittelte Mangan-Oxidationszustand aller Mangan-Ionen innerhalb der Schicht läge hier demnach, wie erwartet, zwischen  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$ .

## 5.5 Elektrochemische Diskussion der kubischen $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase

Die in Kapitel 4.5.1 dargestellten elektrochemischen Messungen zeigten allesamt das erwartete Verhalten eines kubischen Lithiummanganoxid Spinells. Die charakteristischen, gut ausgebildeten Plateaus in den Spannungsverläufen zwischen 3,9 V und 4,2 V deuten auf eine gut kristallisierte Dünnschicht hin und sind eine weitere Bestätigung der erfolgreichen Synthese dieser Struktur. Bei der Diskussion des elektrochemischen Verhaltens dieser Schichten sind vorwiegend zwei Effekte zu unterscheiden: Zum einen zeigen die untersuchten Schichten mit steigender Zyklenzahl eine abfallende elektrische Kapazität, zum anderen zeigen Schichten aus dem gleichen Beschichtungslauf unterschiedliche elektrochemische Resultate. Ein weiterer Diskussionspunkt sind die absolut erzielbaren elektrischen Kapazitäten.

Der erste Punkt lässt sich auf Degradation der Schichten während der dynamischen Lithium Ein- und Auslagerung zurückführen. Für einen Kapazitätsverlust gibt es sowohl strukturelle als auch chemische Ursachen, was sich nicht ohne weiteres voneinander unterscheiden lässt (vgl. dazu auch die Ausführungen in Kapitel 2.4). Generell sind Lithiummanganoxid basierte Elektrodenmaterialien anfällig gegen eine sogenannte Disproportionierungsreaktion, bei der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen entstehen, die in den

---

<sup>105</sup> z.B.  $\text{Mn}^{3+}$  anstatt  $\text{Mn}^{4+}$



Flüssigelektrolyt gelöst werden [20, 36, 74]. Dies ist ein struktureller und elektrochemischer Effekt, der zu einer langsamen Auflösung der Elektrode an ihrer Oberfläche führt und somit zu einem langsamen aber stetigen Kapazitätsverlust beiträgt. Eine Degradation aufgrund der oftmals zitierten irreversiblen Phasentransformation der kubischen Spinell-Phase zu einem tetragonalen Spinell aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung unterhalb von Spannungen von 3,0 V [20] kann hier weitestgehend ausgeschlossen werden, da bei den Messungen in Kapitel 4.5.1 die untere Ladeschlussspannung auf 3,0 V begrenzt wurde.

Ein weiterer Grund für ein Degradationsverhalten sind mechanische Spannungen, die sich während der Interkalation in den betroffenen Materialien bilden. Die  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur durchläuft bei der Lithium Ein- und Auslagerung innerhalb der 4 V-Region eine Volumenschwankung von 7,6 % [20]. Dies kann während dem Laden oder Entladen zu Rissbildung in den Schichten oder zur potenziellen Ablösung einzelner Schichtfragmente vom Substrat führen. Dadurch entstehen hochohmige Pfade im Verbund, die einige Bereiche des Aktivmaterials elektrisch isolieren [64]. Diese können dann nicht weiter an der Zellreaktion teilnehmen. Ein durch diesen Prozess hervorgerufenes Degradationsverhalten ist oft durch einen stetigen Abfall in den ersten Ladezyklen zu erkennen und nach einer gewissen Zeit läuft die elektrische Kapazität in ein flacheres Plateau ein. Ein solches Verhalten wurde schon des Öfteren in den unterschiedlichsten Materialien beobachtet (z.B. [118, 182, 183]). Dieses Verhalten ist auch in Abb. 102 und Abb. 108 ab dem 35. Zyklus zu erkennen und deutet auf Rissbildung und Ablösung der Schicht vom Substrat hin. Würde sich die Dünnschichtelektrode durch eine elektrochemische Reaktion langsam zersetzen, dann würde die Zelle nicht in ein Plateau hineinlaufen<sup>106</sup>. Ein Kapazitätsverlust in den betrachteten Schichten aufgrund einer Ablösung der Schichten vom Substrat kann auch weiter dadurch untermauert werden, dass viele der in dieser Arbeit untersuchten Proben, nachdem sie nach einem Batterietest in einem DMC Bad gereinigt wurden, blanke Substratstellen aufwiesen, von denen sich die Schicht abgelöst hatte.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich also folgern, dass es ein Kontaktierungsproblem der Dünnschichtmaterialien zu den stromabführenden Elektroden geben könnte. Daher sollte in Zukunft auch in diese Richtung weitergedacht werden, ob es nicht sinnvoll wäre, entweder den Polierprozess der Substrate anzupassen oder eine dünne, elastische und elektrisch leitende Haftvermittlerschicht zwischen Substrat

---

<sup>106</sup> Zumindest wenn der Kapazitätsverlust größer wäre als der, der durch die Rissbildung verursacht wird.

und Aktivmaterial einzufügen. Dies könnte etwaige Volumenschwankungen zwischen dem Aktivmaterial und dem Substrat besser abfedern.

Auffällig war bei den Ergebnissen in [Kapitel 4.5.1](#) auch, dass Schichten, die im gleichen Beschichtungslauf hergestellt wurden, unterschiedliche elektrochemische Ergebnisse lieferten. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften von der Substratposition während der Beschichtung hin. Schichten, die zentraler unter dem Target lagen (vgl. [Abb. 105](#) und [Abb. 111](#)) hatten geringfügig höhere Kapazitäten als die Schichten, die zwar direkt daneben, aber dennoch etwas weiter entfernt<sup>107</sup> von der Targetmitte lagen (vgl. [Abb. 105](#) und [Abb. 111](#)). Da dies sowohl bei den unter 0,5 Pa abgeschiedenen Proben als auch bei den unter 4,0 Pa abgeschiedenen Proben beobachtet werden konnte (vgl. [Kapitel 4.5.1](#)), verfestigt sich die Annahme einer Positionsabhängigkeit.

Für künftige Messungen muss dieser Effekt mittels eines Substrathalters untersucht werden, der den Proben unterhalb des Targets definierte Positionen zuweist. Eine solche Positionsabhängigkeit der Schichteigenschaften kann mit Hilfe des Plasmatorus erklärt werden, der sich aufgrund der planaren Magnetron-Anordnung bei dem in dieser Arbeit verwendeten Anlagentyp knapp unterhalb des Targets ausbildet. Das Targetmaterial wird nicht homogen auf seiner gesamten Fläche gleich stark zerstäubt, sondern überwiegend an einem homogenen Kreisring um die Target-Mitte herum [\[184\]](#). Dadurch gibt es während des Schichtwachstums unterhalb des Targets eine Ortsabhängigkeit des Energieeintrags aller schichtbildenden Teilchen und Ionen [\[162\]](#). Die Ausprägung dieser Ortsabhängigkeit hängt unter anderem vom Targetmaterial und dessen Abstand zum Substratteller ab. Es ist also durchaus denkbar, dass global alle Schichten eines Beschichtungsdurchgangs zwar gleiche Kristallstrukturen entwickeln, die Kationenverteilungen innerhalb dieser Strukturen allerdings geringfügig variieren und dadurch geänderte Verhältnisse bei der elektrochemischen Ein- und Auslagerung von Lithium zeigen.

Die in [Kapitel 4.5.1](#) untersuchten Dünnschichtkathoden zeigten allesamt elektrische Kapazitäten unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes wie er in [Kapitel 2.3.2](#) aufgeführt wurde. Dies kann ebenfalls mehrere Ursachen haben (vgl. auch [Kapitel 2.4](#)). Generell wurde dieses Phänomen in der Literatur schon des Öfteren beobachtet. Die gemessenen Kapazitäten sind vergleichbar mit den veröffentlichten Werten von Tomy et al. [\[185\]](#) und Park et al. [\[117, 186\]](#). Ähnliche Größenordnungen sind auch in [\[36, 132, 187, 188\]](#) zu finden. Mögliche Erklärungen hierzu sind eine Nichts-

---

<sup>107</sup>  $\Delta x \sim 1 - 2 \text{ cm}$



töchiometrie des Materials nach der Wärmenachbehandlung oder inaktive Bereiche. Die in dieser Arbeit hergestellten Schichten sind mit einer Dicke im Mikrometerbereich dicker als die meisten in der Literatur untersuchten Dünnschichtkathoden. So könnte es sein, dass aufgrund der geringen spezifischen Leitfähigkeit dieses Materials (vgl. [Tab. 7](#)) die Schicht nicht über die gesamte Dicke an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Dem Lithium könnte also bei den hier verwendeten Lade- und Entladeströmen nicht genug Zeit gegeben worden sein, innerhalb der kompletten Schicht zu diffundieren [\[189\]](#). Es kann in den Kapazitätsverläufen aus [Kapitel 4.5.1](#) auch beobachtet werden, dass mit einer Halbierung des Ladestroms die Kapazität des Materials ansteigt.

## 5.6 Betrachtungen des Texturmodells an kubischen Lithiummanganoxid Spinellen

Die Phasenentwicklung der texturierten Spinell-Schichten aus [Kapitel 4.5.2](#) während der Wärmenachbehandlung wurde schon in [Kapitel 5.4.1](#) diskutiert. An dieser Stelle soll näher auf den Unterschied zwischen beiden Kristallorientierungen des Modells aus [Kapitel 4.5.2](#) eingegangen werden.

In vergangener Zeit wurde schon von mehreren Autoren darauf hingewiesen, dass kristallographische Orientierungen Einfluss auf das Lithium-Diffusionsverhalten von Dünnschichtkathoden haben können [\[190-192\]](#). Es wurde beispielsweise berichtet, dass texturierte  $\text{LiCoO}_2$  Schichten in überwiegender (104)-Orientierung größere Diffusionskoeffizienten erzielen als Schichten in (003)-Orientierung [\[190\]](#). Auch im Hinblick auf das elektrochemische Verhalten der texturierten Schichten wurde eine ähnliche Aussage dahingehend getroffen, dass die (104)-orientierten Schichten unter hohen Stromdichten höhere Kapazitäten an den Tag legen als (003)-orientierte Schichten [\[192\]](#). Alle Autoren erklärten das Verhalten wie folgt:  $\text{LiCoO}_2$  hat ähnlich wie  $\text{LiNiO}_2$  oder  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  eine Kristallstruktur, in der die Lithium-Ionen überwiegend auf kristallographischen Flächen eingelagert werden [\[192\]](#). [Abb. 151](#) zeigt schematisch einige Ausrichtungen dieser Einlagerungsflächen von  $\text{LiCoO}_2$  relativ zur Probenoberfläche in einem Querschnitt. Es ist zu erkennen, dass beispielsweise in einer (101)- oder (104)-texturierten Schicht die Flächen zur Ein- und Auslagerung von Lithium günstiger ausgerichtet sind als in einer (003)-texturierten Schicht. In der (003)-Orientierung müssen die Lithium-Ionen zur Einlagerung zunächst die dichtest gepackten Sauerstoffebenen überwinden [\[192\]](#).

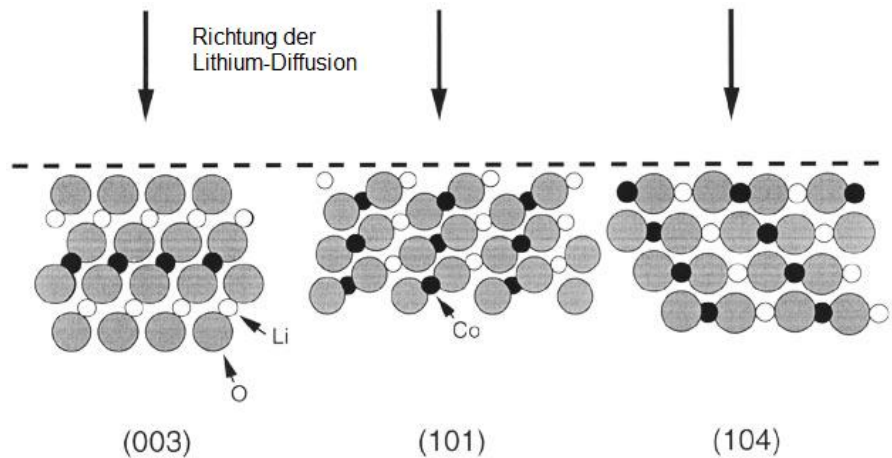


Abb. 151: Schematische Darstellung des Einflusses der Kristallorientierung einer LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht auf die Interkalation. Zeichnung entnommen aus Bates et al. [192]. (101)- oder (104)-texturierte Schichten ermöglichen den Lithium-Ionen die direkte Einlagerung in die kristallographischen Ebenen.

Aufgrund dieser Ergebnisse stellt sich die Frage, ob derartige Phänomene nicht auch bei anderen Interkalationsmaterialien, wie beispielsweise dem kubischen Lithiummanganoxid-Spinell untersucht werden können. Da dieses Material allerdings ein dreidimensionales Interkalationsgitter besitzt (vgl. Kapitel 2.3.2), sind die Gegebenheiten hier etwas schwieriger zu durchschauen und müssen erst geometrisch bestimmt werden.

In Kapitel 2.3.2 wurde erwähnt, dass die Interkalationskanäle innerhalb dieser Kristallstruktur parallel zu den drei Würfelflächendiagonalen verlaufen. Je nachdem, wie diese Kanäle nun zur Schichtoberfläche angeordnet sind, könnte es auch hier geeignetere Kristallorientierungen geben, um die Diffusion des Lithiums in die Struktur zu begünstigen. Die globale Diffusionsrichtung stellt dabei das elektrische Feld dar, das die treibende Kraft für den Ladungstransport ist und in solch einer planaren Dünnschichtelektrode in erster Näherung senkrecht auf der Probenoberfläche steht. Die geometrischen Gegebenheiten sind in Abb. 152 näher veranschaulicht. Abb. 152a zeigt einen idealen LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell in atomarer Kugeldarstellung. Dieser wurde parallel zu den kristallographischen (111)-Ebenen geometrisch geschnitten.

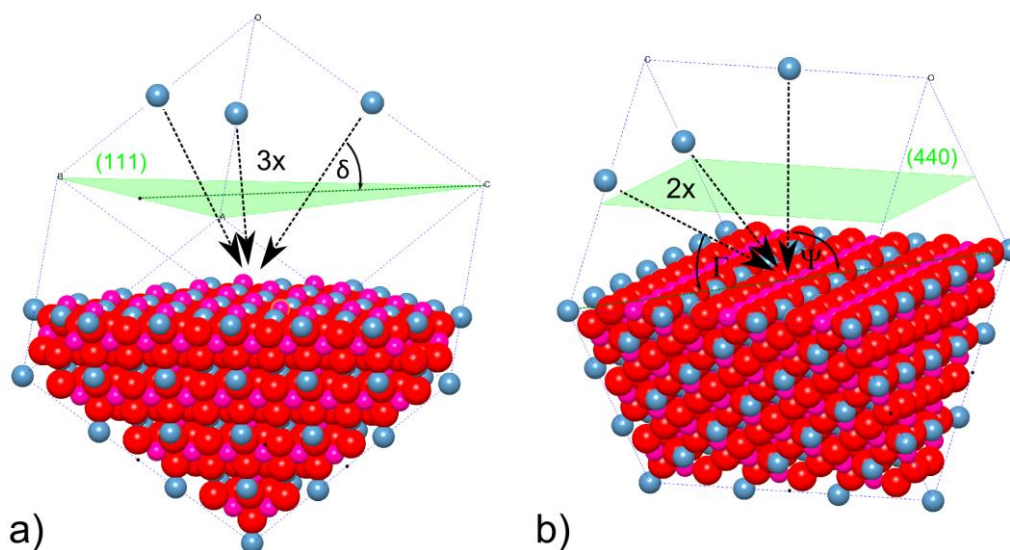


Abb. 152: Schematische Darstellung der Eintrittswinkel für die a) (111)-Ebenen und b) (440)-Ebenen einer c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Struktur.

Die Schnittfläche bildet eine Oberfläche, wie sie in den (111)-texturierten Schichten aus Kapitel 4.5.2 erwartet werden kann. Weiter sind drei gepunktete Pfeile dargestellt, die die Diffusionsrichtungen in den Kristall gemäß der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen dreidimensionalen Kanalstruktur darstellen sollen. Der Winkel  $\delta$  gibt dabei den Eintrittswinkel der Diffusionswege relativ zur Schnittfläche an. Die grüne Dreiecksfläche aus Abb. 152a stellt auch eine Ebene des (111)-Typs dar und verläuft parallel zur Schnittfläche. Es ist ersichtlich, dass es aufgrund der dreizähligen Rotationssymmetrie<sup>108</sup> in dieser Anordnung drei Eintrittsrichtungen geben muss. Diese schließen mit der Schnittfläche einen identischen Winkel  $\delta$  ein. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich für  $\delta$  ein Wert von 54,74°.

Anders liegen die Gegebenheiten im Falle einer (440)-Textur. Abb. 152b zeigt das gleiche atomare Gitter, aber diesmal so geschnitten, dass parallel zur Schnittfläche die kristallographischen Ebenen des (440)-Typs liegen. Diese Schnittfläche wird durch eine Würfelkante und eine Würfelkächendiagonale aufgespannt. Zur besseren Visualisierung sind auch hier wieder die Kanten des Würfels eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass es diesmal zwei unterschiedliche Winkel  $\Gamma$  und  $\Psi$  gibt, unter denen Diffusionswege in den Kristall verlaufen. Weil der Pfeil des Winkels  $\Psi$  parallel zur Richtung der Flächennormalen verläuft, besitzt  $\Psi$  einen Wert von 90°. Die beiden

<sup>108</sup> Es existieren ja drei kongruente Würfelkanten.

anderen Pfeile sind wieder symmetrisch zur Schnittfläche angeordnet und schließen mit ihr einen Winkel  $\Gamma$  von  $35,26^\circ$  ein.

Aufgrund dieser Überlegungen fällt auf, dass bei dieser Struktur, im Vergleich zu der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichtstruktur aus [Abb. 151](#), auf Anhieb nicht so einfach vorhergesagt werden kann, welche der beiden globalen Kristallorientierungen denn nun einen effektiveren Lithiumtransport in die Struktur ermöglichen. Intuitiv würde man sagen, dass, je kleiner der Winkel zwischen dem jeweiligen Diffusionskanal im Kristall und der Eintrittsflächennormalen ist, desto besser auch ein Lithiumtransport in diesen Kanal hinein erfolgen kann. Nun ist es allerdings so, dass auf der einen Seite ([Abb. 152a](#)) drei gleiche, spitze Winkel  $\delta$ , auf der anderen Seite ([Abb. 152b](#)) zwei stumpfe Winkel  $\Gamma$  und ein rechter Winkel  $\Psi$  vorliegen, welche letzterer genau parallel zu einem Diffusionskanal verläuft. Aufgrund dieser geometrischen Verhältnisse wird vermutet, dass die (111)-Orientierung einen einheitlicheren Ionenfluss zulässt, da sich die dreifach-Symmetrie aus [Abb. 152a](#) auch innerhalb des Kristalls fortsetzt. Das bedeutet, dass für alle drei Diffusionsrichtungen im Kristall die Lithium-Ionen prinzipiell die gleichen energetischen Barrieren zu überwinden haben und eine Diffusion dadurch homogener und gleichmäßiger vonstatten gehen kann.

Um einen besseren Eindruck zu bekommen, welche Kristallorientierung günstiger für einen Lithiumtransport in das Gitter geeignet ist, wurde im Rahmen des zu bearbeitenden DFG-Projektes in Kooperation mit Herrn Priv.-Doz. Dr. Denis Music (Lehrstuhl für Werkstoffchemie der RWTH Aachen Universität) eine ab initio Molekulardynamik-Simulation durchgeführt. Die Ergebnisse sind in [Abb. 153](#) und [Abb. 154](#) dargestellt. Zunächst wurde der kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinell hinsichtlich seiner atomaren Gitterplätze und Wechselwirkungspotenziale aufgesetzt. Anschließend wurden die Kristalle dann so angeordnet, dass sie einen Schnitt durch die (111)- und (440)-orientierten Strukturen zeigen ([Abb. 153](#)). Danach wurde auf der Oberseite eine Lage Lithium aufgebracht und die Simulation unter Raumtemperatur gestartet.

In [Abb. 154](#) ist das Ergebnis zusammengefasst. Dieses Diagramm zeigt die zeitliche Entwicklung der relativen z-Koordinate der einzelnen Lithium-Atome über einen simulierten Zeitraum von 0 bis 3000 fs. Es ist zu erkennen, dass im Diffusionsverhalten der beiden Orientierungen Unterschiede existieren: Während bei der c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur in (111)-Anordnung ([Abb. 154a](#)) fast alle Atome der aufgesetzten Lithium-Lage nach 3000 fs in den Kristall eingedrungen sind, ist dies im Falle der (440)-Orientierung nicht der Fall. Hier verbleibt das Lithium eher an der Oberfläche und erfährt teilweise sogar repulsive Kräfte, die es von der Oberfläche abstoßen ([Abb. 154b](#)). Während die Gesamteindringtiefe im (111)-Fall teilweise bis zu 0,4 nm beträgt, liegt sie beim (440)-Fall nur bei maximal 0,2 nm.

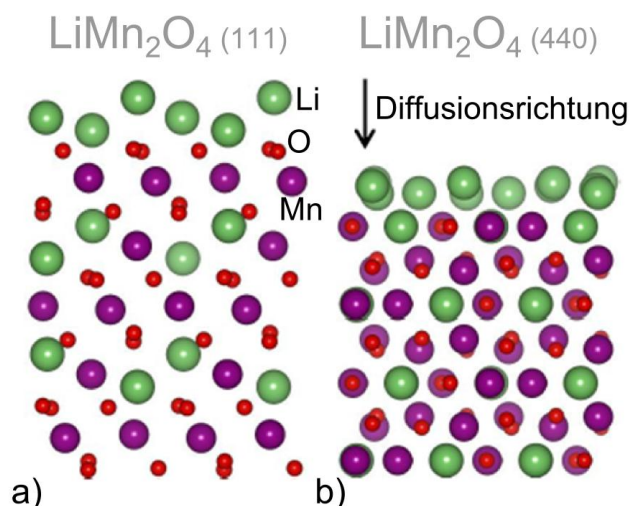


Abb. 153: Ausgangspunkt einer ab initio Molekulardynamik-Simulation von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Music (Lehrstuhl für Werkstoffchemie der RWTH Aachen Universität) [193, 194]. a) Kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur mit der (111)-Ebene senkrecht zur Blattebene. b) Kubische  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur mit der (440)-Ebene senkrecht zur Blattebene. Auf beide Ebenen wurde eine atomare Lage Lithium aufgebracht, um das Diffusionsverhalten in dieser Struktur entlang der angegebenen Richtung (z-Richtung) zu untersuchen.

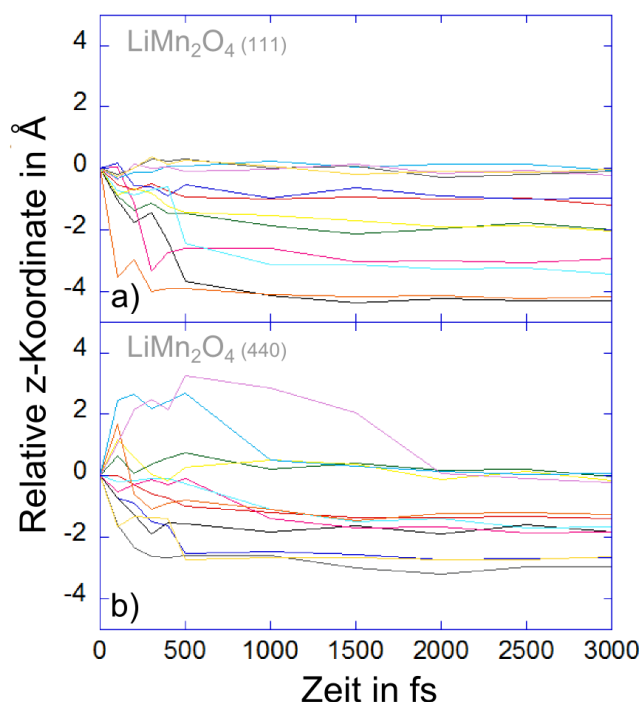


Abb. 154: Ergebnis der ab initio Molekulardynamik-Simulation aus Abb. 153 von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Music (Lehrstuhl für Werkstoffchemie der RWTH Aachen Universität) [193, 194]. a) Diffusionsverhalten in (111)-Orientierung. b) Diffusionsverhalten in (440)-Orientierung. Jede Kurve steht für den zeitlichen Verlauf der Eindringtiefe eines einzelnen Lithiumatoms.

Aus diesen Ergebnissen kann demnach gefolgert werden, dass es in der (111)-Orientierung einen Vorteil hinsichtlich der Ein- und Auslagerung von Lithium geben sollte. Ein Hinweis darauf, dass Schichten mit einer (111)-Textur ein besseres Zyklenverhalten an den Tag legen könnten als Schichten mit einer (440)-Textur, geben die Ergebnisse der 0,5 Pa- und 4,0 Pa-Schichten aus [Kapitel 4.5.1](#). Da diese Schichten allerdings keine gleichen chemischen Zusammensetzungen besaßen, ist dieser Schluss hier nicht zulässig. Vielversprechendere Aussagen können erst mit dem in [Kapitel 4.5.2](#) entwickelten verbesserten Modellsystem getroffen werden. Vergleichende elektrochemische Messungen unter identischen Bedingungen müssen noch durchgeführt werden.

Der derzeit am meisten favorisierte Versuchsaufbau zur Untersuchung dieses Textureinflusses besteht aus zwei Feststoff-Dünnschichtbatterien, die beide auf dem gleichen Substrat an ein Wärmereservoir angekoppelt sind. Dies könnte auf dem in [Kapitel 3.8.2](#) beschriebenen Peltier-Messplatz durchgeführt werden. Weiter ergäben sich aufgrund des eingesetzten Feststoffelektrolyts keine elektrochemischen Unterschiede der beiden Schichten aufgrund einer Auflösung von  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen in den Elektrolyt. Neben rein galvanostatischen Messungen wird bei diesen Versuchen auch empfohlen, dynamische CV-Kurven aufzunehmen, bei denen pro Zyklus die Steilheit der Spannungsrampe erhöht wird. Nach der Randles-Sevcik-Gleichung hängt die Diffusionskonstante eines Materials von der Quadratwurzel dieser Scangeschwindigkeit ab [\[58\]](#). Dadurch ließen sich womöglich sogar quantitative Unterschiede im Diffusionsverhalten der Schichten messen.

## 5.7 Impedanzspektroskopie

Aus den in dieser Arbeit durchgeführten impedanzspektroskopischen Messungen (vgl. [Kapitel 4.5.4](#)) lassen sich mehrere Schlüsse ziehen. Zum einen wurde gezeigt, dass die Messapparatur zur dielektrischen Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten erfolgreich aufgebaut und in Betrieb genommen werden konnte. Aus den Messungen geht weiter hervor, dass für das untersuchte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Modellsystem eine spezifische Leitfähigkeit der Größenordnung zwischen  $10^{-5}$  bis  $10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  und eine Aktivierungsenergie von 0,45 eV ermittelt werden konnte. Beide Werte sind stimmig mit in der Literatur veröffentlichten Werten (vgl. [Tab. 7](#)). Daraus kann geschlossen werden, dass der Messplatz zuverlässig funktioniert und belastbare Daten liefert. Weiter wurde eine Fehlerbetrachtung der erhaltenen Daten durchgeführt. An allen hergestellten Impedanz-Proben konnten auch nach mehrmaliger Messung an ver-



schiedenen Tagen reproduzierbare Messwerte ermittelt werden. Eine Zerstörung oder Veränderung der dünnen Schicht aufgrund der Messung erfolgte nicht. Auch konnte keine Veränderung der Probe hinsichtlich der durchgeführten stufenweisen Temperaturerhöhungen (Degradation oder Phasenumwandlung) beobachtet werden. An einigen Schichten wurden zusätzlich Vergleichsmessungen mit einer Zwei-Punkt Gleichspannungsmethode durchgeführt, die identische Ergebnisse lieferte. Die absolute Streuung der in [Kapitel 4.5.4](#) ermittelten Aktivierungsenergien ist mit etwa 3,03 % hinreichend klein.

Zusätzlich konnte in den Impedanzmessungen aus [Kapitel 4.5.4](#) beobachtet werden, dass es auf der Schicht sowohl Bereiche gibt, die etwas niedrigere Leitfähigkeiten besitzen, als auch Bereiche, die etwas höhere Leitfähigkeiten besitzen. Während beispielsweise Pad 2 und Pad 6 zu kleinen Frequenzen und bei Raumtemperatur (20 °C) einen Widerstand von  $\sim 1,5 \text{ k}\Omega$  lieferten (vgl. [Abb. 119](#)), konnte auf Pad 7 ein größerer Wert von  $\sim 2,1 \text{ k}\Omega$  gemessen werden. Bei weiterer Betrachtung fällt dann auf, dass Pad 5 nicht nur geometrisch zwischen diesen drei Pads liegt, sondern auch einen Widerstandswert von  $\sim 1,7 \text{ k}\Omega$  besitzt. Dies deutet auf eine Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Probenposition unterhalb des Targets während des Beschichtungsprozesses hin, was ja auch schon an einigen Schichten in [Kapitel 4.5.1](#) und [5.5](#) während den elektrochemischen Messungen beobachtet werden konnte. Eine weitere Grund für die unterschiedlichen Widerstandswerte von Pad zu Pad könnten auch lokale Haftungsunterschiede und damit unterschiedliche Kontaktflächen der Schicht auf dem Edelstahlsubstrat sein. So können sich etwa während der Wärmenachbehandlung kleine Bereiche der Schicht vom Substrat ablösen. Dies kann mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop oder Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass mit dem in dieser Arbeit aufgebauten Messplatz zur Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten nun der Grundstein gelegt wurde, um auch neue LIB-Dünnschichtkomponenten wie Kathoden, Feststoffelektrolyte oder Anoden hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersuchen zu können. Auch kann damit eine Korrelation zwischen den elektronischen Eigenschaften der Schichten und den PVD-Herstellungsparametern wie Argon-Arbeitsgasdruck, Hochfrequenzleistung, Substratbias oder Herstellungstemperatur durchgeführt werden. Weiter sollen sich daraus in Zukunft auch Möglichkeiten ergeben, die Ionenleitfähigkeit von der Elektronenleitfähigkeit zu separieren, sodass beide Ladungstransportprozesse gesondert voneinander untersucht werden können. Dies kann beispielsweise durch s.g. Elektronen- oder Ionenblockierende Zwischenschichten erzielt werden [\[58\]](#).

## 5.8 Diskussion der orthorhombischen $\text{LiMnO}_2$ -Struktur

Wie in [Kapitel 4.6.2](#) dargelegt werden konnte, zeigen auch die synthetisierten o- $\text{LiMnO}_2$  Dünnschichtkathoden elektrochemisches Verhalten und lassen damit eine Interkalation von Lithium zu. Die spezifische Entladekapazität lag in den ersten Zyklen annähernd doppelt so hoch wie bei den untersuchten Spinell-Strukturen aus [Kapitel 4.5.1](#). Dies ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Kapazitäten beider Strukturen (vgl. [Kapitel 2.3.2](#)). Aufgrund der Tatsache, dass o- $\text{LiMnO}_2$  eine Art Schichtstruktur besitzt, können während eines Batteriezyklus mehr Ladungen umgesetzt werden.

Allerdings lässt sich auch erkennen, dass die Kapazität dieser Schichten in den ersten Zyklen wesentlich schneller abfällt, als das bei den Spinell-Dünnschichtkathoden beobachtet werden konnte. Zum einen findet auch hier eine Degradation des Materials während der elektrochemischen Messungen statt. Alles, was in [Kapitel 5.5](#) zu den Li-Mn-O Spinell-Schichten hinsichtlich Volumenausdehnung, Rissbildung, Ablösung vom Substrat oder chemischer Zersetzung in den Elektrolyt gesagt wurde, gilt prinzipiell auch im Falle der o- $\text{LiMnO}_2$ -Struktur. Allerdings kommt bei o- $\text{LiMnO}_2$  noch zusätzlich hinzu, dass es sich um eine metastabile Phase handelt (vgl. [Kapitel 2.3.2](#)). Somit können dynamische Prozesse wie die reversible Lithium Ein- und Auslagerung dazu führen, dass das Material während eines Batterietestes eine stetige Phasenumwandlung durchläuft. Von o- $\text{LiMnO}_2$  Pulvern ist bekannt, dass sie während Batterietests in die stabile kubische Spinell-Struktur transformieren [[41](#), [126](#), [195](#)].

Um dies etwas näher zu verstehen, wurde von den Projektkollegen aus Aachen eine thermodynamische Stabilitätsbetrachtung beider Phasen hinsichtlich der im Gitter eingelagerten Menge an Lithium durchgeführt. [Abb. 155](#) zeigt die Gibbs'sche Energie der o- $\text{LiMnO}_2$ -Phase, der c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase und der t- $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Phase in Abhängigkeit des Gehaltes  $x$  an Lithium im Material. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass bei einem Wert von  $x = 2$  die o- $\text{LiMnO}_2$ -Phase stabiler ist als der kubische Spinell (Punkt 1). Findet nun im ersten Ladezyklus eine partielle Auslagerung von Lithium statt, dann wird die kubische Spinell-Struktur ab einem bestimmten Wert stabiler (vgl. [Abb. 155](#) zu kleineren  $x$ -Werten) als die o- $\text{LiMnO}_2$ -Struktur (Punkt 2). Bei einem Wert von  $x = 1$  ( $\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ ) existiert zwischen diesen beiden Spezies eine maximale Differenz in der Gibbs'schen Energie von 79 kJ/mol. Diese Differenz führt dazu, dass während dem Ladeprozesse das Gitter in ein Spinell-Gitter übergeht (Bereich zwischen Punkt 2 und Punkt 3).



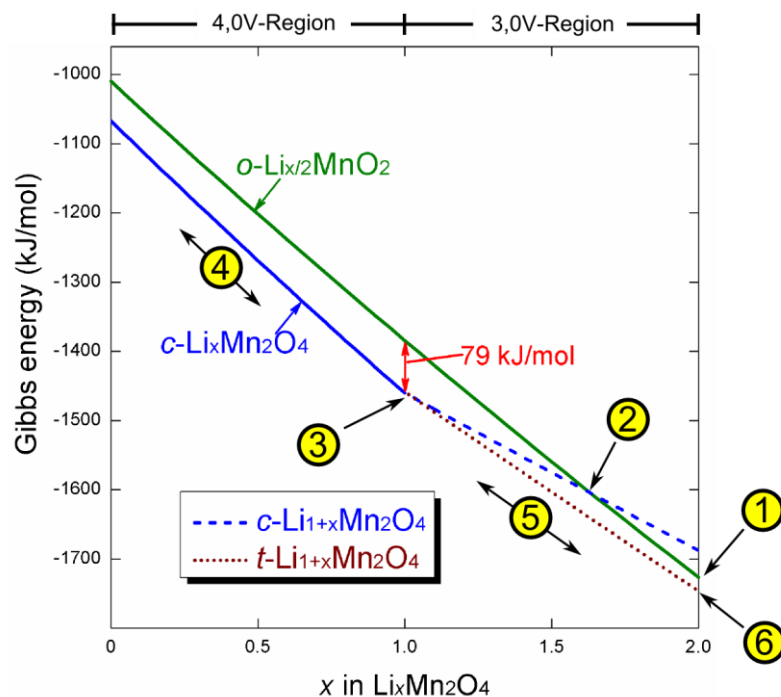
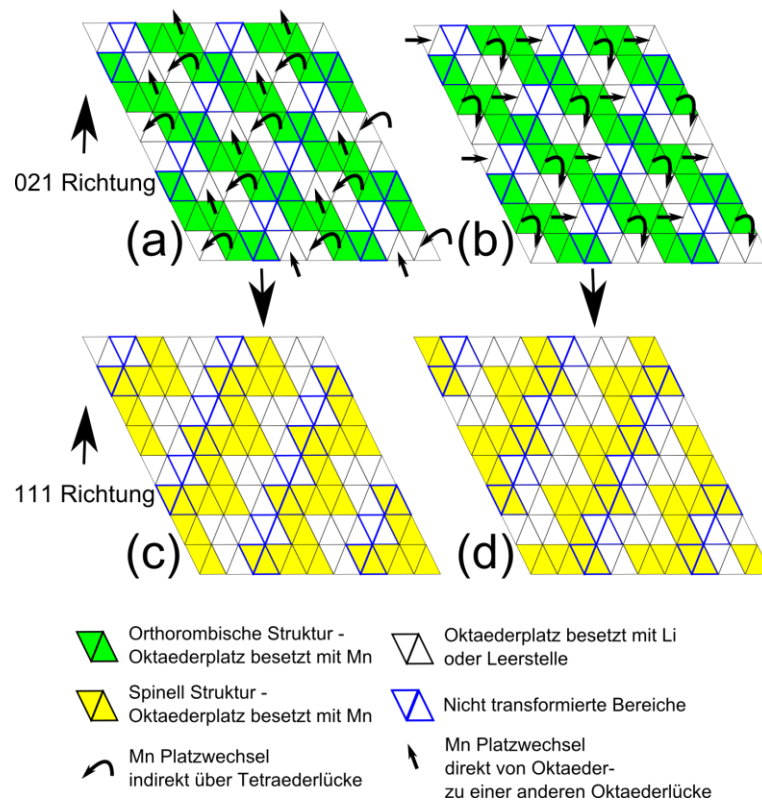


Abb. 155: Thermodynamische Rechnung bei Raumtemperatur zur Phasenstabilität der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase in Abhängigkeit von der Menge an im Material eingelagerten Lithium-Ionen. Bei einem Wert von  $x = 1$  liegt die Gibbs'sche Energie von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  knapp 80 kJ/mol unterhalb der der delithiierten  $o\text{-Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ -Phase. Es existiert also eine thermodynamisch treibende Kraft in Richtung der stabileren  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase [196]. Diese Rechnung wurde ebenfalls durchgeführt am Lehrstuhl für Werkstoffchemie der Universität RWTH Aachen (Leitung: Prof. Dr. Jochen Schneider).

Dieser Spinell kann dann in der 4 V-Region ( $0 < x < 1$ ) reversibel zyklert werden und stellt eine stabile Phase dar (Punkt 4). Wird er allerdings in die 3 V-Region ( $1 < x < 2$ ) tiefenentladen (Punkt 5), dann bildet sich aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung (vgl. Kapitel 2) die tetragonale verzerrte Spinell-Struktur (vgl. Abb. 155 Punkt 6).

Die zyklenbedingte Transformation der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase in die kubische Spinell-Phase ist schon seit längerer Zeit an Pulvern bekannt; eine mögliche geometrische Überführung beider Kristallstrukturen ineinander wurde von Gummow et al. veröffentlicht [41]. Darin beschreibt der Autor die Gegebenheiten wie folgt: In Abb. 156 sind vier kristallographische Schnitte gezeigt. Die oberen beiden (a/b) stehen für eine  $o\text{-LiMnO}_2$ -Struktur, die unteren beiden (c/d) für eine kubische Spinell-Struktur. Die Darstellung zweier Schnitte für jede Struktur ist deshalb erforderlich, weil sich durch eine alternierende Stapelung dieser beiden Schnitte das komplette dreidimensionale Ionengitter aufbauen lässt. Es ist zu erkennen, dass beide Strukturen, wie in Kapitel 2.3.2 diskutiert wurde, ein kubisch flächenzentriertes Sauerstoff-Untergitter be-

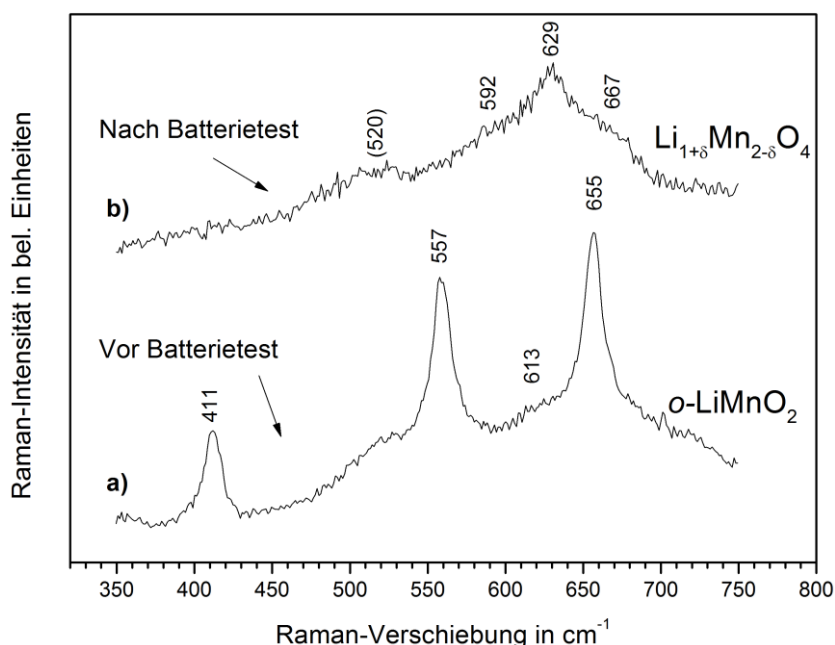
sitzen, das die Aufnahme der Metall-Kationen auf Oktaederplätze erlaubt. Je nachdem, wie die Gitterplätze mit Mangan oder Lithium-Kationen besetzt sind, ergibt sich die eine oder die andere Struktur. Eingefärbte Bereiche stehen für Oktaederlücken, die mit einem Mangan-Ion besetzt sind, und weiße Bereiche stehen für Oktaederlücken, die entweder mit einem Lithium-Ion besetzt sind oder Vakanzen darstellen. Werden nun gedanklich aus der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Struktur Lithium-Ionen (aufgrund eines Ladeprozesses) ausgelagert, so werden ab einem bestimmten Zeitpunkt Mangan-Platzwechselforgänge von den Mangan-Lagen in die Lithium-Lage energetisch begünstigt (dargestellt durch Pfeile in [Abb. 156](#)). Diese Platzwechselforgänge geschehen sowohl über Tetraederlücken in einem Zweistufenprozess (gebogene Pfeile) als auch direkt über benachbarte Oktaederplätze (gerade Pfeile).



**Abb. 156:** Theoretischer Vorschlag eines Überführungsmechanismus zur zyklenbedingten Phasentransformation der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase (a, b) in die kubische Spinell-Phase (c, d) durch gekoppelte Kationenplatzwechselforgänge innerhalb des Gitters. Die Graphik wurde aufbereitet nach der Zeichnung von Gummow et al. [41].

Ein Vorteil dieser Darstellungsweise von Gummow ist, dass daraus entnommen werden kann, dass es im Gitter der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase Bereiche gibt, die nicht transformieren müssen, da sie in der  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur identisch sind. Diese Bereiche sind in [Abb. 156](#) fett umrahmt. Für eine Transformation der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase in eine kubische Spinell-Struktur müssen demnach nicht alle Kationen umbesetzt werden, sondern nur ein Teil.

Ergänzende Ausführungen zur Transformation von  $\text{LiMnO}_2$ , speziell was die energetische Aktivierung einzelner Kationensprünge im Detail angeht, können beispielsweise im Buch von G.-A. Nazri [197] nachgelesen werden. Aufgrund dieser Fakten wird erwartet, dass auch die in [Abb. 126](#) untersuchten Schichten eine solche Phasentransformation durchlaufen und dadurch zusätzlich an Kapazität verlieren. Zur Bestätigung dieser Behauptung wurden CV-Messungen an vergleichbaren Schichten durchgeführt ([Abb. 127](#)), um die stetige Transformation zu visualisieren. Das Zyklovoltammogramm zeigt den erwarteten Verlauf, dass mit steigender Zyklenzahl immer deutlicher Signale in der 4 V-Region zu beobachten sind. Das spricht für eine Lithium-Interkalation auf Tetraederlücken einer kubischen Li-Mn-O Spinell-Struktur (vgl. [Kapitel 2.3.2](#)). Die Zunahme dieser Signale deutet darauf hin, dass im Laufe der Zeit immer mehr solcher Tetraederlücken verfügbar werden.



**Abb. 157:** Ex-situ Raman-Spektren einer  $o\text{-LiMnO}_2$  Kathode a) vor dem Batterietest und b) nach dem Batterietest. Das Spektrum der zyklierten Kathode zeigt die Charakteristik einer  $c$ -Spinell-Struktur.

Das beobachtete Verhalten der CV-Messung ist in sehr guter Übereinstimmung mit elektrochemischen Messungen von Gu et al. [40] und Wu et al. [198] an o-LiMnO<sub>2</sub> Pulverproben.

Zum Schluss wurde die Dünnschichtelektrode nach dem Batterietest unter Argon ausgebaut und mit DMC gewaschen. Anschließend wurde erneut eine Raman-Messung daran durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 157 dargestellt. Abb. 157 zeigt die beiden Raman-Spektren vor und nach dem Batterietest. Vor dem Batterietest konnte ein Schwingungsspektrum mit den drei charakteristischen Banden einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase bei 411 cm<sup>-1</sup>, 557 cm<sup>-1</sup> und 655 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden (Abb. 157a). Nach dem Batterietest sind diese Banden nicht mehr zu erkennen und im Gegenzug können einige Banden im Bereich um 630 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden (Abb. 157b). Aus dem Abgleich der Banden mit den Ergebnissen von Julien et al. [175] lässt sich erkennen, dass es sich bei diesem neuen Spektrum um einen defektreichen, kationengemischten kubischen Spinell handelt, was aufgrund der Entstehungsgeschichte plausibel erscheint.

In der derzeit gängigen Fachliteratur gibt es viele Veröffentlichungen zu o-LiMnO<sub>2</sub> Pulvern, die in Kombination mit Bindern und Leitadditiven untersucht wurden. Dabei wurde auch immer wieder die zyklenbedingte Transformation untersucht. Einige Einflussfaktoren sind beispielsweise die verwendete C-Rate [128] und die Anzahl an kristallographischen Stapelfehleranteilen im orthorhombischen Gitter [199]. Für genauere Erläuterungen hierzu sei allerdings auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen.

## 5.9 Diskussion des Multilagenaufbaus

### 5.9.1 Diskussion der chemischen Zusammensetzung

Um gezielt Schichten mit einer definierten Stöchiometrie herstellen zu können, wurde in dieser Arbeit ein Multilagenkonzept entwickelt, das beide verwendeten Targets miteinander kombiniert<sup>109</sup>. Durch die Ausführungen in Kapitel 4.8 konnte gezeigt werden, dass mit dieser Technik eine amorphe Schicht abgeschieden werden konnte, deren chemische Zusammensetzung vor der Beschichtung berechnet wurde und nach der Beschichtung dieser Berechnung sehr gut entsprach (vgl. Abb. 135). Aufgrund dieser Erkenntnisse und unter Berücksichtigung der beiden Depositionsberei-

---

<sup>109</sup> Denkbar wäre aber auch ein kombinatorischer Targetansatz aus zwei unterschiedlichen Targethälften.

che in [Abb. 139](#) und [Abb. 18](#) wird deutlich, dass sich mit dieser Technik und mit diesen beiden Targets ein breites Fenster in der chemischen Zusammensetzung des Li-Mn-O Systems aufspannen lässt. Dadurch können künftig alle batterieaktiven Phasen aus [Kapitel 2.3.2](#) tiefergehend hinsichtlich ihrer Stabilitätsgrenzen im Diagramm untersucht werden. So lassen sich nicht nur gezielt stöchiometrische Schichten untersuchen, sondern auch die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung auf das elektrochemische Verhalten des abgeschiedenen Materials. Eine gezielte Einstellung der chemischen Zusammensetzung über einen so weiten Bereich, wie er in [Abb. 139](#) aufgespannt wird, ist nach derzeitigem Kenntnisstand mittels Dünnschicht-Methoden in diesem System noch nicht untersucht worden und eröffnet ganz neue Möglichkeiten in der Modellierung der Eigenschaften dieser Schichten.

### 5.9.2 Strukturelle Untersuchungen

Die Ergebnisse der Untersuchungen am wärmebehandelten Multilagensystem aus [Kapitel 4.8](#) lassen sich wie folgt diskutieren: Sowohl die Röntgenuntersuchungen als auch die Raman-Spektren weisen bis zu einer Temperatur von 540 °C auf eine amorphe Schicht hin, die kurzreichweitige, ungeordnete Bindungsverhältnisse besitzt. Ab einer Temperatur von 628 °C können sowohl im Röntgendiffraktogramm als auch im Raman-Spektrum ausgeprägte Signale beobachtet werden. Von einer guten Durchmischung der Einzellagen während der Wärmenachbehandlung kann ausgegangen werden, da sowohl die Röntgendiffraktogramme als auch die Raman-Spektren keine Superposition der Einzellagenergebnisse aus [Kapitel 4.2.2](#) und [4.4.2](#) darstellen, sondern etwas ganz anderes zeigen. Der Röntgenreflex bei etwa  $2\Theta = 35,40^\circ$ , der zu höheren Temperaturen zu kleineren Winkeln wandert ([Abb. 137](#)), verdeutlicht, dass eine andere Phase als o-LiMnO<sub>2</sub> kristallisiert. Der intensitätsreiche Reflex bei  $2\Theta = 35,03^\circ$  ([Abb. 137](#) 720 °C) deutet darauf hin, dass es sich bei dieser Phase um eine c-MnO Phase handelt, die in starker (111)-Orientierung innerhalb der Schicht vorliegt. Für solch eine Phase würde auch der (222)-Reflex bei  $2\Theta = 73,95^\circ$  sprechen. Weiter existiert im gleichen Diffraktogramm auch noch bei etwa  $2\Theta = 58,73^\circ$  eine ganz kleine Erhebung, die fast nicht zu erkennen ist und auf einen (022)-Reflex von c-MnO hindeutet.

Aus [Abb. 141](#) kann entnommen werden, dass c-MnO seinen stärksten (002)-Reflex bei  $2\Theta = 40,54^\circ$  haben sollte. Dieser wird in [Abb. 137](#) aber nicht beobachtet. Dies wird mit der stark ausgeprägten (111)-Orientierung der Schichten erklärt, da in der Bragg-Brentano-Messung nur diejenigen Netzebenen beobachtet werden können, die parallel zur Probenoberfläche angeordnet sind. Daher ist der (002)-Reflex

bei einer (111)-texturierten c-MnO-Schicht unterdrückt. Ein Beispiel hierzu wurde auch schon in der Literatur an mittels ALD<sup>110</sup>-hergestellten c-MnO Schichten beobachtet [200]. Aus den Röntgendiffraktogrammen aus [Abb. 137](#) lässt sich weiterhin erkennen, dass es weitere Reflexe gibt, die sich nicht einer c-MnO Phase zuordnen lassen. Dies deutet auf ein Phasengemisch innerhalb der Schicht hin. Speziell der Reflex bei  $2\theta = 18,34^\circ$  verweist auf c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und/oder m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Phasenanteile.

Zur weiteren Untersuchung der Schichten wurden deshalb zusätzlich auch Raman-Messungen durchgeführt. In deren Verlauf ergab sich eine interessante Entwicklung: Bis 450 °C zeigte der Multilagenverbund ein ähnliches breites Spektrum, wie es auch schon in den Einzellagensystemen aus [Kapitel 4.2.1](#) bis [Kapitel 4.4.1](#) beobachtet werden konnte. Bei 540°C bilden sich ganz schwach drei Raman-Banden aus, die eine gewisse Ähnlichkeit mit denen aus [Abb. 125](#) des o-LiMnO<sub>2</sub> an den Tag legen. Diese verstärken sich zu höheren Temperaturen jedoch nicht. Ab etwa 628 °C sind unter dem Lichtmikroskop sowohl helle als auch dunkle Bereiche auf der geglühten Schichtoberfläche zu verzeichnen, die auf eine Phasenseparation hindeuten. Eine gesonderte Untersuchung dieser Bereiche ergab unterschiedliche Raman-Spektren. Aufgrund von [Tab. 16](#) wird vermutet, dass sich eine lithiumreiche Phase c-Li<sub>2</sub>O ( $\sim 525\text{ cm}^{-1}$ ) und eine lithiumarme Phase t-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $\sim 653\text{ cm}^{-1}$ ) gebildet hat. Speziell die Schwingungsbande bei  $\sim 653\text{ cm}^{-1}$  bleibt auch zu höheren Temperaturen in den hellen Bereichen der Schicht bestehen. Eine verstärkte Bildung von Manganoxiden in dem hergestellten Multilagenverbund erscheint plausibel vom Standpunkt aus betrachtet, dass in diesen Schichten weniger Lithium vorhanden ist, als in den Einzelschichten des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets.

Das binäre Phasendiagramm von Mn-O [171] gibt bei den in dieser Arbeit angewendeten Wärmebehandlungsbedingungen von  $\sim 700\text{ °C}$  und Sauerstoffpartialgasdrücken von etwa  $1 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$  ebenfalls Hinweis auf ein mögliches Phasengemisch zwischen Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und MnO, was in Teilen mit den durchgeführten XRD- und Raman-Untersuchungen korrelierbar ist. Die verbleibenden Schwingungsbanden wurden versucht mit entsprechenden Spektren zu Li-Mn-O oder Mn-O Phasen aus der Literatur zu korrelieren [27, 173-178, 201, 202]. Da es allerdings zu solch getemperten Li-Mn-O Multilagenschichten noch keinerlei Erfahrung oder Referenzdaten aus der Literatur gibt, müssten zur vollständigen Klärung der vorliegenden Phasen und deren jeweiligen Anteile in einem nächsten Schritt transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Es wird vermutet, dass ein Mehrpha-

---

<sup>110</sup> ALD: Atomic Layer Deposition

sengemisch vorliegt, in dessen Einzelphasen unterschiedliche Mengen an Lithium gelöst sind.

Das Interessante an diesem Multilagen-System ist, dass es zwar mit einer  $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{1,0}\text{O}_{2,0}$ -Stöchiometrie abgeschieden wurde, die o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase allerdings während der Wärmenachbehandlung sich bei weitem nicht so deutlich ausgeprägt hat, wie es in [Kapitel 4.6](#) an den lithiumreichen Schichten beobachtet werden konnte. Offensichtlich wirkt sich ein erhöhter Lithium-Anteil in den Schichten positiv auf die Bildung der o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase unter Hochvakuum aus. Dies muss allerdings noch eingehender untersucht werden.

Abschließend lässt sich daher feststellen, dass das untersuchte Multilagensystem während der Wärmenachbehandlung unter Vakuum zur Aufspaltung in mindestens zwei Phasen tendiert. Eine Hauptphase stellt laut XRD-Untersuchung die c-MnO Phase dar. In dieser beträgt der mittlere Mangan-Oxidationszustand  $\text{Mn}^{2+}$ . Sollen Phasen mit höherem Oxidationszustand synthetisiert werden (beispielsweise das LiMnO<sub>2</sub> mit  $\text{Mn}^{3+}$ ) so wird deshalb vorgeschlagen, das Multilagensystem künftig bei höheren Sauerstoffpartialgasdrücken zu glühen.

Generell ist die Ausbildung einer c-MnO Phase für Batterieanwendungen ebenfalls von sehr großem Interesse, da diese Phase in der Literatur als Anodenmaterial für LIBs mit beachtlichen Kapazitäten gehandelt wird [\[203\]](#). Demnach könnte das hier entwickelte Multilagenkonzept möglicherweise auch als Dünnschichtanode in Feststoff-Dünnschichtbatterien Anwendung finden.

### 5.9.3 Ausblick

Der in dieser Arbeit entwickelte Gedanke eines Li-Mn-O Multilagen-Schichtsystems für Dünnschicht LIB-Komponenten kann nicht nur zur Steuerung der chemischen Zusammensetzung der Schichten eingesetzt werden, sondern besitzt aus rein struktureller Sicht auch großes Forschungspotenzial hinsichtlich der Stabilisierung von Phasen durch gezieltes Erzeugen von Nanodomänen. So können mit diesem Ansatz beispielsweise in situ direkt abgeschiedene Gitterstrukturen sequenziell so miteinander kombiniert werden, dass sie sich während der dynamischen Lithium Ein- und Auslagerung gegenseitig stabilisieren.

Die Zukunftsvision liegt darin, die gute Stabilität der c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Struktur mit den hohen Kapazitäten der Schichtstrukturen (z.B. o-LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> oder LiCoO<sub>2</sub>) zu kombinieren, indem kristalline Einzellagen der verschiedenen Materialien alternierend übereinandergestapelt werden. Aufgrund der ähnlichen kubisch flächenzentrierten Sauerstoff-Untergitter sollte eine Vernetzung zwischen den Einzellagen gut zu



realisieren sein. Indirekt gibt es zu dieser Idee sogar schon ein Beispiel aus der Literatur, das an dieser Stelle kurz erwähnt werden soll:

In [Kapitel 5.8](#) wurde die zyklenbedingte Transformation der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase in die kubische Spinell-Phase erläutert. Noch nicht erwähnt wurde dabei allerdings, dass in der Literatur oft angemerkt wurde (z.B. [\[43, 126\]](#)), dass dieser transformierte Spinell ein besseres elektrochemisches Verhalten an den Tag legt als das direkt hergestellte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Material. Dieser Fragestellung wurde zwar in dieser Arbeit nicht näher nachgegangen, allerdings deuten die Ergebnisse der galvanostatischen Messung nach den 50 Zyklen der CV-Messungen aus [Abb. 128](#) ebenfalls darauf hin. Eine mögliche Erklärung für das unerwartet bessere Verhalten des transformierten Materials ist, dass sich während der zyklenbedingten Transformation kleine Spinell-Nanodomänen bilden [\[126\]](#), die durch eine sie umgebende, nicht oder nur teilweise transformierte, kristalline Matrix stabilisiert werden. Jang et al. vermuten, dass durch diese Einbettung eine tetragonale Transformation der kubischen Spinell-Struktur unterhalb von 3,0 V abgemildert wird [\[126\]](#).

Dieses zufällig entstandene nanostabilisierte Gefüge könnte mit einem Multilagen-System gezielt hergestellt und untersucht werden und auch neue Ansätze zur Stabilisierung der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase oder der Herstellung neuartiger Hochleistungs-Dünnschichtkathoden liefern (beispielsweise Multilagen-Systeme zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiNiO}_2$ ). An dieser Stelle ließen sich die umfangreichen Möglichkeiten des Magnetron-Kathodenzerstäubens und der dadurch erzeugten Modellsysteme in vollem Umfang nutzen.

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit der Herstellung und Charakterisierung Lithiummanganoxid-basierter Dünnschichtkathoden für Feststoff-Lithium-Ionen-Batterien mittels Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben. Es konnten Prozessparameter für insgesamt fünf Dünnschichtkathoden-Typen erarbeitet werden: c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o-LiMnO<sub>2</sub>, m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in (440)-Textur und c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in (111)-Textur. Zur Schichtsynthese wurden zwei unterschiedliche Targets eingesetzt: Ein lithiumarmes LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target und ein lithiumreiches Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, sodass zukünftig das Li-Mn-O System auch mittels dem Verfahren der Co-Zerstäubung untersucht werden kann. Mit beiden Einzeltargets wurden systematische Parameterstudien durchgeführt und die abgeschiedenen Schichten hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, Massendichte, Mikrostruktur und chemischen Bindungsverhältnisse untersucht. Dazu kamen Methoden wie die optische Emissionsspektroskopie, Trägergas-Heißextraktion, Röntgenreflektivität, Röntgenbeugung sowie auch Raman-Schwingungsspektroskopie zum Einsatz. Das Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target wurde bei drei unterschiedlichen Hochfrequenzleistungen (50 W, 100 W, 150 W) und jeweils fünf Arbeitsgasdrücken zwischen 0,5 Pa und 10,0 Pa betrieben, und das LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Target bei 100 W und sieben Arbeitsgasdrücken zwischen 0,5 Pa und 16,0 Pa. Mit beiden Targets konnten Li-Mn-O-Schichten mit Dicken bis hin zu etwa 2 µm abgeschieden werden. Bei allen Schichten zeigte sich eine Abhängigkeit des [Li]/[Mn]-Verhältnisses vom Argon-Arbeitsgasdruck dahingehend, dass zu kleineren Drücken ein steigendes [Li]/[Mn]-Verhältnis zu verzeichnen war, d.h. im Vergleich zu Mn ein höherer Li-Gehalt. Die abgeschiedenen Schichten beider Targets waren allesamt amorph oder nanokristallin und zeigten keine Ablösungserscheinungen von den verwendeten Edelstahl- oder Silizium-Substraten. Raman-Untersuchungen ließen auf ein gestörtes Ionengitter mit Nahordnung vereinzelter MnO<sub>6</sub>-Oktaeder schließen.

Um die Kristallinität der Schichten gezielt einzustellen, wurden sie nach der Herstellung bei unterschiedlichen Temperaturen und Atmosphären im Ofen wärmenachbehandelt. Dabei zeigte sich bei den Schichten des Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Targets eine starke Abhängigkeit der entstehenden Phasen von der verwendeten Ofenatmosphäre: Während die bei 4,0 Pa und 100 W hergestellten Li-Mn-O Schichten nach einer Wärmebehandlung unter Hochvakuumatmosphäre überwiegend eine o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase zeigten, bildete sich bei den gleichen Schichten während einer Wärmenachbehandlung unter Luft überwiegend eine m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Phase. Da diese Schichten mit einer Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Stöchiometrie abgeschieden wurden, ist zur Bildung der o-LiMnO<sub>2</sub>-

Phase ein Lithiumverlust während der Wärmenachbehandlung unter Hochvakuum möglich, was noch zu verifizieren ist.

Die derzeit plausibelste Erklärung ist die Existenz einer lithiumreichen Fremdphase. Hierzu konnten mittels Raman-Spektroskopie  $\text{Li}_2\text{O}$  als möglicher Kandidat identifiziert werden. Im Zuge dieser Untersuchungen konnte zur Herstellung der o- $\text{LiMnO}_2$  Dünnschichtkathoden ein Temperaturfenster von etwa 605 °C bis 640 °C angegeben werden.

Die Schichten, die mit Hilfe des  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets hergestellt wurden, zeigten nach der Wärmebehandlung unter Luft allesamt eine kubische Spinell-Struktur des Typs  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Auch hier konnte die Kristallinität der Schichten mit steigender Ofentemperatur deutlich verbessert werden. Die bei niedrigen Prozessgasdrücken (0,5 Pa, 2,0 Pa) abgeschiedenen Schichten zeigten nach der Synthese ein nanokristallines Gefüge, welches während der Glühbehandlung zu einem kubischen Lithiummangan-Spinell mit einer (440)-Textur auskristallisierte. Die bei höheren Arbeitsgasdrücken hergestellten Schichten lagen nach der Abscheidung allesamt amorph vor und bildeten während der Wärmebehandlung einen Lithiummangan-Spinell in (111)-Textur aus. Im System Li-Mn-O ist es erstmalig gelungen, ein Modellsystem bestehend aus zwei Schichten herzustellen, mit dem gezielt texturabhängige Diffusionsprozesse untersucht werden können. Dieses Modellsystem besteht aus Schichten deren Kristallorientierungen zwar unterschiedlich, allerdings viele andere Eigenschaften, wie beispielsweise die chemische Zusammensetzung, Massendichte, Oberflächenmorphologie und Rauheit sowie chemische Bindungsverhältnisse im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind. In diesem Zuge konnte in einem ersten Schritt auch mit Hilfe einer ab initio Molekulardynamik-Simulation von Kollegen der RWTH-Aachen im zu bearbeitenden DFG-Schwerpunktprogramm ein potenzieller Unterschied im Lithium-Diffusionsverhalten durch beide Kristallorientierungen gezeigt werden.

Auch wurden in dieser Arbeit ausgewählte Schichten hinsichtlich ihrer elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Zur Bestimmung der elektrischen Leiteigenschaften von LIB-Dünnschichtmaterialien, wurde erfolgreich ein Messplatz zur temperaturabhängigen Impedanzspektroskopie entworfen und aufgebaut, mit dessen Hilfe sich die spezifische Leitfähigkeit mit Aktivierungsenergie untersuchen lässt. In einem Modellsystem wurde hierzu eine stöchiometrisch abgeschiedene und wärmenachbehandelte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schicht untersucht. Für die spezifische Leitfähigkeit ergab sich bei Raumtemperatur ein Wert von  $\sigma_{\text{dc}} = 1,19 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$  und die Aktivierungsenergie wurde zu  $E_a = 0,45 \text{ eV}$  bestimmt. Beide Werte sind in Übereinstimmung mit veröffentlichten Daten aus der Literatur.

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften einzelner Dünnschichtkathoden mit Hilfe von Batterietests und CV-Messungen wurden zunächst verschiedene Batteriegehäuse des Typs Swagelok aus unterschiedlichen Materialien getestet und hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit untersucht (vgl. [Anhang A.4](#)). Sowohl Gehäuse aus Teflon als auch aus Edelstahl lieferten gute Resultate. Anschließend wurden sowohl  $c\text{-LiMn}_2\text{O}_4$  Schichten als auch  $o\text{-LiMnO}_2$  Schichten erfolgreich elektrochemisch auf Batterieaktivität untersucht.

Sowohl die erfolgreiche Herstellung der  $o\text{-LiMnO}_2$ -Phase in Dünnschichtform mittels Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben als auch deren elektrochemische Charakterisierung wurden in dieser Arbeit erstmalig durchgeführt. Eine zyklenbedingte Transformation der orthorhombischen Phase in eine kubische Spinell-Phase, wie sie auch schon in der Literatur an Pulverproben beobachtet wurde, konnte in dieser Arbeit sowohl mittels Cyclovoltammetrie als auch mit Hilfe von Raman-Messungen ebenfalls an Dünnschichtkathoden beobachtet werden. In den ersten Zyklen zeigte die orthorhombische Phase mit  $\sim 150$  mAh/g eine nahezu doppelt so große spezifische Kapazität wie die hier synthetisierten kubischen Lithiummanganoxid-Spinelle.

In dieser Arbeit wurde erstmalig ein Konzept zur Nanostabilisierung der orthorhombischen Phase mittels eines neuartigen Multilagenaufbaus für LIB-Dünnschichtkathoden entwickelt. Mit diesem Multilagenkonzept lassen sich amorphe Li-Mn-O Schichten mit definierter chemischer Zusammensetzung herstellen. Dies wurde am Beispiel einer gezielt stöchiometrisch abgeschiedenen  $\text{LiMnO}_2$ -Schicht bewiesen.

## Veröffentlichungen:

Teile dieser Arbeit wurden sowohl auf nationalen als auch auf internationalen Konferenzen und Workshops in Form von ISI referierten Publikationen, Fachvorträgen sowie Poster-Präsentationen veröffentlicht:

## Publikationen:

- J. Fischer\*, C. Adelhelm, T. Bergfeldt, K. Chang, C. Ziebert, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, D. Music, B. Hallstedt, H.J. Seifert, *Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering* – Thin Solid Films 528 (2013) 217-223.
- J. Fischer\*, K. Chang, J. Ye, S. Ulrich, C. Ziebert, D. Music, B. Hallstedt, and H. J. Seifert, *Structural transformation of sputtered o-LiMnO<sub>2</sub> thin-film cathodes induced by electrochemical cycling* – Thin Solid Films 549 (2013) 263-267.
- J. Fischer\*, D. Music, T. Bergfeldt, C. Ziebert, S. Ulrich, H.J. Seifert, *Experimental and ab initio investigations on textured Li-Mn-O spinel thin film cathodes* – Thin Solid Films (submitted Feb. 2014).
- H. Wulfmeier\*, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, A. Bund, H. Fritze, *High-temperature thin-film calorimetry: a newly developed method applied to lithium ion battery materials* – Journal of Materials Science 48 (2013) 6585-6596.
- H. Wulfmeier\*, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, R. Grieseler, P. Schaaf, S. Ulrich, A. Bund, H. Fritze, *Thin Film Calorimetry - Device Development and Application to Lithium Ion Battery Materials* – Materials Research Society Symposium Proceedings 1496 (2013).
- K. Chang\*, B. Hallstedt, D. Music, J. Fischer, C. Ziebert, S. Ulrich, H.J. Seifert, *Thermodynamic description of the layered O3 and O2 structural LiCoO<sub>2</sub>-CoO<sub>2</sub> pseudo-binary systems* – Calphad 41 (2013) 6-15.
- C. Ziebert\*, A. Knorr, N. Thiel, J. Fischer, R. Kohler, J. Pröll, W. Pfleging, S. Ulrich, H.J. Seifert, *Combinatorial approach for the development of solid state electrolytes in the system Li-V-Si-O for thin film batteries* – Book of Extended Abstracts of 5. Lithium Battery Discussion – Electrode Materials (LiBD), O45, Arcachon, F, Juni 12-17, 2011.

## Vorträge:

- J. Fischer<sup>(V)</sup>, R. Kohler, J. Pröll, S. Ulrich, C. Ziebert, W. Pfleging, *Projekt LIB-NANO – Topic M: Modellsysteme* – Lithium-Ionen-Batteriezellen auf Basis von neuartigen Nanokomposit-Materialien (LIB-NANO) 4. Projekttreffen, KIT, Eggenstein-Leopoldshafen, Mai 5, 2011.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, *Li-Mn-O Dünnschichtkathoden für Lithium Ionen Batterien (LIB) hergestellt mittels Hochfrequenz-Magnetronzerstäubung* – Doktorandenseminar des IAM-AWP, KIT, Eggenstein-Leopoldshafen, Dezember 2, 2011.

---

\* Corresponding Autor | (V) Vortragender

- J. Fischer<sup>(V)</sup>, C. Ziebert, C. Adelhelm, S. Ulrich, M. Stüber, H.J. Seifert, *Preparation of orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> thin films for lithium-ion batteries by r.f. magnetron sputtering* – Summer School of the DFG Priority Programme SPP 1473 WeNDeLIB, Marktheidenfeld, September 21-23, 2011.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, C. Adelhelm, C. Ziebert, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, H.J. Seifert, *Thin film cathodes for lithium ion batteries in the material system Li-Mn-O* – WeNDeLIB Frühjahrsworkshop, Bonn, Februar 21-23, 2012.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, K. Chang, J. Ye, H. Leiste, C. Adelhelm, S. Ulrich, H.J. Seifert, *Development of thin film cathodes for the lithium-ion batteries in the system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering* – WeNDeLIB Frühjahrsworkshop, Goslar, Januar 14-17, 2013.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, K. Seemann, H. Leiste, S. Ulrich, H.J. Seifert, S. Nowak, F. Berkemeier, *Investigation of the Conductivity in Li-Mn-O Films* – Junior Euromat 2012, Lausanne, Juli 23-27, 2012.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, D. Music, T. Bergfeldt, C. Ziebert, S. Ulrich, H.J. Seifert, *Experimental and ab initio investigations on textured Li-Mn-O spinel thin film cathodes* – 41th Internat. Conf. on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2014), San Diego, CA, April 28 - Mai 2, 2014.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, *Thin film cathodes in the material system Li-Mn-O (Research on Thin-Film-Materials for All-Solid-State-Lithium-Batteries at the KIT Department of Composites and Thin Films)* – KIST-KIT Joint Workshop 2013 Energy Technologies, KIT, Eggenstein-Leopoldshafen, September 2-5, 2013.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, S. Ulrich, K. Seemann, C. Ziebert, H. Leiste, T. Bergfeldt, H.J. Seifert, *Textured Lithium Manganese Oxide thin films in cubic spinel structure* – DFG-WeNDeLIB-Meeting, Aachen, August 30, 2012.
- C. Ziebert<sup>(V)</sup>, J. Fischer, N. Thiel, J. Pröll, R. Kohler, M. Rinke, S. Ulrich, W. Pfleging, *Development of Li-Mn-O thin film cathodes for lithium-ion batteries by magnetron sputtering and laser-assisted structuring and annealing* – 38th Internat. Conf. on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2011), San Diego, CA, Mai 2-6, 2011.
- C. Ziebert<sup>(V)</sup>, B. Ketterer, M. Hagen, A. Knorr, N. Thiel, J. Fischer, R. Kohler, J. Pröll, W. Pfleging, S. Ulrich, *Realisierung und Optimierung von Dünnschichtkomponenten für Li-Ionen-Batterien mittels HF-Magnetronzerstäubung und Laserprozesstechnik*. (eingeladen) – EFDS Workshop `Technologien für die dezentrale Energiespeicherung auf Basis innovativer Akkumulatoren`, Dresden, März 24, 2011.
- S. Ulrich<sup>(V)</sup>, J. Fischer, C. Adelhelm, C. Ziebert, K. Seemann, H. Leiste, M. Stüber, H.J. Seifert, *Magnetron sputtered cathode materials in the material system Li-Mn-O* – KIST-KIT Joint Workshop 2012 Energy Technologies, KIST, Seoul, Oktober 14-20, 2012.
- S. Ulrich<sup>(V)</sup>, J. Fischer, H. Leiste, T. Bergfeldt, K. Chang, T. Scherer, M. Bruns, C. Ziebert, D. Music, B. Hallstedt, H.J. Seifert, *R.f. magnetron sputtered Li-Mn-O thin films* – 40th Internat. Conf. on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2013), San Diego, CA, April 29 - Mai 3, 2013.

- S. Ulrich<sup>(V)</sup>, J. Fischer, T. Bergfeldt, H. Leiste, C. Ziebert, M. Bruns, T. Scherer, K. Chang, D. Music, B. Hallstedt, H.J. Seifert, *Thin film cathodes in the material system Li-Mn-O* – 2nd Internat. Conf. on Materials for Energy (EnMat 2013), Karlsruhe, Mai 12-16, 2013.

### **Poster-Präsentationen:**

- J. Fischer<sup>(V)</sup>, C. Adelhelm, C. Ziebert, S. Ulrich, H. Leiste, E. Schuster, H.J. Seifert, *Development of lithium manganese based thin film cathodes for lithium-ion batteries by r.f. magnetron sputtering* – Biannual Internat. Conf. on Materials Science Engineering (MSE 2012), Darmstadt, September 25-27, 2012.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, C. Adelhelm, C. Ziebert, M. Stüber, S. Ulrich, H. Leiste, H.J. Seifert, *Thin film cathodes in the materials system Li-Mn-O for lithium-ion batteries* – Chancen der Energiewende : 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, Karlsruhe, Juni 19, 2012.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, C. Adelhelm, C. Ziebert, M. Stüber, S. Ulrich, H. Leiste, H.J. Seifert, *Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering* – 39th Internat. Conf. on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2012), San Diego, CA, April 23-27, 2012.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, K. Seemann, H. Leiste, S. Ulrich, H.J. Seifert, F. Berkemeier, S. Nowak, *Investigation of the Conductivity in Li-Mn-O Thin Films* – Junior Euromat 2012, Lausanne, Juli 23-27, 2012.
- J. Fischer<sup>(V)</sup>, C. Ziebert, C. Adelhelm, S. Ulrich, M. Stüber, H.J. Seifert, *Preparation of orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> thin films for lithium-ion batteries by r.f. magnetron sputtering* – Summer School of the DFG Priority Program SPP 1473, WeNDeLIB (2011), Marktheidenfeld, September 21-23, 2011.
- M. Bruns<sup>(V)</sup>, J. Fischer, H. Ehrenberg, H.J. Seifert, S. Ulrich, *ToF-SIMS and XPS Characterization of R.F. Magnetron Sputtered Li-Mn-O Thin Films for Li-Ion Batteries* – 15<sup>th</sup> European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis 2013, ECASIA'13, Sardinia, Italy, October 13-18, 2013.
- M. Strafela<sup>(V)</sup>, J. Fischer, M. Rinke, T. Bergfeldt, H.J. Seifert, S. Ulrich, *Constitution and microstructure of magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of working gas pressure* – 7<sup>th</sup> Symposium on Vacuum based Science and Technology in conjunction with the 12<sup>th</sup> Annual Meeting of the German Vacuum Society (DVG), Kolobrzeg, Poland, November 19-21, 2013.



## A Anhang

### A.1 Literaturlauswertung zu Li-Mn-O Dünnschichtkathoden

Die folgenden Tabellen sind Gegenstand der Literaturrecherche, die im Rahmen dieser Arbeit zu Li-Mn-O Dünnschichtmaterialien durchgeführt wurde. Aufgrund der fehlenden Veröffentlichungen zu o-LiMnO<sub>2</sub> und m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Dünnschichten, wurde bei dieser Auswertung der Schwerpunkt auf den kubischen Lithiummanganoxid-Spinell des Typs LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gelegt. Dabei wurden hauptsächlich Publikationen betrachtet, die das dreikomponentige Li-Mn-O System untersuchen (d.h. keine höherkomponentigen Systeme beispielsweise durch Legierung weiterer Elemente). In den folgenden Tabellen wird am Anfang jeder Zeile zunächst die Herstellungsmethode genannt, die in der jeweiligen Veröffentlichung untersucht wurde (teilweise auch mit Herstellungsparametern). Danach folgen Angaben zum Substrat und etwaig durchgeführten Wärmenachbehandlungen. Die Abkürzung „Ex“ bedeutet, dass die Schichten nachträglich einer Wärmebehandlung unterzogen wurden. „In“ bedeutet, dass die Substrate schon während der Beschichtung gegläht wurden<sup>113</sup>. Daraufhin folgen jeweils 18 Spalten, die angeben, welche Analysemethoden in der entsprechenden Literaturstelle eingesetzt wurden (jeweils durch ein X markiert). Die Abkürzungen sind dabei selbsterklärend (siehe auch Kapitel „Symbole und Abkürzungen“). Die Abkürzung „LEIT.“ bedeutet, dass in der entsprechenden Veröffentlichung Angaben zur Leitfähigkeit, der Diffusionskonstante oder dem elektrischen Widerstände der Schichten gemacht werden. Die letzten fünf Spalten der Tabelle geben einen Hinweis auf durchgeführte, elektrochemische Messungen und deren Resultate. Die Tabelle liegt in elektronischer Form vor und kann jederzeit nach entsprechenden Suchkriterien umgeordnet werden (z.B. alle MAG-Prozesse).

---

<sup>113</sup> In Anlehnung an die englischen Begriffe: „Ex-situ“ und „In-situ“.

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ar: 190 mPa O <sub>2</sub> : 13 mPa	TiN + SiO <sub>2</sub> + a-Si +Edelstahl	40, 180		X	X	X					X	X		X	X			X			X	1,2 M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 3:7 vs. Li	~200 mAh/g	30	2,0 4,4	20 mA/g	[115]
				1000 300																X		X	LIPON vs. Li	~7 bis ~60 µAh	1600	3,3 4,5	20 bis 1000 µAcm <sup>-2</sup>	[204]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20mTorr Ar/O <sub>2</sub> 3:1 100 W	Al	500	Ex 400							X								X			1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC vs. Li (RT u. 55 °C)	~70 bis 130 mAh/g	100 u. 1000	3,1 4,3	C/2	[138]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,005 mbar Ar/O <sub>2</sub> 20:1 5 W/cm <sup>2</sup>	SUS 304, Quartz, Si		Ex 300-800	X	X										X					X							[113]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 mTorr Ar/O <sub>2</sub> 10:1	Pt +TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> +Si	200-300	In 300 Ex 750	X	X						X							X		X	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:2 o. SPE vs. Li	~45 bis 52 µah* cm <sup>-2</sup> µm <sup>-1</sup>	100	3,3 4,4	100 µAcm <sup>-2</sup>	[105]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,4 Pa Ar/O <sub>2</sub> 13:1 100 W	Ti	250	In 650	X	X	X	X											X			1M LiPF <sub>5</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~40 bis 54 µah* cm <sup>-2</sup> µm <sup>-1</sup>	100	3,5 4,3	10 µAcm <sup>-2</sup>	[64]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,005 mbar Ar/O <sub>2</sub> 20:1 5 W/cm <sup>2</sup>	SUS 304	~30 0	Ex 300-800	X	X										X			X			1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~10 bis 37 µah* cm <sup>-2</sup> µm <sup>-1</sup>	20	3,2 4,3	5µA	[185]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,01 Torr Ar+5% O <sub>2</sub> 150 W	Au,Pd,Pt +Ti +SiO <sub>2</sub> +Si	200	In 110-150 Ex 650-800 (RTA)	X	X													X			1 M LiClO <sub>4</sub> PC/DME 1:1 vs. Li	~35 bis 50 µah* cm <sup>-2</sup> µm <sup>-1</sup>	100 u. 1000	3,7 4,3	200 µAcm <sup>-2</sup>	[106]	
MAG EBD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20 mTorr Ar+10% O <sub>2</sub>	Alumina + V o. Pt	300-660	Ex 400-800 +as dep															X		X	LIPON vs. Li	~12 bis 40 µah	300	2,5 4,5	2 bis 1000 µAcm <sup>-2</sup>	[12]	

Literatúrauswertung zu Li-Mn-O Dünnschichtkathoden

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.	
	Verweis			2000	Ex 550c															X				vs. Li	~12 bis 100 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	<2500	3, 4,5	10 bis 2000 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[16]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	10 sccm Ar 5 W/cm <sup>2</sup>	Edelstahl, Glas +Ti	~500	Ex 350	X	X	X					X							X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 1:2 vs. Li	105-130 mAh/g	1	2,5, 4,5	10 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[169]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	2 Pa 10 sccm Ar 5 W/cm <sup>2</sup>	Edelstahl	~500	Ex 600	X	X		X				X		X	X	X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 1:2 vs. Li	70-120 mAh/g	30	~3,0 -4,5	E: 5 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[148]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0,4, 2 Pa 10 sccm Ar 5 W/cm <sup>2</sup>	Si	200	300-700 (RTA)	X		X					X		X	X	X							1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	130 mAh/g	1	1,5, 4,2	E: 5 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[111]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	30 mTorr Ar/O <sub>2</sub> 3:2 5 W/cm <sup>2</sup>	Glas +ITO	500	0-500	X	X	X					X		X															[205]
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	10 mTorr 15 sccm Ar 80 W	Edelstahl Si	450	Ex 400	X	X											X		X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 1:2 vs. Li	85-115 mAh/g	20	3,0, 4,5	50 bis 100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[137]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	10 mTorr 15 sccm Ar 80 W	Edelstahl Si	500	Ex 600	X	X													X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 1:2 vs. Li	120-140 mAh/g	20	2,0, 4,5	50 bis 100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[206]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	10 mTorr 15 sccm Ar 80 W	Edelstahl Si	450	Ex 600	X		X										X		X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 1:2 vs. Li	300-500 mAh/g	20	1,5, 4,2	50 bis 100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[139]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	4*10 <sup>-1</sup> Pa Ar 80 W	Si	250, 500	In 300 Ex 300-700	X		X					X							X				1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~130 mAh/g	1	1,5, 4,0	E: 5 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[170]	
	Verweis	Ar+O <sub>2</sub> Ar+N <sub>2</sub>	Alumina +Ni	~2000	Ex 0,700, 800	X	X													X				LIPON vs. Li	10-16 $\mu\text{Ah}$	4272	2,5, 4,5 (5,3)	E: 20 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[7]	

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IME	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GIT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ar-O <sub>2</sub>	Au,Pd,Pt +Ti +SiO <sub>2</sub> +Si	200	Ex 750 (RTA) 400-800	X	X													X				1 M LiClO <sub>4</sub> PC/DME 1:1 vs. Li	100 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$		2,5 4,3	200 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[107]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 mTorr Ar + 5% O <sub>2</sub>	Pt +TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> +Si	300	Ex 750 (RTA)															X				LIPON vs. Li	-35- -50 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	100	3,7 4,3	50- 800 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[13]
MAG		5*10 <sup>-2</sup> Torr Ar 50 W	Au	2000	Ex 600	X	X						X				X							1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li			3,5 4,3		[112]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Co	10 mTorr Ar +O <sub>2</sub> 1,5 W/cm <sup>2</sup>	B dotiertes Si	200	Ex	X	X		X			X								X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	-10- -90 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	50	2,0 4,2	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[207]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 mTorr Ar+O <sub>2</sub>	Pt +Si		Ex 700-800	X	X		X			X								X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	-0- -140 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	50	2,0 4,2	50 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[116]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Pt +TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> +Si	200 400	Ex 750	X	X		X											X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	-10- -40 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	100	3,8 4,2	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[186]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,3*10 <sup>-2</sup> Pa Ar + 10 % O <sub>2</sub> 1,5 W/cm <sup>2</sup>	Si Edelstahl	100	In 350-450	X	X		X											X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	-20 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	200	3,7 4,3	10 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[117]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 mTorr 1,5 W/cm <sup>2</sup>	Pt +Si	200	Ex 600-800	X	X		X											X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	-20- -50 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	50	3,7 4,3	50 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[114]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,3 Pa Ar+O <sub>2</sub> 1,5 W/cm <sup>2</sup>	Pt +Si		Ex 700-800	X	X		X			X								X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	-0- -120 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	50	2,0 4,2	50 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[136]
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + ZrO <sub>2</sub>	1,2Pa Ar/O <sub>2</sub> : 1:3 40 W	Edelstahl	-10 0	Ex 500	X	X	X						X	X	X				X			X	LIPON vs. Li	-80 $\mu\text{Ah}^+ \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	300	2,0 4,8	28 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[208]

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GIT	PIT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ar+O <sub>2</sub>	Pt +TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> +Si	200	Ex 750	X										X			X					1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	~35- ~45 μAh* cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	100	3,8 4,2		[118]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,2*10 <sup>-2</sup> torr Ar/O <sub>2</sub> : 10:3 70 W	Si, Al, +Pt +ITO	210 580	Ex 100-800	X	X						X			X				X				LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	40-70 mAh/g	20	3,3 4,3	0,1C	[108]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80 mTorr Ar 100 W	SUS 304	300- 500	Ex 300-750	X	X						X							X				1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~>200 mAh/g	20	2,0 4,3	10 μAcm <sup>-2</sup>	[209]	
MAG EBD																				X				LIPON vs. Li	~35- ~80 μAh		1,5 5,5		[210]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,4Pa Ar/O <sub>2</sub> : 7/3 30 W	Glas +Au	600	Ex 700	X	X						X	X		X				X	X			1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~80 mAh/g		3,0 4,2	5 μA	[58]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,25 Pa Ar 200 W	Si Edelstahl	-30 00	Ex 400-680	X	X					X	X					X	X					1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	10- 100 mAh/g	60	3,0 4,3	C/2 C/10	[109]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 Pa Ar 200 W	Si Edelstahl	-30 00	Ex 600, 680	X	X					X	X	X		X	X	X						1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	10- 100 mAh/g	10	3,0 4,3	C/5 C/20	[211]	
PLD	Li-Mn-O pellet	27 Pa O <sub>2</sub>	Pt Au	300	In 873K	X							X			X				X				1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	120 mAh/g	75	3,5 4,25	5,3 μAcm <sup>-2</sup>	[62]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 <sup>-8</sup> - 1 mbar	Pt Si	95- 405	In 500	X					X					X						X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li			3,5 4,5		[94]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	Si	300	In 573K- 873K	X	X															X								[103]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +LiO <sub>2</sub>	50-300 mTorr O <sub>2</sub>	Si		In 100- 300	X	X									X	X	X	X	X	X			1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~120 mC* cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	1	2,8 4,2	5,3 μAcm <sup>-2</sup> Pulse	[98]	

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	d <sub>s</sub> in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30-100 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl	100-1300							X						X		X			X	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	3 μAh/cm <sup>2</sup>	225	3,3 4,35	10-200 μAcm <sup>-2</sup>	[95]	
PLD	Li-Mn-O pellet	27 Pa O <sub>2</sub>	Pt Au		In 873K	X							X			X			X				1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~120 mAh/g	75	3,5 4,25	5,3 μAcm <sup>-2</sup>	[212]	
PLD	2x LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30-100 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl	800 - 5000	In 600	X	X	X		X		X																[100]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20 Pa O <sub>2</sub>	Edelstahl SrTiO <sub>3</sub>	1100	In 700 Ex 750	X	X																					[96]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10-300 mTorr O <sub>2</sub>	Glas+ ITO		In 500-700	X				X							X						1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li			3,0 5,0		[92]	
PLD		23 Pa O <sub>2</sub>	Quartz +Pt	60	In 973K	X							X	X			X					X	H <sub>2</sub> O, LiNO <sub>3</sub> LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> vs. Pt, NaCl, Ag/AgCl 1M LiClO <sub>4</sub> in PC			3,7 4,3 u. 0,4 1,0		[213]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10 <sup>-6</sup> -1mbar O <sub>2</sub>	Si MgO Pt	100	In 500-750	X					X						X		X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	~3μAh	450	3,6 4,35		[214]	
PLD — PVD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30 Pa O <sub>2</sub> 0,4 Pa 50 W Ar/O <sub>2</sub> : 7/3	Au	2-135	In 650-700 Ex 700	X	X						X							X			1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~500-40000 μA*sek		~3,6 4,2	4C-800C	[99]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +Li <sub>2</sub> O	50-200 mTorr O <sub>2</sub>	Si		In 100-300	X	X			X							X	X	X	X	X	X	1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~120 mC/cm <sub>2</sub> μm	35	3,0 4,2	5 μAcm <sup>-2</sup>	[93]	
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	27 Pa O <sub>2</sub>	Pt Quartz +Ti/Pt	60	In 973K	X							X	X			X		X			X	Lipon u. 1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~1,5 – ~4,0 μAh/cm <sup>2</sup>	500	3,5 4,25	1μA (303-333K)	[215]	

Literatúrauswertung zu Li-Mn-O Dünnschichtkathoden

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GIT	PIT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10-30 Pa O <sub>2</sub>	Ti	700		X					X					X								1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC 1:1 vs. Li			3,0 4,3		[97]
PLD	Li-Mn-O pellet	27 Pa O <sub>2</sub>	Pt	100 200	In 700	X			X			X				X			X					1M LiPF <sub>6</sub> PC vs. Li	~110 mAh/g	1	3,5 4,3		[104]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl	330	In 400	X			X					X		X	X	X			X	X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li		1	3,0 4,5		[63]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	26,7 Pa O <sub>2</sub>	Pt +Ti +SiO <sub>2</sub> +Si	340- 2773	In 298- 873K	X	X												X					1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	60- 100 mAh/g	90	3,0 4,5	330 mA/g	[216]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +x*Li <sub>2</sub> O	20 Pa O <sub>2</sub>	Edelstahl Glassy carbon p-Si	300	In 500	X	X			X						X								1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li			3,5 4,4		[130]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100-200 mTorr O <sub>2</sub>	Si, Edelstahl	-36 0	In 473-873	X	X							X		X	X	X				X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~20- ~60 μAh* cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	50	3,0 4,5	20- 100 μA cm <sup>-2</sup>	[143]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl Si	-30 0	In 400	X	X		X					X		X	X	X				X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~20- ~60 μAh* cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup> 55°C	500	3,0 4,5	20, 100 μA cm <sup>-2</sup>	[145]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100 mTorr O <sub>2</sub>	Pt +Ti +SiO <sub>2</sub> +Si	-30 0	In 575	X	X									X	X	X						1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~1100 sek	1	3,0 4,5	50 μA cm <sup>-2</sup>	[217]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl, Gold	-40 0	In 400	X	X		X		X		X			X	X	x	X			X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~100- ~140 mAh/g	500	3,0 4,5	20- 100 μA cm <sup>-2</sup>	[142]
PLD		100 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl	-30 0	In 600	X			X					X		X	X	X				X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:2 vs. Li			3,7 4,35	35 μA cm <sup>-2</sup>	[218]

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMEPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl	200-1500	In 600	X	X									X				X	X			1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	-20-40 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	300	-3,3-4,2	10-100 $\mu\text{A cm}^{-2}$	[187]
PLD LSA	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	200 mTorr O <sub>2</sub>	Edelstahl Si	<1000	In 650-750	X	X										X			X				1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	7-20 $\mu\text{Ah}$	300	-3,4-4,2	100-500 $\mu\text{A cm}^{-2}$	[219]
PLD	Li/Mn=0,6	30 Pa O <sub>2</sub>	Au, SrTiO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-8	In 650	X								X			X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 3:7 vs. Li	-0,4 $\mu\text{Ah}$	1	3,6-4,2	1 $\mu\text{A}$	[220]
UV-PLD		1 mbar O <sub>2</sub>	Si Edelstahl	2000-2500	In 600	X				X	X						X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC vs. Li	-95 mAh/g	~1400	3,5-4,5	1000 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[221]
PLD	Li/Mn=0,5	10-100 Pa O <sub>2</sub>	Si Edelstahl		In 25-750	X					X						X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC vs. Li	-95-115 mAh/g	~1150	3,5-4,5	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[222]
PLD	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	100 mTorr O <sub>2</sub>	Si Edelstahl	-300	In 625	X	X							X			X	X		X		X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC vs. Li	-35-52 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	100	3,0-4,5	20 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[102]
PLD		Verweis	Pt	-300	In 973K	X								X			X					X		1M LiClO <sub>4</sub> in PC und PC/DEC 1:1 vs. Li			-3,6-4,3		[101]
PLD	Li <sub>1,1</sub> Mn <sub>1,9</sub> O <sub>4</sub>	30 Pa O <sub>2</sub>	Au	-100	In 600	X	X						X	X			X			X	X	X	X	1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	-95 mAh/g	1	3,5-4,3	5 $\mu\text{A}$	[144]
ESD		12kV 0,8mm 2,5cm	Pt	-200	In 400	X	X							X			X					X		1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li			3,4-4,4		[65]
ESD		10kV 3cm	Glas TiO <sub>2</sub>	10000	In 300 Ex 650		X							X			X					X	X	1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC vs. Li			3,5-4,3		[69]



Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	d <sub>s</sub> in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMEPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
ESD		12 kV 0,8 mm 2,5 cm	Au	100	In 400										X		X						X	1M LiClO <sub>4</sub> 1M LiBF <sub>4</sub> 1M LiPF <sub>6</sub> in EC/PC 1:1 vs. Li			3,4 4,4 55°C		[66]
Galv.			Quarz+Pt			X	X										X	X						1M LiClO <sub>4</sub> In PC vs. Li			3,3 4,4		[74]
ESD		12 kV 0,8 mm 3 cm	Au	300	In 400												X	X		X				1M LiClO <sub>4</sub> PC/EC vs. Li			3,4 4,4		[67]
ESD		12 kV 0,8 mm 2 cm	Pt +SiO <sub>2</sub> +Si Au	-70 0	In 400	X	X										X						X	1M LiClO <sub>4</sub> In PC vs. Li			3,5 4,3		[60]
ESD		12 kV 0,8 mm 2,5 cm	Au		In 400									X			X						X	1M LiClO <sub>4</sub> In PC vs. Li			3,3 4,3		[223]
USD	Li/Mn= 1,1/2		Pt	Stän gel	In 310,360, 390 Ex 800	X	X													X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC vs. Li	-70- 80 mAh/g	35	3,1 4,6	100 µA	[75]
ESD		12 kV 0,8 mm 2,5 cm	Pt +Si	200	In 400	X	X		X											X				1M LiPF <sub>6</sub> PC/EC vs. Li	-90- 110 mAh/g	100	3,6 4,3 50°C	100 µAcm <sup>-2</sup>	[61]
SP			Edelstahl	-50 0	In 320 Ex 700	X	X										X			X				PVdF-HFP vs. Li	~120- 140 mAh/g	25	~3,4 4,5	200 µAcm <sup>-2</sup>	[76]
ESD	Li/Mn= 1,2/2 1,3/2	10,5-12 kV 2,5 cm	Pt		In 235-300 Ex 800	X	X													X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC vs. Li	~120+/- 25 mAh/g	70	-3,1 -4,2	C/6 C/1,4	[70]
ESD		10 kV 3 cm	Pt		In 400 Ex 600	X	X							X			X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC vs. Li		50	3,5 4,4		[68]

Literaturauswertung zu Li-Mn-O Dünnschichtkathoden

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	d <sub>s</sub> in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RRBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
ESD			Pt +Quartz	450	In 400 Ex 400	X	X	X						X		X				X				1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEC vs. Li	~600 sek	1	3,6 4,4 35°C	50 μAcm <sup>-2</sup>	[71]
ESD		12 kV 0,8 mm 2,5 cm	Au +Quartz	500	In 400		X	X								X				X				1M LiClO <sub>4</sub> PC/EC 1:1 vs. Li	~120 mAh/g	1	3,6 4,3 50°C	100 μAcm <sup>-2</sup>	[72]
Galv.			Pt	2200	Ex 200	X														X					~75- ~115 mAh/g	100	3,0 4,3 +60°C	C/5	[224]
FSP			Edelstahl Al	~70 00	In,Ex 120,500 ?	X	X									X				X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC vs. Li		30	3,5 4,3		[182]
EBD		10 <sup>-9</sup> Torr	Pt +Alumina	300- 4000	Ex 700,800															X				Lipon Vs. Li	~10- ~12 μah	600	3,8 4,5	10- 1000 μAcm <sup>-2</sup>	[225]
EBD			Pt +Alumina	500	Ex 300-800	X														X				Lipon Vs. Li	~30 μah		1,5 5,3	2-5 μAcm <sup>-2</sup>	[226]
		Verweis		1000	Ex 400															X				Lipon Vs. Li	~81- ~84 mAh/g	70	3,5 4,5	30 μAcm <sup>-2</sup>	[227]
EBD		100 mTorr O <sub>2</sub>	Au +Ti +Edelstahl, Al	1000 - 1500	In 400	X	X				X					X				X				1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEE vs. Li	100- 140 mAh/g	220		200 μAcm <sup>-2</sup>	[228]
EBD			Au +Ti +Quartz, Ni	500- 2000	Ex 800	X	X				X									X				1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li		70	3,5 4,5	10 μAcm <sup>-2</sup>	[229]
EBD		Verweis		1000	In 400 Ex 400,800	X														X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEE LIPON vs. Li	~120- 140 mAh/g	160	3,5 4,8	200 μAcm <sup>-2</sup>	[5]

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IME	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
EBD			Glas Edelstahl	200-700	In 25-200	X		X						X		X							X	1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li			1,0 3,0		[230]
EB-DVD			SiO <sub>2</sub> +Si	-25 0	Ex 700	X	X			X	X	X																	[231]
Galv.			Pt	2200	Ex 200		X													X			1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC vs. Li	-70- ~120 mAh/g	100	3,0 4,3	C/5	[232]	
Galv.			Verweis													X							1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li			3,4 4,3		[233]	
LSM CD			Pt +SiO <sub>2</sub> +Si	170	Ex 600,700, 800 RTA	X	X				X					X	X		X				1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li	-30- -62 $\mu\text{Ah}^+$ $\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	100	3,5 4,3		[234]	
PEC VD			ITO +Glas	240		X					X	X							X	X			1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC vs. Li	-20- -30 $\mu\text{Ah}^+$ $\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	~750	3,0 4,5	8 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[235]	
SOL			Edelstahl	1000 - 2000	Ex 300, 600-800	X	X					X				X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC 1:2 vs. Li	-200 mAh/g	20	1,5 4,3	75 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[77]	
SOL	Li/Mn=1, 02/2	Verweis	Pt	-12 0	Verweis	X	X					X	X								X		1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li			3,8 4,3		[81]	
SOL			Pt	<10 00	Ex 600,750	X	X						X			X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	100- 150 mAh/g	36	3,4 4,3 55°C	2 $\mu\text{A}$	[88]	
SOL			MgO(110), Au +MgO(110)	-10 0	Ex 170,700	X	X	X																					[82]
SOL			MgO(110)	-10 0	Ex 170, 350-700	X		X																					[78]
SOL			Pt		Ex 393K, 723K	X				X						X	X						1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li			3,4 4,4		[89]	

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMEPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GIIT	PIIT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Sp. in V	Elektr. Strom	Ref.
SOL			LTP	1000	Ex 600	X	X							X		X	X		X					Siehe Paper	~80 mAh/g	1	3,5 4,3	1 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[85]
SOL			Pt	~50 0	Ex 400, 700	X	X					X				X				X	X			1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:2 vs. Li	~45- ~60 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	30	3,4 4,3	30- 180 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[83]
SOL	Li/Mn= 1,0-1,4/2		Pt-Si, Pt, Si/SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> /Pt		Ex 400, 600-850	X	X		X		X					X			X					LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:2 vs. Li	~45- ~60 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	30		10 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[236]
SOL			Pt SiO <sub>2</sub> +Si		Ex 230-380, 750				X										X					1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li	~63- ~88 mAh/g	100	3,7 4,3	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[91]
SOL			Quartzglas, Au	~10 00	Ex 800	X	X									X	X		X					1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~60 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	50	3,5 4,2	50 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[79]
SOL		Verweis	Au	~10 00	Ex 800	X								X			X		X		X	X		1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~50- ~60 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	200	3,5 4,2	50 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[84]
SOL			Pt +SiO <sub>2</sub> +Si	200	Ex 310, 750														X					1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. SnO <sub>2</sub>	~10 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	100	3,0 4,3	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[132]
SOL			Au	200* x	Ex 800	X											X		X			X		1M LiClO <sub>4</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~60 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	50	3,5 4,2	50 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[80]
SOL			Pt SiO <sub>2</sub> +Si	200	Ex 230-380, 750	X	X							X					X			X		1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li	~32 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	1000	3,7 4,2	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[36]
SOL			Pt SiO <sub>2</sub> +Si	200	Ex 310-360, 700-800	X	X		X										X					1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li	~20- ~35 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	1	3,7 4,1	400 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[188]
SOL			Pt +Ti +SiO <sub>2</sub> +Si		Ex 400,700	X	X												X					1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li	~1,5- ~3,0 $\mu\text{Ah}^+\text{cm}^{-2}$	100	3,7 4,2	100 $\text{nAh}^+\text{cm}^{-2}$	[140]

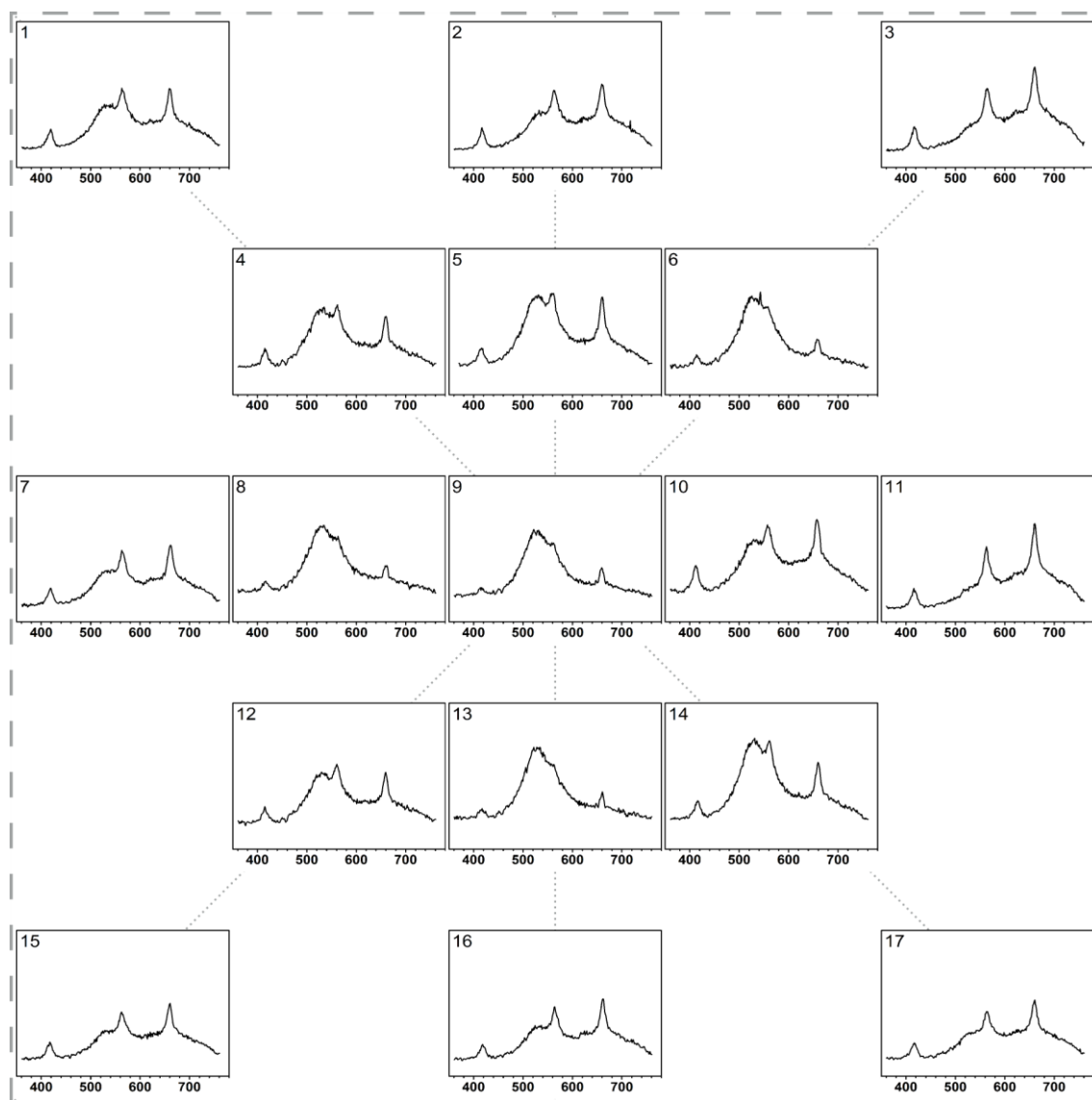
Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	d <sub>s</sub> in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
SOL			Pt +Ti +SiO <sub>2</sub> +Si		Ex 400, 700-800	X	X												X				1M LiClO <sub>4</sub> PC vs. Li	~1,5-~3,0 $\mu\text{Ah}^*\text{cm}^{-2}$	100	3,7 4,2	100 $\text{nAh}^*\text{cm}^{-2}$	[141]	
SOL			Pt	300	Ex 200,260, 750	X			X							X	X						LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li			3,5 4,4		[237]	
SOL	Li/Mn= 1-2		Pt		Ex 800-1100	X													X				PC vs. Li	~37-~46 $\mu\text{Ah}^*\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	18	3,2 4,2	1 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[238]	
SOL	Li/Mn= 0,67		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (100)	2500	Ex 400, 500-850	X			X																			[86]	
SOL			Pt		Ex 350, 700-850	X	X										X		X		X		LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	~30-~40 $\mu\text{Ah}^*\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	50	3,5 4,3	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[239]	
SOL			Si, +Pt	300	Ex 350, 700-850 (RTA)	X	X						X				X		X				LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	~37 $\mu\text{Ah}^*\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	100	3,5 4,3	100 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[240]	
SOL			Pt	~500	Ex 300, 400-800	X											X		X		X		LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs. Li	~40-~60 $\mu\text{Ah}^*\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	1	3,2 4,2	20, 40 $\mu\text{Acm}^{-2}$	[241]	
MAG	versch. LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5-20 mTorr Versch. Ar/O <sub>2</sub>	Al+ Ni,Pt	100-3000	In 60-200 Ex 700-800	X	X	X		X	X				X				X	X	X		Lipon Vs. Li	z.B. ~110 mAh/g	3000 (4800)	2,5 4,2	20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[147]	
ESD			glass +Pt	700-1000	In 300 Ex 400	X	X	X									X						LiPF <sub>6</sub> in EC/DMC 2:1 oder LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li	~13 $\mu\text{Ah}$ (berechnet)	50	3,5 4,35		[59]	
ESD			glass +Pt		In 200-300 Ex 400	X		X									X		X				LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li			(2,0) 3,5 4,35	20 $\mu\text{A}$	[73]	
SOL			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Pt	~120	Ex 350 u. 800	X	X					X					X			X	X		LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li			3,8 4,4	20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	[87]	

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	$d_s$ in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RBS	XPS	ICP	IMPE	XRR	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GIT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
PLD	$\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_2\text{O}_4$	20 Pa $\text{O}_2$	Au, Pt, Au/Pt, Glassy carbon	300	In 500	X	X			X						X			X					1M $\text{LiClO}_4$ in PC vs. Li	~30-~48 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	70	3,5 4,4	1C	[242]
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	1,33 Pa Ar 80 W		450	Ex 400, 600			X											X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/EMC 1:2 vs. Li	280-420 mAh/g	20	4,5 1,5	50, 100 $\mu\text{A}^* \text{cm}^{-2}$	[243]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0,25 Pa Ar 200 W	Si Edelstahl	2000 3300	Ex 680	X	X					X				X	X		X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC 1:1 vs. Li	~20-~30 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	10	2,5 4,3 3,0 4,2	27,06 $\mu\text{A}$	[244]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	2 Pa Ar/O (6:1) 80 W	Si/SiO <sub>2</sub> /Ti/Au	800	In 523K Ex 673-973	X	X									X			X			X	Pt/Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (aqu.)	~10-~55 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	20	0,0 1,2		[245]	
SOL		Verweis	Edelstahl		Ex 623	X	X							X					X			X	1M $\text{LiPF}_6$ EC/EMC 1:2 vs. Li	10-85 mAh/g	110	3,0 4,3	0,2 C Bis 45 C	[246]	
PLD	$\text{Li}_{1,08}\text{Mn}_2\text{O}_{4,03}$	0,2 mbar O <sub>2</sub>	Glassy carbon+ Au Pt Au/Pt	300	In 500	X	X			X						X			X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC 1:1 1M $\text{LiClO}_4$ in PC u. DMC vs. Li	~30-~48 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	70	3,5 4,4	13 $\mu\text{A}^* \text{cm}^{-2}$ (~1 C)	[247]	
PLD		Verweis	SrTiO <sub>3</sub> + SrRuO <sub>3</sub>	33, 22		X				X					X	X			X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/DEC 3:7 vs. Li	15 und 125 mAh/g	1	~3,8 ~4,3		[248]	
SOL			Pt		Ex 150 und 350	X	X												X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/DEC 1:1 vs. Li	~35-~58 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	50	3,0 4,3	50 $\mu\text{A}$	[249]	
MAG	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0,5-16 Pa	Edelstahl, Si	1600	Ex 400-700	X	X					X		X			X		X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC 1:1 vs. Li	~85 mAh/g	70	3,0 4,3	C/16	[110]	
Spin			Si, Pt	500	Ex 350 und 750	X	X						X						X			X	1M $\text{LiPF}_6$ EC/DMC 1:1 vs. Li	~30 - ~40 $\mu\text{Ah}^* \text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	100	3,2 4,3	100-400 $\mu\text{A} \text{cm}^{-2}$	[250]	
PLD	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{ZrO}_2$	13,3 Pa u. 26,7 Pa $\text{O}_2$	Si/SiO <sub>2</sub> + Ti/Pt		In 450	X	X	X					X		X				X				1M $\text{LiPF}_6$ EC/DEC 1:1 vs. Li	>74 mAh/g ~100 mAh/g	130	3,0 4,5	330 mA/g	[251]	

Literaturauswertung zu Li-Mn-O Dünnschichtkathoden

Typ	Target + (Zusätze)	Parameter	Substratmaterial	d <sub>s</sub> in nm	Temp. in °C	XRD	SEM	TEM	MECH	AFM	RRS	XPS	ICP	IMPE	RRX	EDX	CV	RAMAN	SIMS	GALV	GITT	PITT	LEIT	Zell-design	Elektr. Kap.	Max. Zyklen	Spg. in V	Elektr. Strom	Ref.
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2 Pa Ar	Si Edelstahl	1200	Ex 600 u. 200	X	X												X				SnO <sub>2</sub> /LIPON/ LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~3-12 μah* cm <sup>-2</sup>	50	1,5 3,9	5 μA/ cm <sup>2</sup>	[252]	
SPM			Edelstahl	~700	450, 500, 600	X	X		X										X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs.Li	~130 mAh/g	25	3,0 4,5	0,2 mA /cm <sup>2</sup>	[253]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,25 Pa Ar 200 W	Si Edelstahl	2000 3300	In/Ex 100-800	X	X					X		X	X	X	X		X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DMC 1:1 vs. Li	~75 mAh/g	2	3,0 4,2	C/5	[254]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	5*10 <sup>-3</sup> Torr Ar/O <sub>2</sub> (9:1)	Au	150	Ex 750	X										X	X						1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs.Li			3,5 4,4		[255]	
PLD	Li <sub>1,03</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,2 mbar O <sub>2</sub>	p-Si+Pt	300	In 500	X	X		X	X	X					X							1M LiClO <sub>4</sub> in PC vs. Li		12			[256]	
SOL			Si/SiO <sub>2</sub> / Ti/Pt	200	Ex 300 und 750	X	X				X	X				X			X				1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 1:1 vs.Li	~20 - ~45 μah* cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	3000	3,5 4,2	0,2mA/ cm <sup>2</sup>	[257]	
EBD	Li <sub>1+x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (x=0, 0,05)	7*10 <sup>-6</sup> mbar 6 kV 50 mA	Pt	4000	Ex 600	X	X					X				X							9M LiNO <sub>3</sub> vs. Pt (aqu.)			-0,2 +0,15		[258]	
MAG	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,3 Pa Ar 60 W (ICP+Ano denschild)	Edelstahl	~500	Ex 600	X	X							X					X		X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/EMC vs.Li und Sn/LIPON/Li Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~12- ~20 μah* cm <sup>-2</sup> μm <sup>-1</sup>	15	1,5 ~3,7	10 μA/cm <sup>2</sup>	[259]	
Galv.			Au	9, 22, ?	Ex 750	X	X							X		X	X		X		X		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC 3:7 vs.Li	0,2-8 μAh	500	~3,4 ~4,3	10, 100,20 0, 300 μA/cm <sup>2</sup>	[260]	

## A.2 Ergänzende Raman-Studie der orthorhombischen LiMnO<sub>2</sub>-Schichten



**Abb. 158:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **674 °C**.



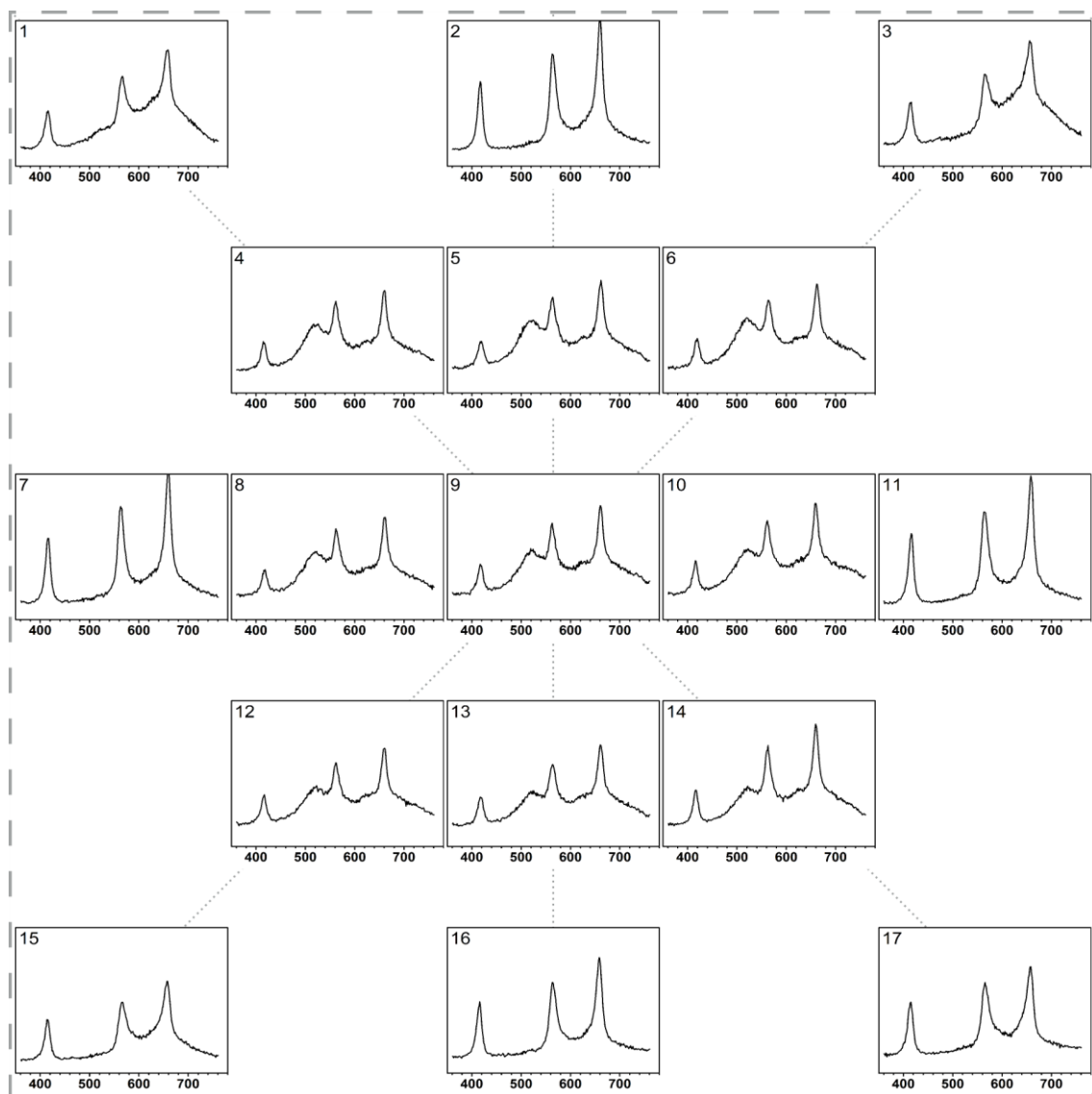
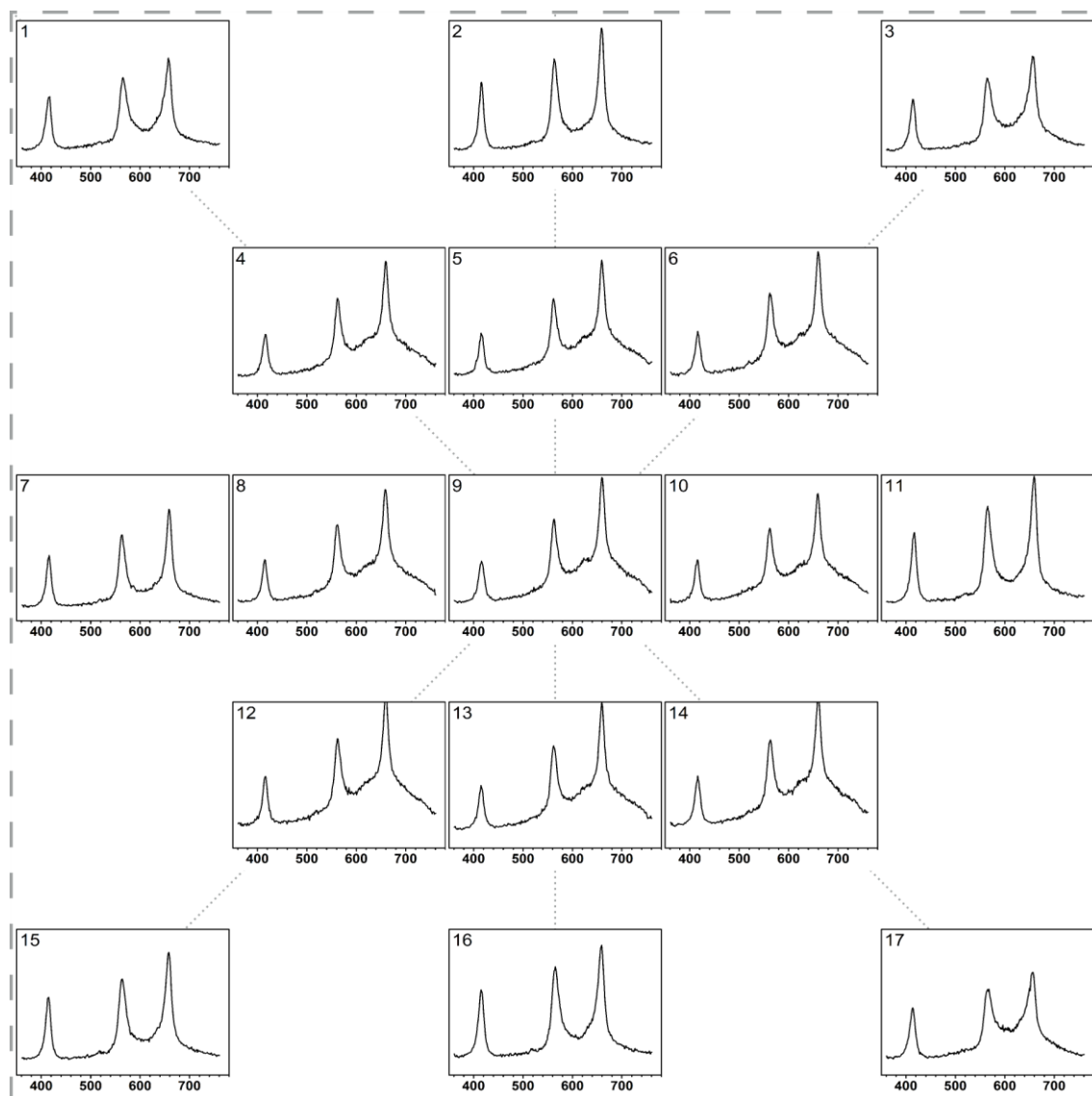


Abb. 159: 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **640 °C**.



**Abb. 160:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **623 °C**.

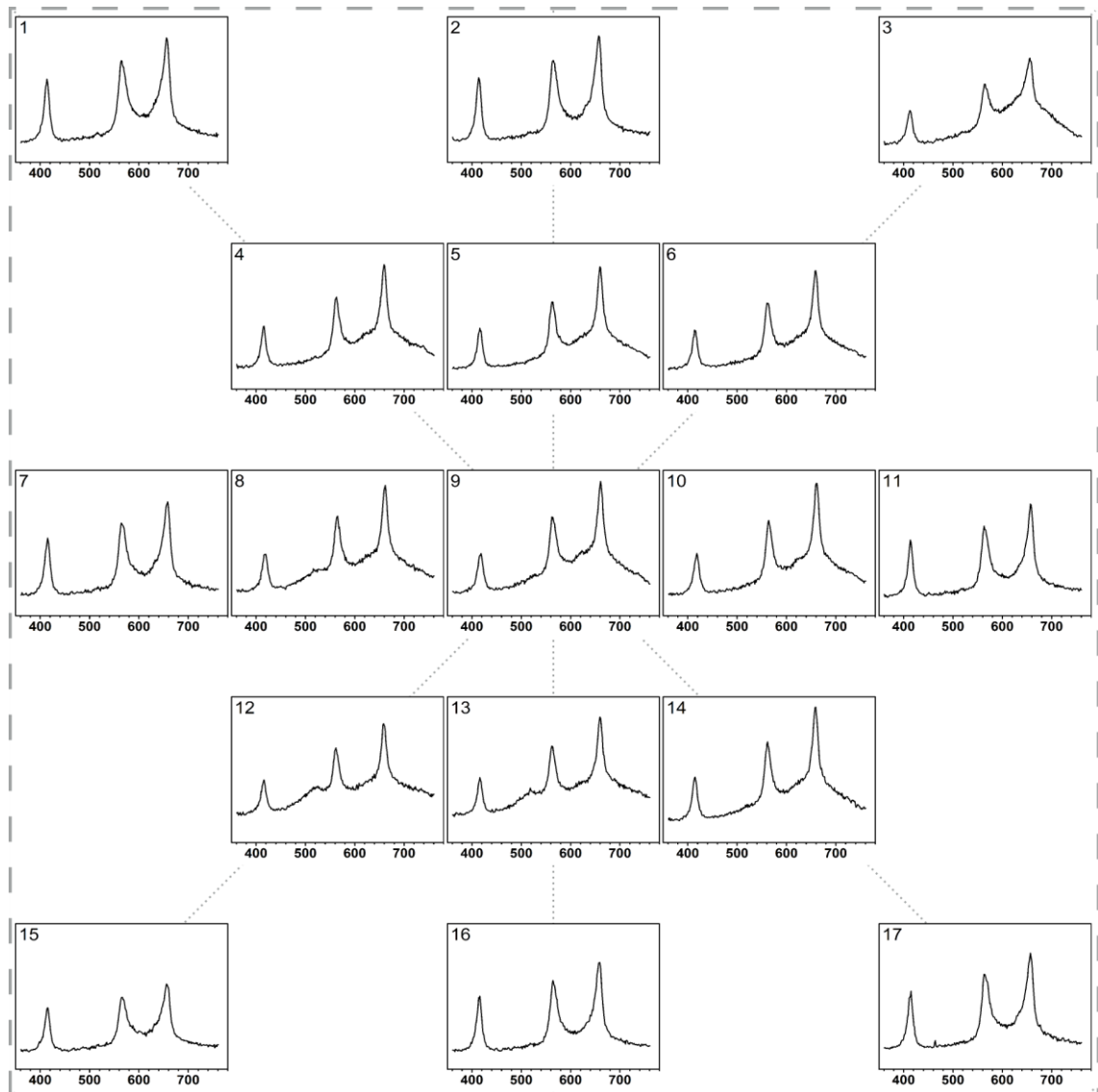
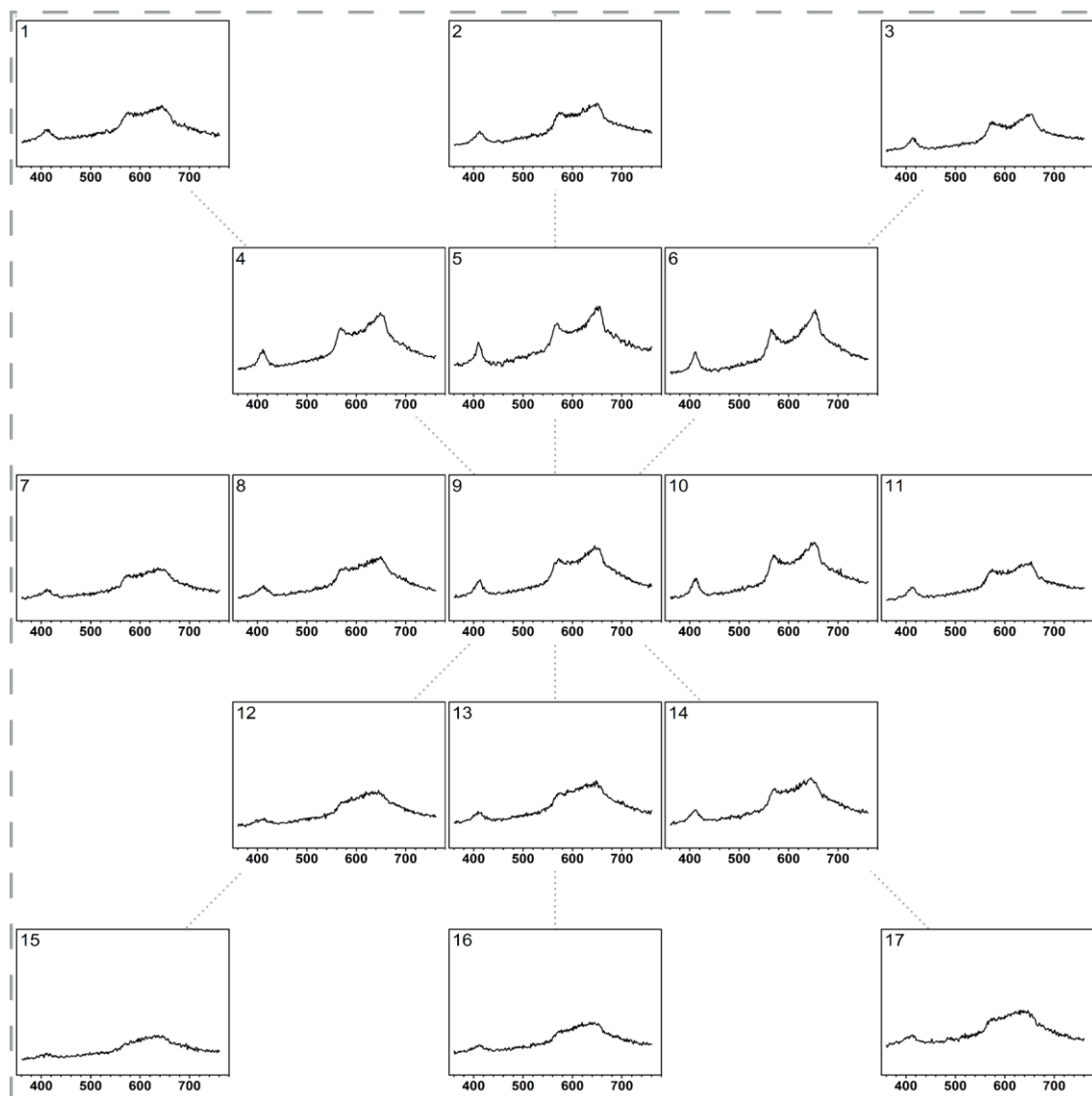


Abb. 161: 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **605 °C**.



**Abb. 162:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **550 °C**.

### A.3 Temperaturgradienten des verwendeten Rohrofens

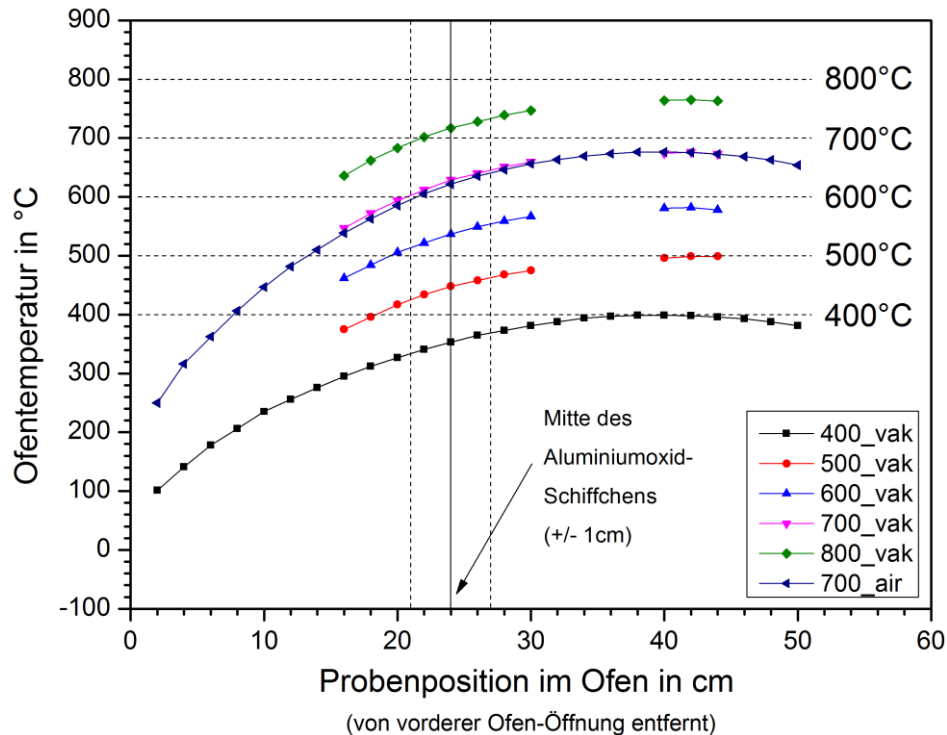


Abb. 163: Temperaturgradienten des verwendeten Rohrofens. Am rechten oberen Bildrand sind jeweils die am Ofen eingestellten Solltemperaturen von 400 °C bis 800 °C, für den jeweiligen Temperaturverlauf angegeben (zusätzlich dargestellt durch horizontal gepunktete Linien).

### A.4 Bestimmung eines geeigneten Gehäusematerials für LIB Swagelok Testzellen

Da während dem Batterietest eine chemische Wechselwirkung des Flüssigelektrolyt mit dem Zellgehäuse einen negativen Einfluss auf das Lade- und Entladeverhalten der Zelle haben kann, musste zunächst ein geeignetes Gehäusematerial ermittelt werden. Zu dessen Bestimmung wurden einige Materialien von der institutseigenen Werkstatt in Swagelok-Form<sup>114</sup> angefertigt. Anschließend wurde in je einer dieser Zellen ein Kathodenmaterial einer kommerziellen LIB gegen Lithium zyklert. Dabei sollte vor allem herausgefunden werden, welches Gehäusematerial die besten elekt-

<sup>114</sup> Vgl. Abb. 36i

rochemischen Ergebnisse erzielt. Beim Zusammenbau wurde größtmögliche Sorgfalt auf Gleichheit und Reinheit der Zellen gelegt. Insgesamt wurden sieben Zellen aus unterschiedlichen Materialien getestet. Es kamen sowohl Borosilikatglas, verschiedene Kunststoffe als auch Edelstahl zum Einsatz. In die Edelstahl-Zelle wurde zusätzlich eine Isolationsfolie aus Polyimid gelegt, um einen internen Kurzschluss zu vermeiden. Die Auswahl der getesteten Materialien ist in Tab. 17 aufgeführt.

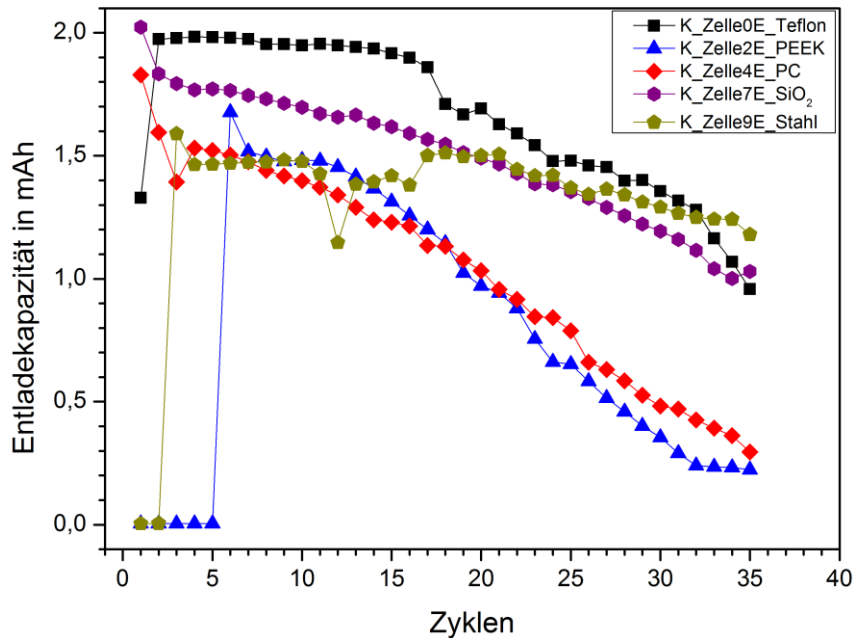
Material		Bezugsquelle
Glas	Borosilikatglas	Schott AG
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)	Hauptwerkstatt KIT-CN
PEEK	Polyetheretherketon	Hauptwerkstatt KIT-CN
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer	Polytetra GmbH
PC	Polycarbonat <sup>115</sup>	Ensinger GmbH
PE	Polyethylen	Hauptwerkstatt KIT-CN
Edelstahl+PI	Polyimid (Kapton)	Edelstahl: Swagelok GmbH Polyimidfolie: Goodfellow GmbH

Tab. 17: Materialien für Swagelok-Zellgehäuse mit Bezugsquellen (falls bekannt).

Abb. 164 zeigt die Ergebnisse des Batterietests der Teflon-, PEEK-, PC-, SiO<sub>2</sub>- und Edelstahl-Zelle. Aufgetragen ist die elektrische Entladekapazität gegen die Zyklenzahl. Alle Batterien wurden in einem Spannungsfenster zwischen 3,0 V und 4,1 V unter einen Strom von 0,3 mA zyklisiert. Es ist zu erkennen, dass in den ersten 20 Zyklen sowohl die Teflon-Zelle als auch die Glas-Zelle die höchste Kapazität liefert. PEEK, Edelstahl und PC liegen allesamt darunter. Weiter ist zu erkennen, dass sowohl die PEEK, als auch die PC-Zellen mit steigenden Zyklenzahlen stark an Kapazität verlieren. Unerklärlich ist bis dato auch, dass sowohl die PC-Zelle als auch die Edelstahlzelle am Anfang überhaupt keine Kapazität vorweisen. Dies ist eher einem Fehler im Ablaufprotokoll des Batterietesters als einem wirklichen elektrochemischen Effekt zuzuordnen. Die beiden Tests der PFA und PE-Zelle sind nicht dargestellt, da sich in deren Betrieb ein diskontinuierliches Be- und Entladeverhalten gezeigt hat, das nur durch weitere Zelltests aufgeklärt werden kann. Die PE-Zelle erbrachte überhaupt keine Kapazität und die PFA-Zelle lieferte Werte, die stark und wahllos schwankten. Als Fazit lässt sich aus diesen Untersuchungen ziehen, dass für kurze Batterietests, die nicht länger als 30 Zyklen dauern, sowohl Teflon als auch

<sup>115</sup> PC bedeutet in diesem Zusammenhang „Polycarbonat“ und ist hier nicht mit dem Lösungsmittel „Propylencarbonat“ (PC) des Elektrolyten zu verwechseln

Glas als geeignet angesehen werden können. Sollen jedoch Langzeitmessungen mit großen Zyklenzahlen durchgeführt werden, dann ist es empfehlenswert Edelstahlgehäuse mit Polyimidfolie zu benutzen, da diese trotz etwas kleinerer Gesamtkapazität, dennoch ein stabileres Zyklenverhalten an den Tag legen (vgl. [Abb. 164](#)).



**Abb. 164:** Zeitlicher Verlauf der Entladekapazität unterschiedlicher Swagelok-Zelltypen über der Zyklenzahl. Die Werte wurden an einer kommerziellen NMC-Kathode gegen Lithium gemessen. Als Elektrolyt wurde 1M LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC (1:1) verwendet. Dargestellt sind die Ergebnisse für Zellgehäuse aus Teflon, PEEK, PC, SiO<sub>2</sub> und Edelstahl mit eingelegter Polyimidfolie.

## B Abbildungsverzeichnis

<b>Abb.1:</b> Schematische Darstellung einer galvanischen Zelle (Daniell-Element). Vgl. [1].....	8
<b>Abb.2:</b> Schematische Darstellung einer nasschemischen Lithium-Ionen-Zelle.....	11
<b>Abb.3:</b> Schematische Darstellung einer Dünnschicht-LIB mit einer metallischen Anode aus Lithium, einem amorphen Feststoffelektrolyt und einer kristallinen LiCoO <sub>2</sub> Dünnschichtkathode. Zeichnung nachempfunden der Darstellung von Dudney et al. [4]. (Blau, groß: Li / Blau, klein: Li <sup>1+</sup> / Rot: O <sup>2-</sup> / Gelb: Co <sup>3+</sup> / Grün: exemplarische Gesamtheit aller Atome aus denen der Feststoffelektrolyt besteht) .....	14
<b>Abb.4:</b> Binäres Phasendiagramm des Systems Li-O von Chang et al. [21]. .....	17
<b>Abb.5:</b> Binäres Phasendiagramm des Systems Mn-O von Grundy et al. [23]. .....	18
<b>Abb.6:</b> a) Isothermer Schnitt des ternären Systems Li-Mn-O nach Thackeray bei T=298 K. Teilbereiche stammen aus b) Thackeray et al. [20] (blau) c) Thackeray et al. [25] (gelb) d) Yonemura et al. [26] (grün). Gelb und grün sind Teilbereiche von blau. ....	20
<b>Abb.7:</b> Phasendiagramm (der zweiten Art) des Li-Mn-O Systems von Paulsen und Dahn [19] zur Bestimmung der Stabilitätsbereiche einiger Lithiummanganoxide mit kubischer Spinell-Struktur. ....	22
<b>Abb.8:</b> a) Ionengitter des kubischen LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Spinells. Die Sauerstoff-Ionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter. Die Lithium-Ionen (blau) besetzen einige der verfügbaren Tetraederlücken und die Mangan-Ionen (magenta) sind in Oktaederlücken eingelagert. b) LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Superzelle (3 x 3 x 3) zur besseren Visualisierung der quasi eindimensionalen Migrationspfade der Lithium-Ionen im Gitter. Die Manganplätze sind durch Oktaeder (magenta) visualisiert. ....	23
<b>Abb.9:</b> Zellspannung einer LIB mit einer Li <sub>x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Kathode. Die Spannung wurde gegen metallisches Lithium und in einem Konzentrationsbereich von 0,2 < x < 1,9 gemessen. Abgeändertes Diagramm der veröffentlichten Werte von Thackeray et al. [20]. Insgesamt lassen sich drei Entlade-Plateaus erkennen...25	25
<b>Abb.10:</b> a) Ionengitter der orthorhombischen LiMnO <sub>2</sub> -Phase. Die Sauerstoff-Ionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter, das durch den Jahn-Teller-Effekt verzerrt vorliegt. Die Lithium- und Mangan-Ionen (blau und magenta) besetzen Oktaederlücken auf Ebenen, die das Gitter „zickzack“- oder wellenförmig durchziehen. b) LiMnO <sub>2</sub> -Superzelle (2 x 2 x 2) zur besseren Visualisierung der Interkalationsebenen. Die Manganplätze sind durch Oktaeder (magenta) visualisiert.....	27
<b>Abb.11:</b> Zellspannung einer LIB mit einer Li <sub>1-x</sub> MnO <sub>2</sub> -Pulverkathode während des Be- und Entladens für die ersten fünf Zyklen. Abgeändertes Diagramm der veröffentlichten Werte von Tabuchi et al. [46]. ....	29
<b>Abb.12:</b> a) Ionengitter der monoklinen Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -Phase. Die Sauerstoff-Ionen (rot) bilden ein kubisch flächenzentriertes Untergitter. Die Lithium- und Mangan-Ionen (blau und magenta) besetzen Oktaederlücken auf planaren Ebenen, die sich alternierend mit den Sauerstoff-Ebenen abwechseln. In dieser Struktur wird jede zweite Kationen-Ebene zu 100 % aus Lithium-Ionen gebildet b) Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -Superzelle (2 x 2 x 2) zur besseren Visualisierung der Lithium-Plätze. Die Manganplätze sind durch Oktaeder (magenta) visualisiert. ....	30
<b>Abb.13:</b> Exemplarische Lade- und Entladekurven für Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> -Pulverelektroden unter verschiedenen Versuchsbedingungen. a) Herstellungstemperatur: 500 °C, Batterietest bei 30 °C b) Herstellungstemperatur: 500 °C Batterietest bei 55 °C c) Herstellungstemperatur: 800 °C Batterietest bei 30 °C d) Herstellungstemperatur: 800 °C Batterietest bei 55 °C. Abgeändertes Diagramm der veröffentlichten Werte von Bruce et al. [53]. ....	32



<b>Abb.14:</b> Anzahl an ISI-referierten Veröffentlichungen zu $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten in einem Zeitraum zwischen 1990 und 2013. ....	34
<b>Abb.15:</b> Auswertung der allgemein verwendeten Analysemethoden an $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichten. Die Werte basieren auf der Literatortabelle in Anhang A.1. ....	45
<b>Abb.16:</b> Schematische Darstellung der plasmaunterstützten Festkörperzerstäubung.....	47
<b>Abb.17:</b> Schematische Darstellung des in dieser Arbeit eingesetzten Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubens. ....	51
<b>Abb.18:</b> Schematische Darstellung zur Motivation der in dieser Arbeit eingesetzten Target-Materialien für die Herstellung der in Kapitel 2.3.2 beschriebenen batterieaktiven Phasen. Durch den Einsatz des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets könnten Schichten mit einer Zusammensetzung im grünen Kreis erzeugt werden und mit Hilfe des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target Schichten im roten Kreis. Der blaue Kreis könnte anschließend durch eine Kombination beider Targets abgedeckt werden. Die Kreisdurchmesser wurden in dieser Zeichnung beliebig gewählt und müssen für beide Targets nicht unbedingt identisch in ihrer Ausdehnung sein. Achsenbeschriftung jeweils von 0-100 at.-%. ....	53
<b>Abb.19:</b> PVD-Beschichtungsanlage des Typs Z550 der Firma Leybold Heraeus. Die Anlage ist ausgestattet mit drei Hochfrequenzgeneratoren für isolierende oder leitfähige Materialien und einer Gleichspannungsquelle für metallische Targets. ....	56
<b>Abb.20:</b> Fotos der Öfen, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. a) Rohofen der Firma Leybold Heraeus. b) Brennraum des Muffelofens der Firma Linn Elektronik. ....	57
<b>Abb.21:</b> Schematische Darstellung eines ICP-OES Aufbaus.....	60
<b>Abb.22:</b> Schematische Darstellung eines Trägergas-Heißextraktions-Aufbaus zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff.....	62
<b>Abb.23:</b> Beispiel einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des Bruchquerschnitts einer o- $\text{LiMnO}_2$ Schicht, welche mit 20.000-facher Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen wurde. ....	63
<b>Abb.24:</b> Beispiel einer AFM-Messung zur Bestimmung der Morphologie einer c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Schichtoberfläche. Dabei wurde ein Flächenbereich der Größe $10 \times 10 \mu\text{m}$ untersucht. Mittels Software lassen sich aus den gemessenen Daten auch quantitative Werte zur Oberflächenrauheit der Schicht ermitteln (vgl. Kasten oben links). ....	64
<b>Abb.25:</b> Schematische Darstellung der Bragg-Brentano-Geometrie sowie Herleitung der Bragg-Gleichung. ....	66
<b>Abb.26:</b> Röntgenbeugungsdiagramme eines polierten Edelstahlsubstrates des Typs 1.4301, welches anschließend auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ gegläht und erneut untersucht wurde.....	67
<b>Abb.27:</b> Schematische Darstellung des Raman-Messaufbaus.....	68
<b>Abb.28:</b> Beispiel einer Raman-Messung an einer c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Dünnschichtkathode. ....	70
<b>Abb.29:</b> a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Dünnschichtkalorimetrie. Der piezoelektrische Resonator wird dabei in einem Rohofen stetig erhitzt. Das Frequenzspektrum in der Umgebung der Resonanzfrequenz wird mit einem Hochgeschwindigkeits-Netzwerkanalysator aufgenommen. b) Detaillierte Ansicht des piezoelektrischen Langasit-Resonators (LGS), auf den von beiden Seiten das zu untersuchende aktive Material mit Schichtdicken von etwa $1 \mu\text{m}$ aufgebracht wird. Beide Abbildungen stammen aus der Veröffentlichung von Wulfmeier et al. [155]. ....	71
<b>Abb.30:</b> Schematische Darstellung der Strahlführung während einer Röntgenreflektometrie-Messung. ....	73

- Abb.31:** Exemplarische Röntgenreflektivitätskurve einer Li-Mn-O Schicht, die unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets hergestellt wurde. Die Hochfrequenzleistung während der Schichtsynthese betrug 100 W und der Argon-Arbeitsgasdruck betrug 2,0 Pa. Das Inset zeigen die Fitparameter der Modellrechnung und einen vergrößerten Bereich um  $0,5^\circ \leq \Omega \leq 0,8^\circ$ . ..... 74
- Abb.32:** Schematische Darstellung der elektrischen Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten. Die zu untersuchende Probe befindet sich zwischen zwei runden Metallelektroden, auf die eine alternierende sinusförmige Wechselspannung aufgebracht wird. Die Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und gemessenem Strom gibt Aufschluss über die komplexe Impedanz der Probe. .... 75
- Abb.33:** a) Experimentierterminal mit digitaler Temperaturregelung und zugehöriger Peltier-Einheit. b) Vergoldete Messplatte aus Kupfer zur Bestimmung der frequenzabhängigen komplexen Impedanz von leitfähigen Dünnschichtmaterialien. .... 78
- Abb.34:** Benutzeroberfläche des programmierten LabVIEW-Moduls zur Kommunikation und automatisierten Datenaufnahme zwischen Impedanzanalysator und Mess-PC. Es sind sowohl logarithmische als auch lineare Frequenz-Scans über mehrere Dekaden möglich. .... 79
- Abb.35:** Schematischer Schichtaufbau einer Probe für die Impedanzspektroskopie (vgl. Kapitel 4.5.4). .... 80
- Abb.36:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer hier verwendeten Testzelle in Swagelok-Form. Die jeweiligen Einzelkomponenten sind tabellarisch auf der rechten Seite aufgeführt. .... 83
- Abb.37:** Batterie-Regal aus Plexiglas zur gleichzeitigen Aufnahme von 11 Zellen. .... 85
- Abb.38:** Schematischer zeitlicher Verlauf des Lade- und Entladestroms (schwarz) und der Zellspannung (rot) während einer galvanostatischen Messung. Der Strom wird vorgegeben und die Spannung wird gemessen. .... 86
- Abb.39:** Schematischer zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf während einer Cyclovoltammetrie-Messung. Die angelegte Spannung (rot) durchläuft nacheinander steigende und fallende Rampen mit einer definierten zeitlichen Steigung  $dU/dt$  (Dreieckspannung). Dabei wird die Spannung angelegt und der Strom (schwarz) gemessen. .... 87
- Abb.40:** Typische Auftragung eines Cyclovoltammogramms. Im Stromverlauf ergeben sich bei charakteristischen Zellpotenzialen lokale Stromspitzen, die Aufschluss über Redox-Reaktionen in der Kathode geben. .... 88
- Abb.41:** Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. .... 91
- Abb.42:** Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. .... 92
- Abb.43:** Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , o- $\text{LiMnO}_2$ , c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und dem Target angegeben. .... 93
- Abb.44:** [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 2,05$ . .... 94
- Abb.45:** [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,47$ . .... 94

<b>Abb.46:</b> XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke $d_s$ in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W.....	95
<b>Abb.47:</b> Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke $d_s$ in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 50 W. ....	96
<b>Abb.48:</b> Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 338 °C und 698 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 50 W / Target: $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre: $< 5 \cdot 10^{-3}$ Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). ....	97
<b>Abb.49:</b> Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 360 °C und 724 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 50 W / Target: $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre: $< 5 \cdot 10^{-3}$ Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). ....	98
<b>Abb.50:</b> Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.....	99
<b>Abb.51:</b> Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. ....	100
<b>Abb.52:</b> Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , o- $\text{LiMnO}_2$ , c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ und dem Target angegeben...101	
<b>Abb.53:</b> [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf $\text{O}_2$ . $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 2,05$ . ....	102
<b>Abb.54:</b> [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf $\text{O}_2$ . $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,47$ . ....	103
<b>Abb.55:</b> Reproduzierbarkeitsmessungen am [Li]/[Mn]-Verhältnis einer unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets und 4,0 Pa und 100 W hergestellten Li-Mn-O Schicht. Das Datum gibt das jeweilige Herstellungsdatum der Schicht an. Weiter ist auch die Lagerungsatmosphäre der Probe zwischen Herstellung und chemischer Analyse aufgeführt. Als Substrat wurde Silizium verwendet.....	103
<b>Abb.56:</b> Reproduzierbarkeitsmessung am [Mn]/[O]-Verhältnis einer unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets und 4,0 Pa und 100 W hergestellten Li-Mn-O Schicht. Das Datum gibt das jeweilige Herstellungsdatum der Schicht an. Weiter ist auch die Lagerungsatmosphäre der Probe zwischen Herstellung und chemischer Analyse aufgeführt. Als Substrat wurde Silizium verwendet.....	104
<b>Abb.57:</b> XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke $d_s$ in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W.....	105
<b>Abb.58:</b> Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke $d_s$ in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. ....	106

- Abb.59:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 338 °C und 698 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl)..... 107
- Abb.60:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 346 °C und 708 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl)..... 108
- Abb.61:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 353 °C und 717 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl)..... 109
- Abb.62:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 360 °C und 724 °C. (Herstellungsparameter: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl)..... 109
- Abb.63:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 367 °C und 730 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl)..... 110
- Abb.64:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 431 °C und 609 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 111
- Abb.65:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 440 °C und 619 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 112
- Abb.66:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 448 °C und 629 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 113
- Abb.67:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 454 °C und 636 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 113
- Abb.68:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 460 °C und 642 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 114
- Abb.69:** Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. .... 115
- Abb.70:** Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. .... 116

- Abb.71:** Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , o- $\text{LiMnO}_2$ , c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und dem Target angegeben...117
- Abb.72:** [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 2,05$ . .....118
- Abb.73:** [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_2$ .  $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,47$ . .....118
- Abb.74:** XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W.....119
- Abb.75:** Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 150 W. ....120
- Abb.76:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 338 °C und 698 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). .....121
- Abb.77:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 346 °C und 708 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). .....122
- Abb.78:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 353 °C und 717 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). .....123
- Abb.79:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 360 °C und 724 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). .....124
- Abb.80:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 367 °C und 730 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl). .....125
- Abb.81:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 431 °C und 609 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl.) .....126
- Abb.82:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 440 °C und 619 °C. (Herstellungparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl). .....126

- Abb.83:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 448 °C und 629 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 127
- Abb.84:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 454 °C und 636 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 128
- Abb.85:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 460 °C und 642 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 150 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre: 100 Pa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 128
- Abb.86:** Aufwachsrate der auf Si-Substraten abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. .... 130
- Abb.87:** Massendichte und Oberflächenrauheit der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. .... 131
- Abb.88:** Elementare Zusammensetzung der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung sind zum Vergleich die Zusammensetzungen von m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , o- $\text{LiMnO}_2$ , c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und dem Target angegeben. . 132
- Abb.89:** [Li]/[Mn]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_4$ .  $[\text{Li}]/[\text{Mn}]_{\text{Target}} = 0,51$ . .... 132
- Abb.90:** [Mn]/[O]-Verhältnis der auf Si-Substraten unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. Berechnete Werte der Schichtzusammensetzung sind bezogen auf  $\text{O}_4$ .  $[\text{Mn}]/[\text{O}]_{\text{Target}} = 0,52$ . .... 133
- Abb.91:** XRD-Diffraktogramme der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. .... 134
- Abb.92:** Raman-Spektren der auf Edelstahl unter Verwendung eines  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets abgeschiedenen Schichten mit der Dicke  $d_s$  in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer über das Target eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. .... 135
- Abb.93:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 0,5 Pa / Ofenatmosphäre: ~101 kPa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 136
- Abb.94:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 2,0 Pa / Ofenatmosphäre: ~101 kPa Luft / Substrat: Edelstahl)..... 137

- Abb.95:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl). .....138
- Abb.96:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl). .....139
- Abb.97:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 10,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl). .....140
- Abb.98:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 13,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl). .....140
- Abb.99:** Röntgenbeugungsdiagramme einer wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 300 °C und 700 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung: 100 W / Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 16,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $\sim 101$  kPa Luft / Substrat: Edelstahl). .....141
- Abb.100:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu\text{A}$ . Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min,  $\sim 101$  kPa Luft. ....143
- Abb.101:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus Abb. 100 berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklusbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu\text{A}$ .....145
- Abb.102:** Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min,  $\sim 101$  kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus Abb. 100 und Abb. 101. ....146
- Abb.103:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu\text{A}$ . Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min,  $\sim 101$  kPa Luft. ....147
- Abb.104:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus Abb. 103 berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklusbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,2  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,6  $\mu\text{A}$ .....148

- Abb.105:** Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus Abb. 103 und Abb. 104. .... 149
- Abb.106:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85  $\mu\text{A}$ . Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. .... 150
- Abb.107:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus Abb. 106 berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklierbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85  $\mu\text{A}$ . .... 151
- Abb.108:** Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus Abb. 106 und Abb. 107. .... 152
- Abb.109:** Zellspannung (blau) und Zellstrom (schwarz) in Abhängigkeit von der Prozesszeit. Jedes Teildiagramm zeigt den dritten und vierten Zyklus der angegebenen Lade- und Entladebedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85  $\mu\text{A}$ . Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. .... 153
- Abb.110:** Zellspannung in Abhängigkeit von der spezifischen Kapazität. Die Werte wurden aus Abb. 109 berechnet. Jedes Teildiagramm zeigt den 3. Zyklus unter den angegebenen Zyklierbedingungen. a) Spannungsfenster: 3,0 V-4,1 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  b) Spannungsfenster: 3,0 V-4,2 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  c) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 17,7  $\mu\text{A}$  d) Spannungsfenster: 3,0 V-4,3 V; Strom: 8,85  $\mu\text{A}$ . .... 154
- Abb.111:** Spezifische Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für vier verschiedene Testbedingungen. Herstellungsparameter:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die gelben Rechtecke markieren die Zyklen der dargestellten Ladekurven aus Abb. 109 und Abb. 110. .... 155
- Abb.112:** Oberflächenmorphologie einer Schicht mit den folgenden Herstellungsparametern:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 0,5 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. Die Schicht zeigte über die ganze Probenoberfläche verteilt zwei unterschiedlich ausgebildete Oberflächen-Typen (siehe Teilbilder a) und b)). (a Vergrößerung 10.000-fach; b Vergrößerung 20.000-fach). .... 156
- Abb.113:** Oberflächenmorphologie einer Schicht mit den folgenden Herstellungsparametern:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target, 100 W, 4,0 Pa, Ar ; Wärmenachbehandlung im Rohrofen: 675 °C, 30 min, ~101 kPa Luft. Die Oberfläche zeigte ein einheitliches Aussehen. Die Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV aufgenommen. a) Vergrößerung 10.000-fach b) Vergrößerung 35.000-fach. .... 156
- Abb.114:** Temperaturabhängige Entwicklung der Schichtphase zwischen Raumtemperatur und 600 °C. a) Raman-Messungen an einer 4,0 Pa-Schicht b) zugehöriger XRD-Verlauf c) Raman-Messungen an einer 2,0 Pa-Schicht d) zugehöriger XRD-Verlauf. .... 159



- Abb.115:** a)/c): Oberflächenmorphologie einer (440)-texturierten kubisch-Lithiummanganoxid-Spinell-Schicht, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa hergestellt und bei 500 °C (a) und 600 °C (c) wärmenachbehandelt wurde. b)/d) Oberflächenmorphologie einer (111)-texturierten kubisch-Lithiummanganoxid-Spinell-Schicht, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4,0 Pa hergestellt und bei 500 °C (b) und 600 °C (d) wärmenachbehandelt wurde. Vergrößerung jeweils 15000-fach. ....160
- Abb.116:** Dreidimensionale Höhenprofile der abgeschiedenen (a/b), geglähten 2,0 Pa- (c: 500 °C / e: 600 °C) und 4,0 Pa-Schichten (d: 500 °C / f: 600 °C). Die laterale Ausdehnung beträgt jeweils 10 x 10 µm. Die zugehörigen Rauheitswerte sind in Tab. 10 zusammengefasst.....161
- Abb.117:** Ergebnis der Dünnschichtkalorimetrie der Lithiummanganoxid Schicht (Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Argon-Arbeitsgasdruck 4,0 Pa; Hochfrequenzleistung am Target: 100 W;  $d_s$ : 1 µm). Aufgetragen wurde jeweils die Resonanzfrequenz über der Temperatur. a) Gesamtverlauf der Frequenz des Langasit-Resonators über dem untersuchten Temperaturbereich von 20 °C bis 780 °C. b) Der erste Phasenübergang findet bei etwa 330 °C, c) der zweite bei ungefähr 410 °C und d) der dritte knapp unterhalb von 600 °C statt.....164
- Abb.118:** Real- und Imaginärteil einer mittels  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target bei 7,0 Pa abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Dünnschichtkathode. Die Messwerte sind über der Messfrequenz aufgetragen. Die Messungen wurden bei konstanten 20 °C zwischen 5 Hz und 250 kHz mit einer Messamplitude von 10 mV in der Mitte der Probe durchgeführt. Gut zu erkennen ist das Minimum des positiv aufgetragenen Imaginärteils bei etwa 2,8 kHz, welches den kapazitiven Charakter des gemessenen Schichtsystems wiedergibt.....166
- Abb.119:** Temperaturabhängige Impedanzspektroskopie an einer stöchiometrischen c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathode. Schichtdicke  $d_s=1,45 \mu\text{m} \pm 0,06 \mu\text{m}$ . (Herstellungsparameter: Target:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Argon-Arbeitsgasdruck: 7,0 Pa; Hochfrequenzleistung am Target: 100 W; Wärmenachbehandlung unter Luft bei 650 °C für 30 min). Alle Spektren wurden nacheinander zwischen 20,0 °C und 63,1 °C in Temperaturschritten von  $\Delta T \sim 8,5 \text{ °C}$  gemessen. Auf der Probe wurden sechs von neun Goldkontakten (Gold-Pads) untersucht. Die Position des jeweils untersuchten Pads auf der runden Probe ist rechts oben durch ein x im Kreis gekennzeichnet. a) Pad Nr. 2, b) Pad Nr. 5, c) Pad Nr. 6, d) Pad Nr. 7, e) Pad Nr. 8, f) Pad Nr. 1. ....167
- Abb.120:** Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit in Arrhenius-Darstellung. Es wurden sechs Bereiche (Pads) auf der Dünnschichtkathode untersucht. Aus den sechs Geradensteigungen wurde jeweils die Aktivierungsenergie (unten rechts) bestimmt.....170
- Abb.121:** Spezifische Leitfähigkeit der in diesem Kapitel untersuchten c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Dünnschichtkathode aufgetragen über der Temperatur. Die Werte stammen aus der Mittelung aller Einzelergebnisse aus Abb. 120. ....171
- Abb.122:** Röntgenbeugungsdiagramme von drei wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Wärmebehandlungsdauer zwischen 20 min und 60 min. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung am Target: 100 W / Target:  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  Vakuum / Ofentemperatur:  $627 \text{ °C} \pm 15 \text{ °C}$  / Substrat: Edelstahl plus 110 nm Goldschicht). ....173
- Abb.123:** Nähere Veranschaulichung des Intensitäts- und Beugungswinkelverhalten der drei (010)-Reflexe ( $2\theta \sim 15,50^\circ$ ) aus Abb. 122 in Abhängigkeit von der Wärmebehandlungsdauer zwischen 20 min und 60 min. ....173
- Abb.124:** a) Indizierung der einzelnen Röntgenreflexe des Diffraktogramms der für 60 min wärmebehandelten Schicht aus Abb. 122 b) Simuliertes o- $\text{LiMnO}_2$  Diffraktogramm (durchgeführt mit dem Software-Paket: „Crystal Maker“). ....174
- Abb.125:** Raman-Untersuchungen an drei wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schichten in Abhängigkeit von der eingesetzten Wärmebehandlungsdauer zwischen 20 min und 60 min. (Ergänzung zu Abb. 122)..175

- Abb.126:** Auftragung der Zellspannung über der spezifischen Kapazität der für 20 min geglühten o-LiMnO<sub>2</sub> Dünnschichtkathode aus Kapitel 4.6.1. Spannungsfenster gegen Li: 2,5 V-4,17 V; Lade- und Entladestrom: 10,0  $\mu$ A ( $\sim$ C/8)..... 177
- Abb.127:** Zykovoltammogramm einer für 40 min wärmenachbehandelten o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht. Die Spannung wurde gegen metallisches Lithium angelegt. Die Zelle wurde dabei in einem Spannungsfenster von 2,5 V bis 4,3 V mit einer Dreiecksspannung, deren Steigung 1 mV/sek betrug, untersucht..... 178
- Abb.128:** a) Batterietest im Anschluss zu Abb. 127. Aufgetragen ist die spezifische Kapazität in Einheiten von mAh/g und  $\mu$ Ah/cm<sup>2</sup> $\mu$ m in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. b) Zugehörige Strom-Spannungs-Charakteristik über der Zeit für den 51. bis 53. Zyklus. .... 179
- Abb.129:** Neueres Röntgenbeugungsdiagramm einer wärmenachbehandelten Li-Mn-O Schicht bei 650 °C. (Herstellungsparameter der Schicht: Hochfrequenzleistung am Target: 100 W / Target: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> / Argon-Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa / Ofenatmosphäre:  $< 5 \cdot 10^{-3}$  Pa Vakuum / Substrat: Edelstahl + 110 nm Gold). Im Gegensatz zu den Messungen aus Abb. 122 zeigt sich heute in diesen Schichten eine starker Reflex bei  $2\theta = 39,33^\circ$ , was auf eine (200)-Textur hindeutet. .... 180
- Abb.130:** Asymmetrische Bragg-Brentano-Messung zwischen  $14,5^\circ < 2\theta < 16,6^\circ$  in Abhängigkeit von der Probenverkipfung aus der Fokusebene zur Identifikation der (010)-Netzebenen in einer (200)-texturierten o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht. .... 181
- Abb.131:** Röntgendiffraktogramme der wie abgeschiedenen (as dep.) und für 30 min bei einer Ofentemperatur von 650 °C unter Luft wärmenachbehandelten Schicht aus Kapitel 4.2.1. Herstellungsparameter: Target: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>; Arbeitsgasdruck: 4,0 Pa; Hochfrequenzleistung am Target: 100 W. .... 184
- Abb.132:** Raman-Messung als Ergänzung zu den Röntgenbeugungsuntersuchungen aus Abb. 131. Die Messung zeigt beste Übereinstimmung mit an Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Pulvern gemessenen Raman-Spektren aus der Literatur [27]..... 185
- Abb.133:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche der m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Dünnschichtkathode. Es sind deutlich ineinander gewachsene Blöcke zu erkennen. Beschleunigungsspannung: 15,0 kV Vergrößerung: a) 5.000-fach b) 50.000-fach. .... 185
- Abb.134:** In dieser Arbeit entwickeltes Multilagenkonzept durch Kombination zweier Li-Mn-O Targets zur gezielten Einstellung der chemischen Zusammensetzung der abgeschiedenen Dünnschichtkathoden. Die Einzelzusammensetzungen entsprechen denen, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa synthetisiert wurden. Beide Targets wurden mit 100 W Hochfrequenzleistung betrieben. .... 187
- Abb.135:** Elementare Schichtzusammensetzung der auf Edelstahl abgeschiedenen Multilagenschicht in at.-% bei einem verwendeten Argon-Arbeitsgasdruck von 10,0 Pa und einer über die Targets eingekoppelten Hochfrequenzleistung von 100 W. .... 188
- Abb.136:** a) Röntgenbeugungsdiagramme der auf Edelstahl abgeschiedenen Multilagenschicht (as dep.). Die Gesamtdicke der Schicht betrug  $\sim$ 300 nm. b) Zugehöriges Raman-Spektrum. .... 189
- Abb.137:** Röntgenbeugungsdiagramme der wie abgeschiedenen (as dep.) und wärmenachbehandelten Multilagenschicht aus Abb. 134 in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur zwischen 350 °C und 720 °C. .... 190
- Abb.138:** Ergänzende Raman-Schwingungsspektren zu Abb. 137 in Abhängigkeit von der eingesetzten Ofentemperatur. Die Spektren wurden jeweils in der Mitte der Probe aufgenommen. Ab Temperaturen von höher als 628 °C zeigten sich auf der Probe im Lichtmikroskop sowohl dunkle als auch helle Bereiche. Welcher Bereich gemessen wurde, ist hinter der jeweiligen Temperatur im Diagramm vermerkt. Weiter sind am unteren Rand des Bildes auch die Raman-Banden für m-Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (m), o-LiMnO<sub>2</sub> (o) und c-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (c) sowie Li<sub>2</sub>O dargestellt. Weitere Raman-Banden vgl. Tab. 16. .... 191

<b>Abb.139:</b> a) Ternäres Li-Mn-O System. Zusammenfassung aller erzielten chemischen Analyseergebnisse der in dieser Arbeit abgeschiedenen Li-Mn-O Schichten. b) Vergrößerte Darstellung des relevanten Bereichs. Das $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target erzeugte Schichten in der Region der $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase. Das $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target erzeugte Schichten in der Region der $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase.....	194
<b>Abb.140:</b> Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) h- $\text{Li}_2\text{O}_2$ b) m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ c) m- $\text{LiMnO}_2$ .....	199
<b>Abb.141:</b> Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) c- $\text{MnO}$ b) c- $\text{Li}_2\text{O}$ c) c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ d) c- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .....	200
<b>Abb.142:</b> Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) o- $\text{LiMnO}_2$ b) o- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ c) o- $\text{MnO}_2$ .....	201
<b>Abb.143:</b> Simulierte Röntgendiffraktogramme: a) t- $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ b) t- $\text{Mn}_3\text{O}_4$ c) t- $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	202
<b>Abb.144:</b> Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Targets. Grüne Punkte weisen auf kristalline, schwarze Punkte auf amorphe Schichten hin. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Luft im Muffelofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target abgeschieden. Zusätzlich sind die identifizierten Phasentypen angegeben. Eine Untersuchung hinsichtlich der genauen Stöchiometrie wurde nicht durchgeführt. ....	206
<b>Abb.145:</b> Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Vakuum im Rohrofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 50 W am Target abgeschieden. * Ein kleiner Reflex in den Datensätzen (gekennzeichnet mit einem Stern) wurde als statistischer Ausreißer interpretiert. ....	209
<b>Abb.146:</b> Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Vakuum im Rohrofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target abgeschieden. ....	210
<b>Abb.147:</b> Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Vakuum im Rohrofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 150 W am Target abgeschieden. ....	210
<b>Abb.148:</b> Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Luft (100 Pa) im Rohrofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W am Target abgeschieden. ....	211
<b>Abb.149:</b> Zusammengefasste Phasenlandkarte der wärmebehandelten Schichten des $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Targets. Die stufenweise Wärmebehandlung wurde unter Luft (100 Pa) im Rohrofen durchgeführt. Alle Schichten wurden mit einer Hochfrequenzleistung von 150 W am Target abgeschieden. ....	212
<b>Abb.150:</b> Ramanaktive Moden in der kubischen Lithiummanganoxid Spinell-Struktur [175]. ....	215
<b>Abb.151:</b> Schematische Darstellung des Einflusses der Kristallorientierung einer $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht auf die Interkalation. Zeichnung entnommen aus Bates et al. [192]. (101)- oder (104)- texturierte Schichten ermöglichen den Lithium-Ionen die direkte Einlagerung in die kristallographischen Ebenen. ....	224
<b>Abb.152:</b> Schematische Darstellung der Eintrittswinkel für die a) (111)-Ebenen und b) (440)-Ebenen einer c- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur.....	225
<b>Abb.153:</b> Ausgangspunkt einer ab initio Molekulardynamik-Simulation von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Music (Lehrstuhl für Werkstoffchemie der RWTH Aachen Universität) [193, 194]. a) Kubische $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur mit der (111)-Ebene senkrecht zur Blattebene. b) Kubische $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Struktur mit der (440)-Ebene senkrecht zur Blattebene. Auf beide Ebenen wurde eine atomare Lage Lithium aufgebracht, um das Diffusionsverhalten in dieser Struktur entlang der angegebenen Richtung (z-Richtung) zu untersuchen...227	227
<b>Abb.154:</b> Ergebnis der ab initio Molekulardynamik-Simulation aus Abb. 153 von Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Music (Lehrstuhl für Werkstoffchemie der RWTH Aachen Universität) [193, 194]. a) Diffusionsverhalten in (111)-Orientierung. b) Diffusionsverhalten in (440)-Orientierung. Jede Kurve steht für den zeitlichen Verlauf der Eindringtiefe eines einzelnen Lithiumatoms.....	227

- Abb.155:** Thermodynamische Rechnung bei Raumtemperatur zur Phasenstabilität der o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase in Abhängigkeit von der Menge an im Material eingelagerten Lithium-Ionen. Bei einem Wert von  $x = 1$  liegt die Gibbs'sche Energie von LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> knapp 80 kJ/mol unterhalb der der delithiierten o-Li<sub>0,5</sub>MnO<sub>2</sub>-Phase. Es existiert also eine thermodynamisch treibende Kraft in Richtung der stabileren LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Phase [196]. Diese Rechnung wurde ebenfalls durchgeführt am Lehrstuhl für Werkstoffchemie der Universität RWTH Aachen (Leitung: Prof. Dr. Jochen Schneider). ..... 231
- Abb.156:** Theoretischer Vorschlag eines Überführungsmechanismus zur zyklenbedingten Phasentransformation der o-LiMnO<sub>2</sub>-Phase (a, b) in die kubische Spinell-Phase (c, d) durch gekoppelte Kationenplatzwechselforgänge innerhalb des Gitters. Die Graphik wurde aufbereitet nach der Zeichnung von Gummow et al. [41]. ..... 232
- Abb.157:** Ex-situ Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub> Kathode a) vor dem Batterietest und b) nach dem Batterietest. Das Spektrum der zyklisierten Kathode zeigt die Charakteristik einer c-Spinell-Struktur. .... 233
- Abb.158:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **674 °C**. ..... 260
- Abb.159:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **640 °C**. ..... 261
- Abb.160:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **623 °C**. ..... 262
- Abb.161:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **605 °C**. ..... 263
- Abb.162:** 17 Raman-Spektren einer o-LiMnO<sub>2</sub>-Schicht, die an unterschiedlichen Positionen auf einem 8 x 8 mm großen Edelstahlsubstrat (gestrichelte Umrandung) gemessen wurden. Herstellungsparameter der Schicht: Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>-Target, 4,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Hochfrequenzleistung, Ofenatmosphäre:  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Pa (Luft), Ofentemperatur: **550 °C**. ..... 264
- Abb.163:** Temperaturgradienten des verwendeten Rohrofens. Am rechten oberen Bildrand sind jeweils die am Ofen eingestellten Solltemperaturen von 400 °C bis 800 °C, für den jeweiligen Temperaturverlauf angegeben (zusätzlich dargestellt durch horizontal gepunktete Linien). ..... 265
- Abb.164:** Zeitlicher Verlauf der Entladekapazität unterschiedlicher Swagelok-Zelltypen über der Zyklenzahl. Die Werte wurden an einer kommerziellen NMC-Kathode gegen Lithium gemessen. Als Elektrolyt wurde 1M LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC (1:1) verwendet. Dargestellt sind die Ergebnisse für Zellgehäuse aus Teflon, PEEK, PC, SiO<sub>2</sub> und Edelstahl mit eingelegter Polyimidfolie. .... 267

## C Tabellenverzeichnis

<b>Tab.1:</b> Stabile Phasen im binären System Mn-O [23].	17
<b>Tab.2:</b> Stabilität einiger Spinell-Phasen im Li-Mn-O System nach Paulsen und Dahn [19].	22
<b>Tab.3:</b> Ausgewählte Eigenschaften der $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Phase.	24
<b>Tab.4:</b> Ausgewählte Eigenschaften der o- $\text{LiMnO}_2$ -Phase.	28
<b>Tab.5:</b> Ausgewählte Eigenschaften der m- $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Phase.	31
<b>Tab.6:</b> Herstellungsverfahren für die Synthese von $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Dünnschichtkathoden mit Anzahl an zugehörigen Veröffentlichungen.	35
<b>Tab.7:</b> Zusammengetragene Ergebnisse von Lithiummanganoxid-Spinellen in Dünnschichtform mit zugehöriger Literaturangabe.	46
<b>Tab.8:</b> Wellenlängen der während der ICP-OES Analysen betrachteten atomaren Übergänge und Nachweisgrenzen der Einzelemente.	61
<b>Tab.9:</b> Jeweiliger Real- und Imaginärteil von Widerstand, Kondensator und Spule.	77
<b>Tab.10:</b> Rauheitswerte der Oberflächen aus Abb. 116. Die Werte wurden mit einem Rasterkraftmikroskop über eine Fläche von $10 \times 10 \mu\text{m}$ ermittelt. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Positionen auf der Probe untersucht und die Einzelwerte dann gemittelt.	162
<b>Tab.11:</b> Eigenschaften des in diesem Abschnitt erarbeiteten Modellsystems zur Untersuchung der Textureinflüsse an Lithiummanganoxid-Dünnschichten in Spinell-Struktur.	163
<b>Tab.12:</b> Temperaturabhängigkeit des Realteils, des spezifischen Widerstandes und der spezifischen Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen ( $f < 100 \text{ Hz}$ ). Die angegebenen Werte basieren auf den Ergebnissen aus Abb. 119a.	169
<b>Tab.13:</b> XRD-Daten zur Auswertung. Die Werte basieren auf der JCPDS-Datenbank.	203
<b>Tab.14:</b> Schichtzustände der abgeschiedenen Materialien in Abhängigkeit vom Argon-Arbeitsgasdruck bei einer Hochfrequenzleistung am $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Target von 100 W.	204
<b>Tab.15:</b> Schichtzustände der abgeschiedenen Materialien in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern Argon-Arbeitsgasdruck und Hochfrequenzleistung am $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ -Target.	207
<b>Tab.16:</b> Raman-Daten, die zur Auswertung der Spektren herangezogen werden. Starke Raman-Banden sind mit einem Stern* gekennzeichnet.	213
<b>Tab.17:</b> Materialien für Swagelok-Zellgehäuse mit Bezugsquellen (falls bekannt).	266

## D Literaturverzeichnis

- [1] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 3 ed. Berlin: de Gruyter, 1994.
- [2] R. P. Raffaella, J. D. Harris, D. Hehemann, D. Scheiman, G. Rybicki, and A. F. Hepp, "A facile route to thin-film solid state lithium microelectronic batteries," *Journal of Power Sources* 89 (2000) 52-55.
- [3] G. E. Blomgren, "Liquid electrolytes for lithium and lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources* 119 (2003) 326-329.
- [4] N. J. Dudney, "Thin Film Micro-Batteries," *The Electrochemical Society Interface* (2008) 44-48.
- [5] S. D. Jones, J. R. Akridge, and F. K. Shokoohi, "Thin film rechargeable Li batteries," *Solid State Ionics* 69 (1994) 357-368.
- [6] N. J. Dudney and B. J. Neudecker, "Solid state thin-film lithium battery systems," *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (1999) 479-482.
- [7] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, "Thin-film lithium and lithium-ion batteries," *Solid State Ionics* 135 (2000) 33-45.
- [8] C. S. Nimisha, K. Y. Rao, G. Venkatesh, G. M. Rao, and N. Munichandraiah, "Sputter deposited LiPON thin films from powder target as electrolyte for thin film battery applications," *Thin Solid Films* 519 (2011) 3401-3406.
- [9] N. Kuwata, J. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, and N. Sata, "Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition," *Electrochemistry Communications* 6 (2004) 417-421.
- [10] F. Berkemeier, M. R. S. Abouzari, and G. Schmitz, "Thickness-dependent dc conductivity of lithium borate glasses," *Physical Review B* 76 (2007).
- [11] F. Berkemeier, M. S. Abouzari, and G. Schmitz, "Thickness dependent ion conductivity of lithium borate network glasses," *Applied Physics Letters* 90 (2007).
- [12] J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. H. Yu, and R. A. Zuhr, "Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries," *Journal of Power Sources* 54 (1995) 58-62.
- [13] Y. S. Park, S. H. Lee, B. I. Lee, and S. K. Joo, "All-solid-state lithium thin-film rechargeable battery with lithium manganese oxide," *Electrochemical and Solid State Letters* 2 (1999) 58-59.
- [14] L. Lombardo, S. Brutti, M. A. Navarra, S. Panero, and P. Reale, "Mixtures of ionic liquid - Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources* 227 (2013) 8-14.
- [15] M. K. Datta, J. Maranchi, S. J. Chung, R. Epur, K. Kadakia, P. Jampani, and P. N. Kumta, "Amorphous silicon-carbon based nano-scale thin film anode materials for lithium ion batteries," *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4717-4723.
- [16] N. J. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries," *Materials Science and Engineering: B* 116 (2005) 245-249.
- [17] S. D. Jones and J. R. Akridge, "Development and Performance of a Rechargeable Thin-Film Solid-State Microbattery," *Journal of Power Sources* 54 (1995) 63-67.

- [18] S. W. Song, H. Choi, H. Y. Park, G. B. Park, K. C. Lee, and H. J. Lee, "High rate-induced structural changes in thin-film lithium batteries on flexible substrate," *Journal of Power Sources* 195 (2010) 8275-8279.
- [19] J. M. Paulsen and J. R. Dahn, "Phase diagram of Li-Mn-O spinel in air," *Chemistry of Materials* 11 (1999) 3065-3079.
- [20] M. M. Thackeray, "Manganese oxides for lithium batteries," *Progress in Solid State Chemistry* 25 (1997) 1-71.
- [21] K. K. Chang and B. Hallstedt, "Thermodynamic assessment of the Li-O system," *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 35 (2011) 160-164.
- [22] J. H. Rask, B. A. Miner, and P. R. Buseck, "Determination of manganese oxidation states in solids by electron energy-loss spectroscopy," *Ultramicroscopy* 21 (1987) 321-326.
- [23] A. N. Grundy, B. Hallstedt, and L. J. Gauckler, "Assessment of the Mn-O system," *Journal of Phase Equilibria* 24 (2003) 21-39.
- [24] M. M. Thackeray, A. Dekock, M. H. Rossouw, and D. Liles, "Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications," *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 363-366.
- [25] R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, "Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V Lithium Lithium Manganese Oxide (Spinel) Cells," *Solid State Ionics* 69 (1994) 59-67.
- [26] M. Yonemura, A. Yamada, H. Kobayashi, M. Tabuchi, T. Kamiyama, Y. Kawamoto, and R. Kanno, "Synthesis, structure, and phase relationship in lithium manganese oxide spinel," *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 1948-1958.
- [27] C. M. Julien and M. Massot, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides," *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 100 (2003) 69-78.
- [28] J. C. Hunter, "Preparation of a New Crystal Form of Manganese-Dioxide -  $\Lambda$ -MnO<sub>2</sub>," *Journal of Solid State Chemistry* 39 (1981) 142-147.
- [29] L. Z. Zhao, Y. W. Chen, and G. R. Wang, "Raman spectra study of orthorhombic LiMnO<sub>2</sub>," *Solid State Ionics* 181 (2010) 1399-1402.
- [30] G. Ceder and S. K. Mishra, "The stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO<sub>2</sub>," *Electrochemical and Solid State Letters* 2 (1999) 550-552.
- [31] C. H. Luo and M. Martin, "Stability and defect structure of spinels Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4- $\delta$</sub>  : I. In situ investigations on the stability field of the spinel phase," *Journal of Materials Science* 42 (2007) 1955-1964.
- [32] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, "A first-principles approach to studying the thermal stability of oxide cathode materials," *Chemistry of Materials* 19 (2007) 543-552.
- [33] D. M. Cupid, T. Lehmann, T. Bergfeldt, H. Berndt, and H. J. Seifert, "Investigation of the lithium-rich boundary of the Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> cubic spinel phase in air," *Journal of Materials Science* 48 (2013) 3395-3403.
- [34] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, "Structure of spinel," *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999) 3279-3292.

- [35] P. Piszora, "Temperature dependence of the order and distribution of  $Mn^{3+}$  and  $Mn^{4+}$  cations in orthorhombic  $LiMn_2O_4$ ," *Journal of Alloys and Compounds* 382 (2004) 112-118.
- [36] Y. J. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. G. Kim, H. T. Chung, and Y. Park, "Electrochemical properties of  $LiMn_2O_4$  thin films: suggestion of factors for excellent rechargeability," *Journal of Power Sources* 87 (2000) 69-77.
- [37] S. K. Mishra and G. Ceder, "Structural stability of lithium manganese oxides," *Physical Review B* 59 (1999) 6120-6130.
- [38] A. Patil, V. Patil, D. W. Shin, J. W. Choi, D. S. Paik, and S. J. Yoon, "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries," *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1913-1942.
- [39] J. Molenda, M. Ziemnicki, J. Marzec, W. Zajac, M. Molenda, and M. Bucko, "Electrochemical and high temperature physicochemical properties of orthorhombic  $LiMnO_2$ ," *Journal of Power Sources* 173 (2007) 707-711.
- [40] E. M. Jin, B. Jin, Y. S. Jeon, K. H. Park, and H. B. Gu, "Electrochemical properties of  $LiMnO_2$  for lithium polymer battery," *Journal of Power Sources* 189 (2009) 620-623.
- [41] R. J. Gummow, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, "Lithium Extraction from Orthorhombic Lithium Manganese Oxide and the Phase-Transformation to Spinel," *Materials Research Bulletin* 28 (1993) 1249-1256.
- [42] Y. S. Lee, Y. K. Sun, K. Adachi, and M. Yoshio, "Synthesis and electrochemical characterization of orthorhombic  $LiMnO_2$  material," *Electrochimica Acta* 48 (2003) 1031-1039.
- [43] S. T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, "Hydrothermal synthesis and electrochemical behavior of orthorhombic  $LiMnO_2$ ," *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3287-3295.
- [44] H. M. Ji, G. Yang, X. W. Miao, and A. Q. Hong, "Efficient microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline orthorhombic  $LiMnO_2$  cathodes for lithium batteries," *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3392-3397.
- [45] J. L. Xie, X. A. Huang, Z. B. Zhu, and J. H. Dai, "Hydrothermal synthesis of orthorhombic  $LiMnO_2$  nano-particles," *Ceramics International* 37 (2011) 419-421.
- [46] M. Tabuchi, K. Ado, C. Masquelier, I. Matsubara, H. Sakaebe, H. Kageyama, H. Kobayashi, R. Kanno, and O. Nakamura, "Electrochemical and magnetic properties of lithium manganese oxide spinels prepared by oxidation at low temperature of hydrothermally obtained  $LiMnO_2$ ," *Solid State Ionics* 89 (1996) 53-63.
- [47] S. F. Amalraj, B. Markovsky, D. Sharon, M. Talianker, E. Zinigrad, R. Persky, O. Haik, J. Grinblat, J. Lampert, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, L. Burlaka, and D. Aurbach, "Study of the electrochemical behavior of the "inactive"  $Li_2MnO_3$ ," *Electrochimica Acta* 78 (2012) 32-39.
- [48] Y. Koyama, I. Tanaka, M. Nagao, and R. Kanno, "First-principles study on lithium removal from  $Li_2MnO_3$ ," *Journal of Power Sources* 189 (2009) 798-801.
- [49] B. Ammundsen and J. Paulsen, "Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides," *Advanced Materials* 13 (2001) 943.



- [50] K. Kubota, T. Kaneko, M. Hirayama, M. Yonemura, Y. Imanari, K. Nakane, and R. Kanno, "Direct synthesis of oxygen-deficient  $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}$  for high capacity lithium battery electrodes," *Journal of Power Sources* 216 (2012) 249-255.
- [51] M. Tabuchi, Y. Nabeshima, K. Ado, M. Shikano, H. Kageyama, and K. Tatsumi, "Material design concept for Fe-substituted  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -based positive electrodes," *Journal of Power Sources* 174 (2007) 554-559.
- [52] D. Y. W. Yu, K. Yanagida, Y. Kato, and H. Nakamura, "Electrochemical Activities in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ," *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) A417-A424.
- [53] A. D. Robertson and P. G. Bruce, "Mechanism of electrochemical activity in  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ," *Chemistry of Materials* 15 (2003) 1984-1992.
- [54] J. Kang, I. Oh, C. Jeong, S. Boo, T. Kim, M. Lee, and H. Kim, "A Study of Electrochemical Behavior for the Pure  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Material via the Synthesis Methods and the Effect of the Composite Materials," presented at the International Conference on Power and Energy Systems (ICPES), 2012.
- [55] S. H. Park, Y. Sato, J. K. Kim, and Y. S. Lee, "Powder property and electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  material," *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007) 225-230.
- [56] S. F. Amalraj, D. Sharon, M. Talianker, C. M. Julien, L. Burlaka, R. Lavi, E. Zhecheva, B. Markovsky, E. Zinigrad, D. Kovacheva, R. Stoyanova, and D. Aurbach, "Study of nanosized  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ : Electrochemical behavior, structure, magnetic properties, and vibrational modes," *Electrochimica Acta* 97 (2013) 259-270.
- [57] S.-W. Jin, "Direct Vapor Deposition of Lithium Manganese Oxide Films," School of Engineering and Applied Science, University of Virginia, 2008.
- [58] J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, "Li-ion transport kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering," *Journal of Power Sources* 180 (2008) 576-581.
- [59] K. Y. Chung and K. B. Kim, "Investigation of structural fatigue in spinel electrodes using in situ laser probe beam deflection technique," *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A79-A85.
- [60] M. Nishizawa, T. Ise, H. Koshika, T. Itoh, and I. Uchida, "Electrochemical in-situ conductivity measurements for thin film of  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel," *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1367-1371.
- [61] T. Uchiyama, M. Nishizawa, T. Itoh, and I. Uchida, "Electrochemical quartz crystal microbalance investigations of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films at elevated temperatures," *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 2057-2060.
- [62] M. Inaba, T. Doi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Electrochemical STM observation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition," *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 554-557.
- [63] S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, "Study on  $\text{Li}^+$ -ion diffusion in nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIS and PITT techniques," *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 149-153.
- [64] J. Zhu, K. Zeng, and L. Lu, "Cycling effects on surface morphology, nanomechanical and interfacial reliability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in thin film lithium ion batteries," *Electrochimica Acta* 68 (2012) 52-59.

- [65] M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Itoh, M. Umeda, and I. Uchida, "ESD fabricated thin films of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for lithium microbatteries - I. Effects of thickness," *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A19-A25.
- [66] M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Itoh, and I. Uchida, "Electrochemical stability of thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in organic electrolyte solutions with different compositions at  $55^\circ\text{C}$ ," *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3483-3489.
- [67] N. Anzue, T. Itoh, M. Mohamedi, M. Umeda, and I. Uchida, "In situ Raman spectroscopic study of thin-film  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  electrodes," *Solid State Ionics* 156 (2003) 301-307.
- [68] D. Shu, K. Gopu, K.-B. Kim, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Surface modification of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films at elevated temperature," *Solid State Ionics* 160 (2003) 227-233.
- [69] F. Cao and J. Prakash, "A comparative electrochemical study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel thin-film and porous laminate," *Electrochimica Acta* 47 (2002) 1607-1613.
- [70] J. L. Shui, G. S. Jiang, S. Xie, and C. H. Chen, "Thin films of lithium manganese oxide spinel as cathode materials for secondary lithium batteries," *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2209-2213.
- [71] D. Shu, K. Y. Chung, W. I. Cho, and K.-B. Kim, "Electrochemical investigations on electrostatic spray deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films," *Journal of Power Sources* 114 (2003) 253-263.
- [72] M. Nishizawa, T. Uchiyama, T. Itoh, T. Abe, and I. Uchida, "Electrochemical quartz crystal microbalance for insertion/extraction of lithium in spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films," *Langmuir* 15 (1999) 4949-4951.
- [73] K. Y. Chung and K. B. Kim, "Investigations into capacity fading as a result of a Jahn-Teller distortion in 4 V  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film electrodes," *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3327-3337.
- [74] M.-R. Lim, W.-I. Cho, and K.-B. Kim, "Preparation and characterization of gold-codeposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes," *Journal of Power Sources* 92 (2001) 168-176.
- [75] Y. Wang, W. Chen, Q. Luo, S. Xie, and C. H. Chen, "Columnar-grown porous films of lithium manganese oxide spinel ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) prepared by ultrasonic spray deposition," *Applied Surface Science* 252 (2006) 8096-8101.
- [76] A. Subramania, S. N. Karthick, and N. Angayarkanni, "Preparation and electrochemical behaviour of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film by spray pyrolysis method," *Thin Solid Films* 516 (2008) 8295-8298.
- [77] K. F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, and C. C. Chen, "Stability improvement of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film cathodes under high rate and over-discharge cycling," *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A1992-A1997.
- [78] Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto, K. Kikuta, and S. Hirano, "Processing of epitaxial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film on  $\text{MgO}(110)$  through metalorganic precursor," *Journal of Materials Research* 15 (2000) 2750-2757.
- [79] Y. H. Rho, K. Kanamura, and T. Umegaki, " $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film electrodes for rechargeable lithium batteries - Preparation using PVP sol-gel to produce excellent electrochemical properties," *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A107-A111.
- [80] Y. H. Rho and K. Kanamura, "Fabrication of thin film electrodes for all solid state rechargeable lithium batteries," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 559 (2003) 69-75.

- [81] S. W. Kim and S. I. Pyun, "Analysis of cell impedance measured on the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film electrode by PITT and EIS with Monte Carlo simulation," *Journal of Electroanalytical Chemistry* 528 (2002) 114-120.
- [82] Y. H. Ikuhara, X. L. Ma, Y. Iwamoto, Y. Ikuhara, K. Kikuta, and S. Hirano, "Interfaces between solution-derived  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films and MgO and Au/MgO substrates," *Journal of Materials Research* 17 (2002) 358-366.
- [83] S. R. Das, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, "Kinetic analysis of the  $\text{Li}^+$  ion intercalation behavior of solution derived nano-crystalline lithium manganate thin films," *Journal of Power Sources* 139 (2005) 261-268.
- [84] Y. H. Rho, K. Dokko, and K. Kanamura, " $\text{Li}^+$  ion diffusion in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film prepared by PVP sol-gel method," *Journal of Power Sources* 157 (2006) 471-476.
- [85] K. Dokko, K. Hoshina, H. Nakano, and K. Kanamura, "Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film electrode on  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON-type solid electrolyte," *Journal of Power Sources* 174 (2007) 1100-1103.
- [86] W. G. Lee and R. L. Smith, "Sol-gel synthesis and surface morphology of epitaxial  $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$  films on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ ," *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) A1054-A1059.
- [87] S. W. Kim and S. Pyun, "Lithium transport through a sol-gel derived  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film electrode: analyses of potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram by Monte Carlo simulation," *Electrochimica Acta* 47 (2002) 2843-2855.
- [88] S.-H. Kang and D. P. Abraham, "Preparation and examination of carbon- and binder-free electrodes used in lithium-ion cells," *Journal of Power Sources* 174 (2007) 1229-1233.
- [89] T. Fukutsuka, K. Sakamoto, Y. Matsuo, Y. Sugie, T. Abe, and Z. Ogumi, "Preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film electrode by the oxygen plasma-assisted sol-gel method," *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004) A481-A483.
- [90] D. W. Shin, J.-W. Choi, W.-K. Choi, Y. S. Cho, and S.-J. Yoon, "XPS/EXAFS study of cycleability improved  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathodes prepared by solution deposition," *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 695-698.
- [91] H. G. Kim and M. K. Kim, "The fabrication of thin film cathode for solid-state microbattery by sol-gel method," *Asian Ceramic Science for Electronics I* 214-2 (2002) 209-214.
- [92] H. Otsuji, K. Kawahara, T. Ikegami, and K. Ebihara, " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition for rechargeable batteries," *Thin Solid Films* 506-507 (2006) 120-122.
- [93] C. Julien, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon, and J. Jimenez-Jarquin, "Growth of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by pulsed-laser deposition and their electrochemical properties in lithium microbatteries," *Materials Science and Engineering: B* 72 (2000) 36-46.
- [94] M. Morcrette, P. Barboux, J. Perrière, T. Brousse, A. Traverse, and J. P. Boilot, "Non-stoichiometry in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by laser ablation," *Solid State Ionics* 138 (2001) 213-219.
- [95] A. Rougier, K. A. Striebel, S. J. Wen, and E. J. Cairns, "Cyclic voltammetry of pulsed laser deposited  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  thin films," *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 2975-2980.
- [96] C. Ouyang, H. Deng, Z. Ye, M. Lei, and L. Chen, "Pulsed laser deposition prepared  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film," *Thin Solid Films* 503 (2006) 268-271.

- [97] T. Dumont, T. Lippert, M. Döbeli, H. Grimmer, J. Ufheil, P. Novák, A. Würsig, U. Vogt, and A. Wokaun, "Influence of experimental parameter on the Li-content of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes produced by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science* 252 (2006) 4902-4906.
- [98] M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon, E. Haro-Poniatowski, and C. Julien, " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Films Grown by Pulsed-Laser Deposition," *Ionics* 5 (1999) 244-250.
- [99] T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, N. Sonoyama, and Y. Takeda, "Electrochemical performances for preferred oriented PLD thin-film electrodes of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Solid State Ionics* 179 (2008) 2011-2015.
- [100] A. Rougier, K. A. Striebel, S. J. Wen, T. J. Richardson, R. P. Reade, and E. J. Cairns, "Characterization of pulsed laser-deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films for rechargeable lithium batteries," *Applied Surface Science* 134 (1998) 107-115.
- [101] I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, "Lithium-ion transfer at  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film electrode prepared by pulsed laser deposition," *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 502-505.
- [102] S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, "Characterization of crystallized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films grown by pulsed laser deposition," *Philosophical Magazine* 87 (2007) 3249-3258.
- [103] O. M. Hussain, K. H. Krishna, V. K. Vani, and C. M. Julien, "Structural and electrical properties of lithium manganese oxide thin films grown by pulsed laser deposition," *Ionics* 13 (2007) 455-459.
- [104] T. Doi, M. Inaba, H. Tsuchiya, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Electrochemical AFM study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film electrodes exposed to elevated temperatures," *Journal of Power Sources* 180 (2008) 539-545.
- [105] C.-H. Park, M. Park, S.-I. Yoo, and S.-K. Joo, "A spin-coated solid polymer electrolyte for all-solid-state rechargeable thin-film lithium polymer batteries," *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1442-1446.
- [106] K. H. Hwang, S. H. Lee, and S. K. Joo, "Characterization of Sputter-Deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin-Films for Rechargeable Microbatteries," *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 3296-3299.
- [107] K. H. Hwang, S. H. Lee, and S. K. Joo, "Fabrication and characterization of an Li-Mn-O thin-film cathode for rechargeable lithium microbatteries," *Journal of Power Sources* 54 (1995) 224-227.
- [108] B. J. Hwang, C. Y. Wang, M. Y. Cheng, and R. Santhanam, "Structure, Morphology, and Electrochemical Investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Film Cathodes Deposited by Radio Frequency Sputtering for Lithium Microbatteries," *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 11373-11380.
- [109] J. Pröll, R. Kohler, M. Torge, S. Ulrich, C. Ziebert, M. Bruns, H. J. Seifert, and W. Pfleging, "Laser microstructuring and annealing processes for lithium manganese oxide cathodes," *Applied Surface Science* 257 (2011) 9968-9976.
- [110] J. Fischer, C. Adelhelm, T. Bergfeldt, K. Chang, C. Ziebert, H. Leiste, M. Stuber, S. Ulrich, D. Music, B. Hallstedt, and H. J. Seifert, "Development of thin film cathodes for lithium-ion batteries in the material system Li-Mn-O by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films* 528 (2013) 217-223.
- [111] K. F. Chiu, H. H. Hsiao, G. S. Chen, H. L. Liu, J. L. Her, and H. C. Lin, "Structural evolution and stability of RF sputter deposited  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  thin film cathodes," *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) A452-A455.

- [112] T. Okumura, T. Fukutsuka, Y. Uchimoto, N. Sakai, K. Yamaji, and H. Yokokawa, "Determination of lithium ion diffusion in lithium–manganese-oxide-spinel thin films by secondary-ion mass spectrometry," *Journal of Power Sources* 189 (2009) 643-645.
- [113] R. M. Tomy, K. M. Anil Kumar, P. B. Anand, and S. Jayalekshmi, "Effect of annealing on structural and electrical properties of the Li–Mn–O thin films, prepared by high frequency RF magnetron sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 1251-1255.
- [114] H. S. Moon, K. S. Ji, J. W. Park, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, "Electrochemical characteristics of sputtered lithium manganese oxide thin film for micropower systems," *Journal of the Korean Physical Society* 40 (2002) 22-25.
- [115] M. Bettge, S. Y. Ryu, S. MacLaren, S. Burdin, I. Petrov, M.-F. Yu, E. Sammann, and D. P. Abraham, "Hierarchically textured  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  thin films as positive electrodes for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources* 206 (2012) 288-294.
- [116] H.-S. Moon, S. W. Lee, Y.-K. Lee, and J.-W. Park, "Characterization of protective-layer-coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode thin films," *Journal of Power Sources* 119–121 (2003) 713-716.
- [117] H. S. Moon and J. W. Park, "Characteristics of in-situ annealed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films for a MEMS power system," *Journal of the Korean Physical Society* 41 (2002) 872-875.
- [118] K.-L. Lee, J.-Y. Jung, S.-W. Lee, H.-S. Moon, and J.-W. Park, "Electrochemical characteristics and cycle performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{a-Si}$  microbattery," *Journal of Power Sources* 130 (2004) 241-246.
- [119] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, D. Siapas, and D. Terzidis, "Comparative study of  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ , and  $\text{LiClO}_4$  as electrolytes in propylene carbonate-diethyl carbonate solutions for Li/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cells," *Journal of Power Sources* 122 (2003) 57-66.
- [120] N. N. Sinha and N. Munichandraiah, "The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries," *Journal of the Indian Institute of Science* 89 (2009) 381-392.
- [121] B. T. Yu, W. H. Qiu, F. S. Li, and L. Cheng, "Comparison of the electrochemical properties of LiBOB and  $\text{LiPF}_6$  in electrolytes for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$  cells," *Journal of Power Sources* 166 (2007) 499-502.
- [122] Q. S. Wang, J. H. Sun, and C. H. Chen, "Thermal stability of  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$  electrolyte for lithium ion batteries," *Rare Metals* 25 (2006) 94-99.
- [123] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, and H. J. Kim, "Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review," *Electrochimica Acta* 50 (2004) 247-254.
- [124] T. Kawamura, S. Okada, and J. Yamaki, "Decomposition reaction of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolytes for lithium ion cells," *Journal of Power Sources* 156 (2006) 547-554.
- [125] Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, R. Gitzendanner, C. S. Johnson, and M. M. Thackeray, "Structural characterization of layered  $\text{LiMnO}_2$  electrodes by electron diffraction and lattice imaging," *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 2404-2412.

- [126] Y. I. Jang, B. Y. Huang, H. F. Wang, D. R. Sadoway, and Y. M. Chiang, "Electrochemical cycling-induced spinel formation in high-charge-capacity orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$ ," *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 3217-3223.
- [127] C. H. Lu and S. W. Lin, "Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide," *Journal of Power Sources* 97-8 (2001) 458-460.
- [128] Z. X. Shu, I. J. Davidson, R. S. McMillan, and J. J. Murray, "Electrochemistry of  $\text{LiMnO}_2$  over an extended potential range," *Journal of Power Sources* 68 (1997) 618-622.
- [129] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources* 195 (2010) 939-954.
- [130] F. Simmen, T. Lippert, P. Novák, B. Neuenchwander, M. Döbeli, M. Mallepell, and A. Wokaun, "Influence of the substrate material on the properties of pulsed laser deposited thin  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  films," *Applied Surface Science* 255 (2009) 5303-5306.
- [131] W. K. Behl and E. J. Plichta, "Stability of aluminum substrates in lithium-ion battery electrolytes," *Journal of Power Sources* 72 (1998) 132-135.
- [132] Y. J. Park, K. S. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. G. Kim, and H. T. Chung, "Characterization of tin oxide/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film cell," *Journal of Power Sources* 88 (2000) 250-254.
- [133] I. C. Halalay, M. J. Lukitsch, M. P. Balogh, and C. A. Wong, "Nanoindentation testing of separators for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources* 238 (2013) 469-477.
- [134] X. S. Huang and J. Hitt, "Lithium ion battery separators: Development and performance characterization of a composite membrane," *Journal of Membrane Science* 425 (2013) 163-168.
- [135] Q. C. Zhuang, X. Y. Fan, J. M. Xu, G. Z. Wei, Q. F. Dong, and S. G. Sun, "Impedance studies of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode/electrolyte interfaces," *Chemical Research in Chinese Universities* 24 (2008) 511-515.
- [136] H. S. Moon, K. S. Ji, T. J. Kim, W. I. Cho, Y. S. Yoon, S. H. Chung, and J. W. Park, "Electrochemical properties of diamond-like-carbon coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films for microbatteries," *Journal of Ceramic Processing Research* 2 (2001) 165-169.
- [137] C. C. Chen, K.-F. Chiu, K. M. Lin, and H. C. Lin, "Modification of low temperature deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathodes by oxygen plasma irradiation," *Thin Solid Films* 517 (2009) 4192-4195.
- [138] A. Eftekhari, "Aluminum oxide as a multi-function agent for improving battery performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode," *Solid State Ionics* 167 (2004) 237-242.
- [139] C. C. Chen, K. F. Chiu, K. M. Lin, H. C. Lin, C. R. Yang, F. M. Wang, and M. H. Chiang, "Structural Evolution and Electrochemical Performances of Oxygen Plasma-Treated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin-Film Cathodes," *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) A289-A293.
- [140] B. G. Park, J. H. Ryu, W. Y. Choi, and Y. J. Park, "Fabrication of 3-Dimensional  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Film," *Bulletin of the Korean Chemical Society* 30 (2009) 653-656.
- [141] B. G. Park, S. Kim, I. D. Kim, and Y. J. Park, "Structural and electrochemical performance of three-dimensional  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film," *Journal of Materials Science* 45 (2010) 3947-3953.

- [142] S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, "Properties of nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films deposited by pulsed laser deposition," *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1161-1168.
- [143] S. B. Tang, M. O. Lai, L. Lu, and S. Tripathy, "Comparative study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode grown at high, medium and low temperatures by pulsed laser deposition," *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3831-3838.
- [144] J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, "Li-ion diffusion kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition," *Electrochimica Acta* 54 (2008) 376-381.
- [145] S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, "Electrochemical studies of low-temperature processed nano-crystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode at  $55^\circ\text{C}$ ," *Journal of Power Sources* 164 (2007) 372-378.
- [146] S. Ulrich, "Herstellung superharter Materialien durch Magnetronzerstäuben und Ionenplattieren," Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern, 1996.
- [147] N. J. Dudney, J. B. Bates, R. A. Zuhr, S. Young, J. D. Robertson, H. P. Jun, and S. A. Hackney, "Nanocrystalline  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  cathodes for solid-state thin-film rechargeable lithium batteries," *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 2455-2464.
- [148] K. F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, and C. H. Tsai, "Modification of sputter-deposited nanocrystalline  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  thin-film cathodes by in situ substrate bias and postanneal," *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005) A2058-A2062.
- [149] H. Leiste, "Die Stöchiometrie von dünnen Filmen des Systems Y-Ba-Cu-O als Funktion der Herstellungsparameter," Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Material- und Festkörperforschung I.
- [150] Y. I. Jang and Y. M. Chiang, "Stability of the monoclinic and orthorhombic phases of  $\text{LiMnO}_2$  with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping," *Solid State Ionics* 130 (2000) 53-59.
- [151] S. T. Myung, Y. Sasaki, T. Saito, Y. K. Sun, and H. Yashiro, "Passivation behavior of Type 304 stainless steel in a non-aqueous alkyl carbonate solution containing  $\text{LiPF}_6$  salt," *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5804-5812.
- [152] M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi, and Y. Massiani, "(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress," *Thin Solid Films* 345 (1999) 263-269.
- [153] A. K. De, D. C. Murdock, M. C. Mataya, J. G. Speer, and D. K. Matlock, "Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction," *Scripta Materialia* 50 (2004) 1445-1449.
- [154] A. Paolone, A. Sacchetti, T. Corridoni, P. Postorino, R. Cantelli, G. Rouse, and C. Masquelier, "MicroRaman spectroscopy on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : warnings on laser-induced thermal decomposition," *Solid State Ionics* 170 (2004) 135-138.
- [155] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, S. Ulrich, A. Bund, and H. Fritze, "High-temperature thin-film calorimetry: a newly developed method applied to lithium ion battery materials," *Journal of Materials Science* 48 (2013) 6585-6596.
- [156] H. Wulfmeier, D. Albrecht, S. Ivanov, J. Fischer, R. Grieseler, P. Schaaf, S. Ulrich, A. Bund, and H. Fritze, "Thin Film Calorimetry - Device Development and Application to Lithium Ion Battery Materials," *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1496 (2013) DOI: 10.1557/opl2013.104.

- [157] W. Kriegseis, "Röntgen-Reflektometrie zur Dünnschichtanalyse," (2002) 16-18 Justus-Liebig-Universität Gießen.
- [158] L. G. Parratt, "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays," *Physical Review* 95 (1954) 359-369.
- [159] P. Kofstad and T. Norby, "Defects and Transport in Crystalline Solids," Compendium for the advanced level course (KJM 4120) (2004) University of Oslo.
- [160] G. Pistoia, D. Zane, and Y. Zhang, "Some Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrochemistry in the 4 Volt Range," *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 2551-2557.
- [161] N. S. Choi, J. T. Yeon, Y. W. Lee, J. G. Han, K. T. Lee, and S. S. Kim, "Degradation of spinel lithium manganese oxides by low oxidation durability of  $\text{LiPF}_6$ -based electrolyte at 60 °C " *Solid State Ionics* 219 (2012) 41-48.
- [162] A. Kratzsch, S. Ulrich, H. Leiste, M. Stuber, and H. Holleck, "Influence of the process gas, gas pressure, r.f. power and geometrical arrangement on the magnetron plasma parameters for various thin film materials of the systems Ti-N and B-C-N," *Surface & Coatings Technology* 116 (1999) 949-955.
- [163] C. Ziebert, B. Ketterer, M. Rinke, C. Adelhelm, S. Ulrich, K. H. Zum Gahr, S. Indris, and 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," *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 1589-1594.
- [164] Q. C. Zhuang, T. Wei, G. Z. Wei, Q. F. Dong, and S. G. Sun, "Electrochemical Impedance Spectroscopic Studies of Insertion and Deinsertion of Lithium Ion in Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Acta Chimica Sinica* 67 (2009) 2184-2192.
- [165] B. Park, T.-J. Kim, D. Son, and J. Cho, "Enhancement of the electrochemical properties of o- $\text{LiMnO}_2$  cathodes at elevated temperature by lithium and fluorine additions," *Journal of Power Sources* 154 (2006) 268-272.
- [166] J. F. Whitacre, W. C. West, and B. V. Ratnakumar, "The influence of target history and deposition geometry on RF magnetron sputtered  $\text{LiCoO}_2$  thin films," *Journal of Power Sources* 103 (2001) 134-139.
- [167] C. S. Johnson, N. Li, J. T. Vaughey, S. A. Hackney, and M. M. Thackeray, "Lithium-manganese oxide electrodes with layered-spinel composite structures  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 0.33$ ) for lithium batteries," *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 528-536.
- [168] T. I. Selinder, G. Larsson, U. Helmersson, and S. Rudner, "Resputtering effects on the stoichiometry of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thin films," *Journal of Applied Physics* 69 (1991) 390-395.
- [169] K. F. Chiu, C. C. Chen, M. H. Chiang, and W. H. Ho, "Plasma Induced Low Temperature Crystallization of Lithium Transition-Metal Oxide Thin Films for Lithium Microbatteries," *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) A130-A135.
- [170] G. S. Chen, G. S. Chen, H. H. Hsiao, R. F. Louh, and C. J. Humphreysc, "Improving thermal stability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by in situ coating of alpha- $\text{MnO}_2$  using high-pressure and high-temperature sputtering," *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004) A235-A238.



- [171] B. Bochmann, "Untersuchung des Wachstums, der strukturellen und der elektronischen Eigenschaften von ultradünnen Manganoxidfilmen auf Pt(111) mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie sowie Beugung niederenergetischer Elektronen," Institut für Chemie und Physik, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2010.
- [172] Y. Bai, C. Wu, F. Wu, and G. Q. Wang, "Cyclic voltammetry studies on 4 V and 5 V plateaus of non-stoichiometric spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ," Transactions of Nonferrous Metals Society of China 16 (2006) 402-408.
- [173] C. M. Julien and M. Massot, "Raman spectroscopic studies of lithium manganates with spinel structure," Journal of Physics-Condensed Matter 15 (2003) 3151-3162.
- [174] C. M. Julien, M. Massot, and C. Poinignon, "Lattice vibrations of manganese oxides - Part 1. Periodic structures," Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy 60 (2004) 689-700.
- [175] C. M. Julien and M. Massot, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries I. Lithium manganese oxide spinel," Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology 97 (2003) 217-230.
- [176] C. M. Julien and M. A. Camacho-Lopez, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries - II. Lithium extraction-insertion in spinel structures," Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology 108 (2004) 179-186.
- [177] B. Banov, A. Momchilov, M. Massot, and C. M. Julien, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries V. Local structure of  $\text{Li}_{0.3}\text{MnO}_2$ ," Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology 100 (2003) 87-92.
- [178] C. M. Julien, F. Gendron, A. Amdouni, and A. Massot, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries. VI: Ordered spinels," Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology 130 (2006) 41-48.
- [179] S. Higashi, Y. Kato, K. Takechi, H. Nakamoto, F. Muizuno, H. Nishikoori, H. Iba, and T. Asaoka, "Evaluation and analysis of Li-Air battery using ether-functionalized ionic liquid," Journal of Power Sources doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.008. (2013).
- [180] H. C. Choi, Y. M. Jung, I. Noda, and S. B. Kim, "A study of the mechanism of the electrochemical reaction of lithium with CoO by two-dimensional soft X-ray absorption spectroscopy (2D XAS), 2D Raman, and 2D heterospectral XAS-Raman correlation analysis," Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 5806-5811.
- [181] A. K. Kushwaha, "Zone centre phonon frequencies for lithium manganese oxides  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x= 1, 0.5$  and  $0.015$ )," Computational Materials Science 77 (2013) 384-386.
- [182] S. Y. Chew, T. J. Patey, O. Waser, S. H. Ng, R. Büchel, A. Tricoli, F. Krumeich, J. Wang, H. K. Liu, S. E. Pratsinis, and P. Novák, "Thin nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films by flame spray deposition and in situ annealing method," Journal of Power Sources 189 (2009) 449-453.
- [183] Y. Zhang, C. Y. Chung, L. X. Sun, and M. Zhu, "Capacity fading of pulsed-laser deposited HT- $\text{LiCoO}_2$  films cycled in  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ," Materials Chemistry and Physics 107 (2008) 254-260.

- [184] S. Schiller, U. Heisig, and K. Goedicke, "Role of Plasmatron-Magnetron Systems in Physical Vapor-Deposition Techniques," *Thin Solid Films* 54 (1978) 33-47.
- [185] M. R. Tomy, K. M. Anil Kumar, P. B. Anand, and S. Jayalekshmi, "Effect of annealing on the electrochemical properties of the Li-Mn-O thin films, prepared by high frequency RF magnetron sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (2012) 559-563.
- [186] H.-S. Moon, W. Lee, P. J. Reucroft, and J.-W. Park, "Effect of film stress on electrochemical properties of lithium manganese oxide thin films," *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 710-712.
- [187] K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen, and E. J. Cairns, "Electrochemical behavior of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  thin films produced with pulsed laser deposition," *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 1821-1827.
- [188] Y. J. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. T. Chung, W. S. Um, M. H. Kim, and H. G. Kim, "Fabrication of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by sol-gel method for cathode materials of microbattery," *Journal of Power Sources* 76 (1998) 41-47.
- [189] X. F. Li and Y. L. Xu, "Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  active material with high capacity retention," *Applied Surface Science* 253 (2007) 8592-8596.
- [190] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, Y. Takeda, and O. Yamamoto, "Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented  $\text{LiCoO}_2$  thin film prepared by RF magnetron sputtering," *Solid State Ionics* 178 (2007) 1218-1224.
- [191] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, and P. H. L. Notten, "Influence of diffusion plane orientation on electrochemical properties of thin film  $\text{LiCoO}_2$  electrodes," *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A699-A709.
- [192] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. A. Hackney, "Preferred orientation of polycrystalline  $\text{LiCoO}_2$  films," *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 59-70.
- [193] J. Fischer, D. Music, T. Bergfeldt, C. Ziebert, S. Ulrich, and H. J. Seifert, "Experimental and ab initio investigations on (111)- and (440)- textured cubic Li-Mn-O spinel thin film cathodes for Lithium ion batteries prepared by r.f. magnetron sputtering," *Vortrag: 41th Internat. Conf. on Metallurgical Coatings & Thin Films (ICMCTF 2014), San Diego, CA, April 28 - Mai 2, 2014.*
- [194] J. Fischer, D. Music, T. Bergfeldt, C. Ziebert, S. Ulrich, and H. J. Seifert, "Experimental and ab initio investigations on (111)- and (440)- textured cubic Li-Mn-O spinel thin film cathodes for Lithium ion batteries prepared by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films* (submitted Feb. 2014).
- [195] J. Cho, "Stabilization of spinel-like phase transformation of o- $\text{LiMnO}_2$  during 55 °C cycling by sol-gel coating of  $\text{CoO}$ ," *Chemistry of Materials* 13 (2001) 4537-4541.
- [196] J. Fischer, K. Chang, J. Ye, S. Ulrich, C. Ziebert, D. Music, B. Hallstedt, and H. J. Seifert, "Structural transformation of sputtered o- $\text{LiMnO}_2$  thin-film cathodes induced by electrochemical cycling," *Thin Solid Films* (2013).
- [197] G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries Science and Technology*, 2003.
- [198] S. H. Wu and M. T. Yu, "Preparation and characterization of o- $\text{LiMnO}_2$  cathode materials," *Journal of Power Sources* 165 (2007) 660-665.

- [199] J. M. Kim and H. T. Chung, "Electrochemical characteristics of orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  with different degrees of stacking faults," *Journal of Power Sources* 115 (2003) 125-130.
- [200] B. B. Burton, F. H. Fabreguette, and S. M. George, "Atomic layer deposition of  $\text{MnO}$  using Bis(ethylcyclopentadienyl)manganese and  $\text{H}_2\text{O}$ ," *Thin Solid Films* 517 (2009) 5658-5665.
- [201] S.-J. Hwang, H.-S. Park, J.-H. Choy, G. Campet, J. Portier, C.-W. Kwon, and J. Etourneau, "Micro-Raman Spectroscopic Study on Layered Lithium Manganese Oxide and Its Delithiated/Relithiated Derivatives," *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (2001) A213-A216.
- [202] R. Baddour-Hadjean and J.-P. Pereira-Ramos, "Raman Microspectrometry Applied to the Study of Electrode Materials for Lithium Batteries," *Chemical Reviews* 110 (2010) 1278-1319.
- [203] Z. Cui, X. Guo, and H. Li, "High performance  $\text{MnO}$  thin-film anodes grown by radio-frequency sputtering for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources* (2012) 1-5.
- [204] N. J. Dudney, B. J. Neudecker, and J. B. Bates, "Rechargeable Thin Film Batteries with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes," Oak Ridge National Laboratory TN 37831-6030.
- [205] K. F. Chiu, F. C. Hsu, G. S. Chen, and M. K. Wu, "Texture and microstructure development of RF sputter-deposited polycrystalline lithium transition metal oxide thin films," *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A503-A507.
- [206] C. C. Chen, K. F. Chiu, K. M. Lin, H. C. Lin, C. R. Yang, and F. M. Wang, "Improved electrochemical performances of oxygen plasma treated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films," *Physica Scripta T129* (2007) 74-79.
- [207] H.-S. Moon and J.-W. Park, "Improvement of cyclability of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films by transition-metal substitution," *Journal of Power Sources* 119-121 (2003) 717-720.
- [208] C. L. Li and Z. W. Fu, "All-solid-state rechargeable thin film lithium batteries with  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ZrO}_2$  cathodes," *Electrochimica Acta* 52 (2007) 6155-6164.
- [209] S. Komaba, N. Kumagai, M. Baba, F. Miura, N. Fujita, H. Groult, D. Devilliers, and B. Kaplan, "Preparation of Li-Mn-O thin films by r.f.-sputtering method and its application to rechargeable batteries," *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 1179-1182.
- [210] M. M. Thackeray, "A comment on the structure of thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes," *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) L100-L102.
- [211] J. Pröll, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, M. Bruns, H. J. Seifert, and W. Pfleging, "Diode laser heat treatment of lithium manganese oxide films," *Applied Surface Science* 258 (2012) 5146-5152.
- [212] T. Doi, M. Inaba, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, "Electrochemical STM observation of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  thin films prepared by pulsed laser deposition," *Journal of the Electrochemical Society* 155 (2008) A20-A23.
- [213] N. Nakayama, T. Nozawa, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, and K. Kikuchi, "Interfacial lithium-ion transfer at the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film electrode/aqueous solution interface," *Journal of Power Sources* 174 (2007) 695-700.
- [214] M. Morcrette, P. Barboux, J. Perrière, and T. Brousse, " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films for lithium ion sensors," *Solid State Ionics* 112 (1998) 249-254.

- [215] Y. Iriyama, K. Nishimoto, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, and K. Kikuchi, "Charge-transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium manganese oxide thin-film interface and its stability on cycling," *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006) A821-A825.
- [216] D. W. Shin, R. K. Gupta, W. K. Choi, Y. S. Cho, S. J. Yoon, and J. W. Choi, "Dependence of Processing Parameters on Structural Properties and Microstructures of Pulsed Laser Deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Films," *Japanese Journal of Applied Physics* 48 (2009).
- [217] S. B. Tang, H. Xia, M. O. Lai, and L. Lu, "Characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films grown on Si substrates by pulsed laser deposition," *Journal of Alloys and Compounds* 449 (2008) 322-325.
- [218] K. A. Striebel, E. Sakai, and E. J. Cairns, "Impedance studies of the thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /electrolyte interface," *Journal of the Electrochemical Society* 149 (2002) A61-A68.
- [219] D. Singh, R. Houriet, R. Giovannini, H. Hofmann, V. Craciun, and R. K. Singh, "Challenges in making of thin films for  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$  rechargeable lithium batteries for MEMS," *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 826-831.
- [220] N. Sonoyama, K. Iwase, H. Takatsuka, T. Matsumura, N. Imanishi, Y. Takeda, and R. Kanno, "Electrochemistry of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  epitaxial films deposited on various single crystal substrates," *Journal of Power Sources* 189 (2009) 561-565.
- [221] D. Singh, W. S. Kim, V. Craciun, H. Hofmann, and R. K. Singh, "Defective lithium manganospinel films with excellent electrochemical characteristics," *Electrochemical and Solid State Letters* 5 (2002) A198-A201.
- [222] D. Singh, W. S. Kim, V. Craciun, H. Hofmann, and R. K. Singh, "Microstructural and electrochemical properties of lithium manganese oxide thin films grown by pulsed laser deposition," *Applied Surface Science* 197-198 (2002) 516-521.
- [223] M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Uchiyama, T. Itoh, M. Nishizawa, and I. Uchida, "Explicit analysis of impedance spectra related to thin films of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Journal of Power Sources* 93 (2001) 93-103.
- [224] A. Eftekhari, "Mixed-metals codeposition as a novel method for the preparation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes with reduced capacity fades," *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) A966-A969.
- [225] J. B. Bates, D. Lubben, and N. J. Dudney, "Thin-Film Li- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Batteries," *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine* 10 (1995) 30-32.
- [226] J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney, and F. X. Hart, "5 Volt Plateau in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin-Films," *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) L149-L151.
- [227] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. H. Yu, "Rechargeable Thin-Film Lithium Batteries," *Solid State Ionics* 70 (1994) 619-628.
- [228] F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyomard, and C. C. Chang, "Low-Temperature  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Films for Secondary Lithium Batteries," *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 1845-1849.
- [229] F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, and B. J. Wilkens, "Fabrication of Thin-Film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathodes for Rechargeable Microbatteries," *Applied Physics Letters* 59 (1991) 1260-1262.

- [230] C. Liquan and J. Schoonman, "Polycrystalline, glassy and thin films of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ," *Solid State Ionics* 67 (1993) 17-23.
- [231] S. W. Jin and H. N. G. Wadley, "Lithium manganese oxide films fabricated by electron beam directed vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A* 26 (2008) 114-122.
- [232] A. Eftekhari, " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared by gold–titanium codeposition with improved cyclability," *Journal of Power Sources* 130 (2004) 260-265.
- [233] A. Eftekhari, "Fractal study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film electrode surface for lithium batteries application," *Electrochimica Acta* 47 (2002) 4347-4350.
- [234] K. W. Kim, M. R. Kim, S. W. Lee, K. S. Han, and S. I. Woo, "The characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode for lithium rechargeable microbattery prepared by liquid source misted chemical deposition," *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003) 187-192.
- [235] P. Liu, J. G. Zhang, J. A. Turner, C. E. Tracy, and D. K. Benson, "Lithium-manganese-oxide thin-film cathodes prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 2001-2005.
- [236] S. R. Das, I. R. Fachini, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, "Structural and electrochemical properties of nanocrystalline  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  thin film cathodes ( $x=1.0-1.4$ )," *Journal of Power Sources* 158 (2006) 518-523.
- [237] Y. Matsuo, R. Kostecky, and F. McLarnon, "Surface layer formation on thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes at elevated temperatures," *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001) A687-A692.
- [238] C. T. Meneses, J. C. A. Menezes, E. A. S. Junior, and M. A. Macedo, "Production and Electrochemical Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Films via a Proteic Sol-Gel Process," *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* 20-21 (2004) 242-246.
- [239] M. Y. Ma, Z. B. Xiao, X. H. Li, X. M. Wu, Z. Q. He, and S. Chen, "Characterization of rapid thermally processed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films derived from solution deposition," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (2006) 545-550.
- [240] X. M. Wu, X. H. Li, Z. Wang, Z. B. Xiao, J. Liu, and W. B. Yan, "Characterization of solution-derived  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films heat-treated by rapid thermal annealing," *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 78-81.
- [241] F.-Y. Shih and K.-Z. Fung, "Effect of annealing temperature on electrochemical performance of thin-film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode," *Journal of Power Sources* 159 (2006) 179-185.
- [242] F. Simmen, T. Lippert, P. Novak, M. Horisberger, M. Dobeli, M. Mallepell, and A. Wokaun, "Influence of metal layer coated glassy carbon substrates on the properties of PLD deposited  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  films," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 12 (2010) 523-527.
- [243] C. C. Chen, K. F. Chiu, K. M. Lin, H. C. Lin, C. R. Yang, and F. M. Wang, "Combinational Effects of Oxygen Plasma Irradiation and Annealing on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Film Cathodes," *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) A262-A265.
- [244] J. Proell, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, C. Ziebert, and W. Pfleging, "3D Structures in Battery Materials," *Journal of Laser Micro Nanoengineering* 7 (2012) 97-104.

- [245] K. Jayanth-Babu, P. Jeevan-Kumar, O. M. Hussain, and C. M. Julien, "Influence of annealing temperature on microstructural and electrochemical properties of rf-sputtered  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film cathodes," *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 3383-3390.
- [246] C.-L. Chen, K.-F. Chiu, Y.-R. Chen, C. C. Chen, H. C. Lin, and H. Y. Chiang, "High rate performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes for lithium ion batteries synthesized by low temperature oxygen plasma assisted sol-gel process," *Thin Solid Films* 544 (2013) 182-185.
- [247] F. Simmen, M. Horisberger, B. Seyfang, T. Lippert, P. Novak, M. Dobeli, M. Mallepell, C. W. Schneider, and A. Wokaun, "Glassy carbon - A promising substrate material for pulsed laser deposition of thin  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  electrodes," *Applied Surface Science* 257 (2011) 5347-5353.
- [248] K. Suzuki, K. Kim, S. Taminato, M. Hirayama, and R. Kanno, "Fabrication and electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{SrRuO}_3$  multi-layer epitaxial thin film electrodes," *Journal of Power Sources* 226 (2013) 340-345.
- [249] H. X. Liang, X. Zhao, Z. Y. Yu, M. H. Cao, and H. X. Liu, "Effect of ultrasonic irradiation on structure and electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films cathode material for Li-ion micro-batteries," *Solid State Ionics* 192 (2011) 339-342.
- [250] X. M. Wu, S. Chen, F. R. Mai, J. H. Zhao, C. A. Li, and W. Liu, "Effect of crystallization route on the properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by spin coating," *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (2013) 707-711.
- [251] D. W. Shin, J. W. Choi, J. P. Ahn, W. K. Choi, Y. S. Cho, and S. J. Yoon, "ZrO<sub>2</sub>-Modified  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin-Film Cathodes Prepared by Pulsed Laser Deposition," *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) A567-A570.
- [252] K. F. Chiu, C. C. Chen, K. M. Lin, H. C. Lin, C. C. Lo, W. H. Ho, and C. S. Jiang, "Modification of sputter deposited solid-state electrolyte thin films," *Vacuum* 84 (2010) 1296-1301.
- [253] S. N. Karthick, S. R. P. Gnanakan, A. Subramania, and H. J. Kim, "Nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathode material prepared by polymer spray pyrolysis method for Li-ion battery," *Journal of Alloys and Compounds* 489 (2010) 674-677.
- [254] J. Proll, P. G. Weidler, R. Kohler, A. Mangang, S. Heissler, H. J. Seifert, and 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.
- [255] M. Matsui, K. Dokko, and K. Kanamura, "Surface Layer Formation and Stripping Process on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$  Thin Film Electrodes," *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) A121-A129.
- [256] F. Simmen, A. Foelske-Schmitz, P. Verma, M. Horisberger, T. Lippert, P. Novak, C. W. Schneider, and A. Wokaun, "Surface layer formation on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_{4-\delta}$  thin film electrodes during electrochemical cycling," *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8539-8544.
- [257] K. Joo Kim and J. Han Lee, "Superior electrochemical properties of porous  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film cathodes for Li-ion microbatteries," *Electrochimica Acta* 102 (2013) 196-201.

- [258] S. Balaji, S. Shanmugan, D. Mutharasu, and K. Ramanathan, "Structural, morphological and electrochemical characterization of electron beam deposited  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.05$ ) thin films," *Materials Science-Poland* 28 (2010) 583-593.
- [259] K. F. Chiu and C. L. Chen, "Plasma assisted and manipulated deposition of thin film electrodes for micro batteries," *Thin Solid Films* 519 (2011) 4705-4708.
- [260] Z. Quan, S. Ohguchi, M. Kawase, H. Tanimura, and N. Sonoyama, "Preparation of nanocrystalline  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film by electrodeposition method and its electrochemical performance for lithium battery," *Journal of Power Sources* 244 (2013) 375-381.