

Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) zur tiefaufgelösten Elementanalytik an PVD-Schichten

Monika Rinke, Marc Strafela, Stefanie Spitz, Sven Ulrich

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Materialien / Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP),
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Analyseverfahren

Optische Glimmentladungsspektrometrie ermöglicht die schnelle und direkte Elementaranalyse fester Proben wie Metalle, Keramiken, Gläser und Polymere. Sie ermöglicht akkurate Bulk-Analysen ebenso wie Tiefenprofilierungen von Beschichtungen und oberflächenbehandelten Werkstoffen. Mit Hochfrequenzanregung können sowohl elektrisch leitende als auch nichtleitende Proben analysiert werden. Dabei können alle Elemente des Periodensystems außer den Edelgasen gemessen werden, also auch die leichten Elemente H, Li, Be, B.

GD-OES ist eine semiquantitative Methode, d.h. zur quantitativen Analyse der Elementkonzentrationen ist eine Kalibrierung mit Referenzproben nötig, zusätzlich müssen zur Messung von Tiefenprofilen (compositional depth profiling) Zerstäubungsausbeuten bekannt sein.

Schichtherstellung (Z550 Leybold)

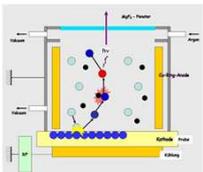
HF-Magnetron Zerstäubung in Ar bzw. Ar/O₂ (0,4-0,6 Pa)
Substrate: Silicium-Wafer, Hartmetall-Wendeschneidplatten
oder Edelstahl, Substrat-Temp. 250°C / 500°C

Tiefaufgelöste Elementanalytik mit GD-Profilier 2 (HORIBA Scientific, Longjumeau, Fr)

HF-Glimmentladung in Ar - Atmosphäre, 4 mm Kathode:
Druck = 500 - 750 Pa bei Schichten (weniger bei Nichtleitern), 700 - 900 Pa bei Bulk-Proben)
HF-Leistung = 10 - 40 W bei Schichten, (20 - 90 W bei Bulk-Proben)

GD-OES:

Kathodenzerstäubung
analytisch angewandt



Die zu analysierende Probe dient als Kathode der Glimmentladung.

Lithium-Glocke (HORIBA)

zur Messung von Proben
unter Luft-Ausschluss



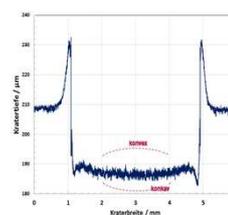
GD-OES-Kraterprofil einer Li-Ni-O-Schicht

Leistung und Druck: wichtigste Mess-Parameter

optimal:

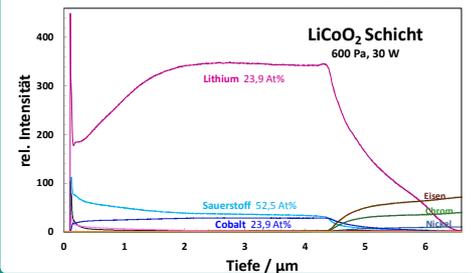
- rechteckiger Krater
- **Konkave** Krater: Leistung zu gering bei geg. Druck
- **Konvexe** Krater: Leistung zu hoch bei geg. Druck

Problem:
Vermischung der Schichten



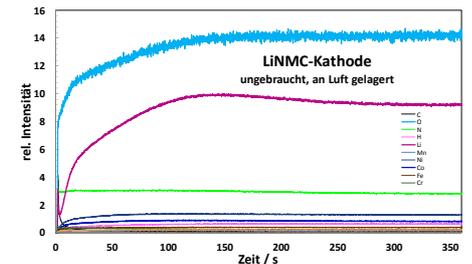
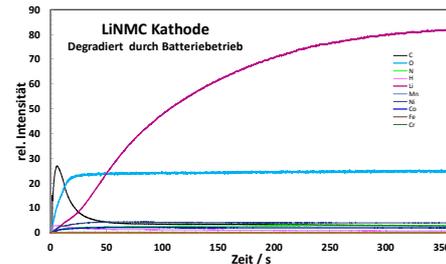
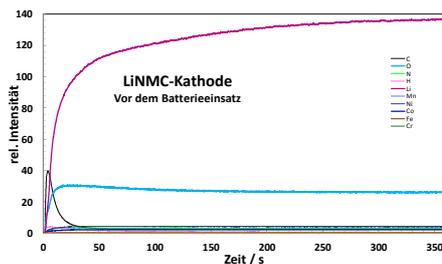
GD-OES-Tiefenprofil einer LiCoO₂-Schicht

Kraterprofil konkav, Tiefe am Rand 4,4 µm, mittig 7,0 µm

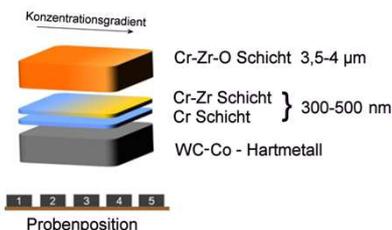


GD-OES-Tiefenprofil einer Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂-Kathode

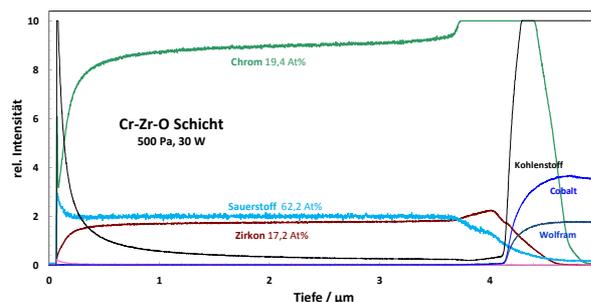
auf Al-Folie aus einer kommerziellen Pouchzelle (Energetech SPB98187250V1_40Ah), (qualitativ), gemessen mit einer 500 Pa Argon Glimmentladung bei 20 W HF-Leistung. Im Neuzustand (links), nach mehrtägiger Lagerung an Luft (rechts), durch Batteriebetrieb zerstörte Folie (Mitte), nach 450 Zyklen bei 30-60°C war die Zelle zum Zeitpunkt des Aufblähens vollständig entladen. Die Kapazität nach dem letzten Zyklus betrug noch 0,56 Ah von ursprünglich 40 Ah.



CrZrO-Schichtaufbau

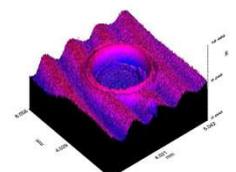


GD-OES-Tiefenprofil (quant. mit EPMA u. TGHE)



GD-OES-Kraterprofil

nach 90s Messzeit bei 500 Pa, 30 W



Zusammenfassung

Die Oberflächen und Grenzflächen in dünnen, oxidischen Funktionsschichten wurden mit GD-OES-Tiefenprofilierung untersucht. Besonders bei der Entwicklung von Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Dünnschicht-Batterien kann GD-OES sinnvoll eingesetzt werden und zum Verständnis der Oberflächenreaktionen und Grenzflächenprozesse (Anode/Elektrolyt-, Kathode/Elektrolyt-Interface) solcher Zellen dienen.