

**Entwicklung von Kathoden für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien
im System Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Sauerstoff, hergestellt
mittels HF-Magnetronzerstäubung**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaft
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Marc Strafela

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2019
Hauptreferent: apl. Prof. Dr. Sven Ulrich
Korreferent: Prof. Dr. Michael J. Hoffmann

Danksagung

Mein Dank geht an alle Personen, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank geht an apl. Prof. Dr. Sven Ulrich für die Betreuung dieser Arbeit und für die Übernahme des Erstgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Michael J. Hoffmann danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Hans J. Seifert danke ich ebenfalls für wissenschaftliche Diskussionen rund um diese Arbeit.

Mein Dank gilt weiter allen Mitarbeitern der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten des IAM-AWP. Herrn Dr. Harald Leiste danke ich für seine Unterstützung, Durchführung und Diskussion bei den XRD-Untersuchungen sowie den TEM-Messungen. Herrn Dr. Michael Stüber danke ich für die wissenschaftlichen Diskussionen und guten Ratschläge. Herrn Dr. Klasu Seemann danke ich für die Unterstützung bei den Impedanzspektroskopiemessungen. Frau Dr. Monika Rinke danke ich für die Hilfe bei der Raman-Spektroskopie. Herrn Dr. Julian Fischer danke ich für die gewissenhafte Einarbeitung, sowie für die Unterstützung bei der Arbeit über den gesamten Zeitraum hinweg. Frau Beate Rabsch danke ich für die REM- und TEM-Aufnahmen, für die Präparation der TEM-Proben sowie für die schöne Zeit im gemeinsamen Büro. Herrn Stefan Zils danke ich für die Unterstützung bei der Beschichtungsanlage sowie für die Bewältigung alltäglicher Probleme.

Herrn Dr. Bergfeldt danke ich für die Durchführung der chemischen Analysen. Herrn Dr. Michael Bruns danke ich für die Erstellung der XPS-Sputtertiefenprofile. Herr Heino Besser danke ich für die Herstellung der Substrate.

Meinen Kollegen Herrn Steffen Schweiger, Herrn Steffen Mumbauer, Herrn Kolja Erbes, Herrn Walter Dörfler, Herrn Jürgen Lang sowie meinen Mitdotorandinnen und Mitdotoranden danke ich für die Unterstützung bei und außerhalb der Arbeit sowie für die schönen Stunden am Institut. Des Weiteren gilt mein Dank den Partner aus Aachen (Herrn Keke Chang und Herrn Denis Music) und Goslar (Herrn Hendrik Wulfmeier) für die gute Zusammenarbeit und dem wissenschaftlichen Austausch. Frau Dr. Strafela-Bastendorf danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit. Zu guter Letzt möchte ich meiner Freundin Frau Spela Krzic sowie meinen Eltern und meiner Familie für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion bedanken.

Kurzzusammenfassung

Im Vergleich zu herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien (LIB) weisen Feststoff-Dünnschichtbatterien einige Vorteile auf. So sind sie nicht brennbar, besitzen eine geringe Selbstentladungsrate, haben eine hohe Zyklenbeständigkeit und dadurch eine lange Lebensdauer. Die vorliegende Arbeit handelt von solchen Dünnschichtkathoden im Stoffsystem Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Sauerstoff.

Die Dünnschichtkathoden wurden mittels Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben abgeschieden, wobei ein Lithium- und Nickel-reiches Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Sauerstoff-Target zum Einsatz kamen. Um die Dünnschichtkathoden zu optimieren, wurden verschiedene Herstellungsparameter systematisch untersucht. Zu den systematisch variierten Herstellungsparametern zählten: Der Argon-Arbeitsgasdruck während der Schichtabscheidung, die Temperatur sowie der Druck während der Wärmenachbehandlung, die Dicke der abgeschiedenen Schichten, der Substratwinkel während der Abscheidung und die Plasmavorbehandlung des Substrats. Außerdem wurden verschiedene Substratmaterialien verwendet.

Durch die Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks während der Dünnschichtabscheidung konnte gezeigt werden, dass sich dadurch die chemische Zusammensetzung der Filme, sowie die Vorzugsorientierung der Körner beeinflussen lässt. Unabhängig vom Argon-Arbeitsgasdruck kristallisierten alle Schichten in einer ungeordneten Schichtstruktur. Unterhalb eines Argon-Arbeitsgasdrucks von 2 Pa wiesen die Schichten eine (018)-Orientierung auf, während Schichten, die über 4 Pa synthetisiert wurden, in einer (01-4)-Orientierung kristallisierten. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie in Verbindung mit der Trägergas-Heißextraktion bestimmt. Die Untersuchung der Bindungsverhältnisse sowie der Mikrostruktur erfolgte durch die Raman-Spektroskopie sowie mittels Röntgenbeugung.

Im zweiten Prozessschritt wurden die wie abgeschiedenen Schichten in einem Ofen wärmenachbehandelt, um die zuvor ungeordnete Schichtstruktur in eine geordnete Schichtstruktur zu überführen. Durch die Wärmenachbehandlung veränderte sich die chemische Zusammensetzung der Schichten nicht, jedoch wiesen die Schichten Risse auf. Die Untersuchung der Oberflächentopographie erfolgt durch die Rasterelektronenmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie. Die Rissentstehung und Ausbreitung konnten bei der anschließenden

Variation der Schichtdicke unterdrückt werden. Während Schichtdicken zwischen 250 nm und 1000 nm noch Risse nach der Wärmenachbehandlung aufwiesen, waren im Gegenzug Schichten unter 100 nm rissfrei. Um die Diffusionsrate zwischen Dünnschichtkathode und Elektrolyt zu erhöhen, wurde die Kathodenoberfläche durch die Plasmavorbehandlung des Substrats vergrößert. Dazu wurden die verwendeten Substrate direkt vor der Dünnschichtabscheidung bei unterschiedlichen Zeiten plasmageätzt. Mit steigender Plasmaätztzeit erhöhte sich die Rauheit der Substrate, einhergehend mit einer Erhöhung der Rauheit der abgeschiedenen sowie wärmenachbehandelten Schichten.

In diesem Zuge wurden auch die elektrischen Eigenschaften mittels Impedanzspektroskopie ermittelt. Dabei ist es in dieser Arbeit erstmalig gelungen, die Aktivierungsenergie für den Leitfähigkeitsmechanismus an Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Sauerstoff-Schichten ohne Additive zu bestimmen. Des Weiteren wurde ein Modell-System entwickelt, um den Einfluss des Winkels zwischen Target und Substrat während der Dünnschichtabscheidung in R2R-Anlagen (roll to roll) zu untersuchen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Schichteigenschaften wie die chemische Zusammensetzung sowie die Mikrostruktur unabhängig vom Substratwinkel während der Abscheidung sind. Somit ist es möglich, Schichten in R2R-Anlagen mit gleichbleibenden Schichteigenschaften über die gesamte Schichtdicke herzustellen.

Daraufhin wurde der Einfluss des Substratmaterials auf die Mikrostruktur der Schichten systematisch untersucht. Außerdem wurden XPS-Sputtertiefenprofile vor und nach der Wärmenachbehandlung für die Untersuchung des Diffusionsverhaltens zwischen Substrat und Dünnschichtkathode aufgenommen. Bei einigen Materialien konnte eine Vermischung zwischen Substrat und Schicht nach der Wärmenachbehandlung gezeigt werden. Andere Substratmaterialien reagierten mit den Schichten und bildeten dabei neue batterieinaktive Phasen, womit diese als Substratmaterial ungeeignet sind. Es stellte sich heraus, dass Nickel für Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Sauerstoff-Schichten als Substratmaterial am geeignetsten ist.

Abstract

In comparison to All-Solid-State-Batteries show compared to conventional lithium-Ion-Batteries some advantages. They are not flammable, have a low self-discharge rate and high cycle life time and therefore a long service time. This work investigates thin-film cathodes for all-solid-state-batteries in the materials system lithium-nickel-manganese-cobalt-oxygen.

The thin-film cathodes were deposited by magnetron sputtering by using a lithium- and nickel-rich lithium-nickel-manganese-cobalt-oxygen-target. To optimize the thin-film-cathodes different synthesis parameters were investigated such as: The argon-working gas pressure during deposition, the temperature and pressure during heat treatment, thin film thickness, substrate angle during deposition, pre-deposition plasma treatment of the substrate and the substrate material itself. By the variation of the argon working gas pressure during thin film deposition it is possible to influence the chemical composition and the grain-orientation. Independent of the argon working gas pressure all films crystalize in an unordered layered structure. Below an argon working gas pressure of 2 Pa the films show an (018) grain orientation. Above 4 Pa the films show a (01-4)-orientation. The chemical composition was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy in combination with carrier gas hot extraction. Raman-spectroscopy and scanning electron microscopy were used for microstructural investigations.

In a second process step the as deposited films were heat treated in a furnace to convert the films from an unordered to an ordered layered structure. The chemical composition is not influenced by the heat treatment however the films show cracks after heat treatment. The topographic investigations were carried out by scanning electron microscopy atomic force microscopy. Crack formation and growth could be suppressed by thin film thickness variation. While films between 250 nm and 1000 nm thick show cracks, films below 100 nm film thickness are crack-free. To increase the diffusion rate between thin film cathode and electrolyte the cathode surface was increased by a pre-deposition plasma treatment of the substrate surface. Therefore the substrates were plasma-etched for different times before thin film deposition. With growing plasma-etch time the roughness of as deposited and heat treated films grew.

Furthermore the electrical properties were investigated by impedance spectroscopy. In this work the activation energy for the conductivity mechanism for lithium-nickel-manganese-cobalt-oxygen-films without additives was determined successfully for the first time.

To investigate the influence of the different substrate angles during thin film deposition in R2R-maschines a model-system was developed. It has been shown, that the thin film properties like chemical composition and microstructure are independent of the substrate angle during deposition. Therefore it is possible to deposit films with consistent film properties over the whole film thickness.

In the course of this work the influence of the substrate material on the microstructure was investigated systematically. Before and after heat treatment XPS-profiles were made to investigate the diffusion behavior between substrate and thin film cathode. Some materials show a mixing after heat treatment while others substrate materials react with the film and form a new, battery-inactive phase. This substrate materials are therefore unsuitable as a substrate material. It turned out, that nickel is suitable as a substrate material for lithium-nickel-manganese-cobalt-oxygen-films.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Kurzzusammenfassung	II
Abstract	IV
Abkürzungsverzeichnis	X
Abbildungsverzeichnis	XVI
Tabellenverzeichnis	XXVI
1. Einleitung	1
2. Grundlagen und Literaturübersicht	3
2.1 Die Lithium-Ionen-Batterie	3
2.2 Kathodenmaterialien	8
2.2.1 Olivin-Struktur	8
2.2.2 Spinell-Struktur	9
2.2.3 Schicht-Struktur	10
2.3 Literaturübersicht zu Dünnschichtkathoden	19
2.3.1 LiCoO ₂ -Dünnschichten	21
2.3.2 LiNiO ₂ -Dünnschichten	23
2.3.3 Dünnschichten im System Li-Mn-O	24
2.4 Literaturübersicht zu Dünnschichtkathoden im System Li-Ni-Mn-Co-O	25
2.4.1 Laserstrahlverdampfen	27
2.4.2 Magnetronzerstäuben	28
2.4.3 Andere Verfahren	29
2.5 Elektrodenstrukturierung	30

3.	Experimentelle Grundlagen	31
3.1	Grundlagen der plasmaunterstützten Dünnschichtabscheidung	31
3.2	Schichtpräparation	36
3.3	Wärmenachbehandlung	38
3.4	Schichtdickenbestimmung	39
3.5	Untersuchung der chemischen Zusammensetzung	39
3.5.1	Induktiv eingekoppelte optische Plasmaemissionsspektroskopie	40
3.5.2	Trägergas-Heißextraktion	41
3.6	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	41
3.7	Rasterelektronenmikroskopie	42
3.8	Rasterkraftmikroskopie	43
3.9	Transmissionselektronenmikroskopie	44
3.10	Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano-Geometrie	45
3.11	Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall	48
3.12	Röntgenreflektometrie	51
3.13	Raman-Spektroskopie	53
3.14	Impedanzspektroskopie	56
3.15	Elektrochemische Untersuchungen	59
3.15.1	Galvanostatik	59
3.15.2	Zyklovoltammetrie	60
4.	Ergebnisse	62
4.1	Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks während der Dünnschichtabscheidung	63
4.1.1	Untersuchung der chemischen Zusammensetzung	65
4.1.2	Untersuchung der Bindungsverhältnisse und der Mikrostruktur	68
4.1.3	Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften	73
4.2	Variation des Atmosphärendrucks der Wärmenachbehandlung von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten	77
4.2.1	Untersuchung der chemischen Zusammensetzung	77
4.2.2	Untersuchung der Mikrostruktur	79

4.3	Variation der Temperatur der Wärmenachbehandlung von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten	84
4.3.1	Untersuchung der Mikrostruktur	84
4.3.2	Untersuchung der Oberflächentopographie	90
4.4	Variation der Schichtdicke von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten	98
4.4.1	Untersuchung der Mikrostruktur	99
4.4.2	Untersuchung der Oberflächentopographie	106
4.5	Variation der Plasmavorbehandlungsdauer der Substrate	111
4.5.1	Untersuchung der Oberflächentopographie	112
4.5.2	Untersuchung der Mikrostruktur	115
4.5.3	Untersuchung der elektrischen Eigenschaften	118
4.6	Dünnschichtabscheidung unter Variation des Substratwinkels	123
4.6.1	Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Metallatome	123
4.6.2	Untersuchung der Mikrostruktur	125
4.6.3	Untersuchung der Oberflächentopographie	128
4.7	Variation des Substratmaterials	130
4.7.1	Raman-Ergebnisse verschiedener Substratmaterialien	131
4.7.2	XPS-Sputtertiefenprofil von wie abgeschiedene Proben	133
4.7.3	Aluminium-Substrat	134
4.7.4	Gold-Substrat	136
4.7.5	Chrom-Substrat	138
4.7.6	Nickel-Substrat	140
4.7.7	Silizium-Substrat	142
4.7.8	Edelstahl-Substrat	144
4.7.9	Titannitrid-Zwischenschicht	146
4.7.10	Wolfram-Substrat	148
5.	Diskussion	150
5.1	Einflüsse des Argon-Arbeitsgasdrucks	150
5.1.1	Einfluss der Abscheideparameter auf die chemische Zusammensetzung	150
5.1.2	Einfluss auf die Mikrostruktur	153
5.1.3	Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften	158

5.2	Einflüsse der Wärmenachbehandlungsbedingungen	161
5.2.1	Einfluss des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung auf die chemische Zusammensetzung	161
5.2.2	Einfluss der Wärmenachbehandlung auf die Mikrostruktur der Proben hergestellt bei 0,5 Pa	162
5.2.3	Einfluss der Wärmenachbehandlung auf die Mikrostruktur der Proben hergestellt bei 7 Pa	165
5.3	Einflüsse der Schichtdicke	168
5.3.1	Einfluss der Schichtdicke in Proben, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa	169
5.3.2	Einfluss der Schichtdicke in Proben hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa	172
5.4	Einfluss der Substratvorbehandlung	173
5.4.1	Einfluss auf die Mikrostruktur	174
5.4.2	Einfluss auf die Rauheit	174
5.4.3	Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften	176
5.5	Einflüsse des Substratwinkels	177
5.5.1	Einfluss auf die chemische Zusammensetzung	179
5.5.2	Einfluss auf die Mikrostruktur und die Oberflächentopographie	180
5.6	Einflüsse des Substratmaterials	181
5.6.1	Einfluss des Substratmaterials auf die Mikrostruktur	181
5.6.2	Einfluss des Substratmaterials auf die Grenzfläche Dünnschicht/Substrat	182
6.	Zusammenfassung	190
	Eigene Veröffentlichungen	193
7.	Anhang	196
7.1	Literaturauswertng Li-Ni-Mn-Co-O-Dünnschichtkathoden	196
8.	Literaturverzeichnis	199

Abkürzungsverzeichnis

- A Fläche der Goldelektrodenkontakte
- a Gitterkonstante
- AES Auger-Elektronenspektrometrie
- AFM Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscopy)
- At.-% chemische Zusammensetzung in Atomprozent
- B Magnetische Flussdichte
- Bat.-T Batterie-Tests
- c Gitterkonstante
- CCD ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. charge-coupled device)
- c_i Ladungsteilchenkonzentration
- CV Zykelvoltammetrie (cyclic voltammetry)
- CVD Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition)
- d Abstand der Elektroden in einer Vakuumkammer
- D Dimension
- d_{hkl} Netzebenenabstand
- D_0 Diffusionskoeffizienten am absoluten Nullpunkt
- DMC Dimethylcarbonat
- E Elektrisches Feld

- e Elementarladung
- E_A Aktivierungsenergie für den Ladungsträgertransport
- E_a Aktivierungsenergien des Leitfähigkeitsmechanismus
- EC Ethylencarbonat
- EDX Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
- E_{I_0} Ionenenergie
- E_s Energieschwelle, ab der die Zerstäubung beginnt
- f Wechselspannungsfrequenz
- FTIR Fourier-Transform-Infrarotspektromete
- GDOS Glimmentladungsspektroskopie (engl. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)
- GITT Galvanostatische Titration (engl. Galvanostatic Intermittent Titration Technique)
- GIXRD Röntgendiffraktometrie unter streifenden Einfall (engl. Grazing Incidence X-ray Diffraction)
- HT Hochtemperaturphase
- i_0 Stromamplituden
- ICP-OES Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
- ISI Institute for Scientific Information

- J_{Ar^+} Argon-Ionensättigungsstromdichte
- JCPDS Definition des International Centre for Diffraction Data
- k_b Boltzmann-Konstante
- LIB Lithium-Ionen-Batterie
- LIPON Lithium-Phosphor-Oxinitrid
- LT Tieftemperaturphase
- Mech. Mechanische Analyse
- m_{Ion} Masse der zerstäubenden Ionen
- m_t Masse der Targetatome
- n Ganze Zahl
- N Nordpol eines Magnets
- NMC $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$
- p Arbeitsgasdruck
- PLD Laserstrahlverdampfen (engl. pulsed laser deposition)
- PVD Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition)
- R Widerstand
- R2R Roll-to-Roll
- RBS Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl. Rutherford Backscattering Spectrometry)

- REM Rasterelektronenmikroskop
- R_{ms} quadratische Rauheit (engl. root-mean-squared roughness)
- S Südpol im Magneten
- $s_e(\epsilon)$ Elektronische Bremsquerschnitt
- SEI Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt (engl. Solid-Electrolyt-Interface)
- $s_n(\epsilon)$ Elastische Bremsquerschnitt
- σ_{ges} Gesamtleitfähigkeit
- σ_i Einzelleitfähigkeit
- SPM Statistische Parameterkartierung (engl. Statistical Parametric Mapping)
- T Temperatur
- t Zeit
- TEM Transmissionselektronenmikroskop
- TGHE Trägergas-Heißextraktion
- Tof Flugzeit (engl. Time-of-Flight)
- U_0 Oberflächenbindungsenergie des Targets
- u_0 Spannungsamplitude
- UV Ultraviolett
- x Zahl

- XPS Röntgenphotoelektronenspektroskop (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
- XRD Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction)
- XRR Röntgenreflektometrie (engl. X-ray Reflectivity)
- y Zahl
- Y Zerstäubungsausbeute
- Y_{tot} Totale Zerstäubungsausbeute
- z Zahl
- Z_{Ion} Kernladungszahl der zerstäubenden Ionen
- Z_t Kernladungszahl der Targetatome
- \hat{Z} komplexer Widerstand
- α Korrekturfaktor für den Spannungsabfall von der Plasmamitte zum Plasmarand
- β Phase
- ε Reduzierte Energie
- λ Wellenlänge
- σ_{dc} Gleichstromleitfähigkeit
- φ Phase
- ω Kreisfrequenz
- dl Kleinstmögliche Verschiebung

- $d\xi$ Kleinstmögliche Änderung der elektrischen Polarisierbarkeit
- θ Einfallswinkel

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer nasschemischen Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang.	4
Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterie [9].	6
Abbildung 2.3: Kristalltypen der drei unterschiedlichen Interkalationsmaterialien: Schicht-Struktur (layered LiCoO_2 , 2D), Spinell-Struktur (spinel LiMn_2O_4 , 3D) und der Olivine-Struktur (olivine LiFePO_4 , 1D) und deren bekanntesten Vertreter [22].	8
Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der NMC Schicht-Struktur (Raumgruppe R-3m) [Software CrystalMaker].	13
Abbildung 2.5: Typisches Röntgendiffraktogramm einer NMC-Pulverprobe [55].	14
Abbildung 2.6: Raman-Spektren von HT- LiCoO_2 und NMC wärmenachbehandelt bei 700 °C und 900 °C [57].	15
Abbildung 2.7: Mit dem Programm „CrystalMaker“ simulierte Röntgendiffraktogramme von R-3m-Strukturen mit der chemischen Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ und $\text{Li}_{1,08}(\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,31})\text{O}_2$ bei vollständiger Kationenordnung. Zusätzlich wurde ein Röntgendiffraktogramm simuliert mit vollständig geordnete Kationenordnung und mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,08}(\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,31})\text{O}_2$.	16
Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Entladekapazität (discharge capacity) (schwarz), thermische Stabilität (thermal stability) (blau) und Zyklenstabilität (capacity retention) (rot) in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$. Die Nummern in den Klammern geben dabei die reziproken Zusammensetzungsverhältnisse in x, y und z von $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ an [65].	17
Abbildung 2.9: Schema verschiedener Texturen von LiCoO_2 nach [93].	22
Abbildung 3.1: Schema der Kathodenzerstäubung mittels Gleichspannungsquelle.	31
Abbildung 3.2: Schema des Hochfrequenz-Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubens mit Argon als Arbeitsgas bei geerdetem Substrathalter.	34
Abbildung 3.3: PVD-Beschichtungsanlage der Firma Leybold Heraeus des Typs Z 550.	37
Abbildung 3.4: Rohrofen der Firma Leybold Heraeus.	39
Abbildung 3.5: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Schicht auf einem Stahl-Substrat. Die Schicht wurde abgeschieden bei 0,5 Pa mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W und anschließend für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.	44
Abbildung 3.6: Schema der Anordnung von Probe zu Detektor und Röntgenquelle in der Bragg-Brentano-Geometrie.	46
Abbildung 3.7: Röntgendiffraktogramm eines polierten Edelstahl-Substrats (1.4301), welches anschließend bei 300 °C wärmenachbehandelt wurde. Die Reflexe stammen von Netzebenen des austenisch/martensitischen Gefüges.	48
Abbildung 3.8: Schema der Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall.	49

Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm eines polierten Edelstahl-Substrats (1.4301) gemessen mit der streifenden Einfall-Methode.	50
Abbildung 3.10: Schema des Versuchsaufbaus bei der Röntgenreflektometrie.	52
Abbildung 3.11: Schema des Prinzips der Raman-Streuung.	53
Abbildung 3.12: Schema der Raman-Modi der Schicht-Struktur. (Nach Julien [146])	54
Abbildung 3.13: Schema des Raman-Messaufbaus.	55
Abbildung 3.14: Exemplarisches Raman-Spektrum einer abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht mit anschließender Wärmenachbehandlung.	56
Abbildung 3.15: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Pulver-Kathode im Spannungsbereich zwischen 2,5 V und 4,5 V. Als Elektrolyt kam eine EC-DMC LiPF_6 Lösung zum Einsatz. [147]	60
Abbildung 4.1: Aufwachsrate der auf (100)-Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. Es wurde ein $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Target mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W zerstäubt.	64
Abbildung 4.2: Dichte der wie abgeschiedenen Schichten, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 7 Pa. Zum Vergleich wurden die theoretischen Dichten der Randsysteme LiCoO_2 , LiNiO_2 und λ - LiMnO_2 aufgeführt.	65
Abbildung 4.3: Chemische Zusammensetzung in Atomprozent der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks, hergestellt mit Magnetronzerstäuben bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung befinden sich die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich die theoretische chemische Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.	66
Abbildung 4.4: $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks hergestellt mit Magnetronzerstäuben bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung befinden sich das $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich das theoretische $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.	67
Abbildung 4.5: $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks, hergestellt mit Magnetronzerstäuben bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung befindet sich das $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich das theoretische Um die für $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.	68
Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung der JCPDS 00-056-0147-Karte.	69
Abbildung 4.7: Raman-Spektren der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks.	70

Abbildung 4.8: TEM-Abbildungen (a) einer auf einem Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks mit dazugehörigem Beugungsbild (b). 71

Abbildung 4.9: TEM-Abbildungen (a) einer auf einem Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks mit dazugehörigem Beugungsbild (b). 73

Abbildung 4.10: Zyklovoltamogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa (schwarz) und 7 Pa (rot) Argon-Arbeitsdrucks. 74

Abbildung 4.11: Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit der Spannung der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa (schwarze Linien) und 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks (rote Linien). 75

Abbildung 4.12: Lade- und Entladekapazität der auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks. 76

Abbildung 4.13: Lade- und Entladekapazität der auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks. 76

Abbildung 4.14: Chemische Zusammensetzung in Atomprozent der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ - bei 0,5 Pa und 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten sind für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 78

Abbildung 4.15: Röntgendiffraktogramme von auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Zusätzlich ist ein Röntgendiffraktogramm einer 1,5 µm dicken Probe nach der Wärmenachbehandlung auf einem Silizium-Substrat abgebildet. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147). 80

Abbildung 4.16: Raman-Spektren von auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 81

Abbildung 4.17: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147). 82

Abbildung 4.18: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem

Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147). 83

Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147). 85

Abbildung 4.20: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 86

Abbildung 4.21: TEM-Abbildungen (a) einer auf Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung mit dazugehörigen Beugungsbild (b). Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 87

Abbildung 4.22: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147). 88

Abbildung 4.23: Raman-Spektren der auf Edeltahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 89

Abbildung 4.24: TEM-Abbildungen (a) einer auf Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung mit dazugehörigen Beugungsbild (b). Die Schicht wurde für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 90

Abbildung 4.25: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 91

Abbildung 4.26: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa. 92

Abbildung 4.27: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa. 92

Abbildung 4.28: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 93

Abbildung 4.29: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 94

Abbildung 4.30: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 95

Abbildung 4.31: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa. 96

Abbildung 4.32: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa. 96

Abbildung 4.33: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 97

Abbildung 4.34: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 98

Abbildung 4.35: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit der dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147). 99

Abbildung 4.36: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung. 100

Abbildung 4.37: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 101

Abbildung 4.38: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 102

Abbildung 4.39: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 103

Abbildung 4.40: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung. 104

Abbildung 4.41: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 105

Abbildung 4.42: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 106

Abbildung 4.43: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke von wie abgeschiedenen und anschließenden Wärmenachbehandlung Schichten. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) bei 600 °C wärmenachbehandelt. 107

Abbildung 4.44: AFM-Abbildung einer auf Edelstahl-Substrat abgeschiedenen 100 nm dicken Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 108

Abbildung 4.45: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke von wie abgeschiedenen und anschließenden wärmenachbehandelten Schichten. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 109

Abbildung 4.46: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt auf einem Edelstahl-Substrat bei 7 Pa mit einer Schichtdicke von 100 nm. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 110

Abbildung 4.47: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer wärmenachbehandelten, 100nm dicken Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht auf einem Edelstahl-Substrat, abgeschieden bei 7 Pa bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. 110

Abbildung 4.48: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung von wie abgeschiedenen sowie wärmenachbehandelten Schichten. 113

Abbildung 4.49: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 30 Minuten lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt. 114

Abbildung 4.50: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 180 Minuten lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt. 114

Abbildung 4.51: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 115

Abbildung 4.52: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. 116

Abbildung 4.53: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa nach der Wärmenachbehandlung in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 117

Abbildung 4.54: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats nach der Wärmenachbehandlung. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. 118

Abbildung 4.55: Nyquist-Auftragungen einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 12 Minuten ($R_{ms} = 23$ nm) lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt. 119

Abbildung 4.56: Nyquist-Auftragungen einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 60 Minuten ($R_{ms} = 41$ nm) lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt. 120

Abbildung 4.57: Nyquist-Auftragungen einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 180 Minuten ($R_{ms} = 70$ nm) lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt. 121

Abbildung 4.58: Arrhenius-Auftragungen für die wärmenachbehandelten Proben mit einer verschiedenen Plasmavorbehandlungszeiten vor der Schichtabscheidung. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. Die auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichte die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt mit anschließender Wärmenachbehandlung. 122

Abbildung 4.59: Chemische Zusammensetzung der metallischen Elemente in Atomprozent der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit des Substratwinkels. Auf der rechten Seite der Abbildung befinden sich die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich die chemische Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. 124

Abbildung 4.60: Atomare Verhältnisse der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden in Abhängigkeit des Substratwinkels. Auf der rechten Seite der Abbildungen befinden sich die entsprechenden Verhältnisse des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. 125

Abbildung 4.61: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit des Substratwinkels. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 126

Abbildung 4.62: Raman-Spektren in Anhängigkeit des Substratwinkels von auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, welche mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa hergestellt wurden. 126

Abbildung 4.63: Röntgendiffraktogramme der auf Edeltahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa in Abhängigkeit des Substratwinkels nach der Wärmenachbehandlung. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147). 127

Abbildung 4.64: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa, in Abhängigkeit Substratwinkels nach der Wärmenachbehandlung. 128

Abbildung 4.65: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Substratwinkels von wärmenachbehandelten Schichten. Die Schichten wurden bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden mit anschließender Wärmenachbehandlung. 129

Abbildung 4.66: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, abgeschieden bei 0° mit anschließender Wärmenachbehandlung. 129

Abbildung 4.67: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, abgeschieden bei 89° mit anschließender Wärmenachbehandlung. 130

Abbildung 4.68: Raman-Spektren von wie abgeschiedene Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Substratmaterials. Die Schichten wurden bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 132

Abbildung 4.69: Raman-Spektren von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, welche auf verschiedenen Substratmaterialien bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden und wärmenachbehandelt wurden. 133

Abbildung 4.70: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Edelstahl als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. Der Lithium 1s Peak überlappt mit den 3p Peaks der Übergangsmetalle, so dass es an der Grenzfläche NMC/Schicht/Substrat zu Artefakten kommt. Aus diesem Grund wird das Lithium-Tiefenprofil nur bis zur Grenzfläche wiedergegeben. 134

Abbildung 4.71: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und anschließend wärmebehandelten Schicht mit Aluminium als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Al: JCPDS 03-065-2869; LiAl_3 : JCPDS 03-065-6151). 135

Abbildung 4.72: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Aluminium als Substratmaterial mit anschließender Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 136

Abbildung 4.73: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Gold als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Au: JCPDS 03-065-2870) 137

Abbildung 4.74: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Gold als Substratmaterial nach anschließender Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 138

Abbildung 4.75: Röntgendiffraktogramme einer mit Magnetronzerstäuben hergestellten und sequenziell wärmebehandelten Schicht mit Chrom als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Cr: JCPDS 00-066-0694) 139

- Abbildung 4.76:** XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Chrom als Substratmaterial nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 140
- Abbildung 4.77:** Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Nickel als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Ni: JCPDS 01.078.7533; NiO: JCPDS 01-073-1519) 141
- Abbildung 4.78:** XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Nickel als Substratmaterial nach anschließender Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 142
- Abbildung 4.79:** Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Silizium als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: JCPDS 00-024-0651) 143
- Abbildung 4.80:** XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Silizium als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 144
- Abbildung 4.81:** Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Edelstahl als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147) 145
- Abbildung 4.82:** XPS-Sputtertiefenprofile einer wie abgeschiedenen Schicht mit Edelstahl als Substratmaterial nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 146
- Abbildung 4.83:** Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit TiN als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; $\text{TiN}_{0,9}$: JCPDS 00-031-1403) 147
- Abbildung 4.84:** XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit TiN als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 147
- Abbildung 4.85:** Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Wolfram als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Li_2WO_4 : JCPDS 00-004-0806) 148
- Abbildung 4.86:** XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Wolfram als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. 149
- Abbildung 5.1:** Schematische Zusammensetzung wie abgeschiedener Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. 152
- Abbildung 5.2:** Positionen der Reflexe hervorgerufen von den wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. 154
- Abbildung 5.3:** Mittlere Korngröße der wie abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. Die jeweiligen Kornorientierungen sind den Datenpunkten hinzugefügt. 156
- Abbildung 5.4:** Lade- und Entladekapazität von wie abgeschiedene Schicht hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 7 Pa in Abhängigkeit der Zyklenzahl. 159
- Abbildung 5.5:** Linienlage des (110)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des Atmosphären-Druck während der Wärmenachbehandlung bei 600 °C in einer Argon-Sauerstoff- Atmosphäre. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (110)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147). 162

- Abbildung 5.6:** Korngröße von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des Atmosphären-Druck während der Wärmenachbehandlung bei 600 °C in einer Argon-Sauerstoff- Atmosphäre. 163
- Abbildung 5.7:** Linienlage des (012)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 7 Pa in Abhängigkeit des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung bei 600 °C in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (012)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147). 165
- Abbildung 5.8:** Reflex-Intensität des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten in Abhängigkeit des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa. 166
- Abbildung 5.9:** Reflex-Intensität des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten in Abhängigkeit der Temperaturwährend der Wärmenachbehandlung abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa. 167
- Abbildung 5.10:** Linienlage des (012)- und (018)-Reflexes von wie abgeschiedenen Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des der Schichtdicke Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (012)- und (018)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147). 170
- Abbildung 5.11:** Linienlage des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des der Schichtdicke Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (003)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147). 171
- Abbildung 5.12:** (018)-Reflex-Intensität von wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa. 173
- Abbildung 5.13:** Schema eines Roll-to-Roll-Prozesses (R2R) mit anschließender Wärmenachbehandlung. 178
- Abbildung 5.14:** Schema des untersuchten Modelversuchs zur Bestimmung des Einflusses des Winkels zwischen Target und Substrat während der Dünnschichtabscheidung. 178
- Abbildung 5.15:** Schematisches Zusammensetzung wärmenachbehandelter Schichten in Abhängigkeit des Substratwinkels während der Abscheidung. 179

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anzahl der Veröffentlichungen, in denen die entsprechenden Analyseverfahren eingesetzt wurden, basierend auf der Tabelle 2 im Anhang.	26
Tabelle 2: Ermittelte Messwerte aus Abbildung 4.55 bis Abbildung 4.57	121
Tabelle 3: Gegenüberstellung der Eigenschaften verschiedener Substratmaterialien. „+++“ bedeutet dabei, dass das Material bei der jeweiligen Kategorie sehr gute Eigenschaften aufweist. „+“ steht somit für gute, „0“ für durchschnittliche, „-“, für schlechte und „—“, für sehr schlechte Eigenschaften in der jeweiligen Kategorie.	188
Tabelle 4: Literaturübersicht von Dünnschichtkathoden im Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O	196

1. Einleitung

Aus der heutigen Gesellschaft sind mobile Kommunikations- und Unterhaltungselektronik nicht mehr wegzudenken. Laptops, Tablets, Smartphones und Fotokameras sind ein fester Bestandteil unseres Alltags geworden. Deren Absatz stieg in den letzten Jahren stetig an. Um die immer größeren und leistungsfähigeren Geräte mit ausreichend Energie zu versorgen, sind die Hersteller dazu gezwungen die Energiespeicher immer weiterzuentwickeln, um den gestiegenen Anforderungen gerecht zu werden. So muss die Kapazität erhöht, die Ladezeit verkürzt sowie die Lebensdauer des Energiespeichers verlängert werden, ohne dabei die Größe der Batterie und die Herstellungskosten zu erhöhen. Lithium-Ionen-Batterien verbinden ein geringes Gewicht mit einer hohen Leistungs- und Energiedichte und sind deshalb nicht ohne Grund die am häufigsten eingesetzten Energiespeicher für portable elektrische Geräte.

Die zur Zeit am meisten verbreitete Materialkombination von Lithium-Ionen-Batterien besteht aus LiCoO_2 als Kathode (negative Elektrode) und Graphit als Anode (positive Elektrode). Diese Kombination wurde bereits im Jahre 1991 von Sony kommerzialisiert. Jedoch bringt LiCoO_2 auch gewisse negative Eigenschaften mit sich. So ist Kobalt aufgrund seiner Toxizität umweltschädlich und seiner Ressourcenknappheit teuer. Eine weitere Herausforderung mit der sich die Forschung und Industrie beschäftigt, ist die hohe Entzündlichkeit der eingesetzten flüssigen Elektrolyte.

Wird anstelle eines Flüssigelektrolyts ein Feststoffelektrolyt eingesetzt, so besteht die Gefahr der Explosion, Entzündung oder des Auslaufens nicht. Ein Nachteil dieser Feststoffelektrolyte ist die im Vergleich zum den Flüssigelektrolyten verringerte Lithium-Ionen-Leitfähigkeit und die damit verbundenen schlechteren Eigenschaften wie beispielsweise eine langsamere Ladezeit bei gleicher Elektrolytdicke der gesamten Lithium-Ionen-Batterie. Um diese Problematik zu lösen, bedient man sich des Stapelns von dünnen Kathoden-, Anoden- und Elektrolytschichten im Nano- bis Mikrometerbereich. Dabei bedarf es Dünnschichten, die den Anforderungen nach einer hohen Lithium-Ionen-Leitfähigkeit, sowie einer höheren Kapazität im Vergleich zu LiCoO_2 gerecht werden.

Ein neues Kathodenmaterial, welches LiCoO_2 langsam aber stetig bei den konventionellen Schichten verdrängt ist $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$. Es kristallisiert in der gleichen Kristallstruktur wie LiCoO_2 , ist aber aufgrund der geringeren Menge eingesetzten Kobalts umweltfreundlicher und kostengünstiger. Außerdem besitzt es eine höhere theoretische Kapazität. Vor allem Lithium-reiche $\text{Li}_z(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ Kathodenmaterialien erweckten in den letzten Jahren Aufmerksamkeit aufgrund ihrer außerordentlich hohen Kapazität, sowie ihrer hohen Zyklenstabilität.

Dünnschichtsysteme bieten weiterhin den wissenschaftlichen Vorteil, dass damit intrinsische Materialeigenschaften erforscht werden können ohne die typischen Additive wie Binder, Weichmacher, Leitadditive. Damit ist die Erforschung der Lithium-Leitfähigkeitseigenschaften des Aktivmaterials möglich.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung und Analyse von Dünnschicht-Kathoden im Materialsystem Li-Ni-Mn-Co-O. Die untersuchten Schichten werden mittels Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben hergestellt. Dabei sollen vielversprechende Prozessparameter erarbeitet werden und die Aufskalierbarkeit auf großindustrielle Maßstäbe erforscht werden. Durch die systematische Variation der Abscheidebedingungen sollen Korrelationen zwischen Prozessparameter, Schichteigenschaften, sowie elektrochemischen Eigenschaften aufgestellt werden.

2. Grundlagen und Literaturübersicht

Dieses Kapitel befasst sich mit den Grundlagen und dem Aufbau von Lithium-Ionen-Batterien (LIB). Dazu wird zuerst die prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Zelle erklärt, sowohl als nasschemische als auch als feststoffbasierte Variante, wobei auch Materialien für die einzelnen Komponenten betrachtet werden. Anschließend wird eine Übersicht über verschiedene Kathodenmaterialien, deren Struktur sowie deren Eigenschaften gegeben. Dabei wird besonders auf Kathodenmaterialien mit sogenannter Schicht-Struktur eingegangen, wie LiCoO_2 , LiNiO_2 und $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$. Daraufhin werden verschiedene Methoden der Dünnschichtabscheidung, sowie verschiedenen Dünnschichtkathodenmaterialien mit Schicht-Struktur präsentiert. Dieser Abschnitt wird abgeschlossen mit einer umfangreichen Literaturrecherche zu Dünnschichtkathoden für Lithium-Ionen-Batterien im Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O (NMC). Das Kapitel endet mit einem Überblick zu 3D-Modifizierungen von Dünnschichtbatterien.

2.1 Die Lithium-Ionen-Batterie

Eine Batterie konvertiert die in sich gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie. Dabei bezeichnet der Begriff „Batterie“ mehrere elektrochemische Zellen, welche miteinander kombiniert sind. Jedoch wird in heutiger Zeit je nach Umfeld und Anwendung auch öfters der Begriff „Batterie“ für eine einzelne elektrochemische Zelle an sich verwendet, beispielsweise im Modelbau. Bei Lithium-Ionen-Batterien handelt es sich um sogenannte Sekundärbatterien, die, anders als bei Primärbatterien, wiederholt be- und entladen werden können. Sie werden auch als Akkumulatoren bezeichnet. Ihr Aufbau ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt.

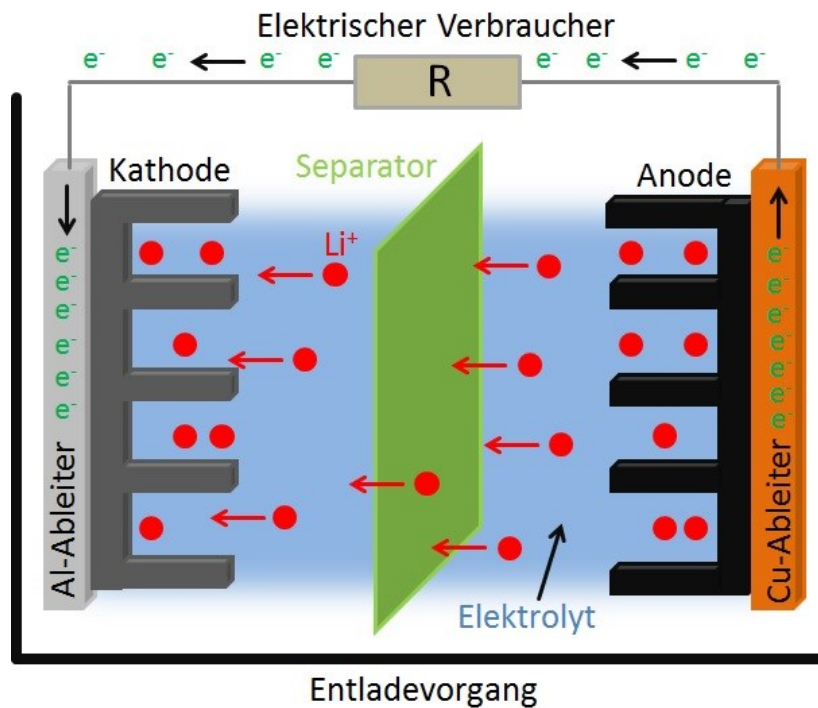


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer nasschemischen Lithium-Ionen-Zelle beim Entladevorgang.

Eine Lithium-Ionen-Batterie besteht aus zwei räumlich getrennten Elektroden, an denen während des Betriebs Redox-Prozesse ablaufen. Das Aktivmaterial der negativen Elektrode besteht oft aus Graphit. Als positive Elektrode können ionische Verbindungen von Lithium mit Übergangsmetalloxiden eingesetzt werden. Der bekannteste Vertreter dieser Lithium-Übergangsmetalloxide ist $LiCoO_2$. Aber auch $LiMn_2O_4$ und $Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O_2$ kommen häufig zum Einsatz. Die beiden Elektroden befinden sich im Kontakt mit einem flüssigen Elektrolyt und werden durch einen Separator voneinander getrennt, welcher der mechanischen, sowie elektrischen Trennung dient. Der Elektrolyt ist ein Gemisch aus organischen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), und einem darin gelösten Lithium-Leitsalz wie beispielsweise $LiPF_6$ oder $LiClO_4$. Der Flüssigelektrolyt ist dabei ein reiner Ionenleiter, welcher aber elektrisch isolierend ist, um einen Kurzschluss innerhalb der Zelle zu verhindern und das Fließen des elektronischen Stroms nur im äußeren Stromkreis, d.h. durch den elektrischen Verbraucher, zu gewährleisten.

Beim Entladen der Lithium-Ionen-Batterien tritt ein Lithium-Ion aus der Graphitelektrode aus und diffundiert durch den Flüssigelektrolyt und Separator zur gegnerischen Elektrode. Dort wird das Lithium-Ion in das Übergangsmetalloxid eingelagert. Da dadurch auch elektrische Ladung transportiert wird, muss diese ausgeglichen werden. Dazu gibt das Lithium-Atom beim Austritt aus der Graphitelektrode ein Elektron ab, welches über einen externen Stromkreis zur Gegenelektrode fließt [1, 2]. Dort rekombiniert das Elektron mit den eingelagerten Lithium-Ionen. Der Elektronenstrom kann dabei zur Versorgung von elektrischen Verbrauchern genutzt werden. Wird das Lithium-Ion in die Kristallstruktur der Elektrode reversibel ein- und ausgelagert, so bezeichnet man dies als Interkallation. Reagiert das Lithium-Ion während des Be- und Entladens der Elektroden und bildet dabei neue Phasen so spricht man von Konversion. Das Lithium-Schwefel-System ist ein bekannter Vertreter dieser Art der Lithium-Ionen-Batterie [3–8].

Die positive Elektrodenseite wird allgemein als Kathode bezeichnet, während die negative Elektrodenseite die Anode definiert. An der Kathode läuft laut Definition die Reduktion der beteiligten Spezies statt, während an der Anode die Oxidation stattfindet. Da jedoch die Lithium-Ionen-Batterie in beide Richtungen betrieben werden kann, ändern sich die Bezeichnungen der beiden Elektroden je nach Betriebszustand. Dies könnte jedoch zur Verwirrung führen, sodass im Weiteren aus Gründen der Eindeutigkeit die Elektroden wie beim Entladevorgang der Batterie definiert werden.

Ein Vorteil der Lithium-Ionen-Batterien ist ihre hohe Energiedichte. Dies birgt jedoch auch eine gewisse Gefahrenquelle. Beispielsweise durch Kurzschlüsse, welche öfter bei Lithium-Ionen-Batterien mit Lithium-Anode durch Dendritenwachstum hervorgerufen werden, kann es zu einer extrem schnellen Energiefreisetzung kommen, einhergehend mit einem starken Temperaturanstieg. Dieser Temperaturanstieg kann wiederum in Kombination mit dem hochentzündlichen Flüssigelektrolyten zum Brand oder zur Explosion führen. Mehr Sicherheit kann dadurch erzielt werden, dass der brennbare flüssige Elektrolyt durch einen nicht brennbaren Feststoffelektrolyt ersetzt wird, was in Abbildung 2.2 schematisch dargestellt ist.

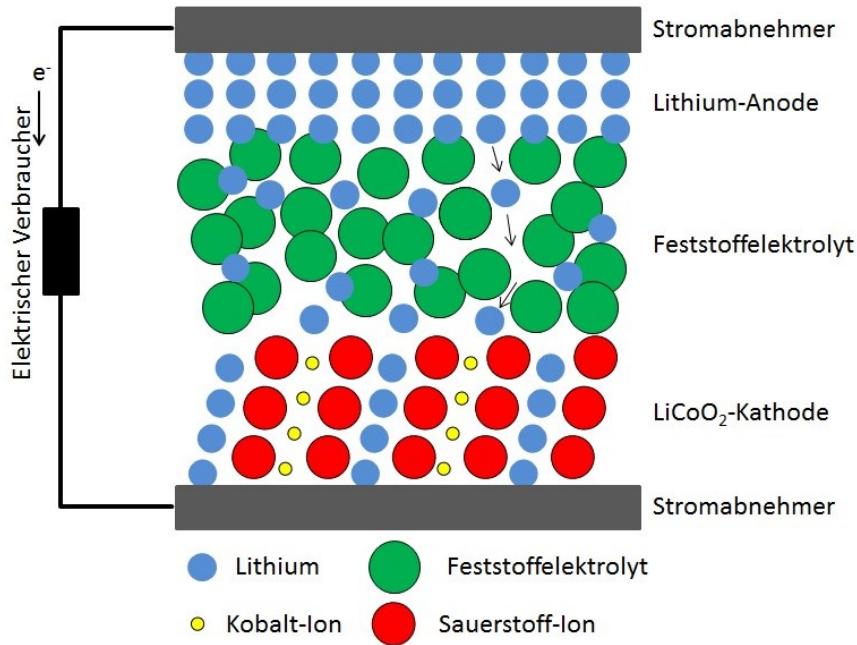


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterie [9].

Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus einer Kathode, einer Anode und einem Feststoffelektrolyt. Für die Kathode und Anode werden meist die gleichen Materialien wie bei der nasschemischen Lithium-Ionen-Batterie eingesetzt. Die Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterie besitzt eine Gesamtdicke von typischerweise 10 μm . Der Feststoffelektrolyt ist zwischen 500 nm und 2 μm dick. Amorphes Lithium-Phosphor-Oxinitrid (LiPON) ist derzeit der meisteingesetzte Feststoffelektrolyt [10]. Aber auch andere Festelektrolyten wie Lithium-Aluminium-Titan-Phosphor-Oxid (LATP) und Lithium-Aluminium-Germanium-Phosphor kommen zum Einsatz [11–18].

Feststoffelektrolyte bieten nicht nur Vorteile gegenüber den Flüssigelektrolyten, wie die Nicht-Brennbarkeit, sondern auch Nachteile. Die Lithium-Ionenleitfähigkeit von Flüssigelektrolyten liegt im Bereich von 10^{-2} Scm^{-1} . Feststoffelektrolyte besitzen eine weitaus geringere Lithium-Ionenleitfähigkeit. Diese liegt typischerweise im Bereich von 10^{-6} Scm^{-1} bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Dadurch verringert sich die Gesamtleitfähigkeit von Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterien gegenüber nasschemischen Lithium-Ionen-Batterien. Dies könnte prinzipiell zumindest teilweise durch eine geringere Dicke des Feststoffelektrolyts von beispielsweise 200 nm gegenüber den typischen Dicken des Separator-Flüssigelektrolyt-Systems von $20 \text{ }\mu\text{m}$ ausgeglichen werden. Durch die Entwicklung neuer Feststoffelektrolyte mit erhöhter Ionenleitfähigkeit könnte der Nachteil der geringen Leitfähigkeit des Feststoffelektrolyts nahezu kompensiert werden. So konnte beispielsweise in der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten im IAM des KIT ein Feststoffelektrolyt im System Li-V-Si-O entwickelt werden, welcher bei Raumtemperatur eine Lithium-Ionenleitfähigkeit von 10^{-4} Scm^{-1} aufweist [19].

Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterien bieten noch weitere Vorteile. Sie sind besonders zyklenstabil, wodurch Batterien über 50.000-mal be- und entladen werden können [20]. Da nur noch Festkörper/Festkörper-Grenzflächen existieren, bleiben Nebenreaktionen, anders als beim Flüssigelektrolyten, aus. Sich möglicherweise bildende Risse und Abplatzungen in den Elektroden aufgrund der Volumenänderung während des Be- und Entladens, können sich nicht mehr in dem Elektrolyt lösen, womit ein Verlust des elektrischen Kontakts mit den Stromabnehmern verhindert wird. Außerdem ist eine Abscheidung auf flexiblen Polymersubstraten möglich.

Zusätzlich ermöglichen die Feststoff-Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterie den Aufbau von sogenannten 3D-Lithium-Ionen-Batterien. Dabei können die Grenzflächen so gestaltet werden, dass die Diffusionswege zwischen den Elektroden möglichst kurz werden. Außerdem können mehrere Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterien übereinander abgeschieden werden, wodurch sich eine interessante Möglichkeit ergibt, die volumetrische Kapazität zu erhöhen.

2.2 Kathodenmaterialien

Wie im vorherigen Abschnitt angesprochen, steht für die Kathode eine Fülle an ionischen Verbindungen zur Verfügung. Wichtige Kathodenmaterialtypen sind sogenannte Interkalationsmaterialien, welchen den Lithium-Ionen ein Wirtsgitter zur Verfügung stellen, in das sie reversibel ein- und ausgelagert werden können [21]. Diese Wirtsgitter bestehen meist aus Übergangsmetalloxiden oder aus Polyanionenverbindungen, welche in verschiedene Kristalltypen unterteilt werden. Die drei wichtigsten sind die Schicht-, die Spinell- und die Olivin-Struktur (siehe Abbildung 2.3 [22]).

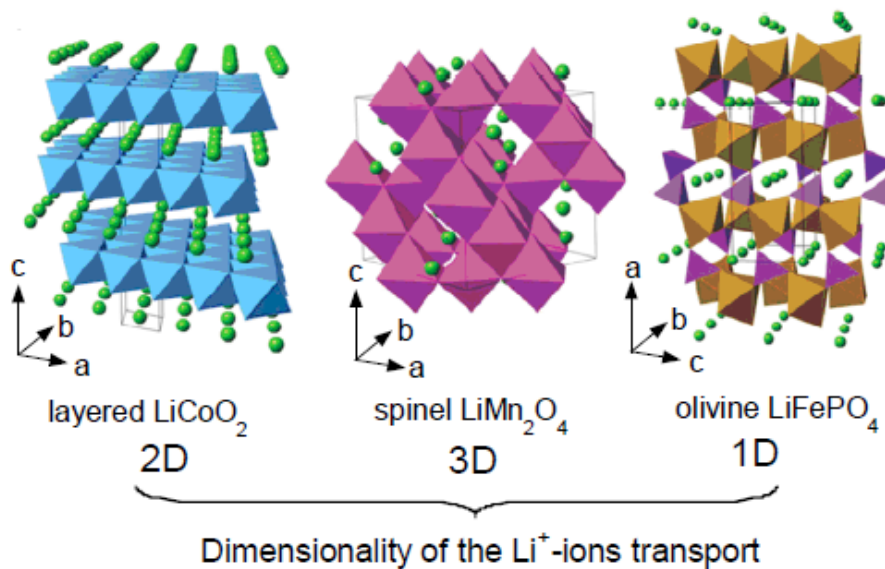


Abbildung 2.3: Kristalltypen der drei unterschiedlichen Interkalationsmaterialien: Schicht-Struktur (layered LiCoO_2 , 2D), Spinell-Struktur (spinel LiMn_2O_4 , 3D) und der Olivin-Struktur (olivine LiFePO_4 , 1D) und deren bekanntesten Vertreter [22].

2.2.1 Olivin-Struktur

Der bekannteste Vertreter der Olivin-Struktur ist LiFePO_4 (LFP). Dieser ist von unterschiedlichen Forschergruppen untersucht worden [23, 24]. LiFePO_4 besitzt eine orthorombische Elementarzelle und die Raumgruppe $Pnma$. Sie besteht aus einem verzerrten, hexagonal dicht gepackten Sauerstoffkristalluntergitter, in dem die Li^+ und Fe^{2+} 50 % der Oktaederlücken und P^{5+} 12,5 % der Tetraederlücken besetzen. Die FeO_6 -Oktaeder sind miteinander über ihre Ecken und über die Kanten verbunden und formen dabei Ketten.

Die theoretische Kapazität von LiFePO_4 beträgt 170 mAh/g. Die Ein- und Auslagerung gegen eine Lithium-Anode gemessen (Lithium-Halbzelle) findet bei 3,45 V statt. LiFePO_4 weist allerdings eine schlechte elektronische Leitfähigkeit (10^{-9} Scm^{-1} [10]) auf, wodurch eine geringe Zyklenstabilität hervorgerufen wird [25]. Diese kann verbessert werden, indem das Material mit Kohlenstoff vermischt wird [26]. Außerdem ist der Diffusionskoeffizient von Lithium anisotrop und hängt stark von der jeweiligen Kristallrichtung ab. Entlang den Lithiumtunneln geht die Diffusion sehr schnell ($D \approx 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) von statten, während sie in die anderen Richtungen langsamer abläuft ($D \approx 1 \cdot 10^{-10} - 1 \cdot 10^{-46} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) [27]. Die experimentell erreichte Kapazität beträgt circa 120 mAh/g nach über 800 Vollzyklen [28]. Aufgrund der eingesetzten Elemente ist LiFePO_4 umweltfreundlich und kostengünstig und ist thermodynamisch sehr stabil [24, 29]. Beim Erhitzen, sowie beim Be- und Entladen gibt es keinen Sauerstoff ab, wodurch es ein sehr sicheres Material ist und damit geeignet für Anwendungen im Automobilbereich.

2.2.2 Spinell-Struktur

Das kommerziell häufig genutzte LiMn_2O_4 (LMO) zählt zur Gruppe der Spinell-Strukturen. Dieser kubische Spinell kristallisiert in der Raumgruppe $Fd-3m$. Die doppelt negativ geladenen Sauerstoffanionen bilden ein kubisch dichtes gepacktes Kristalluntergitter. Die Lithium-Ionen besetzen 12,5 % der Tetraederlücken und die Mangankationen 50% der Oktaederlücken. Durch die geforderte Ladungsneutralität im Kristall beträgt der mittlere Oxidationszustand der Mangankationen dadurch +3,5, womit jeweils die Hälfte der Mangankationen in einem Oxidationszustand von +3 bzw. +4 vorliegen. Die MnO_6 -Oktaeder bilden ein dreidimensionales, über Ecken verbundenes, Netzwerk. Jeder LiO_4 -Tetraeder teilt sich mit vier benachbarten nicht besetzten Oktaederlücken seine Flächen.

Diese Struktur bietet den Lithium-Ionen Diffusionspfade in alle drei Raumrichtungen, welche alle senkrecht aufeinander stehen [30, 31]. Die Lithiumdiffusionskonstante liegt zwischen $3,5 - 7,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [32]. Diese, im Vergleich zu LiCoO_2 ($D \approx 1 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [33]), verbesserten kinetischen Eigenschaften haben eine verringerte theoretische Kapazität zur Folge [34]. Die theoretische Kapazität beträgt 148 mAh/g und die Lithium Ein- und Auslagerung findet gemessen gegen eine metallische Lithium-Anode bei einer Spannung von circa 4,0 V statt. Wie LiFePO_4 ist LiMn_2O_4 kostengünstig und umweltfreundlich. Die experimentell erreichte Kapazität beträgt circa 120 mAh/g [35]. Beim Zyklieren des Kathodenmaterials kann es zu Seitenreaktionen

mit dem Elektrolyt, zur Bildung von gasförmigem Sauerstoff, zum Herauslösen von Mangankationen und zur Bildung von $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ kommen, was sich negativ auf die Zyklenstabilität auswirkt [34].

2.2.3 Schicht-Struktur

Das Elektrodenmaterial LiCoO_2

Das von Goodenough et al. [36] entwickelte LiCoO_2 ist das wirtschaftlich erfolgreichste Kathodenmaterial. Es ist der bekannteste Vertreter der sogenannten Schicht-Strukturen. Es ist von SONY erstmalig im Jahre 1991 in Verbindung mit einer Graphitanode erfolgreich als erste kommerzielle Lithium-Ionen-Batterie auf den Weltmarkt etabliert worden und dominiert diesen auch heute noch [37].

Im Allgemeinen kann LiCoO_2 in drei unterschiedlichen Phasen kristallisieren [38]. In der Hochtemperaturphase (engl. high temperature phase, HT- LiCoO_2), der Tieftemperaturphase (engl. low temperature phase, LT- LiCoO_2) und der Steinsalz-Phase. Die Hochtemperaturphase ist isostrukturell zu $\alpha\text{-NaFeO}_2$ und besitzt die Raumgruppe R-3m. Sie besteht aus einem kubisch dichtest gepackten Sauerstoffkristalluntergitter mit zu gleichen Teilen durch Lithium- und Kobalt-Kationen besetzten Oktaederlücken. Dabei formen sich Lithium- und Kobaltebenen, welche alternierend zwischen den (111)-Sauerstoffebenen angeordnet sind. Die Struktur zählt zu den rhomboedrischen Kristallstrukturen, in den die 3a Wyckoffpositionen von Lithium-, die 3b von Kobalt- und die 6c Positionen von Sauerstoffionen besetzt sind. Der Oxidationszustand der Lithium-, Kobalt- und Sauerstoffionen ist +1, +3 und -2. Zur einfacheren Darstellung werden drei rhomboedrische Einheitszellen zu einer hexagonalen Einheitszelle zusammengefasst. Alle drei Phasen weisen ein kubisch dichtest gepacktes Sauerstoffkristalluntergitter auf. Bei der Tieftemperaturphase handelt es sich um eine spinell-ähnlichen Struktur (Raumgruppe Fd-3m). Im Falle der Steinsalzstruktur besetzen die Kationen Lithium und Kobalt statistisch die Oktaederlücken (Raumgruppe Fm-3m).

In der Hochtemperaturphase ist eine gute, zweidimensionale Lithium-Diffusion in den Lithium-Ebenen möglich [39]. Durch den großen Atomradienunterschied zwischen den Li^+ und Co^{3+} (0,076 nm und 0,054 nm [40]) gilt LiCoO_2 als ein Material ohne Kationendurchmischung. Das bedeutet, dass die Lithium-Ionen nur die Lithium-Plätze und die Kobalt-Ionen nur die Kobalt-Plätze

besetzen. Die theoretische Kapazität beträgt 275 mAh/g. Der Entladeprozess von Li_xCoO_2 ist reversibel zwischen $1 \geq x \geq \sim 0,5$, was zu einer praktischen Kapazität von 140 mAh/g führt. Eine tiefere Entladung der Kathode ergibt eine Steigerung der Kapazität zulasten der Zyklenstabilität [41]. Die Vorteile von LiCoO_2 sind die geringe Selbstentladungsrate (96,8 % nach 200), eine hohe Entladespannung (4,2 V), eine hohe Kapazität sowie eine gute Zyklenstabilität [42]. Die größten Nachteile sind die hohen Kosten, aufgrund des Kobalts, die geringe thermische Stabilität und der schnelle Kapazitätsverlust beim beschleunigten Entladen oder beim Tiefenentladen [21]. Die geringe thermische Stabilität führt zu einem exothermen freisetzen von Sauerstoff und dem Entstehen eines sogenannten „thermal runaway“, was zum Entzünden der Zelle führen kann [43]. Dies erforderte die Entwicklung neuerer Kathodenmaterialien.

Das Elektrodenmaterial LiNiO_2

Niedrigere Kosten, bessere Umweltverträglichkeit und eine erhöhte Kapazität im Vergleich zu LiCoO_2 sind die Hauptgründe für die Forschungsanstrengungen des zu LiCoO_2 isostrukturellen LiNiO_2 . Jedoch tendiert reines LiNiO_2 bei der Herstellung sowie bei der Zyklierung dazu, dass spontan reduziertes Ni^{2+} Lithiumplätze besetzt, wodurch die Lithiumdiffusionswege blockiert werden [44]. Das liegt an den ähnlichen Ionenradien von Li^+ und Ni^{2+} (0,076 nm und 0,069 nm [40]). Außerdem liegt die thermische Stabilität und die Sicherheit unter der von LiCoO_2 , wodurch das Material als nicht geeignet für die Batterieproduktion gilt. Der Einfluss durch die Substituierung von Nickel durch beispielsweise Aluminium oder Kobalt auf die Struktur von LiNiO_2 ist ebenfalls untersucht worden, wodurch sich eine Verbesserung der Eigenschaften erhofft wurde [45]. Diese Materialien werden im Verlauf des Kapitels noch beschrieben.

Das Elektrodenmaterial LiMnO_2 und $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Cr}_{1-x})\text{O}_2$

Mit dem Ziel ein kostengünstiges und umweltfreundliches Kathodenmaterial zu entwickeln, ist mit der Zeit auch LiMnO_2 ins Spiel gebracht worden. Jedoch erweist sich die direkte Synthese von LiMnO_2 in der Schicht-Struktur aufgrund der thermodynamisch stabileren θ - und m - LiMnO_2 -Phase, welche eine schlechtere elektrochemische Aktivität aufweist, als schwierig [46]. Eine Variante das metastabile LiMnO_2 in Schicht-Struktur zu synthetisieren führt über den Lithium-Ionenaustausch

von Natrium-Ionen in NaMnO_2 [47–49]. Während des Entladens des Kathodenmaterials wandelt sich das Material jedoch in den thermodynamisch stabiler LiMn_2O_4 -Spinell mit schlechteren elektrochemischen Eigenschaften um [50]. Dabei bedarf es keines Platzwechsels, da die Schicht-Struktur gleich der Spinell-Struktur ein kubisch dicht gepacktes Sauerstoffuntergitter aufweist. Die zyklusbedingte Umwandlung in die Spinell-Struktur kann durch die Substitution der Hälfte des Mangans durch Chrom unterbunden werden. Dadurch wird eine Kapazität von 190 mAh/g erreicht. Jedoch ist der Einsatz von Chrom aufgrund seiner möglichen giftigen Verbindungen umstritten.

Die Elektrodenmaterialien $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$ und $\text{Li}(\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{O}_2$

In der Literatur existiert eine Vielzahl von Materialien mit Schicht-Struktur. Die ungleichen Eigenschaften der vielen Materialkombinationen mit verschiedenen Übergangsmetallen sowie die Übergangsmetallverhältnisse und Dotierungen sind bereits untersucht worden. Durch die Substitution von Nickel in LiNiO_2 mit mindestens 20 % - 30 % Kobaltanteil ist es möglich, die Durchmischung zwischen Ni^{2+} und Li^+ in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ zu unterbinden.

Diese Art der Entwicklung führte beispielsweise auch zum $\text{Li}(\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{O}_2$. Dieses Material besitzt näherungsweise die gleiche Energiedichte wie LiCoO_2 bei allerdings niedrigeren Kosten der Ausgangsmaterialien. Außerdem zeigt es eine hohe Kapazität von rund 200 mAh/g, bei gleichzeitiger guter Zyklusstabilität mit hoher thermischer und struktureller Stabilität [51, 52]. Der Oxidationszustand der Nickel- und Mangan-Ionen ist +2 und +4, wodurch Nickel hauptsächlich an der Redox-Reaktion beim Be- und Entladen teilnimmt. Mangan verbleibt im Oxidationszustand +4 und damit ist die Umwandlung in die Spinell-Struktur unterbunden. Nichtsdestotrotz besetzen circa 10 % der Nickel-Ionen Lithiumplätze und behindern dadurch auch die Lithiumdiffusion. Dies kann allerdings, wie zuvor für LiNiO_2 beschreiben, unterbunden werden, indem zusätzlich Kobalt hinzugefügt wird, was schließlich zum $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ führt. Das Entwicklungsziel war die positiven Aspekte der Nickel-, Mangan- und Kobalt-basierten Kathodenmaterialien zu vereinen und verbesserte Eigenschaften bezüglich Kapazität, Zyklusbeständigkeit sowie thermische und strukturelle Stabilität zu erlangen.

Das Elektrodenmaterial $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$

Eine Verbindung mit allen drei Übergangsmetallen ist erstmals von Lie et al. und Yoshio et al. im Jahr 1999 bzw. 2000 hergestellt und untersucht worden [53, 54]. Unter den vielen möglichen Zusammensetzungen ist $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ die bekannteste. Sie wird bereits in kommerziellen Batterien eingesetzt. $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ wird auch als NMC bezeichnet. Die Zusammensetzung $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ ist auch als sogenannte 333-Zusammensetzung bekannt. NMC kristallisiert in der α - NaFeO_2 -Struktur (Raumgruppe R-3m). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

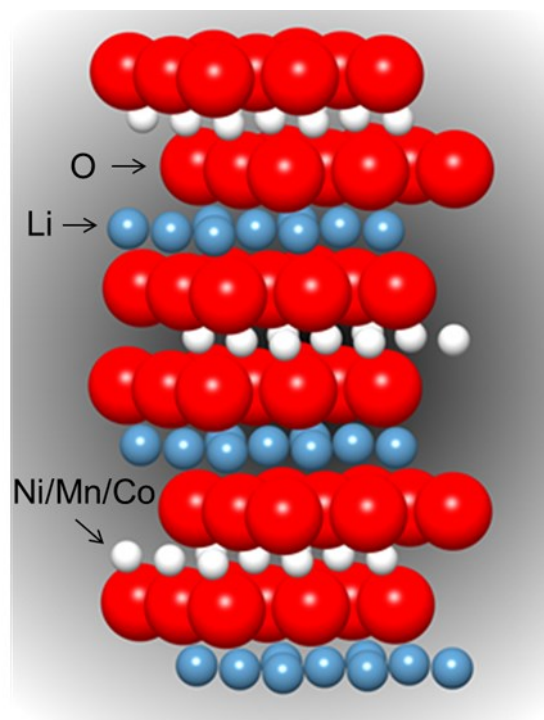


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau der NMC Schicht-Struktur (Raumgruppe R-3m) [Software CrystalMaker].

Abbildung 2.5 zeigt ein typisches Röntgendiffraktogramm einer NMC-Pulverprobe. Die Gitterparameter in der hexagonalen Darstellung des 333 NMC's sind von Deng et al. zu $a = 0,28609$ nm und $c = 1,42234$ nm bestimmt worden [55].

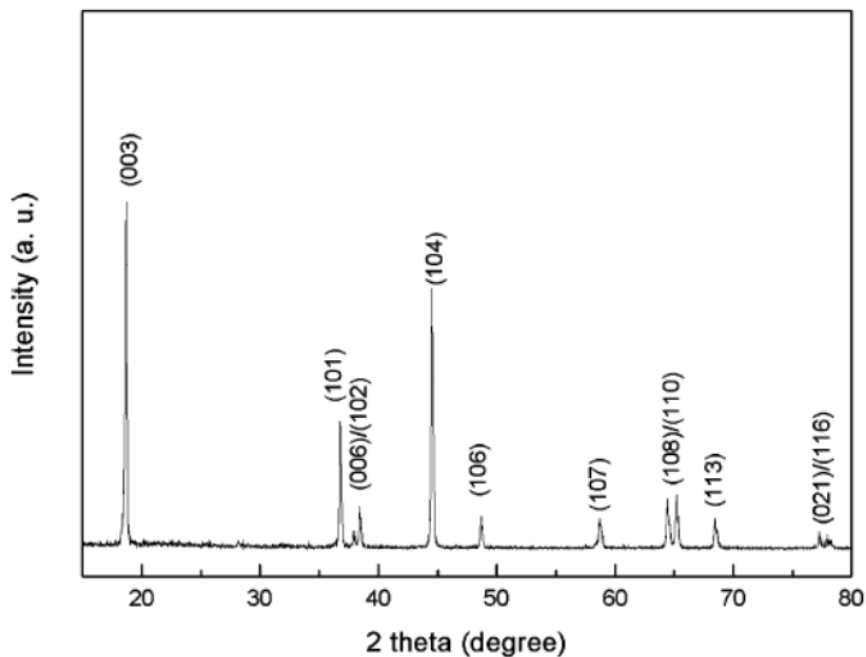


Abbildung 2.5: Typisches Röntgendiffraktogramm einer NMC-Pulverprobe [55].

Je nach chemischer Zusammensetzung ändern sich diese Gitterparameter. Dieser Zusammenhang ist in der Veröffentlichung von Whittingham aufgeführt [56]. Die Ionenradien von Lithium-, Nickel-, Mangan-, Kobalt- und Sauerstoff-Ionen betragen jeweils 0,076 nm, 0,069 nm, 0,053 nm, 0,054 nm und 0,142 nm [40]. Aufgrund der ähnlichen Ionenradien können Nickel-Ionen, wie bereits bei den Elektrodenmaterialien LiNiO_2 und $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ diskutiert, Lithiumplätze besetzen, wodurch sich die elektrochemischen Eigenschaften ändern [55].

NMC ist wie HT- LiCoO_2 Raman-aktiv und besitzt zwei Schwingungsmoden. Der A_{1g} -Modus tritt bei einer Wellenzahl von 600 cm^{-1} auf und der E_g -Modus bei 480 cm^{-1} (siehe Abbildung 2.6) [57]. Die Schwingungsmodi sind in Abbildung 3.12 abgebildet. Verglichen mit HT- LiCoO_2 sind die Schwingungsbanden allerdings breiter. Zusätzlich tritt bei 640 cm^{-1} eine Schulter auf, welche von einer lokalen Unordnung in MO_6 -Oktaeder verursacht sein könnte [57].

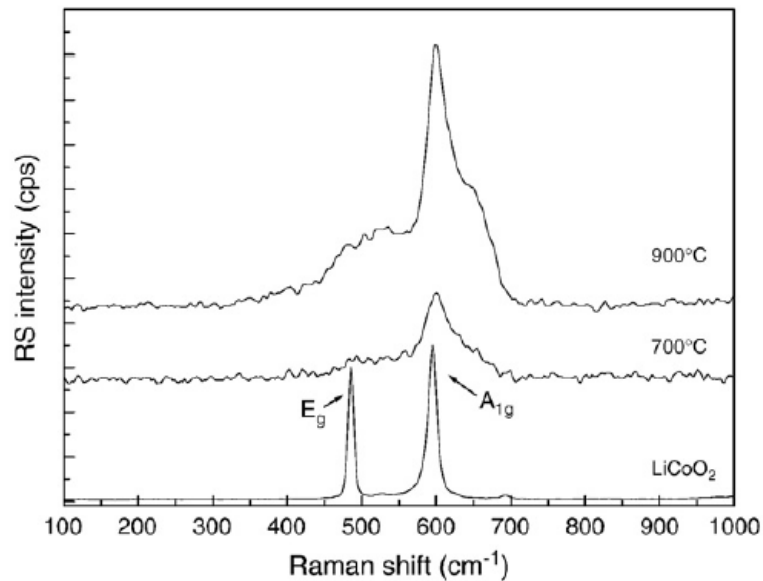


Abbildung 2.6: Raman-Spektren von HT-LiCoO₂ und NMC wärmenachbehandelt bei 700 °C und 900 °C [57].

Die Oxidationszustände der Nickel-, Mangan-, und Kobalt-Kationen sind +2, +4 und +3 [53]. Während des Entladens der Kathode wird Ni²⁺ zu Ni⁴⁺ oxidiert. Erst bei hohen Zellspannungen von circa 4,4 V findet zusätzlich eine Oxidation von Co³⁺ zu Co⁴⁺ statt [58]. Die Mangan-Kationen verbleiben während den Redox-Reaktionen, wie bei Li(Mn_{0,5}Ni_{0,5})O₂, inaktiv und stabilisieren die Schicht-Struktur.

In einem Spannungsbereich zwischen 2,5 V und 4,2 V weist 333 NMC gegen metallisches Lithium gemessen eine reversible Kapazität von 150 mAh/g auf [59]. Diese kann auf 200 mAh/g gesteigert werden, indem das Spannungsfenster auf 4,6 V erweitert wird, jedoch leidet darunter die Zyklenstabilität, da zu viele Lithium-Ionen die Schicht-Struktur verlassen [60]. Allgemein weist NMC verglichen mit anderen Schicht-Strukturen eine höhere exotherme Zersetzungstemperatur auf (250 °C [61]). Mittels einer teilweisen Substitution von Kobalt durch Aluminium können Sicherheitsstandards verglichen mit LiFePO₄ und LiMn₂O₄ erreicht werden [62].

Auch bei diesem Material kann es, wie es beim LiNiO_2 üblich ist, zu Platzwechselln vorrangig zwischen den Kationen Lithium, Nickel, Mangan und Kobalt kommen. Besetzen die Kationen die Übergangsmetallionenplätze und die Lithiumionenplätze statistisch, sodass Schichten von Sauerstoff-Ionen von Schichten mit Lithium-, Kobalt, Nickel- und Mangan-Ionen getrennt werden, spricht man von einer ungeordneten Schichtstruktur. Der Grad der Kationenordnung hat auch Einfluss auf das Röntgendiffraktogramm. Abbildung 2.7 zeigt verschiedene, mit dem Programm „CrystalMaker“ simulierte Röntgendiffraktogramme für unterschiedliche Zusammensetzungen und Kationenordnungsgrade. Bei dem simulierten Diffraktogramm mit vollständiger Kationenunordnung fällt auf, dass der zuvor stärkste (003)-Reflex bei $18,6^\circ$ nahezu ganz verschwindet, wobei die anderen intensitätsstarken Reflexe erhalten bleiben. Das Verschwinden des (003)-Reflexes mit abnehmender Kationenordnung für LiCoO_2 in der Schichtstruktur wurde bereits von Wang beschrieben [63]. Der Kationenordnungsgrad kann sich auch negativ auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirken. So verringert sich die Mobilität der Lithium-Ionen, da die Übergangs-Kationen den Diffusionsweg der Lithium-Ionen blockieren.

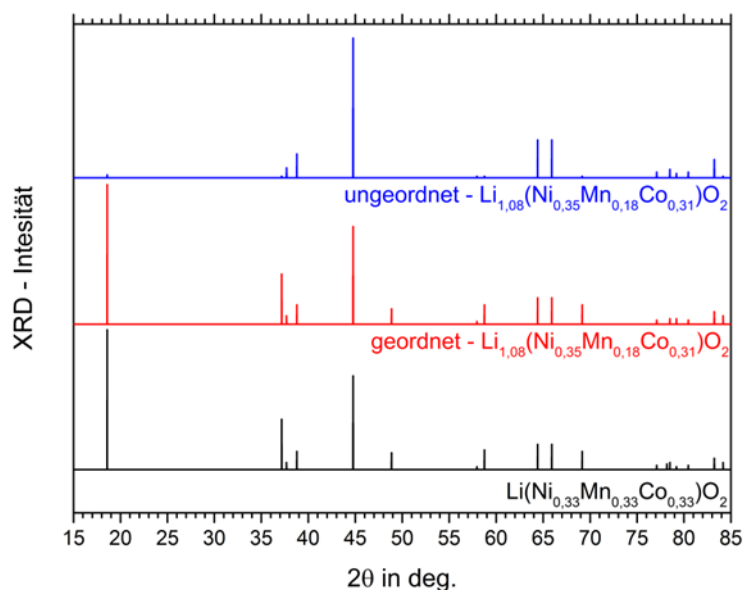


Abbildung 2.7: Mit dem Programm „CrystalMaker“ simulierte Röntgendiffraktogramme von R-3m-Strukturen mit der chemischen Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ und $\text{Li}_{1,08}(\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,31})\text{O}_2$ bei vollständiger Kationenordnung. Zusätzlich wurde ein Röntgendiffraktogramm simuliert mit vollständig geordneter Kationenordnung und mit einer chemischen Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,08}(\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,31})\text{O}_2$.

NMC bietet durch seine Vielzahl an chemischen Zusammensetzungen und den daraus resultierenden unterschiedlichen Eigenschaften eine ideale Grundlage zur Herstellung von Batterien. So erreicht die Nickel-reiche Zusammensetzung $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$ eine reversible Kapazität von bis zu 200 mAh/g im Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,3 V verglichen mit 150 mAh/g für reines $\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ [64]. Jedoch weist diese Zusammensetzung eine schlechte Zyklenstabilität auf. Wie der Anteil an den Übergangsmetallen Nickel, Mangan und Kobalt die Eigenschaften beeinflusst, ist in Abbildung 2.8 zusammengefasst.

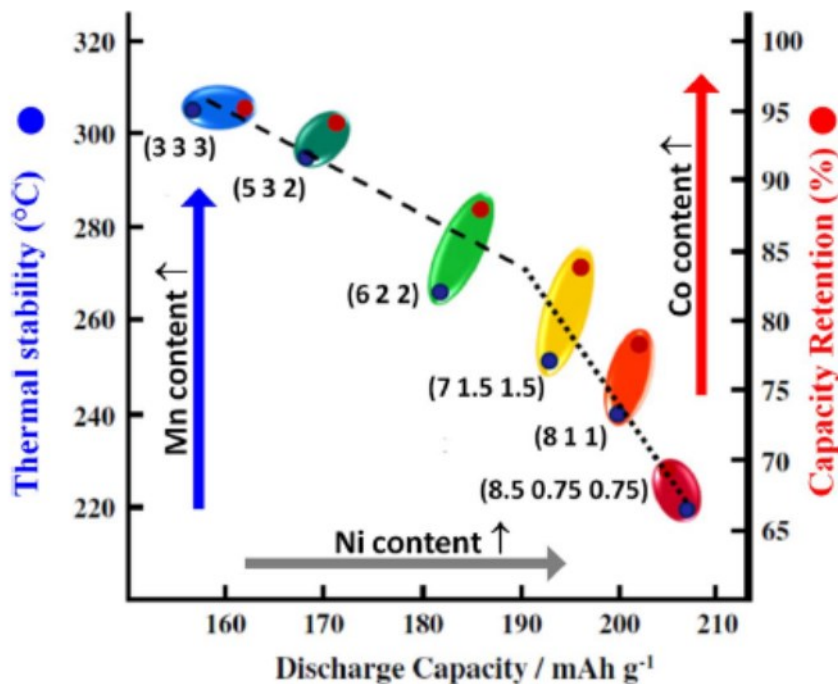


Abbildung 2.8: Abhängigkeit der Entladekapazität (discharge capacity) (schwarz), thermische Stabilität (thermal stability) (blau) und Zyklenstabilität (capacity retention) (rot) in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$. Die Nummern in den Klammern geben dabei die reziproken Zusammensetzungsverhältnisse in x, y und z von $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ an [65].

Die Kapazität wird dabei von Nickel, die thermische Stabilität von Mangan und die Zyklenstabilität von Kobalt beeinflusst [66]. Um die verschiedenen Eigenschaften der unterschiedlichen NMC-Zusammensetzungen zu kombinieren, wurden sogenannte Core/Shell-Strukturen entwickelt. Der Kern solcher Pulvermaterialien besteht aus hochkapazitivem Nickel-reichen NMC ummantelt von thermisch stabilem Mangan-reichem NMC [67, 68]. Solche Materialien bieten eine hohe reversible Kapazität von 209 mAh/g über eine befriedigende Zyklenzahl von über 500 Zyklen [67], auch unter extremen Zyklierbedingungen (55 °C Umgebungstemperatur, Spannungsbereich bis zu 4,4 V).

Eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften lässt sich durch die gezielte Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung erreichen. Dies wird im folgenden Kapitel weiter behandelt.

Lithium-reiche Schicht-Strukturen:

Die Gruppen um Dahn [69] und Thackeray [70] untersuchten im Jahr 2006 unabhängig voneinander Schicht-Strukturen bestehend aus Nickel, Mangan und Kobalt mit einem Überschuss an Lithium. Solche Materialien sind als Lithium-reiches NMC bekannt. Durch den höheren Lithiumanteil ist es möglich, mehr Lithium aus dem Material zu entziehen, wodurch sich die theoretische Kapazität erhöht. Dazu sind weitere Redox-Schritte der Übergangsmetalle erforderlich. Die Oxidationen (Nickel, Kobalt) vom Oxidationszustand +4 hin zu +5 findet bei hohen Zellspannungen statt, wobei diese den Stabilitätsbereich vieler flüssiger Elektrolyten überschreitet. Dadurch erschien der Gebrauch von überschüssigem Lithium zunächst als nicht geeignet, um hohe Kapazitäten zu erreichen. Jedoch zeigten Lithium-reiche Schicht-Strukturen Kapazitäten von über 250 mAh/g, welches über den theoretisch erwarteten Werten lag.

Die Lithium-reichen Materialien unterscheiden sich von konventionellen Schicht-Strukturen, indem Übergangsmetallionen durch Lithium-Ionen ersetzt werden. Der Ladungsunterschied muss durch die verbleibenden Übergangsmetallionen kompensiert werden, was im Li-Ni-Mn-Co-O-System durch das Teilsystem Li-Mn-O passiert und schließlich zur Lithium-reichen Li_2MnO_3 -Struktur führt [65]. Li_2MnO_3 kristallisiert in einer monoklinen C2/m-Struktur und besitzt gleich der R-3m-Schicht-Struktur ein kubisch dicht gepacktes Sauerstoffuntergitter [71]. Die Sauerstoffionen besetzten die Wyckoff-Positionen 4i und 8j. Die Mangan-Ionen besetzten die 4g-Positionen und die Lithium-Ionen besetzten die 4h, 2b und 2c-Positionen. Dadurch entstehen Sauerstoffebenen, welche alternierend durch Lithium- und Lithium-Mangan-Ebenen separiert werden. Die Lithium-Mangan-Ebenen bestehen zu 1/3 aus Lithium und zu 2/3 aus Mangan, wobei die Lithium-Ionen von sechs Mangan-Ionen umgeben sind und eine wabenartige Struktur formen [72].

Diese Struktur galt anfangs als elektrochemisch inaktiv, da Mn^{4+} nicht weiter oxidiert werden kann und die Aufnahme von weiterem Lithium durch die Abwesenheit von möglichen Lithium-Plätzen nicht realisiert werden kann. Durch eine elektrochemische Oxidation bei Zellspannungen höher als 4,3 V konnte ein elektrochemisches Verhalten beobachtet werden, welches eine höhere Zyklenstabilität aufwies als das von LiMnO_2 [73]. Dieses Verhalten wird hervorgerufen durch einen

teilweisen Verlust von Li_2O , wodurch eine Verbundstruktur aus Li_2MnO_3 -Domänen in einer LiMnO_2 -Matrix entsteht. Im Spannungsbereich zwischen 2,0 V und 4,4 V ist LiMnO_2 als elektrochemisch aktive Komponente angesehen, wobei Li_2MnO_3 die Struktur stabilisiert. Nachteil dieser Art der Kathodenmaterialien ist der Spannungsabfall der Zellspannung gegen Lithium während des Batteriebetriebs. Der Grund für die hohe Kapazität sowie für den Spannungsabfall ist ausführlich untersucht worden, konnte jedoch bis jetzt nicht schlüssig erklärt werden. Mögliche Ursachen könnten sein: 1. Eine Sauerstoffmigration zur Kathodenoberfläche. 2. Eine Kationenmigration von der Kathodenoberfläche weg. 3. Eine reversible Sauerstoffoxidation. 4. Das Entstehen von Spinell-Domänen [65].

2.3 Literaturübersicht zu Dünnschichtkathoden

Das vorherige Kapitel befasste sich allgemein mit den gängigen Kathodenmaterialien. Dabei sind auch die unterschiedlichen Vertreter der Schicht-Struktur vorgestellt und deren Eigenschaften erläutert worden. Das nachfolgende Kapitel soll dem Leser einen Überblick über die zur Verfügung stehenden Methoden der Dünnschichtsynthese bieten. Weiter werden Dünnschichtkathoden mit Schicht-Struktur diskutiert, bei denen es sich historisch bedingt überwiegend um LiCoO_2 -Dünnschichtkathoden handelt. Außerdem werden Dünnschichten im Materialsystem Li-Ni-Mn-Co-O betrachtet und diskutiert. Die Literaturrecherche wurde mit der Datenbank „Web of Knowledge“ durchgeführt und ergab 18 ISI-referierte Veröffentlichungen. Alle Veröffentlichungen sind in einer Tabelle zusammengefasst, wobei verschiedene Parameter und Kenngrößen wie Herstellungsprozesse, erreichte elektrochemische Kapazität und andere Methoden aufgelistet sind.

Herstellungsmethoden für Dünnschichtkathoden im System Li-Ni-Mn-Co-O

Bei der Dünnschichtsynthese kommen etablierte Verfahren zum Einsatz, welche in die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapor deposition, PVD) sowie chemische Prozesse unterteilt werden kann. Zur physikalischen Gasphasenabscheidung zählen thermisches Verdampfen, Laserstrahlverdampfen und Hochleistungskathodenzerstäuben. Chemische Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) und Sol-Gel-Prozesse zählen zu den chemischen Prozessen.

Thermisches Verdampfen

Beim thermischen Verdampfen wird ein Festkörper in einer Vakuumkammer mittels Temperatur verdampft. Das abgedampfte Material kondensiert anschließend auf dem Substrat, welches sich typischerweise über dem Verdampfungsschälchen befindet. Als Heizung kommt entweder eine elektrische Heizung oder ein fokussierter Elektronenstrahl zum Einsatz [10].

Laserstrahlverdampfen

Beim Laserstrahlverdampfen wird (engl. pulsed laser deposition, PLD) ein gepulster Hochleistungslaser, meistens ein KrF Eximer-Laser, mit einer Energie von circa 1 J pro Puls, einer Pulslänge von circa 10 ns bis 50 ns und einer Wiederholungsfrequenz von circa 10 Hz verwendet. Dieser wird auf ein Target mit bestimmter chemischer Zusammensetzung fokussiert, welches sich in einer Vakuumkammer befindet. Der Prozess kann im Vakuum oder mit Hilfe eines Prozessgases durchgeführt werden. Aufgrund der schmalen Winkelverteilung des verdampften Materials sind gleichförmige Filme auf großen Flächen schwer herzustellen. Durch Rotieren des Targets und des Substrats kann dies jedoch verbessert werden [10].

Hochleistungskathodenzerstäuben:

Beim Hochleistungskathodenzerstäuben (engl. sputtering) wird das Target großflächig mit Hilfe eines Plasmas überwiegend atomar zerstäubt. Eine genauere Beschreibung dieses Prozesses wird im Kapitel 3.1 Grundlagen der plasmaunterstützten Dünnschichtabscheidung gegeben.

Chemische Gasphasenabscheidung:

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung werden ein oder mehrere Reaktivgase zusammen oder nacheinander in eine Beschichtungskammer geleitet. Diese reagieren dort an der heißen Substratoberfläche. Dabei entstehen auch Sekundärprodukte, welche mit nicht reagiertem Reaktivgas abgepumpt werden. Die chemische Gasphasenabscheidung benötigt kein Hochvakuum und kann sogar unter Atmosphärendruck durchgeführt werden [10].

Sol-Gel-Prozesse:

Der Sol-Gel-Prozess ist ein nasschemisches Verfahren, bei dem sowohl dünne, als auch dicke Filme unter Zuhilfenahme viskoser Lösungen und Sprühabscheidungen oder Rotationsbeschichtungen abgeschieden werden. Der Vorteil dieses Verfahrens gegenüber anderen Verfahren sind seine Einfachheit sowie die geringe Prozesstemperatur [10].

2.3.1 *LiCoO₂-Dünnschichten*

Die Synthese von LiCoO₂ Schichten besteht meist aus zwei Prozessschritten. Nach der Dünnschichtabscheidung folgt gewöhnlich ein Wärmenachbehandlungsschritt bei hohen Temperaturen. Zur Dünnschichtabscheidung stehen, wie zuvor bereits beschreiben, einige Methoden zur Verfügung, welche bereits bei der Synthese von LiCoO₂-Dünnschichten verwendet werden. So sind Schichten erfolgreich mittels Hochleistungskathodenzerstäuben [74–79], Laserstrahlverdampfen [80, 81], chemischer Gasphasenabscheidung [82–84] sowie Sol-Gel-Methoden [85–88] hergestellt worden. Unter den eingesetzten Methoden ist das Hochleistungskathodenzerstäuben das am ausgiebigsten untersuchte Verfahren [10], wobei sowohl Gleichspannungs-, als auch Wechsellspannungskathodenzerstäubung und Kombinationen daraus eingesetzt werden können. Das System ist gut untersucht und eine Vielzahl von Herstellungseigenschafts-Beziehungen sind ermittelt, wie die Mikrostruktur und die elektrochemischen Eigenschaften, beispielsweise in Abhängigkeit von dem Arbeitsgas und dem Arbeitsgasdruck, der Abscheideleistung, der Substratvorspannung während der Abscheidung, der Wärmenachbehandlungstemperatur sowie der Wärmenachbehandlungsatmosphäre [74, 75, 78, 89].

Wie in dem Kapitel 2.2.3 zuvor beschrieben, treten je nach Abscheide- und Wärmenachbehandlungsbedingungen auch bei den LiCoO₂-Dünnschichten die drei bekannten LiCoO₂-Phasen (HT- LiCoO₂, LT- LiCoO₂ und die ungeordnete Steinsalz-LiCoO₂-Phase) auf [81]. Die ungeordnete Steinsalz-LiCoO₂-Phase kann gewöhnlich bei rein abgeschiedenen und unbehandelten Schichten nachgewiesen werden [38].

In der HT-LiCoO₂-Phase wird die Lithium-Diffusion nicht durch die Kobalt-Kationen in den Lithiumebenen blockiert, wodurch sich eine gute reversible Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen ergibt. Um diese Phase allerdings in einer Dünnschicht zu synthetisieren, bedarf es einer

erhöhten Temperatur während oder nach dem Abscheidungsprozess. Die Wärmenachbehandlung nach der Abscheidung findet typischerweise zwischen 500 °C und 700 °C unter Luft statt [90, 91]. Jedoch können dadurch Risse in der Schicht entstehen, wodurch sich die Schicht vom Substrat lösen kann, was die Lebensdauer der Zelle limitiert. Dieses Problem kann umgangen werden, indem Schichten bei niedrigeren Temperaturen von etwa 350 °C abgeschieden und anschließend schnell bei 650 °C thermisch wärmenachbehandelt werden [92]. Die hohe Temperatur beim zweiten Prozessschritt verhindert allerdings den Einsatz von flexiblen Polymersubstraten. Um Polymersubstrate einsetzen zu können, sind bei niedrigeren Temperaturen synthetisierten Schichten untersucht worden [89].

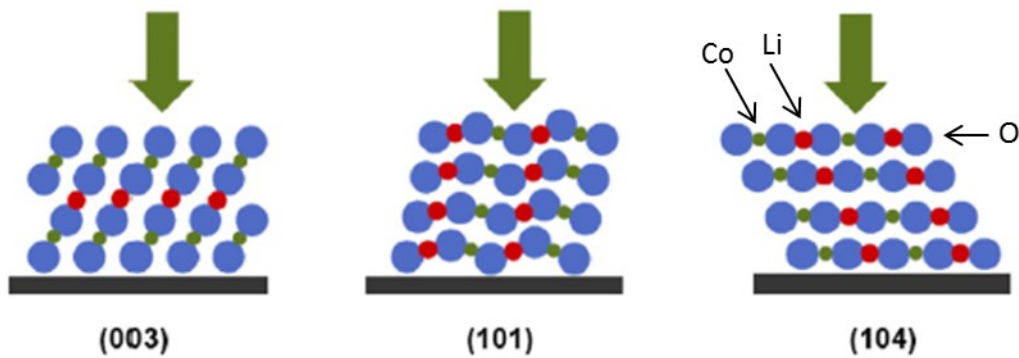


Abbildung 2.9: Schema verschiedener Texturen von LiCoO₂ nach [93].

Wie bereits im Kapitel 2.2.3 Schicht-Struktur beschrieben, ist der Diffusionskoeffizient der Schicht-Struktur stark von der Orientierung abhängig. In Abbildung 2.9 ist zu erkennen, dass Lithium-Ionen beim Be- und Entladen für die (003)-Orientierung senkrecht zu den Lithiumebenen durch dichtgepackte O₂-Ebenen diffundieren müssen, während bei einer (101)- und (104)- Orientierung die Lithium-Ionen leicht entlang den Lithiumebenen migrieren können. Auf die Vorzugsorientierung der Körner (Textur) haben sowohl die Substrattemperatur und Schichtdicke, als auch die Herstellungsmethode Einfluss. Wird die Schicht bei Raumtemperatur abgeschieden, so wächst sie amorph auf, während sie bei einer Substrattemperatur von 500 °C kristallin mit einer (003)-Textur entsteht [94]. Schichten mit einer Schichtdicke über 1 µm weisen typischerweise eine (101)- und (10-4)-Textur auf, wobei sich Schichten unter 0,5 µm bevorzugt in einer (003)-Textur ausbilden [95]. Wird zur Schichtabscheidung das Laserstrahlverdampfen verwendet, so weisen die Schichten eine Orientierung entlang der c-Achse auf. Schichten, hergestellt mit dem Hochleistungskathodenzerstäuben sind in der Regel entlang der a-Achse orientiert [96–98].

2.3.2 *LiNiO₂-Dünnschichten*

Aufgrund der geringeren Stabilität der LiNiO₂-Schicht-Struktur gegenüber der LiCoO₂-Schicht-Struktur ist es schwierig, kristalline LiNiO₂-Schichten zu synthetisieren. Dies und die im Kapitel 2.2.3 aufgeführten Nachteile haben zur Folge, dass weniger Veröffentlichungen zu LiNiO₂-Dünnschichten existieren. Dennoch können LiNiO₂-Dünnschichten prinzipiell mit den gleichen Methoden synthetisiert werden wie LiCoO₂-Dünnschichten. LiNiO₂-Schichten sind erfolgreich mittels Hochleistungskathodenzerstäuben [99, 100], Laserstrahlverdampfen [101] und mit Sol-Gel-Prozessen [102] hergestellt worden. Mit einer nach der Abscheidung anschließenden Wärmenachbehandlung bei 700 °C ist es möglich, kristalline Schichten zu erzeugen [100]. Auch hier zeigte sich, dass sich die Schicht-Struktur durch die Substitution von Nickel mit anderen Metallen stabilisieren lässt. Unter einer Substrattemperatur von 350 °C abgeschieden LiNiO₂-Dünnschichten zeigen selbst bei einer (10-4)-Orientierung schlechte elektrochemische Eigenschaften [103]. Durch die Verwendung einer Substrattemperatur zwischen 350 °C und 450 °C bei der Abscheidung verbessern sich die elektrochemischen Eigenschaften [104], [45].

2.3.3 Dünnschichten im System Li-Mn-O

Ebenso wie LiCoO_2 und LiNiO_2 lassen sich Dünnschichten im System Li-Mn-O beispielsweise mit dem Laserstrahlverdampfen und dem Hochleistungskathodenzerstäuben herstellen. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität der LiMnO_2 -Phase existieren sehr wenige Veröffentlichungen zu dieser Phase. Fischer et. al [105] stellten LiMnO_2 -Filme über das Hochleistungskathodenzerstäuben mit anschließender Wärmenachbehandlung unter Vakuum her, wobei auch hier die Schichten während des Zyklierens thermodynamisch nicht stabil waren. Während dem Be- und Entladen wandelt sich die LiMnO_2 -Phase in die LiMn_2O_4 -Phase um.

Aufgrund der eigentlichen elektrochemischen Inaktivität der monoklinen Li_2MnO_3 -Phase ist dieses System in Dünnschichtform bisher wenig untersucht. Elektrochemisch aktive Filme sind in den letzten Jahren durch Hochleistungskathodenzerstäuben [106], [107] von vorbehandelten Li_2MnO_3 -Targets und durch das Laserstrahlverdampfen [108] hergestellt worden. Die Schichten wurden in einem Ein-Stufenprozess [107, 108] mit erhöhter Substrattemperatur bei 130 °C bzw. 350 °C sowie in einem Zwei-Stufenprozess [108] mit anschließender Wärmenachbehandlung im Ofen synthetisiert. Je nach Abscheidebedingungen können dabei elektrochemische volumetrische bzw. gravimetrische Kapazitäten zwischen $68 \mu\text{Ah}/\mu\text{mcm}^2$ [107] und $139 \mu\text{Ah}/\mu\text{mcm}^2$ [106] bzw. 225 mAh/g beobachtet werden [108].

Der größte Teil aller Li-Mn-O basierten Veröffentlichungen befassen sich mit der Synthese von LiMn_2O_4 -Spinellen mittels Hochleistungskathodenzerstäuben [105, 109, 110]. Überwiegenden kommen dabei Targets mit einer stöchiometrischen LiMn_2O_4 -Zusammensetzung zum Einsatz [111, 112]. Als Prozessgas werden sowohl reines Argon [104] als auch diverse Argon-Sauerstoff-Gemische [113] eingesetzt. Die Abscheidung findet bei einem Prozessgasdruck zwischen 0,25 Pa und 16 Pa statt [109, 114]. Auch hier werden die abgeschiedenen Schichten wärmenachbehandelt, um den Grad der Kristallinität zu erhöhen. In Abhängigkeit der Abscheidebedingungen liegen die Entladekapazitäten zwischen $10 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ und $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$, bzw. zwischen 70 mAh/g und 140 mAh/g.

2.4 Literaturübersicht zu Dünnschichtkathoden im System Li-Ni-Mn-Co-O

Die folgenden Teilkapitel befassen sich mit Veröffentlichungen von Dünnschichtkathoden im Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O. Die Literaturrecherche wurde mit Hilfe der Wissenschaftsdatenbank „Web of Knowledge“ durchgeführt. Es ergibt sich eine Gesamtzahl von 20 ISI-referierten Veröffentlichungen innerhalb 2010 bis 2018. Der Grund für diese geringe Anzahl an Veröffentlichungen liegt wahrscheinlich daran, dass dieses Stoffsystem erst Anfang 2000 als Batteriematerial in Pulverform entwickelt worden ist. Es ist allerdings auch zu sehen, dass seit 2010 Forschungsanstrengungen in Richtung dieser Dünnschichtsysteme unternommen werden.

Der größte Teil der Veröffentlichungen befasst sich mit der Herstellung von Schichten mittels Vakuum-basierter Technologien. So existieren sechs Veröffentlichungen, welche das Laserstrahlverdampfen als Herstellungsmethode verwenden und zwölf, bei denen das Hochleistungskathodenzerstäuben zum Einsatz kam. Jeweils eine Veröffentlichung befasst sich mit der Filmherstellung mittels Aerosol-Beschichtung und eine mit dem Sol-Gel-Verfahren unter Zuhilfenahme eines Spincoaters.

Die Dünnschichtabscheidung bietet gegenüber der Dickschichttechnologie den Vorteil, die intrinsischen Materialeigenschaften untersuchen zu können, da auf die Zugabe von typischen Additiven in der Pulvertechnologie wie Binder, Leitadditive etc. verzichtet werden kann. Die im Anhang befindliche Tabelle 4 zeigt die zur Literaturlauswertung verwendeten Veröffentlichungen. Tabelle 1 bietet eine Übersicht über die Anzahl der in der Literatur eingesetzten Analyseverfahren. Die Dünnschichtkathoden sind strukturell mittels XRD (engl. X-ray diffraction (XRD)) und deren Oberfläche mittels REM (Rasterelektronenmikroskop) untersucht worden. Zur elektrochemischen Charakterisierung sind typischerweise Batterietests und Zyklovoltametrie-Analysen eingesetzt worden.

Tabelle 1: Anzahl der Veröffentlichungen, in denen die entsprechenden Analyseverfahren eingesetzt wurden basierend auf der Tabelle 2 im Anhang.

Analyseverfahren	Anzahl an eingesetzten Analyseverfahren
XRD	19
Bat.-T	19
REM	13
CV	11
TEM	8
Impedanz	5
EDX	5
XPS	5
AFM	4
ICP	3
Raman	4
AES	3
GITT	2
RBS	1
GDOS	1
SPM	1
FTIR	1
Mech.	1

2.4.1 Laserstrahlverdampfen

Bei allen hier betrachteten Veröffentlichungen welche sich mit dem Laserstrahlverdampfen befassen, kommt ein auf KrF basierender UV-Eximer-Laser zum Einsatz. Das Ausgangsmaterial weist eine spezielle chemische Zusammensetzung mit einem Überschuss an Lithium auf. Die Laserleistung liegt zwischen 180 mJ [115] und 300 mJ [116]. Typischerweise wird eine reine Sauerstoffatmosphäre zur Schichtabscheidung verwendet mit einem Abscheidedruck zwischen 2,6 Pa [117] und 60 Pa [115]. Die Schichten sind ausschließlich zwischen 200 nm und 500 nm dick [115]. In drei Publikationen wird das Substrat während dem Beschichtungsprozess geheizt (in-situ-Prozess) [117–119], in anderen Publikationen wurde die Wärmenachbehandlung erst nach dem Abscheidvorgang durchgeführt (ex-situ-Prozess) [116, 120]. Auch eine Kombination aus beiden Verfahren ist aufgeführt [115]. Bei den in-situ-Prozessen liegt die Temperatur zwischen 650 °C und 750 °C. Bei den ex-situ-Prozessen liegt sie typischerweise zwischen 400 °C und 900 °C. Durch das Erhitzen des Substrats während der Beschichtung werden direkt kristalline Schichten abgeschieden. Durch die unterschiedlichen Prozessparameter lassen sich Schichten mit unterschiedlichen Mikrostrukturen und Eigenschaften synthetisieren. Die Kapazitäten liegen dabei zwischen 122 mAh/g [116] und 214 mAh/g bzw. bis zu 70 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ [118].

2.4.2 Magnetronzerstäuben

Beim Hochleistungskathodenzerstäuben wird das Target großflächig mit Hilfe eines Plasmas zerstäubt. Eine genauere Beschreibung des Prozesses ist im Kapitel 3.1 Grundlagen der plasmaunterstützten Dünnschichtabscheidung zu finden. Als Targetmaterialien kommen sowohl kommerziell erhältliche, sowie selbst hergestellte Targets zum Einsatz. Die chemische Zusammensetzung variiert dabei von der etablierten $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Zusammensetzung [121–123] bis hin zu speziellen Zusammensetzungen [124–133], wobei meist der Lithiumanteil erhöht ist, um ein Lithiumdefizit in den Schichten nach der Beschichtung zu verhindern und um gezielt Lithium-reiche Schichten abzuscheiden. Die über das Target ins Plasma eingekoppelten Hochfrequenzleistungen betragen dabei zwischen 30 W ($1,5 \text{ W/cm}^2$ Leistungsdichte) [125, 126] und 300 W ($3,7 \text{ W/cm}^2$ Leistungsdichte) [127]. Die Arbeitsgasdrücke während dem Abscheidvorgang liegen zwischen 0,6 Pa [125] und 3,3 Pa [129]. Sowohl reines Argon [123, 127–129] als auch Argon-Sauerstoff-Gasgemische [121, 122, 124–126, 130] werden verwendet. Die Schichten werden meist auf mit Platin beschichtete Substrate abgeschieden [125, 129], wobei auch Edelstahl, Titan, Aluminiumfolie und Silizium zum Einsatz kommen [122, 124, 128, 130]. Die Schichten sind typischerweise zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $2,2 \mu\text{m}$ dick [126, 130]. Sie weisen nach der Abscheidung eine nanokristalline Mikrostruktur auf oder bilden ein amorphes Netzwerk aus. Um den Kristallinitätsgrad zu erhöhen, ist es nötig, die Schichten einer anschließenden Wärmenachbehandlung zu unterziehen. Die Wärmenachbehandlungstemperatur liegt zwischen $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [130] und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [124]. Die Schichten werden entweder in einer reinen Argon- [123], Argon/Sauerstoff- [127], Sauerstoff-Atmosphäre [125] oder an Luft [124] wärmenachbehandelt. Durch die Vielzahl der möglichen Prozessparameter lassen sich Schichten mit unterschiedlichen Schichteigenschaften herstellen. In Abhängigkeit des Zellaufbaus sowie den Zyklierbedingungen (wie Spannungsfenster, Laden- und Entladestrom) werden Kapazitäten zwischen 140 mAh/g [124] und 260 mAh/g [129] bzw. $30 \mu\text{Ah/cm}^2\mu\text{m}$ [124] und $110 \mu\text{Ah/cm}^2\mu\text{m}$ [122] erreicht.

2.4.3 Andere Verfahren

Bei der Aerosol-Abscheidung wird ein Pulver mit Hilfe eines Gases in ein Aerosol überführt, welches in einer Beschichtungskammer durch eine Düse mit hoher Geschwindigkeit auf einem Substrat abgeschieden wird. Beim Auftreffen der Partikel auf das Substrat werden die Partikel plastisch verformt und in nanometergroße Teile aufgebrochen. Dadurch entsteht eine dichte und gut haftende Schicht. Die Vorteile der Aerosol-Abscheidung sind eine hohe Schichtabscheiderate, eine hohe Haftfestigkeit der Schicht, sowie die geringen Anforderungen der Vakuumkomponenten gegenüber dem Laserstrahlverdampfen und dem Hochleistungskathodenzerstäuben. Außerdem können direkt kristalline Schichten abgeschieden werden ohne eine anschließende Wärmebehandlung. Dabei hat der Druck in der Beschichtungsanlage, die Düsengeometrie, das Trägergas, die Aerosolgeschwindigkeit sowie der Abstand zwischen Düse und Substrat Einfluss auf die entstehende Schicht. Die Schicht ist 2,6 μm dick, wobei die Abscheiderate 2,6 $\mu\text{m}/\text{min}$ beträgt. Die Entladekapazität liegt bei 44,7 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ [134].

Des Weiteren werden dünne Schichten im Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O mit Hilfe eines Sol-Gel-Prozesses in Kombination mit einer Spin-Beschichtung (im Englischen: „spin coating“) hergestellt. Dazu werden Lithium- und Übergangsmetallsalze in Lösung gebracht und der so entstandene sogenannte Precursor auf ein schnell rotierendes Substrat aufgebracht. Um die organischen Reste zu entfernen, wird die Probe anschließend in einen vorgeheizten Ofen wärmenachbehandelt. Dies wird mehrfach wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke eingestellt ist. Durch dieses Verfahren werden bis zu 1 μm dicke $x\text{Li}_2\text{MnO}_2-(1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{0,375}\text{Ni}_{0,375}\text{Co}_{0,25})\text{O}_2$ Schichten aufgebracht und anschließend bei 700 °C für 6 Stunden an Luft wärmenachbehandelt. Die Entladekapazität der zwischen 2,0 V und 5,0 V zyklerten Schichten lag je nach Mischungsverhältnis zwischen 60 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ und 217 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ [135].

2.5 Elektrodenstrukturierung

Die meisten in Kapitel 2.1 vorgestellten Feststoff-Dünnschichtbatterien besitzen einen zweidimensionalen Zellaufbau. Dabei stehen die beiden Elektroden zum Elektrolyten idealisiert nur in zwei Dimensionen in Kontakt und ermöglichen den Lithium-Ionen beim Batteriebetrieb nur eine eindimensionale Diffusionsrichtung. Der stetig steigende Bedarf an portabler Energie veranlasst die Entwicklung von Batterien mit höherer Kapazität. Diese kann gesteigert werden, indem die Elektrodenschichten von Feststoff-Dünnschichtbatterien dicker ausgeführt werden. Damit einhergehend werden die Lithiumdiffusionswege länger, wodurch sich der Widerstand erhöht. Durch die Entwicklung von einem dreidimensionalen Zelldesign lassen sich hohe Energie- und Leistungsdichten erzielen, bei gleichzeitiger Verkürzung der Lithiumdiffusionswege [10].

Zur Herstellung solcher dreidimensionalen Zelldesigns existieren viele verschiedene Ansätze [93, 136–138]. So werden ineinander verzweigte Elektroden hergestellt oder verschiedenen Strukturen im Elektrodenmaterial mittels Laser erzeugt [114, 139]. Auch können Strukturen in Silizium-Substrate geätzt und anschließend beschichtet werden [140]. Das Ätzen von Silizium bietet den Vorteil, dass bereits ein fundamentales Wissen durch die Halbleiter- und Solarindustrie vorhanden ist. Des Weiteren können Substrate auch durch plasmagestützte Verfahren, wie dem Plasmaätzen, vorstrukturiert werden [141], wodurch der Prozessschritt des nachträglichen Laserstrukturierens oder des nasschemischen Ätzen ersetzt werden kann. Außerdem ist es mittels Hochleistungskathodenzerstäuben möglich, Schichten direkt strukturiert aufzuwachsen, indem die Prozessparameter geeignet gewählt werden [142].

3. Experimentelle Grundlagen

3.1 Grundlagen der plasmaunterstützten Dünnschichtabscheidung

Dünne Schichten lassen sich mit Hilfe der Plasmatechnologie herstellen. Ein Plasma ist ein komplett oder teilweise ionisiertes Gas, welches aus freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen besteht. Nach außen hin ist es quasi neutral. Für die Dünnschichtabscheidung spielen Niederdruckplasmen ($p < 100 \text{ Pa}$), bzw. nicht-thermische Plasmen, aufgrund ihrer Wechselwirkungen mit Festkörpern beim Zerstäuben (im Englischen: sputtering) eine entscheidende Rolle. Plasmen können dabei mittels der Gleichstrom- oder Wechselstrommethode erzeugt werden, welche im folgenden Abschnitt näher erläutert werden.

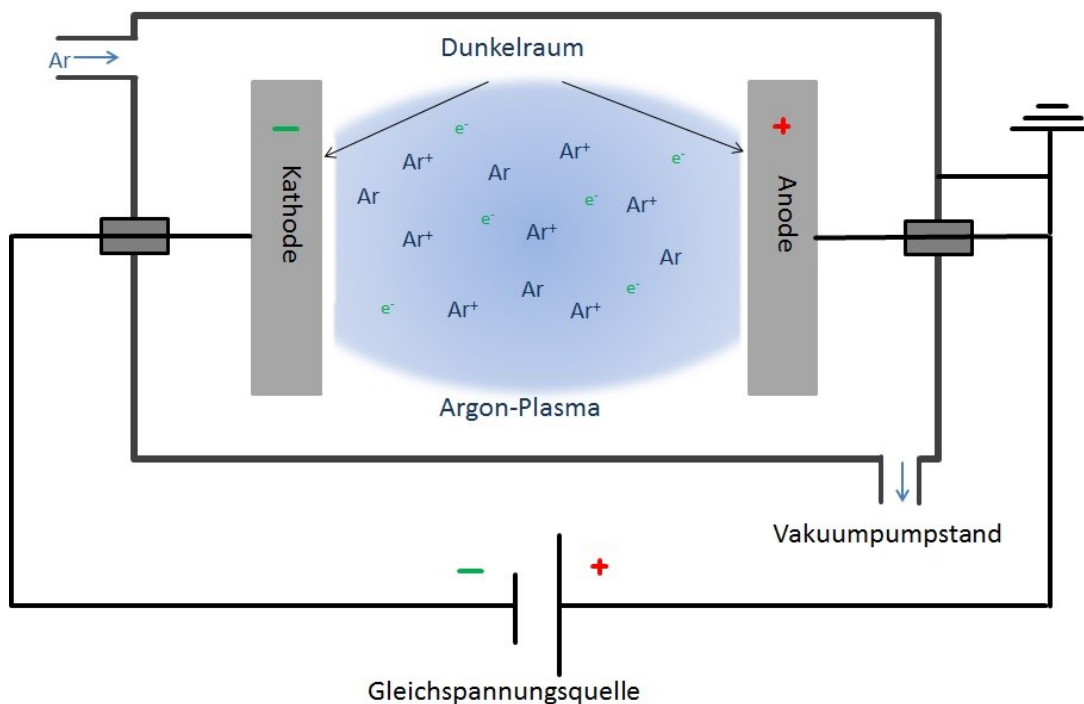


Abbildung 3.1: Schema der Kathodenzerstäubung mittels Gleichspannungsquelle.

Bei der Gleichstrommethode (vgl. Abbildung 3.1) befinden sich zwei leitende Platten (Elektroden) mit einem Abstand von d in einer Vakuumkammer. Die Kammer ist mit einem Gas gefüllt, z. B. mit dem Edelgas Argon unter einem Arbeitsgasdruck p . Wird nun eine elektrische Spannung zwischen die beiden leitenden Platten angelegt, bildet sich zwischen ihnen ein elektrisches Feld. Ist die Feldstärke hinreichend groß werden einzelne ionisierte Gasionen (z.B. Ionisation durch Höhenstrahlung) im elektrischen Feld beschleunigt und können durch Stöße weitere Atome ionisieren. Es kommt zu einer lawinenartigen Stoßionisation der Gasatome. Die hierfür nötige Durchbruchsspannung kann mittels des Paschen Gesetzes ermittelt werden und ist abhängig von der Gasart, dem Druck p und dem Elektrodenabstand d . Im Gegensatz zu einem atomaren Gas ist ein Plasma elektrisch leitend, wodurch Strom zwischen den beiden Elektroden fließen kann. Nach kurzer Zeit bilden sich unmittelbar vor den Elektroden sogenannte Dunkelräume aus, in welchen der überwiegende Teil der angelegten elektrischen Spannung abfällt. Im eigentlichen Plasma ist das Potenzial hingegen nahezu konstant. Befindet sich ein positiv geladenes Gasion in der Nähe des Dunkelraums der negativen Elektrode (Kathode), so wird es gegen diese im Potenzialgefälle stark beschleunigt und trifft auf deren Oberfläche auf. Durch die Kollision kann bei ausreichender Energie der Ionen Elektrodenmaterial atomar herausgeschlagen werden, was zu einem Materialabtrag führt. Dieses Material driftet zur positiven Elektrode (Anode) und scheidet sich dort ab, was letztendlich zum Schichtwachstum führt. Je nach Teilchenenergie können die abgeschiedenen Teilchen mehr oder weniger auf der Substratoberfläche diffundieren bevor sie ihre Gleichgewichtslage einnehmen.

Soll jedoch ein isolierendes Material zerstäubt werden, so ist dies mit der Gleichstrommethode nicht möglich, da dies elektrisch leitende Elektroden voraussetzt. Ist dies nicht der Fall, so kann zwischen den Elektroden kein Strom fließen und es kann keine Energie in das Plasma eingekoppelt werden.

Anders verhält es bei der Wechselstrommethode, bzw. der Hochfrequenzmethode. Mit ihr ist es möglich, auch elektrisch isolierende Stoffe zu zerstäuben und damit auch dünne isolierende Schichten herzustellen. Dabei wird an den Elektroden eine hochfrequente Wechselspannung ($f = 13,56 \text{ MHz}$) angelegt, wodurch zwischen den Elektroden ein Verschiebungsstrom fließt. Die so kapazitiv eingekoppelte Hochfrequenzleistung bewirkt ebenfalls das Zünden eines Plasmas. Durch den Beschuss mit Elektronen hoher Beweglichkeit und Ionen lädt sich die Kathodenoberfläche negativ gegenüber dem Plasma auf (Self-Bias). Bei einer positiven Halbwelle treffen im Mittel mehr Elektronen auf die Kathode als Ionen während einer negativen Halbwelle. Das liegt an der im Vergleich zu den Ionen höhere Beweglichkeit der Elektronen und der damit verbundenen deutlich höheren Ionensättigungstromdichte gegenüber der Elektronensättigungstromdichte ($100 \text{ mal } J_{\text{Ar}^+}$ ungefähr J_{e}). Aufgrund der Ladungsneutralität muss jedoch der zeitlich gemittelte Gesamtfluss der positiven und negativen Ladungsträger auf die Elektrode identisch sein. Die gewählte Frequenz von $13,56 \text{ MHz}$ ist so hoch, dass die Ionen, im Gegensatz zu den Elektronen, nicht folgen können. Somit besteht quasi die ganze Zeit ein Ionenfluss auf die Kathode und nur für kurze Zeit, in dem die Kathode positiv gegenüber dem Plasma ist, ein hoher Elektronenfluss.

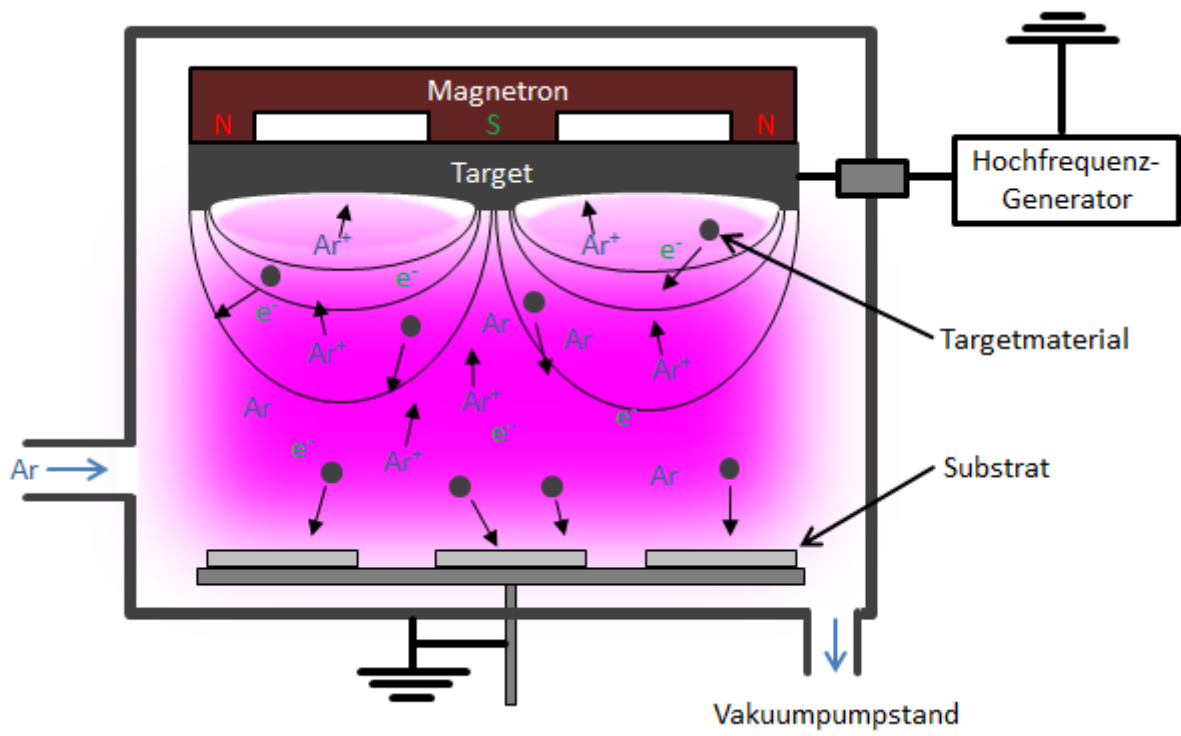


Abbildung 3.2: Schema des Hochfrequenz-Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäubens mit Argon als Arbeitsgas bei geerdetem Substrathalter.

Die Wechselstrommethode lässt gegenüber der Gleichstrommethode Plasmen bei etwas geringeren Druckbereichen zu (0,5 Pa – 2 Pa), womit unter Umständen bei einem ganz bestimmten Druck eine erhöhte Abscheiderate, aufgrund der längeren mittleren freien Weglänge, erreicht werden kann. Um die Abscheiderate weiter zu steigern, wurde unter anderem das Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben entwickelt. Der prinzipielle, in dieser Arbeit verwendete, Aufbau ist auf Abbildung 3.2 dargestellt. Die Kathode, angeschlossen an einem Hochfrequenzgenerator, befindet sich über dem Substratteller, welcher mit dem Gehäuse zusammen die Anode bildet. Auf der Rückseite des Targets ist eine spezielle Magnetfeldkonfiguration, s.g. Magnetronanordnung, angebracht, welche das erzeugte elektrische Feld E mit einem transversalen oder radialsymmetrischen, inhomogenen magnetischen Feld B überlagert. Durch im wesentlichen vier Effekte, der Gyration um die Feldlinien, magnetischer Spiegel, der $E \times B$ - und der Gradient $B \times B$ - Drift, erhöht sich der Ionisationsgrad des Gases an der Oberfläche der Kathode deutlich, womit der Ionenbeschuss auf die Kathode und somit die absolute Zerstäubungsausbeute des Targetmaterials und damit auch letztlich die Abscheidungsrate steigt. Die Zerstäubungsausbeute Y_{tot} wird durch eine empirische Näherungsformel beschreiben, in welcher alle relevanten Abhängigkeiten mit einfließen:

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

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

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

$$s_n(\varepsilon) = \frac{3,441 \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \ln(\varepsilon + 2,718)}{1 + 6,355 \cdot \sqrt{\varepsilon} + \varepsilon \cdot (-1,708 + 6,882 \cdot \sqrt{\varepsilon})} \quad (4)$$

$$s_e(\varepsilon) = 0,079 \cdot \frac{(m_{Ion} + m_T)^{3/2}}{m_{Ion}^{3/2} + m_T^{3/2}} \cdot \frac{m_{Ion}^{3/2} \cdot Z_T^{1/2}}{(Z_{Ion}^{2/3} + Z_T^{2/3})^{3/4}} \quad (5)$$

$$E_s = U_0 \left(1,9 + 3,8 \cdot \frac{m_{Ion}}{m_T} + 0,134 \cdot \left(\frac{m_T}{m_{Ion}} \right)^{1,24} \right) \quad (6)$$

Wobei m_T die Masse der Targetatome, Z_T die Kernladungszahl der Targetatome, m_{Ion} die Masse der zerstäubenden Ionen, Z_{Ion} die Kernladungszahl der zerstäubenden Ionen, E_{Ion} die Ionenenergie, U_0 die Oberflächenbindungsenergie des Targets, α ein Korrekturfaktor für den Spannungsabfall von der Plasmamitte zum Plasmarand, ε die reduzierte Energie, $s_n(\varepsilon)$ der reduzierte elastische Bremsquerschnitt, $s_e(\varepsilon)$ der reduzierte elektronische Bremsquerschnitt und E_s die Energieschwelle, ab der die Zerstäubung beginnt, ist.

3.2 Schichtpräparation

Aus einem 0,5 mm dicken Edelstahlblech (1.4301) werden mit Hilfe eines Lasers¹ Substrate verschiedener Größen und Geometrien herausgeschnitten. Um eine einheitliche und definierte Oberflächenbeschaffenheit der Substrate zu gewährleisten, werden diese anschließend geschliffen und poliert. Zum Schleifen der Proben ist eine Ecomet 3 Schleifmaschine der Firma Buehler zum Einsatz gekommen, mit Siliziumcarbid-Schleifenscheiben mit einer Körnung von jeweils 800, 1200, 2400 und 4000. Jeder Schleifschritt wird per Hand durchgeführt, wobei die Schleifdauer pro Körnung fünf Minuten beträgt. Die anschließende Politur der Edelstahl-Substrate ist auf einem Polierruch mit einer Poliermaschine Gt 250 der Firma Jean Wirtz durchgeführt worden. Die Körnungen der verwendeten Diamantsuspensionen liegen dabei bei 3 μm und 1 μm . Wie beim Schleifen werden die Edelstahl-Substrate jeweils für fünf Minuten pro Körnung per Hand poliert. Vor dem Einschleusen der Substrate in die Beschichtungsanlage müssen sie noch von Staub und etwaigen Klebstoffresten befreit werden. Dazu werden sie zehn Minuten lang in Aceton in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur gereinigt und anschließend händisch getrocknet.

¹ KIT IAM-AWP Gruppe Laserprozessertechnik unter der Leitung von Dr. Pflöging



Abbildung 3.3: PVD-Beschichtungsanlage der Firma Leybold Heraeus des Typs Z 550.

Als Beschichtungsanlage ist eine PVD-Anlage der Firma Leybold Heraeus des Typs Z550 zum Einsatz gekommen. Ein Bild dieser Anlage ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Restgasdruck liegt dabei stets bei ungefähr $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Vor dem eigentlichen Beschichtungsschritt werden die Substrate mittels Argon-Plasma geätzt, um möglicherweise vorhandene Restkontaminationen, wie zum Beispiel absorbierte Kohlenwasserstoffverbindungen und Wasser, sowie Oxidschichten zu entfernen. Dazu wird an dem Substratteller für zwölf Minuten eine Hochfrequenzleistung von 500 W angelegt. Der Argon-Arbeitsgasdruck beträgt 0,5 Pa. Es stellt sich ein Substrat-Selfbias von circa -550 V ein. Dadurch werden durchschnittlich 30 nm der Substratoberfläche abgetragen. Nach dem Plasmaätzen folgte unverzüglich der Beschichtungsschritt. Dazu werden sowohl die Lochblende als auch die Substrate unter die gewünschte Kathode (Target) gefahren.

Das eingesetzte Target ist eines der Firma π PI-KEM Ltd. mit einem Durchmesser von 75 mm und einer Dicke von 6,4 mm. Anders als bei Metalltargets musste die eingekoppelte Hochfrequenzleistung am keramischen NMC-Target vor dem Beschichtungsschritt stufenweise erhöht werden (jeweils fünf Minuten bei 50 W, 75 W und 100 W). Dadurch sollte ein durch Argon-Ionenbeschuss eingprägter Temperaturgradient im Target verringert werden, um so eine Rissbildung und ein nachfolgendes Bersten des Targets während der Beschichtung zu verhindern. Zeitgleich fand eine Reinigung der Targetoberfläche statt. Bei der Schichtabscheidung können Arbeitsgasdruck, Hochfrequenzleistung, Abscheidewinkel sowie die Ätzparameter, Zeit, Leistung, Substrattemperatur, Substratvorspannung und die Gasart variiert werden.

3.3 Wärmenachbehandlung

Im zweiten Prozessschritt werden die abgeschiedenen Schichten wärmenachbehandelt. Dabei wird ein Rohrofen der Firma Leybold Heraeus mit Quarzglasrohr (Abbildung 3.4) verwendet. Die Proben liegen dabei in einem Aluminiumoxid-Schiffchen. Der Rohrofen bietet die Möglichkeit, Proben in Vakuum sowohl in verschiedenen Atmosphären und Temperaturen sowie bei unterschiedlichem Drücken wärmenachzubehandeln, wobei alle Proben in einem Argon/Sauerstoff-Gemisch bei einem Gasflussverhältnis 80/20 geglüht werden. Vor jeder Wärmenachbehandlung wird das Quarzrohr drei Mal evakuiert und mit dem Prozessgas gespült. Nach dem letzten Spülvorgang evakuiert man das Quarzrohr circa eine Stunde lang. In dieser Zeit wird die gewünschte Temperatur am Ofen eingestellt. Bevor der Ofen über das Quarzrohr geschoben wird und damit der Prozessschritt startet, muss der gewünschte Druck eingestellt werden. Der Restgasdruck beträgt dabei $1 \cdot 10^{-4}$ mbar. Nach einer Stunde entfernt man den Ofen vom Quarzrohr, um damit die Abkühlphase der Proben zu starten. Das Prozessgas wird während dieser Zeit abgestellt. Der Abkühlvorgang dauert eine Stunde, bevor die Proben wieder zurück in die Glove-Box transferiert werden.



Abbildung 3.4: Rohrofen der Firma Leybold Heraeus.

3.4 Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke wird mit einem Oberflächenprofilometer des Firma Tencor des Typs Tencor-P10 ermittelt. Dazu wird bei jedem Beschichtungsvorgang ein Silizium-Substrat mitbeschichtet, welches teilweise mit einem dünnen Kapton-Streifen abgeklebt worden ist. Diesen entfernt man nach dem Beschichtungsvorgang. Die daraus resultierende Stufe zwischen unbeschichtetem Substrat und Schichtoberfläche wird als Höhenprofil vermessen. Der Höhenunterschied plus die Höhe der Plasmaätzung vor dem Beschichten entspricht dabei der Schichtdicke. In Kombination mit der Beschichtungszeit lässt sich daraus die Beschichtungsrate ermitteln. Diese wird über mehrere Messstellen gemittelt.

3.5 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung

Um eine chemische Zusammensetzung der Schichten zu ermitteln, benötigt man eine Kombination aus induktiv eingekoppelter optischer Plasmaemissionspektroskopie und Trägergas-Heißextraktion. Die Untersuchungen sind von der IAM-AWP-Arbeitsgruppe „Chemische Analytik“² durchgeführt worden.

² Leitung: Dr. Bergfeldt

3.5.1 Induktiv eingekoppelte optische Plasmaemissionsspektroskopie

Die Lithium-, Nickel-, Mangan- und Kobaltanteile der Schichten werden mit Hilfe der induktiv eingekoppelten optischen Plasmaemissionsspektroskopie (engl. Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)) bestimmt. Das Verfahren beruht auf der Auswertung der Wellenlänge und Intensität des Lichts, welches bei der elektrischen Anregung der zu analysierenden Atome und Ionen emittiert wird. Dieses ist für jedes Element charakteristisch. Die Untersuchungen werden an einem OPTIMA 4300 DV Spektrometer der Firma PerkinElmer durchgeführt. Dazu musste vorab die zu untersuchende Schicht in Lösung gebracht werden, indem sie samt Silizium-Substrat für zwölf Stunden in einer Mischung aus HCl und HNO₃, im Verhältnis 3:1, bei 353 K in einem Trockenschrank, um Reaktionen mit der Luftfeuchtigkeit auszuschließen, aufgespalten wird. Durch wiegen vor und nach dem Auflösen des Substrats kann das Gewicht der Schicht bestimmt werden. Die Lösung wird weiter mit hochreinem Wasser verdünnt. Durch die Injektion dieser Lösung in ein Argon-Plasma, welches kontinuierlich auf einer Anregungstemperatur von circa 8000 K gehalten wird, werden die elementaren Bestandteile der Probe ionisiert. Dabei werden Valenzelektronen in einen energiereicheren Zustand transferiert. Beim Übergang in den Grundzustand wird die Energie in Form von Licht emittiert. Dieses Licht wird über Spektrometer mit CCD-Detektor quantitativ erfasst und ausgewertet. Zur Analyse werden zwei oder drei der dominierenden Wellenlängen verwertet. Zuvor muss das Spektrometer mit Eichlösungen kalibriert werden. Außerdem werden den Schichtlösungen zwei interne Standards aus Natrium und Scandium mit bekannter Konzentration beigemischt.

3.5.2 *Trägergas-Heißextraktion*

Durch die im vorherigen Abschnitt beschriebene Methode der induktiv eingekoppelten optischen Plasmaemissionsspektroskopie lassen sich keine Aussagen über den Sauerstoffgehalt in den zu untersuchenden Schichten treffen. Daher muss ein anderes Verfahren herangezogen werden. Hierzu verwendet man in diesem Fall die Trägergas-Heißextraktion ((TGHE), engl. Carrier Gas Hot Extraction (CGHE)). Hierzu wird die unterschiedlich starke Infrarotabsorption von verschiedenen Gasen gemessen. Die Sauerstoffuntersuchungen wird an einem Sauerstoff/Stickstoff Analysator TC600 der Firma LECO durchgeführt. Die Schicht samt Silizium-Substrat wird in eine Zinn-Tasche platziert und mit Nickelgranulat in einen zuvor ausgegasten Hochtemperaturgraphittiegel platziert. Der Graphittiegel wird mittels elektrischem Stromes geheizt (Elektronische Leistung 5000 W) und erreichte eine Temperatur vor circa 2000 °C. Dabei reagiert der in der Probe enthaltene Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Tiegels zu CO₂ und CO. Dieses wird durch ein Helium-Trägergasstrom zum Infrarot-Detektor transportiert und quantitativ erfasst. Auch hier muss die Apparatur vor Gebrauch kalibriert werden. Um eine Verfälschung der Messergebnisse durch Sauerstoff im Silizium-Substrat und dem sich an der Substratoberfläche natürlich bildendes Oxid auszuschließen, werden zuvor unbeschichtete Silizium-Substrate als Referenz gemessen.

3.6 **Röntgen-Photoelektronenspektroskopie**

Chemische Zusammensetzungen sowie Informationen über Bindungsverhältnisse von Ober- und Grenzflächen lassen sich mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)) bestimmen. Dazu wird die Probenoberfläche mit monochromatischer Röntgenstrahlung angeregt. Aufgrund des photoelektrischen Effekts werden somit aus oberflächennahen Atomen Elektronen herausgelöst, deren kinetische Energien über einen Elektronenenergieanalysator bestimmt werden. Die resultierende Bindungsenergie für Photoelektronen ist atom- und orbitalspezifisch. Eine Änderung der Bindungsverhältnisse bewirkt darüber hinaus eine Änderung der Energie der ausgelösten Elektronen. Dadurch lassen sich auch Rückschlüsse über die chemische Umgebung der Atome treffen. Wird die zu untersuchende Probenoberfläche durch Zerstäuben noch zusätzlich Lage für Lage abgetragen, so lassen sich sogar Tiefenprofile mit einer Tiefenauflösung von 3 nm – 5 nm erstellen, womit Diffusionsuntersuchungen von z.B. Grenzflächen möglich sind.

Die XPS-Sputtertiefenprofile³ dieser Arbeit wurden mit einem K-Alpha XPS-Spektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific, East Grinstead, UK, aufgenommen. Bei dem anregenden Röntgenlicht handelte es sich um monochromatische Al-K α -Strahlung. Der Durchmesser des Anregungspunktes betrug 400 μm . Die Daten werden per Software Thermo Advantage erfasst und ausgewertet. Die Bindungsenergien wurden auf die C 1s = 285.0 eV Bindungsenergie von Kohlenwasserstoffen referenziert. Die Quantifizierung erfolgte unter der Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield, der mittleren freien Weglängen für Photoelektronen im Festkörper sowie der Analysatortransmission [143, 144].

Aufgrund des extrem kleinen Lithium 1s Wirkungsquerschnitts für die Photoionisation streuen die Lithiumkonzentrationen erheblich und deshalb werden in den Sputtertiefenprofilen nicht Atomkonzentrationen, sondern die *normalisierte Fläche* in Abhängigkeit von der Zerstäubungszeit wiedergegeben.

3.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Oberflächentopologie kann mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie ((REM), engl. Scanning Electron Microscope (SEM)) untersucht werden. Ein mittels Kondensorenlinse fokussierter Elektronenstrahl wird dabei über die Probenoberfläche gerastert. Dabei wechselwirkt der auftreffende Elektronenstrahl mit der Probenoberfläche und erzeugt verschiedene Strahlungsarten und -teilchen wie Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen oder Röntgenstrahlung, welche mit spezifischen Detektoren weiter ausgewertet werden können. Für die Bilderzeugung werden häufig die bei der Wechselwirkung erzeugten Sekundärelektronen verwendet, da deren Wechselwirkungsvolumen am kleinsten ist, was zu einer guten Ortsauflösung führt. Durch das Detektieren der Intensität der Sekundärelektronen in Abhängigkeit des Rasterpunkts wird ein Bild erzeugt. Dabei hängt die Intensität der Rasterpunkte beispielsweise von der Topographie, dem Material oder dem Kristallinitätsgrad ab.

³ Untersucht von Herrn Dr. Michael Bruns, KIT, IAM-ESS

3.8 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microskopie (AFM)) ist eine weitere Methode, welche zur Oberflächencharakterisierung eingesetzt werden kann. Anders als bei der Rasterelektronenmikroskopie, ist es dabei möglich, nicht leitende Proben ohne vorherige Präparation zu untersuchen. Außerdem bietet es den Vorteil, Proben auch an Atmosphäre zu analysieren, womit der Einsatz eines Vakuums hier entfällt. Eine Messspitze wird dabei über eine Probenoberfläche gerastert und tritt mit dieser in Wechselwirkung. Diese Wechselwirkungen können attraktiv oder repulsiv sein und bewirken eine Auslenkung der Messspitze, welche durch einen Spiegel auf der Rückseite der Messspitze optische, mittels eines Lasers erfasst wird. Dadurch lassen sich Höheninformationen über die Probenoberfläche ermitteln.

Zum Einsatz ist ein Rasterkraftmikroskop der Firma Digital Instruments vom Typ NanoScopeTM III gekommen. Auf jeder untersuchten Probe werden zehn unterschiedliche Bereiche vermessen und die Messergebnisse der Oberflächenrauheit gemittelt. Ein Messbereich hatte dabei eine laterale Ausdehnung von 20 μm x 20 μm . Abbildung 3.5 zeigt eine dreidimensionale Ansicht gemessen auf einer NMC-Schicht.

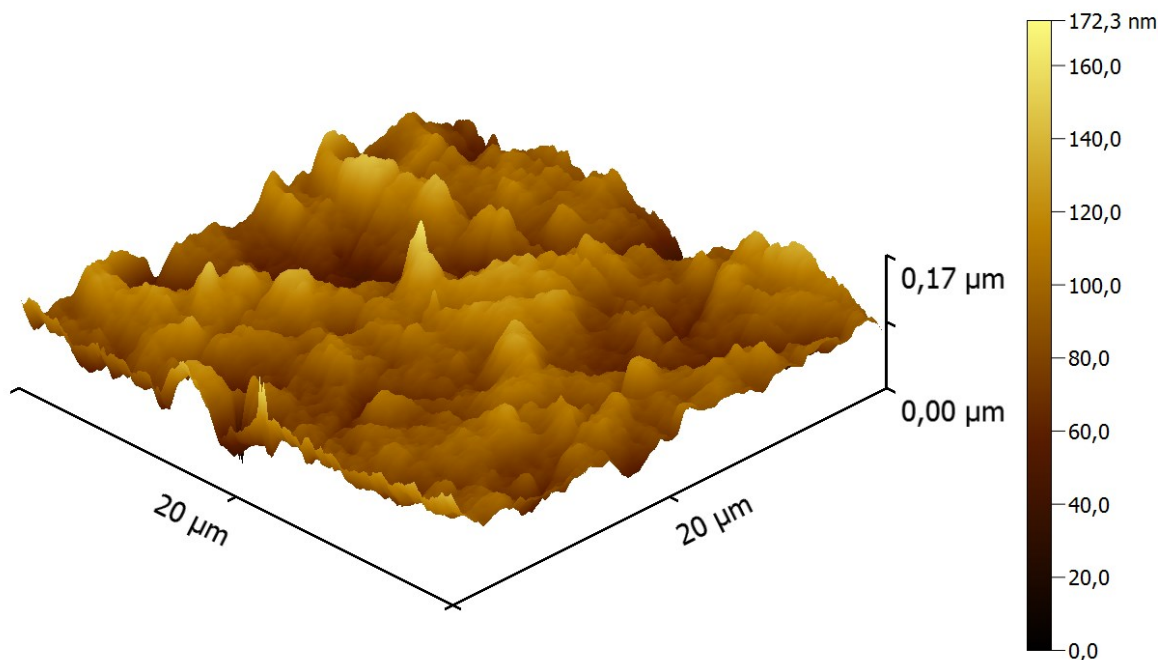


Abbildung 3.5: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Schicht auf einem Stahl-Substrat. Die Schicht wurde abgeschieden bei 0,5 Pa mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W und anschließenden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

3.9 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein weiteres, in dieser Arbeit eingesetztes Elektronenmikroskop ist das Transmissionselektronenmikroskop (TEM), mit welchem sich direkt Abbildungen der Mikrostruktur mit Hilfe eines Elektronenstrahls erzeugen lassen. Dazu wechselwirkt der durchdringende Elektronenstrahl mit dem Gefüge der zu untersuchenden Probe und erzeugt ein Beugungsmuster. Der Bildkontrast ergibt sich aus dem Massenkontrast, dem Dichtekontrast und dem Orientierungskontrast. Damit die zu untersuchende Probe für Elektronen durchlässig wird, muss diese sehr dünn sein. Typischerweise liegen die Probendicken zwischen 10 nm und 120 nm. Dadurch ist es möglich, Auflösungen im atomaren Bereich zu erreichen. Dies ermöglicht es, Informationen über das Kristallwachstum, Kristallgröße, Textur und Korngrenzen zu gewinnen. Außerdem lässt sich durch das Beugungsbild und der aus der Bragg-Gleichung vereinfachte Formel $\lambda \cdot L = R \cdot d_{hkl}$ der Netzebenenabstand d_{hkl} ermitteln, wobei λ die Wellenlänge der eingesetzten Strahlung, L die Kameralänge und R Abstand zwischen Nullpunkt und Beugungspunkt ist.

Bei dieser Mikroskopiemethode muss die Probe zunächst durch ein aufwendiges Verfahren präpariert werden. Die Schicht wird dazu auf einkristalline Silizium (100)-Substrate abgeschieden. Zwei dieser beschichteten Substrate werden anschließend mit jeweils der Schichtseite zueinander zeigend verklebt. Jeweils fünf weitere unbeschichtete Silizium-Substrate wurden übereinander auf die Rückseite der Probensubstrate hinzugefügt. Dieser Stapel wird mittels einer Diamantsäge in circa 400 μm dicke Scheiben unterteilt, aus welchen mit Hilfe eines Ultraschallkernbohrers kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 3,05 mm herausgebohrt werden. Anschließend wird die Probe einseitig auf eine Dicke von 100 μm geschliffen und poliert. Die andere Seite wird mit einem Dimpel- und Polierrad gedimpelt und poliert, wobei die Probedicke schließlich an ihrer dünnsten Stelle circa 10 μm beträgt. Kurz vor der Untersuchung werden durch eine PIPS Ionenstrahlzähe der Firma Gatan ein kleines Loch in der Mitte der Probe erzeugt. Die sich daraus ergebende Probenbereiche in der Nähe des Loches eignen sich dann für die Untersuchung mit dem Transmissionselektronenmikroskop. Beim Transmissionselektronenmikroskop handelte es sich um ein Tecnai F20 der Firma Philips, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV betrieben wird. Das entspricht einer DeBroglie-Wellenlänge von 2,51 pm.

3.10 Röntgenbeugung in der Bragg-Brentano-Geometrie

Eines in der Materialwissenschaft häufig verwendetes Charakterisierungsverfahren ist die Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction (XRD)). Mit ihrer Hilfe lassen sich die in einem Festkörper enthaltenen kristalline Phasen bestimmen. Weiter lassen sich Aussagen über die Korngröße, Eigenspannungen, Kristallstruktur sowie Netzebenenabstände eines Festkörpers treffen. Das Verfahren beruht auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit den äußeren Elektronenhüllen der Atome des zu untersuchenden Materials. Die eingestrahlte Röntgenstrahlung wird dabei an jeder Netzebene gebeugt. Dabei gleicht der Einfallswinkel θ dem Ausfallswinkel (siehe Abbildung 3.6).

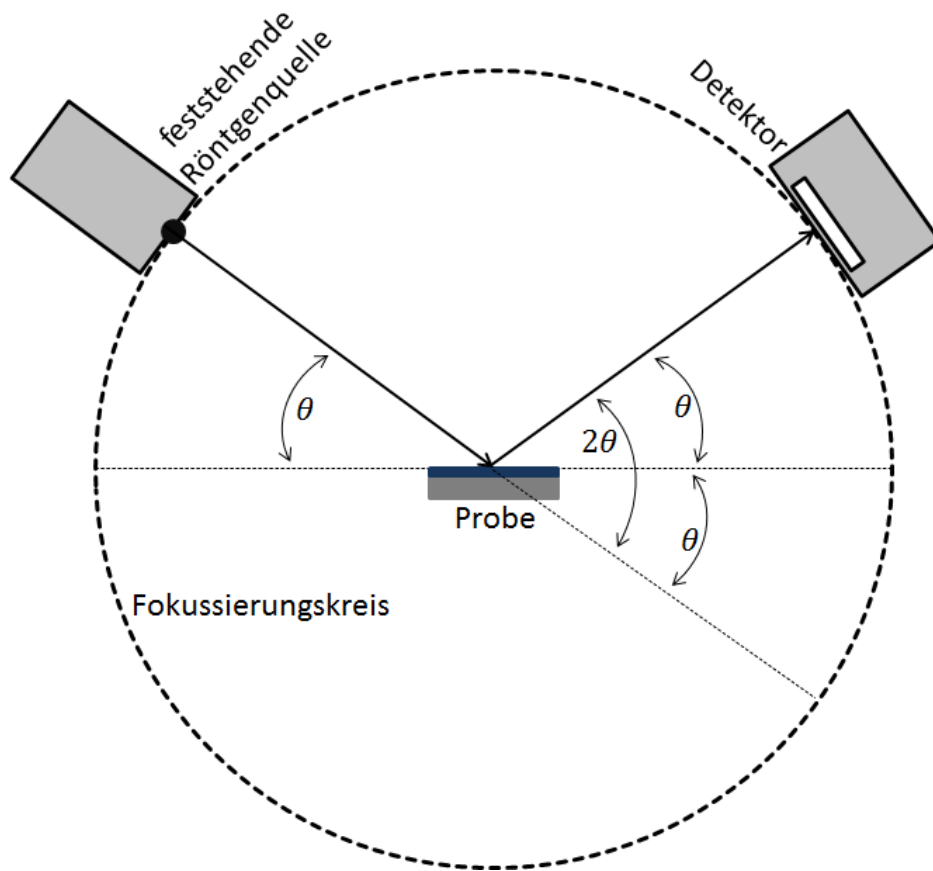


Abbildung 3.6: Schema der Anordnung von Probe zu Detektor und Röntgenquelle in der Bragg-Brentano-Geometrie.

Die gestreute Röntgenstrahlung interferiert nur positiv, wenn der Gangunterschied zweier Röntgenstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches ($n = 1, 2, 3, \text{etc.}$) der eingesetzten Wellenlänge λ beträgt. Der Gangunterschied hängt dabei vom Einfallswinkel θ und dem Netzebenenabstand d ab. Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (7)$$

Das eingesetzte Diffraktometer ist des Typs PAD II der Firma Seifert, das in Bragg-Brentano-Geometrie betrieben wird. Dabei befinden sich die Röntgenstrahlungsquelle, der Detektor sowie die Probe selbst auf einem sogenannten Fokussierungskreis (siehe Abbildung 3.6). Wird die Bragg-Gleichung erfüllt, so werden die eintreffenden Röntgenstrahlen zum Detektor hin reflektiert. Detektierbare Netzebenen sind jedoch nur solche, welche parallel zur Probenoberfläche liegen. Die erhaltenen Informationen stammen aus dem gesamten Bereich der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und können bei zu geringer Schichtdicke auch Informationen des Substrats enthalten. Als Röntgenquelle ist eine Röntgenröhre mit Kupferanode und Strichfokus zum Einsatz gekommen, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 30 mA betrieben wird. Die zur Charakterisierung verwendete Cu-K α -Strahlung hat eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154$ nm. Ein Vielkanalhalbleiterdetektor des Typs Meteor 1D ist als Röntgendetektor zum Einsatz gekommen. Überwiegend werden in dieser Arbeit Proben in einem 2 θ -Winkelbereich von 15° bis 80° untersucht. Abbildung 3.7 zeigt ein exemplarisches Röntgendiffraktogramm des verwendeten Edelstahl-1.4301-Substrates.

Die Kristallgröße der mittels Röntgenbeugung gemessenen Schichten lässt sich mit der Scherrer-Gleichung abschätzen:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (8)$$

Dabei ist $\Delta(2\theta)$ die volle Halbwertsbreite in Bogenmaß, λ die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung, L die Kristallgröße, θ der Braggwinkel des Reflexes und K der Scherrer-Formfaktor welcher Abhängig von der Kornstruktur ist und bei ungefähr 1 liegt.

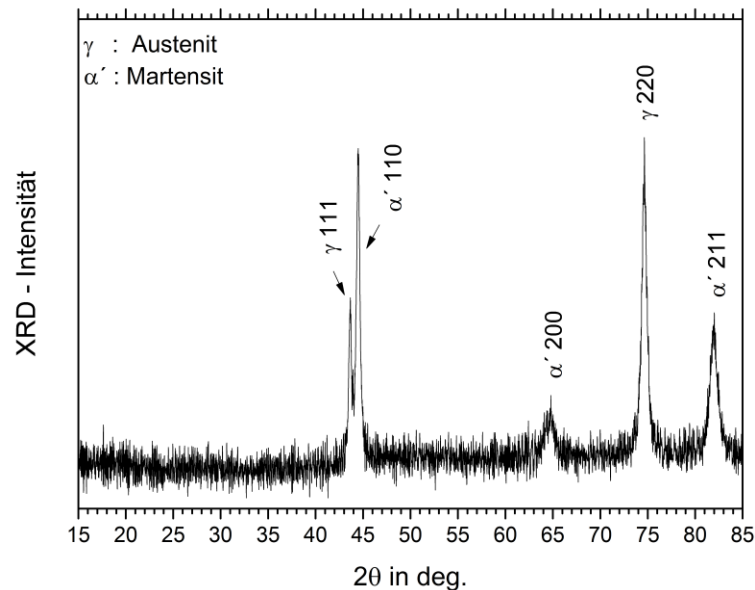


Abbildung 3.7: Röntgendiffraktogramm eines polierten Edelstahl-Substrats (1.4301), welches anschließend bei 300 °C wärmenachbehandelt wurde. Die Reflexe stammen von Netzebenen des austenisch/martensitischen Gefüges.

3.11 Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall

Im vorhergehenden Kapitel ist zur Phasenbestimmung die Röntgendiffraktometrie in der Bragg-Brentano-Geometrie vorgestellt worden. Typische Eindringtiefen für Röntgenstrahlen liegen je nach Material im Bereich zwischen 10 μm – 100 μm . Für dünne Schichten im Nanometerbereich ist der zurückgelegte Weg der Röntgenstrahlung in der Schicht zu kurz, um ein hinreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten. Dies wird dadurch verbessert, indem der Röntgenstrahl die Probe in einem sehr kleinen Einfallswinkel α streift. Ist α sehr klein, kann der zurückgelegte Weg der Röntgenstrahlung in der Schicht ein Vielfaches der eigentlichen Schichtdicke betragen. Diese Versuchsanordnung wird als Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall bezeichnet (engl. Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXRD)). Während der Messung wird der Einfallswinkel α konstant gehalten und der Detektor schrittweise um den 2θ -Kreis bewegt (siehe Abbildung 3.8).

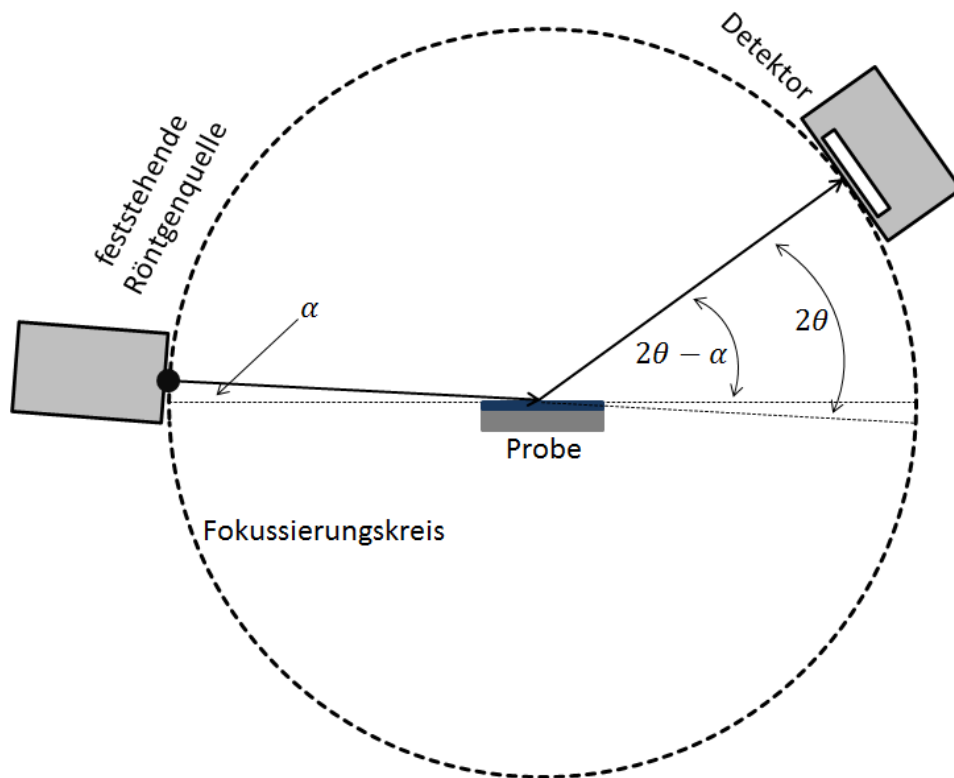


Abbildung 3.8: Schema der Röntgendiffraktometrie mit streifendem Einfall.

Im Gegensatz zur Bragg-Brentano-Geometrie beträgt der Ausfallswinkel bei dieser Methode nicht 2θ , sondern $2\theta - \alpha$. Die sich ergebenden Reflexpositionen sind jedoch mit denen in der Bragg-Brentano-Geometrie vergleichbar. Durch diese spezielle Anordnung ändern sich auch die Netzebenen, welche die Bragg-Bedingungen erfüllen. Sind diese bei der Bragg-Brentano-Geometrie noch parallel zur Probenoberfläche angeordnet, sind sie bei der GIXRD weder parallel zur Oberfläche noch sind die Bedingungen konstant, sondern variabel und abhängig von der Detektorposition. Dies muss bei der Auswertung beachtet werden. Die Messungen werden an einem „Seifert XRD 3003 HR“ Röntgendiffraktometer durchgeführt. Als Röntgenstrahlquelle ist eine Röntgenröhre mit einer Kupferanode mit einem Strichfokus zum Einsatz gekommen, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 40 mA betrieben wird. Die zur Charakterisierung verwendete Cu-K α -Strahlung hatte eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154$ nm. Ein Szintillationsdetektor ist dabei als Röntgendetektor zum Einsatz gekommen. Überwiegend werden die Proben in einem 2θ -Winkelbereich von 15° bis 80° untersucht. Abbildung 3.9 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des verwendeten Edelstahl-1.4301-Substrates.

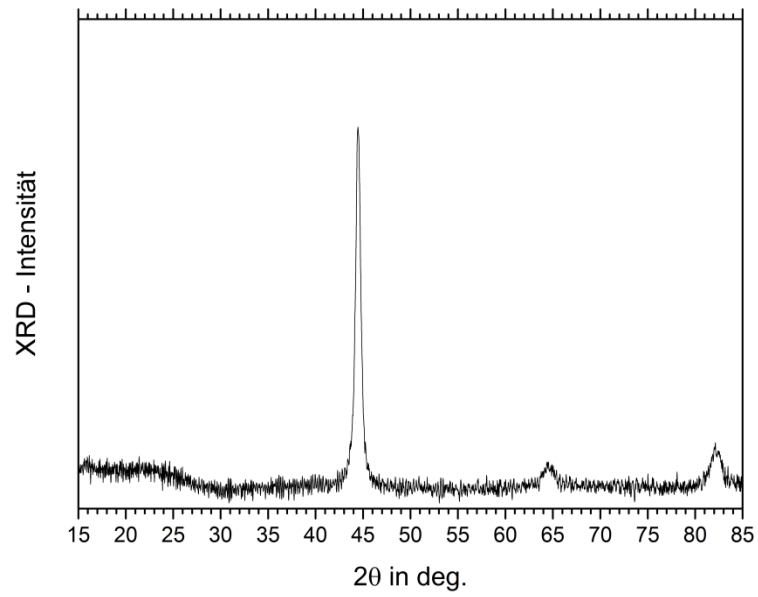


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm eines polierten Edelstahl-Substrats (1.4301) gemessen mit der streifenden Einfall-Methode.

3.12 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (engl. X-ray Reflectivity (XRR)) beruht, anders als die Röntgenbeugung (XRD) oder die Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (GIXRD), nicht auf der Röntgenbeugung, sondern hier macht man sich den Effekt der Reflexion zu Nutze, welcher vergleichbar mit der optischen Reflexion und anderen Reflexionen ist. Mit ihrer Hilfe lassen sich Schichteigenschaften wie Dichte, Oberflächenrauheit und Dicke bestimmen. Die Schichtdicke kann jedoch nur für sehr dünne Schichten unter 250 nm ermittelt werden, da die periodischen Schichtdickeninterferenzen bei größeren Schichtdicken nicht mehr sinnvoll unterschieden werden kann. Wird Cu-K_α-Strahlung verwendet, kann eine Schichtdicke über 100 nm nur schwer bestimmt werden. Die Röntgenreflektometrie nutzt, dass Festkörper einen kleineren Brechungsindex für Röntgenstrahlen als Luft besitzen. Durchdringt die Röntgenstrahlung die Grenzfläche zwischen Luft und Festkörper, so tritt die Röntgenstrahlung in ein optisches dünneres Medium ein. Ist der Einfallswinkel θ dabei kleiner als der kritische Einfallswinkel θ_c , so wird der Strahl total reflektiert. Der Versuchsaufbau ähnelt dem der Bragg-Brentano-Geometrie (siehe Abbildung 3.6), jedoch liegen die Einfallswinkel θ typischerweise unter 2°. Außerdem befindet sich über der Probe eine Schneidblechblende. Abbildung 3.10 zeigt schematisch den Aufbau der Röntgenreflektometrie.

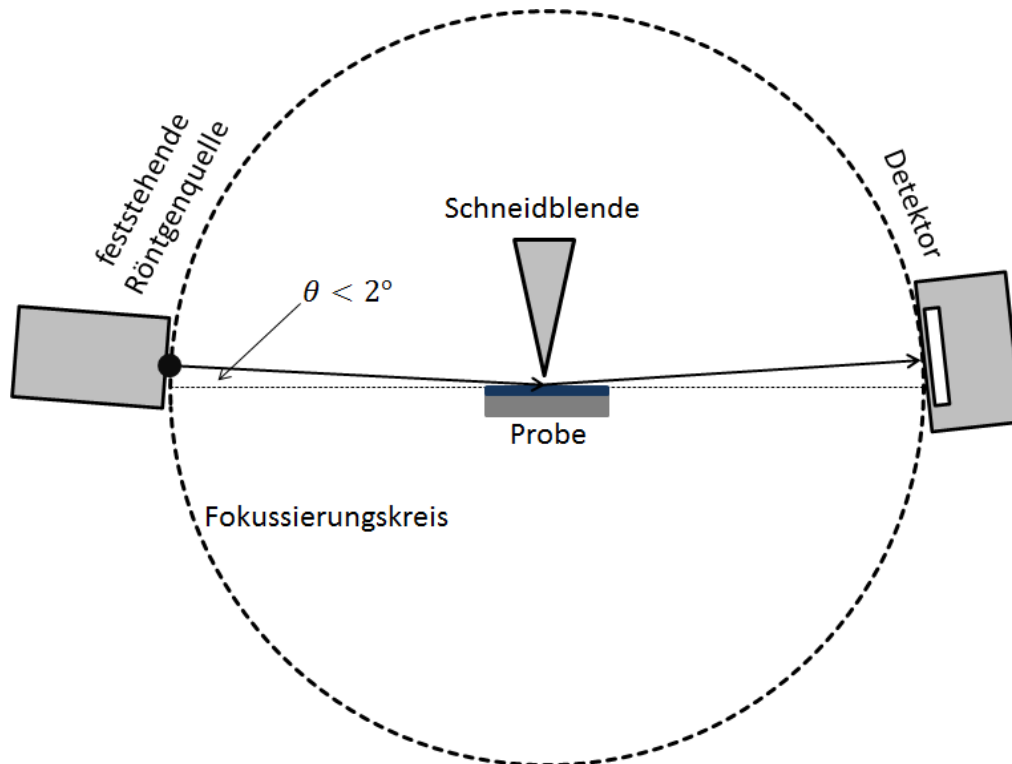


Abbildung 3.10: Schema des Versuchsaufbaus bei der Röntgenreflektometrie.

Eine Schneidblende sorgt dafür, dass der Detektor vor zu hohen Intensitäten geschützt wird. Die Intensität wird in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ gemessen. Überschreitet am Detektor der Einfallswinkels θ den kritische Einfallswinkel θ_c , so nimmt die Intensität rapide ab. Der kritische Einfallswinkel θ_c hängt sowohl von der chemischen Zusammensetzung, der Atommassen als auch der Materialdichte der Schicht ab. Dabei nimmt der kritische Einfallswinkel θ_c mit steigender Dichte der Schicht zu. Das eingesetzte Röntgendiffraktometer ist des Typs „Seifert XRD 3003 HR“. Eine Kupferanode, die mit einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und einem Anodenstrom von 40 mA betrieben wird, kam dabei als Röntgenquelle zum Einsatz. Die zur Charakterisierung verwendete Cu-K α -Strahlung hat eine Wellenlänge von $\lambda = 0,154$ nm. Als Detektor wird ein Szintillationsdetektor verwendet.

3.13 Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie lassen sich die atomaren Bindungsverhältnisse des Materials untersuchen und ggf. auch Phasen identifizieren. Wird ein Festkörper mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt, so wechselwirken die eintreffenden Photonen mit den atomaren Gitterschwingungen des Materials (Phononen). Der größte Teil der Photonen wechselwirkt dabei ohne Energieverlust und erfährt daher keine Änderung der Wellenlänge. Diese elastische Wechselwirkung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Ein geringerer Teil der Photonen erfahren eine inelastische Wechselwirkung und ändert somit die Wellenlänge, welche je nach Energiebilanz und Streuprozess sowohl kleiner als auch größer als die ursprüngliche Wellenlänge sein kann.

Es wird dabei zwischen der Stokes- und Anti-Stokes-Streuung unterschieden. Bei der Stokes-Streuung wechselwirken die Photonen mit dem Gitter und versetzen dieses in einen energiereicheren Schwingungszustand. Dadurch verlieren die Photonen einen Teil ihrer Energie und besitzen nach der Wechselwirkung eine größere Wellenlänge. Im umgekehrten Fall, der Anti-Stokes-Streuung, überträgt das Gitter bei der Wechselwirkung Energie auf die Photonen, welche damit eine geringere Wellenlänge besitzen (vgl. Abbildung 3.11). Die Raman-Spektroskopie misst dabei die Intensität und Wellenlänge dieser unelastisch gestreuten Photonen.

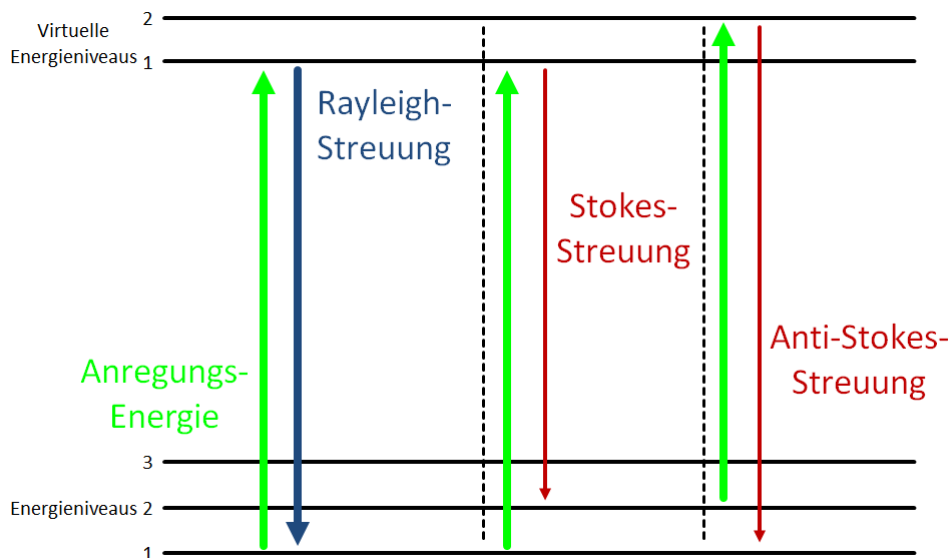


Abbildung 3.11: Schema des Prinzips der Raman-Streuung.

Die Verschiebung der Wellenlänge ist materialspezifisch und kann zur Untersuchung der Nahordnung in Festkörpern verwendet werden. Jedoch weist nicht jeder Festkörper Raman-Aktivität auf. Raman-aktive Festkörper ändern ihre Polarisierbarkeit ξ in Abhängigkeit der Schwingung. Es muss gelten [145]:

$$\left(\frac{d\xi}{dl}\right)_{l=0} \neq 0 \quad (9)$$

Dabei ist l die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage. Die Polarisierbarkeit ξ ist ein mathematischer Tensor zweiter Stufe. Dieser kann mittels gruppentheoretischen Methoden berechnet werden und ist von den Symmetrieeigenschaften des Festkörpers abhängig. Die Gruppentheorie kann dabei die verschiedenen Schwingungsmoden und Banden vorhersagen, jedoch nicht deren Lage und Intensität.

Die zwei in der Schicht-Struktur vorkommenden Schwingungs-Modi A_{1g} und E_g hat Julien anschaulich dargestellt (Abbildung 3.11).

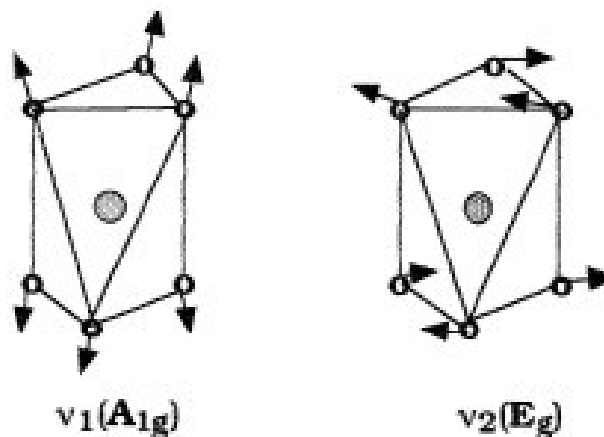


Abbildung 3.12: Schema der Raman-Modi der Schicht-Struktur. (Nach Julien [146])

Diese hängen zusätzlich von der Masse der an der Schwingung beteiligten Atome sowie deren atomaren Anziehungskräfte ab. Im Weiteren hängt die Streuintensität auch noch von der Kristallitgröße und der elektrischen Leitfähigkeit des Materials ab.

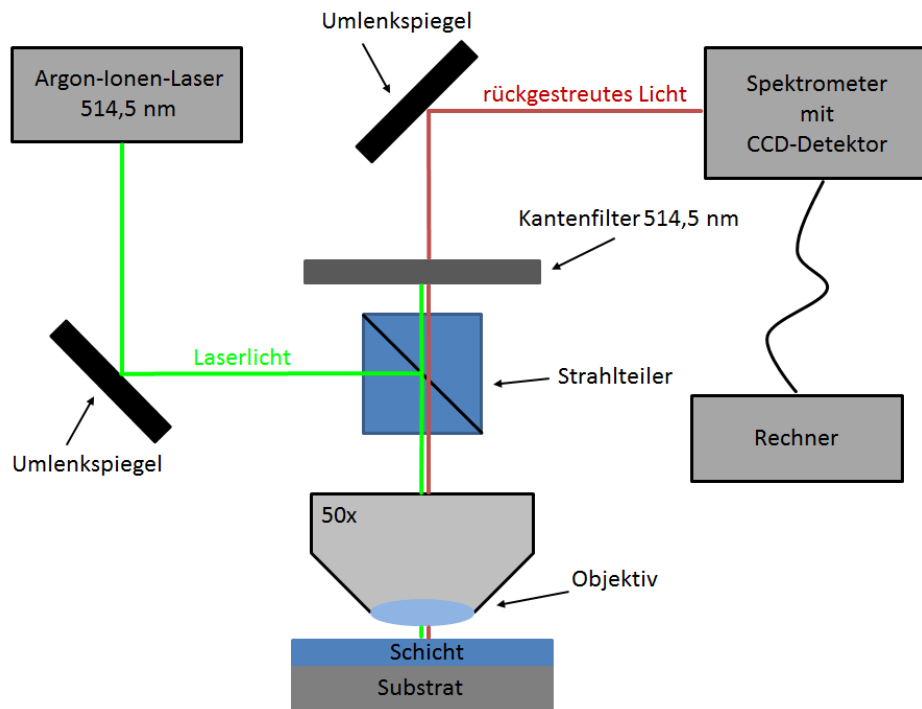


Abbildung 3.13: Schema des Raman-Messaufbaus.

Die Raman-Messungen werden an einem Renishaw System 100 Raman-Spektroskop der Firma Renishaw durchgeführt. Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.13 dargestellt. Die eingesetzte Strahlungsquelle ist ein Argon-Ionenlaser mit einer Wellenlänge von 514,5 nm. Die maximale optische Ausgangsleistung beträgt 23 mW. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt. Um ein Erwärmen der zu untersuchenden Probe zu verhindern, wird die Leistung des Lasers mittels eines Transmissionsfilters auf 10 % begrenzt. Die Messungen werden durch ein Objektiv mit 50-fachen Vergrößerung aufgenommen. Die laterale Auflösung eines Messpunktes beträgt etwa 2 μm . Als Detektor wird ein auf minus 70 °C gekühlter CCD-Halbleiterdetektor verwendet. Einhergehend mit jeder neuen Messreihe wird das Spektrometer mit Hilfe eines Siliziumwafers auf die 520 cm^{-1} Si-Bande kalibriert. Beispielhaft zeigt Abbildung 3.14 ein Raman-Spektrum einer Li-Ni-Mn-Co-O-Probe.

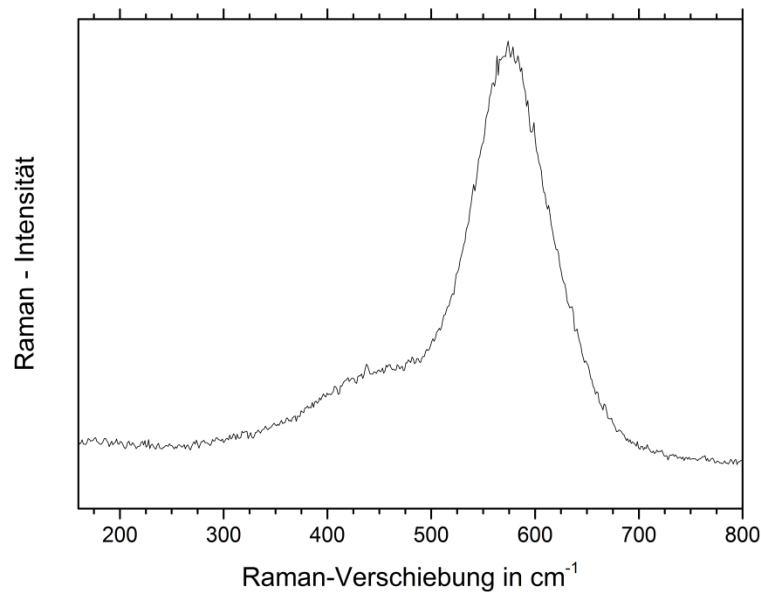


Abbildung 3.14: Exemplarisches Raman-Spektrum einer abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht mit anschließender Wärmenachbehandlung.

3.14 Impedanzspektroskopie

Bei den Komponenten einer Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterie beeinflussen nicht nur das Gefüge der einzelnen Elektroden das Batterieverhalten, sondern auch ihre elektrischen Eigenschaften. Allen voran sind die jeweiligen spezifischen Leitfähigkeiten von Interesse. Sie hängen maßgeblich von der Beweglichkeit der Ladungsträger im Material ab. Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit können Aussagen über die zu erwartende elektrochemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Ladegeschwindigkeit, getroffen werden. Daher werden in dieser Arbeit auch impedanzspektroskopische Messungen an ausgewählten Schichten durchgeführt.

Grundlagen

Bei der Impedanzspektroskopie wird an das zu untersuchende Material ein sinusförmiger Wechselstrom mit konstanter Spannungsamplitude angelegt. Bei einem ideal ohmschen Verhalten fließt der elektrische Strom phasengleich zur angelegten Spannung. Weicht das zu untersuchende System jedoch vom idealisierten Verhalten ab und besitzt zusätzlich noch induktive oder kapazitive Beiträge, so tritt eine Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom auf. Das Verhalten von Spannung und Strom kann dabei mit der Euler-Darstellung beschrieben werden.

$$\hat{U}_{(t)} = u_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \varphi)}; \hat{I}_{(t)} = i_0 \cdot e^{i(\omega \cdot t + \beta)} \quad (10)$$

wobei u_0 und i_0 die Spannungs- bzw. Stromamplituden, φ und β die Phasen, ω die Kreisfrequenz des Wechselstroms und t die Zeit ist.

Damit ergibt sich folgender komplexer Widerstand \hat{Z} .

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}_{(t)}}{\hat{I}_{(t)}} = \frac{u_0}{i_0} e^{i(\varphi - \beta)} = \frac{u_0}{i_0} e^{i\Phi} \quad (11)$$

Wobei Φ der Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom entspricht. \hat{Z} kann dabei in Real- und Imaginärteil zerlegt werden.

$$\hat{Z} = \operatorname{Re}(\hat{Z}) + i \cdot \operatorname{Im}(\hat{Z}) = \frac{u_0}{i_0} [\cos(\Phi) + i \cdot \sin(\Phi)] \quad (12)$$

Bei der Messung wird der Verlauf des Real- und Imaginärteils in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz bestimmt. In Kombination eines physikalischen Modells und eines Ersatzschaltbilds lassen sich Rückschlüsse über die Leitfähigkeit, die Grenzflächenprozesse sowie Dielektrizitätskonstanten ziehen. Dazu wird der Verlauf der Impedanz durch geeignete Kombinationen von idealen Widerständen, Kondensatoren und Spulen modelliert.

Bei dem in dieser Arbeit zu untersuchenden Material handelt es sich um einen Mischleiter, bei dem nicht nur Elektronen, sondern auch Ionen, vorwiegend Lithium-Kationen zur Leitfähigkeit beitragen. Die Gesamtleitfähigkeit σ_{ges} setzt sich aus den spezifischen Einzelleitfähigkeiten der einzelnen Ladungsspezies σ_i zusammen.

$$\sigma_{ges} = \sum_i \sigma_i \quad (13)$$

Außerdem ist es möglich, dass Nickel-, Mangan- und Kobalt-Kationen sowie die Sauerstoff-Anionen durch Gittersprünge im geringen Maß zum Ladungstransport beitragen. Solche Sprünge können thermisch oder elektrisch aktiviert sein. Die spezifischen Teilleitfähigkeiten σ_i sind abhängig von der Temperatur T und lassen sich unter Betrachtung der Ladung des Teilchens bestimmen, welche ein z_i -Faches der Elementarladung e entspricht, der Ladungsteilchenkonzentration c_i , dem Diffusionskoeffizienten am absoluten Nullpunkt D_0 , der Boltzmann-Konstante k_b sowie der Aktivierungsenergie für den Ladungsträgertransport E_A .

$$\sigma_i = (z_i \cdot e)^2 \cdot c_i \cdot \frac{D_0}{k_B \cdot T} \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{k_B \cdot T}\right)} \quad (14)$$

Durch die Bestimmung der temperaturabhängige Leitfähigkeit und der logarithmischen Auftragung des Produkts $\sigma \cdot T$ über $\frac{1}{T}$ lässt sich aus der Steigung der resultierenden Gerade die Aktivierungsenergie des Leitmechanismus bestimmen.

$$\ln(\sigma_i \cdot T) = \ln\left((z_i \cdot e)^2 \cdot c_i \cdot \frac{D_0}{k_B}\right) - \frac{E_A}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (15)$$

Für die Schichtabscheidung werden Stahlsubstrate verwendet, welche von beiden Seiten geschliffen und poliert werden, um eine möglichst gute elektrische Kontaktierung der Probe mit der Messapparatur zu gewährleisten. Die zu untersuchende Probe wird in der Glove-Box in eine Halterung samt Schattenmaske eingebaut. Die Schattenmaske besteht aus einem dünnen Stahlblech, in dem mehrere kreisrunde Löcher mit einem Durchmesser von 3 mm per Laser geschnitten wurden. Die Beschichtungsanlage wird mit den Proben und der Schattenmaske bestückt. Die Oberfläche der Schicht wird für zwölf Minuten mittels eines Ätzplasmas gereinigt, um mögliche Verunreinigungen und nichtleitende Phasen, die durch den Transport von der Glove-Box zur Beschichtungsanlage entstanden sind, zu entfernen. Danach wird eine circa 1 μm dicke Goldschicht abgeschieden. Anschließend wird auch die Rückseite des Substrats mit einer 100 nm dicken Goldschicht beschichtet.

Die Impedanzmessungen wurden mit einem Impedanzanalysator 4192A LF der Firma HP durchgeführt. Der Frequenzbereich lag zwischen 10 Hz und 10 MHz. Die Wechselspannungsamplitude betrug 50 mV. Die Proben wurden in einem Temperaturbereich zwischen 20 °C und 70 °C vermessen, wobei die Temperatur über ein Peltier-Element eingestellt wird.

3.15 Elektrochemische Untersuchungen

Die in der Arbeit hergestellten Dünnschichtkathoden werden alle in sogenannten modifizierten Swagelok-Zellen untersucht. Die auf dem Edelstrahlsubstrat synthetisierte Dünnschichtkathode bildet den positiven Pol. Als Separator ist ein runder GF/A Glasfaserfilter mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 260 µm der Firma Whatman zum Einsatz gekommen. Als Elektrolyt wird ein Flüssigelektrolyt der Firma Merck bzw. BASF des Typs LP30 eingesetzt. Dieser Elektrolyt besteht aus einer 1:1-Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) mit der Zugabe von 1 Mol LiPF₆-Leitsalz. Als Anode wird Lithium eingesetzt, welches ebenfalls kreisrund mit Hilfe eines Henkellocheisens aus Lithiumfolie ausgestanzt wurde. Die Zellen werden in einer mit Argon gefüllten Glovebox der Firma MBraun zusammengebaut, um eine Kontamination mit Sauerstoff oder Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Als Batterietester kam das Modell BT-2000 der Firma Arbin Instruments zum Einsatz. Die elektrochemischen Untersuchungen der Dünnschichten werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.15.1 Galvanostatik

Bei der galvanostatischen Messung (Batterietest) wird ein Strom an eine Zelle gelegt, wodurch sich eine Spannung einstellt. Erreicht die Batterie einen zuvor festgelegten Wert, so wird der Strom umgepolt und erneut so lange gehalten, bis eine untere zuvor festgelegte Zellspannung erreicht wird. Dadurch wird die Zelle be- und entladen, was auch als Vollzyklus bezeichnet wird. Mit Hilfe der gemessenen Zeit und des eingestellten Stroms lässt sich die vol. Zellkapazität bestimmen. Mit Hilfe des Batterietesters ist es möglich, unterschiedliche Belastungsprofile zu erstellen. So kann die Grenzspannung variiert werden, was zur Folge hat, dass mehr oder weniger Lithium im Material ein- und ausgelagert wird. Durch die Variation des Stroms lässt sich die Geschwindigkeit verändern mit der die Lithium-Ionen ein- und ausgelagert werden.

3.15.2 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie wird an die Zelle eine sich langsam steigende Spannung angelegt und der sich einstellende elektrische Strom gemessen. Dabei weist der Strom je nach Spannung lokale Maxima auf. Diese stammen von Reaktionen der zu untersuchende Elektrode mit dem Elektrolyten, welche ab einem charakteristischen Spannungswert einsetzt. Bei dieser Reaktion werden Ladungsträger ausgetauscht und durch einen äußeren Elektronenfluss ausgeglichen. Dieser Elektronenfluss kann detektiert werden und ermöglicht es, ablaufende Oxidationen und Reduktionen in der Zelle zu untersuchen. Abbildung 3.15 zeigt ein Zyklovoltammogramm einer NMC-Pulverkathode-Lithium Halbzelle. Aufgetragen ist der fließende Strom in Abhängigkeit der Spannung. Klar zu sehen sind zwei lokale Strommaxima bei 3,90 V und bei 3,55 V. Das lokale Maximum bei 3,90 V ist ein Oxidationspeak bei der Auslagerung von Lithium-Ionen aus der Kathode heraus. Das lokale Maximum bei 3,55 V ist ein Reduktionspeak bei der Lithium-Ionen-Einlagerung.

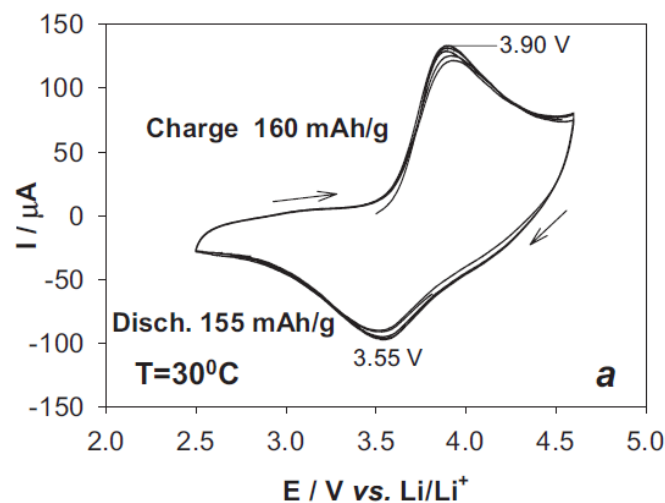


Abbildung 3.15: Zyklovoltammogramm einer $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Pulverkathode im Spannungsbereich zwischen 2,5 V und 4,5 V. Als Elektrolyt kam eine EC-DMC LiPF_6 Lösung zum Einsatz. [147]

Auch hier können wie beim Batterietest die Spannungsgrenzen vorgegeben werden. Wird eine Spannungsgrenze erreicht, so ändert sich das Vorzeichen der Spannungsänderung. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Spannung ändert, liegt im $\mu\text{V/s}$ bis mV/s und hängt beispielsweise von der Menge des zu untersuchenden Materials ab. Mit der Hilfe der Zyklovoltammetrie lassen sich Aussagen über Reversibilität, sowie Kinetik einer elektrochemischen Zelle treffen.

4. Ergebnisse

Dieses Kapitel präsentiert die experimentellen Ergebnisse der hergestellten Dünnschichten im Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O. Zur Synthese mittels Hochfrequenzmagnetronzerstäuben wird ein Lithium- und Nickel-reiches NMC-Target verwendet. Alle hergestellten Schichten werden mit einer über das Target eingekoppelten einheitlichen Hochfrequenzleistung von 100 W abgeschieden. Der Durchmesser des Targets beträgt 75 mm. Daraus ergibt sich eine Leistungsdichte von $0,56 \text{ Wcm}^{-2}$. In Kapitel 4.1 werden die Ergebnisse der Argon-Arbeitsgasdruck-Variation diskutiert und der Einfluss auf die Konstitution, die chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur untersucht. Daraufhin werden zwei Herstellungsbedingungen ausgewählt, bei denen die Schichten einen Aufbau aufweisen, der vielversprechende Batterieeigenschaften erwarten lässt. Diese werden weitergehend untersucht. In Kapitel 4.2 und Kapitel 4.3 werden für diese Schichten optimale Wärmenachbehandlungsbedingungen ermittelt, um die Batterieeigenschaften wie Entladekapazität und Zyklenbeständigkeit weiter zu verbessern. Dabei wird der Einfluss des Drucks während der Wärmenachbehandlung auf die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung, sowie der Einfluss der Temperatur auf die Mikrostruktur detailliert betrachtet. Kapitel 4.4 befasst sich mit der Frage, welchen Effekt die Schichtdicke auf die jeweiligen Gefüge hat. In Kapitel 4.5 wird die Oberflächenmorphologie der synthetisierten Schichten mittels einer in-situ Plasmavorbehandlung des Substrats gezielt variiert und deren Einfluss auf die Mikrostruktur, sowie deren elektrischen Eigenschaften systematisch beleuchtet. Kapitel 4.6 befasst sich mit der Frage, welchen Einfluss der Neigungswinkel des Substrats während der Abscheidung auf das Schichtgefüge ausübt. Abschließend wird der Einfluss des Substratmaterials auf die Mikrostruktur der hergestellten Schichten untersucht.

4.1 Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks während der Dünnschichtabscheidung

Die Variation des Argon-Arbeitsgasdrucks während der Abscheidung hat einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur, sowie auf die chemischen Eigenschaften von Dünnschichtkathoden, wie bereits von Fischer et al. und Ziebert et al. für das Li-Mn-O- bzw. das Li-Co-O- System gezeigt wurde [89, 109]. Solch eine Variation ist bereits von Yim et al. im kleinen Druckbereich zwischen 0,6 Pa und 2,6 Pa durchgeführt worden [125]. Jedoch, wie bereits von Fischer et al. und Ziebert et al. gezeigt, beeinflusst der Druck die Schichteigenschaften auch bei viel höheren Drücken.

Daher werden in diesem Kapitel Schichten mittels HF-Magnetronzerstäuben bei einer Targetleistung von 100 W bei Argon-Arbeitsgasdrücken zwischen 0,2 Pa und 20 Pa abgeschieden. Es wird der Einfluss des Argon-Arbeitsgasdrucks auf die Konstitution, chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur der wie abgeschiedenen Schichten untersucht. Abbildung 4.1 zeigt die Aufwachsrate in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks zwischen 0,2 Pa und 20 Pa. Die Aufwachsrate beträgt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,2 Pa 12 nm/min. Mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck nimmt die Aufwachsrate zu und erreicht ihr Maximum von 18 nm/min bei einem Arbeitsgasdruck von 7 Pa. Danach fällt sie mit zunehmendem Argon-Arbeitsgasdruck ab und beträgt etwa 11 nm/min bei 20 Pa. Mit der Erhöhung des Argon-Arbeitsgasdrucks befinden sich im Plasma mehr ionisierte Argon-Ionen, wodurch sich der Argon-Ionenfluss zum Target hin erhöht und dadurch mehr Targetmaterial zerstäubt wird. Außerdem sinkt mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck die mittlere freie Weglänge im Plasma, wodurch die Energie der zerstäubten Teilchen reduziert wird. Dadurch erreicht weniger Targetmaterial das Substrat. Durch das Zusammenspiel dieser beiden Effekte ergibt sich der typische Aufwachsatenverlauf, wie er in Abbildung 4.1 zu sehen ist.

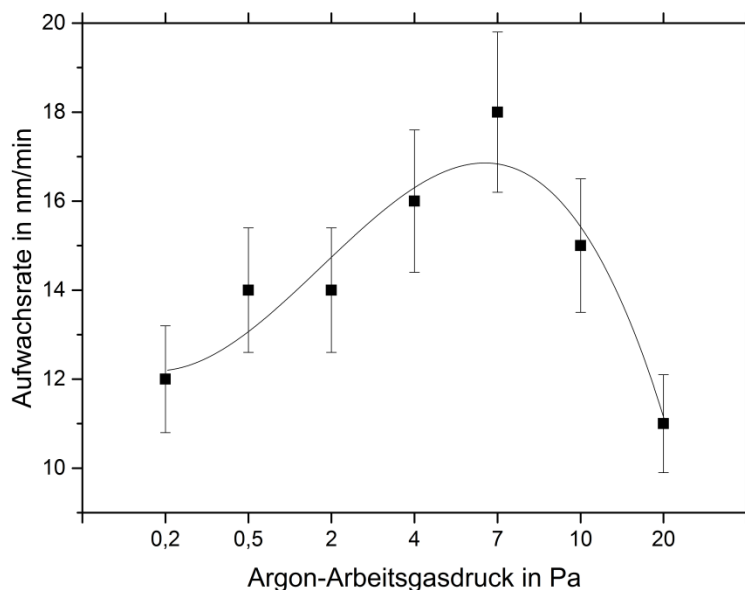


Abbildung 4.1: Aufwuchsrate der auf (100)-Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. Es wurde ein $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Target mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W zerstäubt.

Die Dichte wird exemplarisch für die Schichten abgeschieden bei 0,5 Pa und 7 Pa, mittels XRR ermittelt. Mit den ermittelten Dichten der Schichten lassen sich dann gravimetrische Batteriekapazitäten bestimmen. Die Massendichte der Schicht, abgeschieden bei 0,5 Pa, beträgt $4,1 \text{ g/cm}^3$ und ist geringer als die der Schicht, abgeschieden bei 7 Pa, welche eine Massendichte von $4,3 \text{ g/cm}^3$ besitzt (siehe Abbildung 4.2).

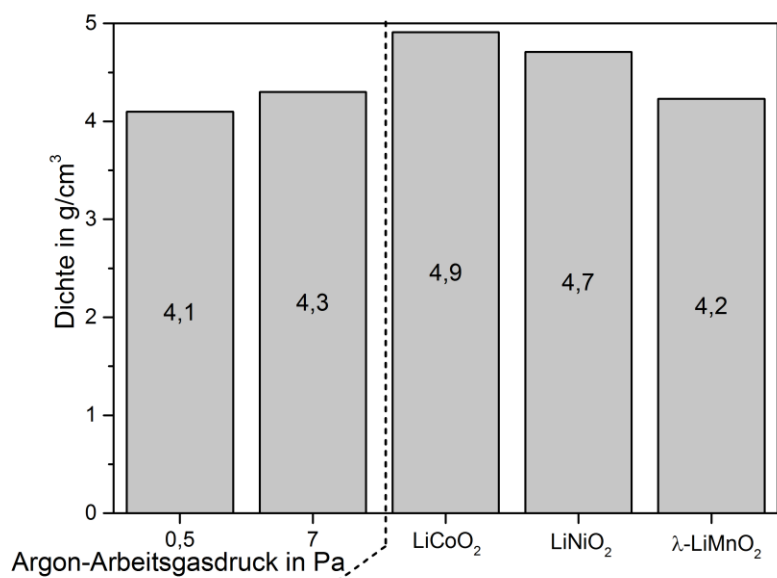


Abbildung 4.2: Dichte der wie abgeschiedenen Schichten, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 7 Pa. Zum Vergleich wurden die theoretischen Dichten der Randsysteme LiCoO₂, LiNiO₂ und λ-LiMnO₂ aufgeführt.

4.1.1 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung

Abbildung 4.3 zeigt die chemische Zusammensetzung der wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdruckes in Atomprozent (At.-%). Dazu werden jeweils drei Proben pro Beschichtungsschritt zerteilt und zusammen gemessen. Die ermittelte Zusammensetzung ist somit über drei Proben gemittelt. Die Summe der für die einzelnen Atome ermittelten Werte wurde zur besseren Vergleichbarkeit auf 100 % normiert. Zusätzlich befindet sich auf der rechten Seite des Diagramms die chemische Zusammensetzung des Targets vor Gebrauch im Oktober 2013 und nach Gebrauch des Targets im Mai 2016. Dazu werden kleine Stücke am Rande des Targets herausgeschlagen und mit denselben Analysemethoden, d.h. mit ICP-OES und CGHE, untersucht. Zusätzlich zu den Targetzusammensetzungen ist als Vergleichswert die theoretische chemische Zusammensetzung von Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ in Balkenform angegeben. Das eingesetzte Target und alle abgeschiedenen Schichten besitzen, wie materialwissenschaftlich angestrebt, verglichen mit von Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ einen höheren Anteil an Lithium und Nickel.

Die Schicht abgeschieden bei 0,2 Pa besteht zu 33,4 At.-% aus Lithium. Mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck fällt der Lithium-Anteil auf 27,1 At.-% bei 7 Pa und bleibt mit weiterer Argon-Arbeitsgasdruckerhöhung bis 20 Pa konstant. Der Sauerstoffanteil der Schicht abgeschieden bei 0,2 Pa beträgt 49 At.-%. Dieser steigt, entgegen dem Lithiumanteil, mit höherem Argon-Arbeitsgasdruck kontinuierlich an und beträgt für die Schicht abgeschieden bei 20 Pa 53,6 At.-%. Der Argon-Arbeitsgasdruck beeinflusst den Anteil an Übergangsmetallen in den Schichten nur geringfügig. Der Sauerstoffanteil in den Schichten kann mit einer Genauigkeit von 5 % bestimmt werden, der der Metallanteile auf 1 %. Daher wäre es auch möglich, dass die abgeschiedenen Schichten alle dieselbe chemische Zusammensetzung besitzen.

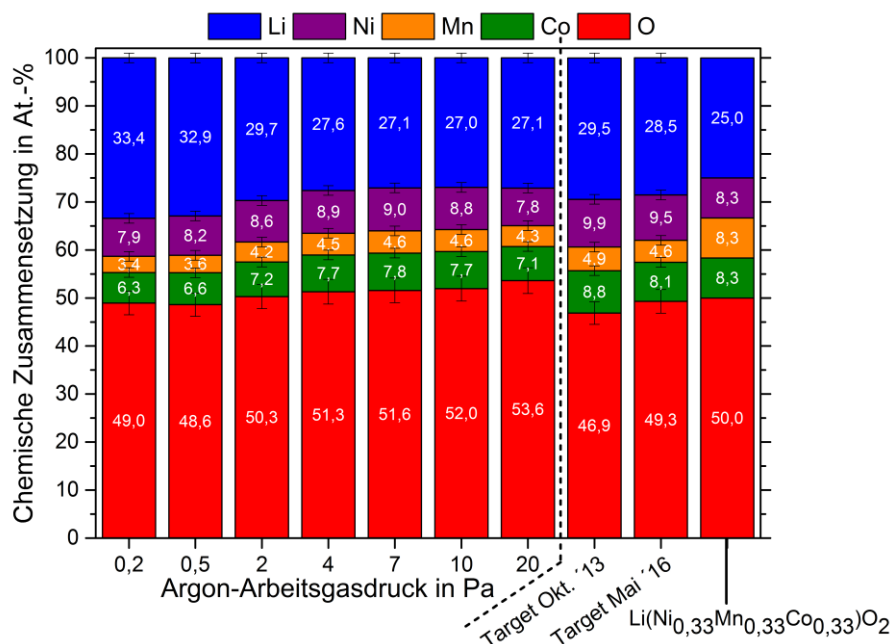


Abbildung 4.3: Chemische Zusammensetzung in Atomprozent der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks, hergestellt mit Magnetronzerstäuben bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung befinden sich die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich die theoretische chemische Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 zeigen den Verlauf des $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnisses bzw. des $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnisses, mit denen eine genauere Betrachtung des Druckeinflusses auf die Metallionen der Kristallstruktur möglich ist. Außerdem sind, wie schon in Abbildung 4.3, zum Vergleich die theoretischen Verhältnisse der Targetzusammensetzung sowie die von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ angegeben. Das $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis beträgt für die Schicht abgeschieden bei 0,2 Pa 1,9. Mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck fällt dieses auf 1,3 für 4 Pa herab und bleibt bis zu 10 Pa konstant. Danach steigt es für 20 Pa wieder an auf 1,4. Die $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnisse zwischen 4 Pa und 10 Pa liegen dem $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis des Targets am nächsten. Das $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis zeigt einen anderen Verlauf in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdruckes. Dieses steigt zuerst von 1,04 auf 1,06 zwischen 0,2 Pa und 0,5 Pa an. Danach fällt dieses kontinuierlich und erreicht sein Minimum bei 0,85 für die Schicht abgeschieden bei 20 Pa.

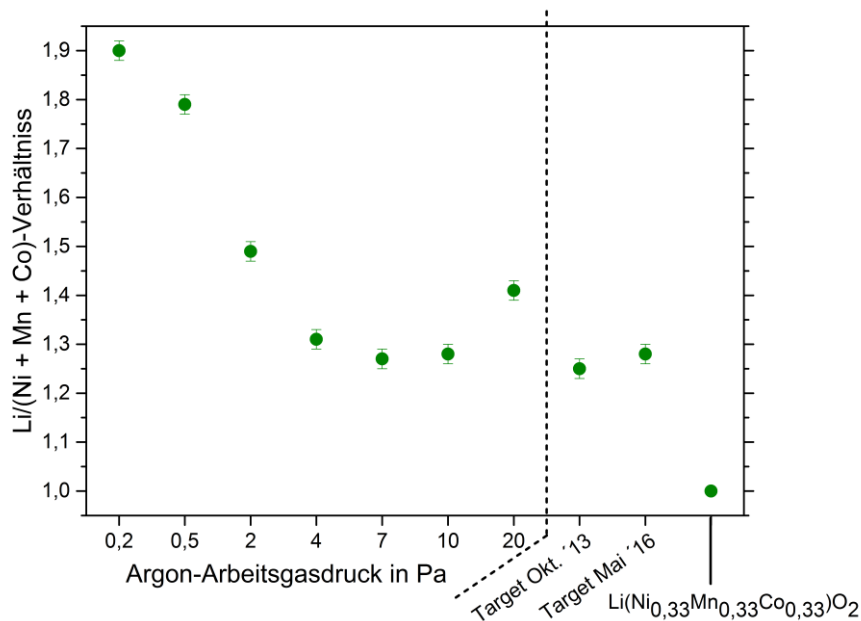


Abbildung 4.4: $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks hergestellt mit Magnetronzerstäuben bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung befinden sich das $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich das theoretische $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

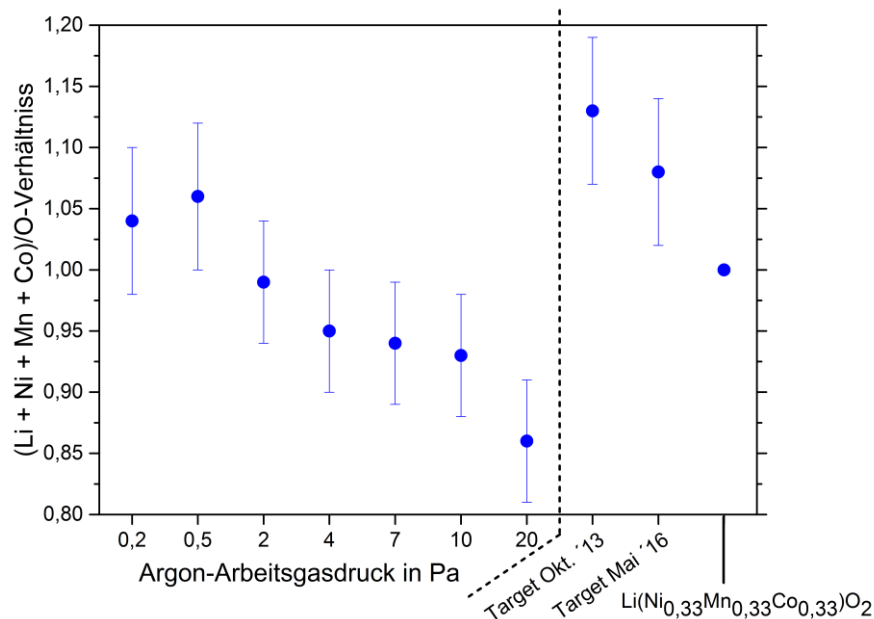


Abbildung 4.5: $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks, hergestellt mit Magnetronzerstäuben bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W. Auf der rechten Seite der Abbildung befindet sich das $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich das theoretische Um die für $(\text{Li} + \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})/\text{O}$ -Verhältnis von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

4.1.2 Untersuchung der Bindungsverhältnisse und der Mikrostruktur

Mit Hilfe der Röntgenbeugung lassen sich die abgeschiedenen Schichten hinsichtlich ihrer Mikrostruktur analysieren und Aussagen über die Kristallinität treffen. Dazu werden die Schichten im Winkelbereich von 2θ zwischen $15^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ vermessen und die Intensität in Abhängigkeit des Winkels aufgetragen. Als Substratmaterial wird Silizium benutzt, welches bereits für die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung und den Dichtemessungen herangezogen worden ist. Die in diesem Abschnitt gezeigten Röntgenbeugungsergebnisse werden in Bragg-Brentano-Geometrie ermittelt. Abbildung 4.6 zeigt Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks nach der Dünnschichtabscheidung auf Silizium-Substrate im Druckbereich zwischen 0,2 Pa und 20 Pa. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretischen Reflexpositionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit Indizierungen (nach JCPDS 00-056-0147).

Alle Röntgendiffraktogramme zeigen Reflexe bei $61,8^\circ$ ((004)-Si-Reflex $\text{Cu}_{\text{K}\beta}$), $69,2^\circ$ ((004)-Si-Reflex $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$) und $74,7^\circ$ ((004)-Si-Reflex W_L), die mittels einer Vergleichsmessung des Substrats dem Silizium zugeordnet werden können. Außerdem weisen alle abgeschiedenen Schichten weitere identifizierbare Reflexe auf, womit jede hergestellte Schicht eine kristalline Phase besitzt. Im Argon-Arbeitsgasdruckbereich zwischen 0,2 Pa und 2 Pa tritt ein Reflex bei $64,3^\circ$ auf, wobei die Signalintensität bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 2 Pa am geringsten ist. Wird der Argon-Arbeitsgasdruck weiter erhöht und erreicht 4 Pa, dann weist das Röntgendiffraktogramm zwei Reflexe, bei $37,8^\circ$ und $44,1^\circ$, auf. Bei einem Argon-Arbeitsgasdruck zwischen 7 Pa und 20 Pa existieren Reflexe bei $38,2^\circ$ und $81,7^\circ$. Somit weisen alle abgeschiedenen Schichten eine kristalline Phase auf, wobei sich die Vorzugsorientierung dieser mit dem Argon-Arbeitsgasdruck beeinflussen lässt.

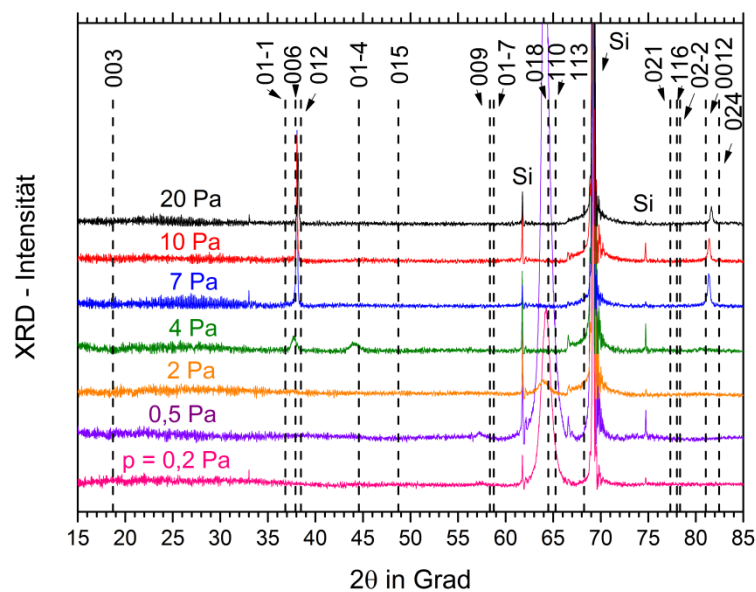


Abbildung 4.6: Röntgendiffraktogramme der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung der JCPDS 00-056-0147-Karte.

Eine weitere Methode zur Untersuchung des Schichtaufbaus ist die Raman-Spektroskopie, mit deren Hilfe sich Aussagen über die Bindungsverhältnisse, ggf. über vorliegende Phasen, sowie über die atomare Nahordnung treffen lassen. Dazu werden Raman-Spektren in einem Wellenzahlenbereich zwischen 350 cm^{-1} und 750 cm^{-1} aufgenommen. Diese sind in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks in Abbildung 4.7 dargestellt. Unabhängig vom Argon-Arbeitsgasdruck treten keine intensitätsreichen Raman-Banden auf. Alle Schichten sehen vom Verlauf her ähnlich aus und es deuten sich sehr schwache Banden an, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von $0,2\text{ Pa}$ und $0,5\text{ Pa}$ bei etwa 551 cm^{-1} und zwischen 2 Pa und 20 Pa bei 580 cm^{-1} liegen.

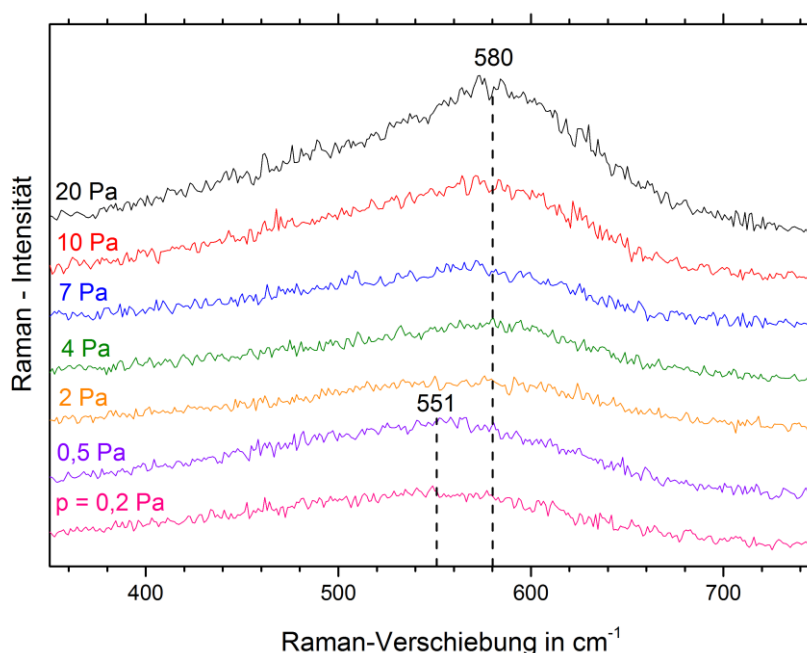


Abbildung 4.7: Raman-Spektren der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsdrucks.

Um weitere Aussagen über die Proben hinsichtlich ihrer Kristallstruktur, Kristallorientierung und ihrem Schichtwachstum treffen zu können, werden exemplarisch an zwei Schichten, zusätzlich TEM-Untersuchungen durchgeführt. Aufgrund ihrer zwei unterschiedlichen Kristallorientierungen werden die TEM-Untersuchungen an Schichten bei Argon-Arbeitsgasdrücken von $0,5\text{ Pa}$ und 7 Pa untersucht. Dazu werden sie auf Silizium-Substrate so präpariert, dass der Querschnitt der wie abgeschiedenen Schicht untersucht werden kann.

Abbildung 4.8 a zeigt ein Übersichtsbild und Abbildung 4.8 b das dazugehörige Beugungsbild einer bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschiedenen Schicht auf einem Silizium-Substrat. Abbildung 4.8 a zeigt ein feinkörniges, säulenförmiges Kornwachstum über die gesamte Schichtdicke, ohne die Existenz von Hohlräumen in der Schicht oder einer amorphen Phase. Die säulenförmigen Körner werden mit steigender Schichtdicke größer. Das Beugungsbild in Abbildung 4.8 b weist unterbrochene Beugungsringe mit lokalen Intensitätsmaxima auf. Die hinzugefügten gestrichelten Kreise zeigen die Lage der theoretischen Beugungsringe von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit entsprechender Indizierung an. An der Stelle des theoretischen (003)-Beugungsrings lassen sich keine Intensitätsmaxima erkennen.

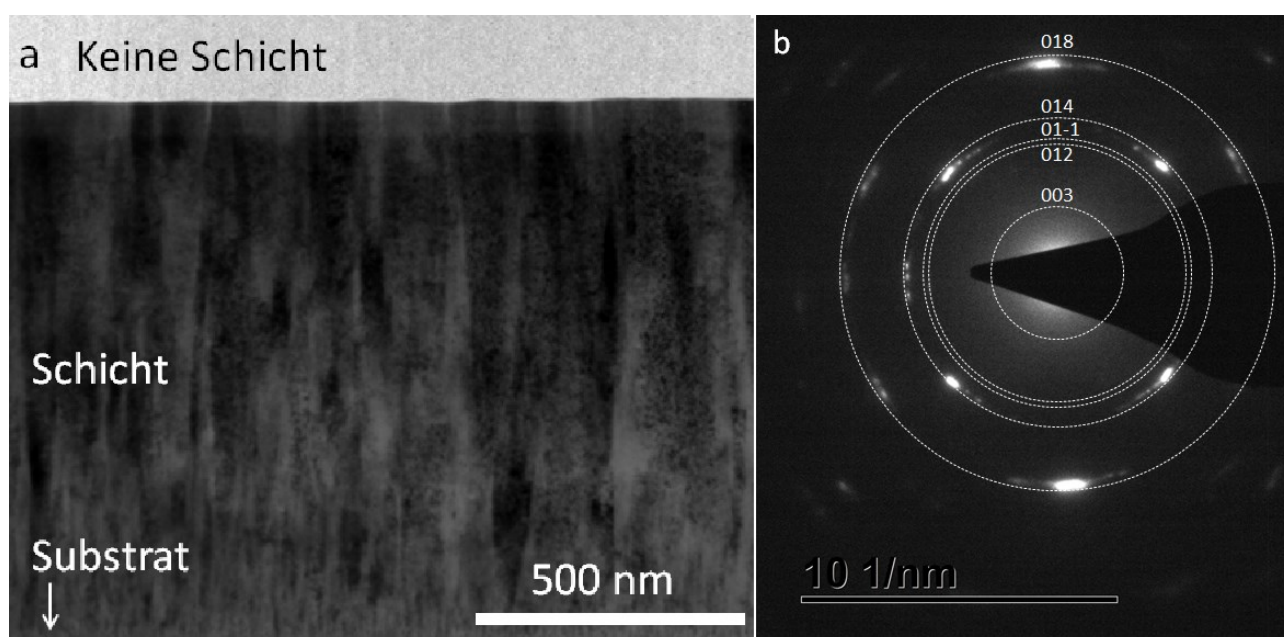


Abbildung 4.8: TEM-Abbildungen (a) einer auf einem Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks mit dazugehörigem Beugungsbild (b).

Das Übersichts- und Beugungsbild einer bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck wie abgeschiedenen Schicht auf einem Silizium-Substrat ist in Abbildung 4.9 a bzw. Abbildung 4.9 b dargestellt. Wie bereits bei der bei 0,5 Pa hergestellten Probe weist die Schicht ein feinkörniges, säulenförmiges Kornwachstum auf. Hohlräume oder eine amorphe Phase lassen sich nicht erkennen. Mit steigender Schichtdicke nimmt die Größe der säulenförmige Kröner zu. Unterbrochene Beugungsringe mit begrenzten Intensitätsmaxima sind im Beugungsbild vorhanden (Abbildung 4.9 b). Die Lage der theoretischen Beugungsringe von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazugehöriger Indizierung ist mit gestrichelten Kreisen angezeigt. Auffällig auch hier, ist die Abwesenheit von Intensitätsmaxima beim (003)-Beugungsring. Die abgeschiedenen Schichten sind kristallin und das säulenförmige Gefüge weist auf Körner mit einer Vorzugsorientierung hin, welches mit dem XRD-Untersuchungen (Abbildung 4.6) übereinstimmt. Außerdem zeigt das Fehlen des (003)-Beugungsringes, dass es sich bei der kristallinen Phase nicht um die geordnete Schichtstruktur handeln kann.

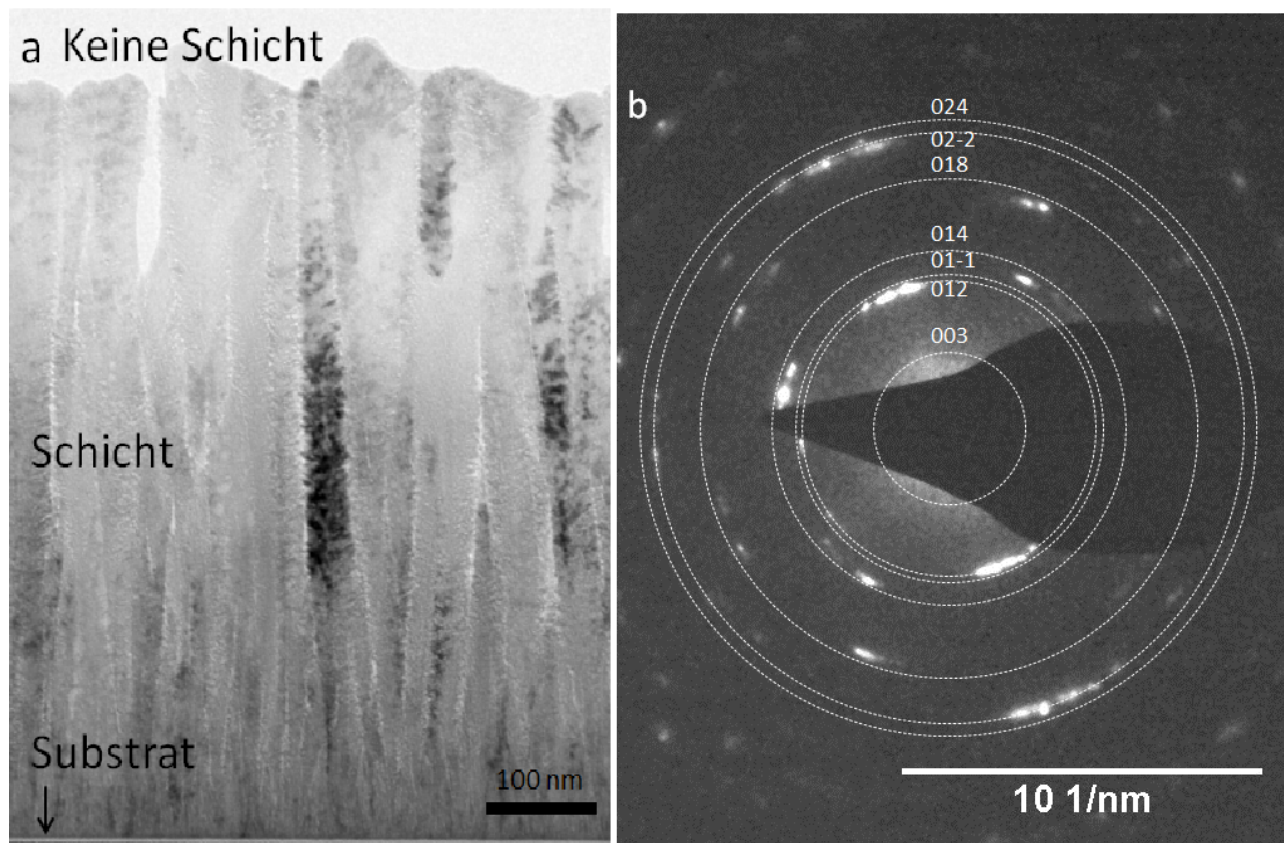


Abbildung 4.9: TEM-Abbildungen (a) einer auf einem Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks mit dazugehörigem Beugungsbild (b).

4.1.3 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Abbildung 4.10 zeigt die elektrische Stromstärke in Abhängigkeit der Zellspannung, untersucht mittels Zyklovoltametrie. Bei den betrachteten Proben handelt es sich wieder um die besagten bei 0,5 Pa und 7 Pa hergestellten wie abgeschiedene Proben nach 25 Voll-Zyklen. Die Proben werden mit einer Scanrate von 0,1 mV/s in einem Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,3 V vermessen. Die beiden Zyklovoltamogramme weisen keine klaren Redox-Spitzen auf. Es lässt sich lediglich eine breite Oxidations-Bereich um 3,7 V für die 0,5 Pa-Schicht erkennen.

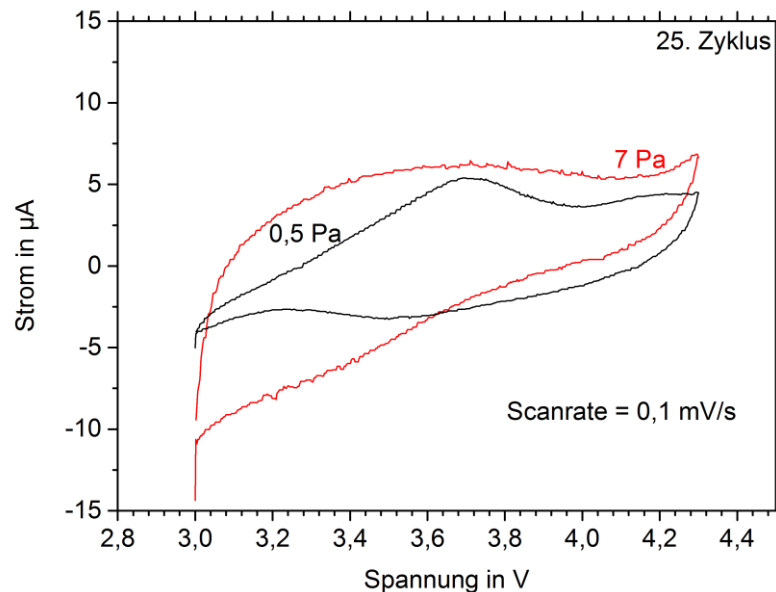


Abbildung 4.10: Zyklovoltamogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa (schwarz) und 7 Pa (rot) Argon-Arbeitsdrucks.

Der Argon-Arbeitsgasdruck kann einen Einfluss auf Mikrostruktur und somit auch auf die Entlade- und Ladekapazität der wie abgeschiedenen Schichten haben. Daher wird zu den oben beschriebenen zykvoltametrischen Proben zusätzlich galvanostatische Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.11, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 zu sehen sind. Abbildung 4.11 zeigt die Entlade- und Ladekapazität des zweiten Zyklus für wie abgeschiedene Schichten. Die Proben wurden mit einem Entlade- und Ladestrom von $10 \mu\text{A}$ in einem Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,3 V zyklisiert.

Die Schicht, welche bei 0,5 Pa abgeschieden wird, erreicht eine volumetrische Entladekapazität von $4 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$. Die bei 7 Pa synthetisierte Schicht zeigt eine größere Entladekapazität von $47 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$. Beiden Kurven weisen kein Plateau auf. Die Entlade- und Ladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl von 0,5 Pa ist in Abbildung 4.12 zu sehen.

Die anfängliche Ladekapazität von $9,8 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$ fällt nach 25 Zyklen auf $1,7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$ und steigt danach kontinuierlich bis zu einer Zyklenzahl von 859 und erreicht dabei eine Kapazität von $16,01 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$. Danach fällt sie wieder auf eine Kapazität von $14,00 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$ nach 904 Zyklen. Das Verhalten der Kapazität einer wie abgeschiedenen Schicht bei 7 Pa unterscheidet sich grundlegend von dem vorher beschriebenen (Abbildung 4.13). Nachdem die anfängliche Kapazität von $104 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$ nach 70 Zyklen auf eine Kapazität circa $15 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$ herabgefallen ist, folgt ein Bereich einer konstanten Kapazität, während ihre Kapazität nach dem 190. Zyklus weiter abfällt und nach 250 Zyklen $12,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}^{-1}$ beträgt.

Der anfängliche Kapazitätsverlust beider Proben kann durch die Bildung einer Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche (engl. solid electrolyt interface, (SEI)) verursacht werden. Der Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl wird in Kapitel 5.1.3 genauer erklärt.

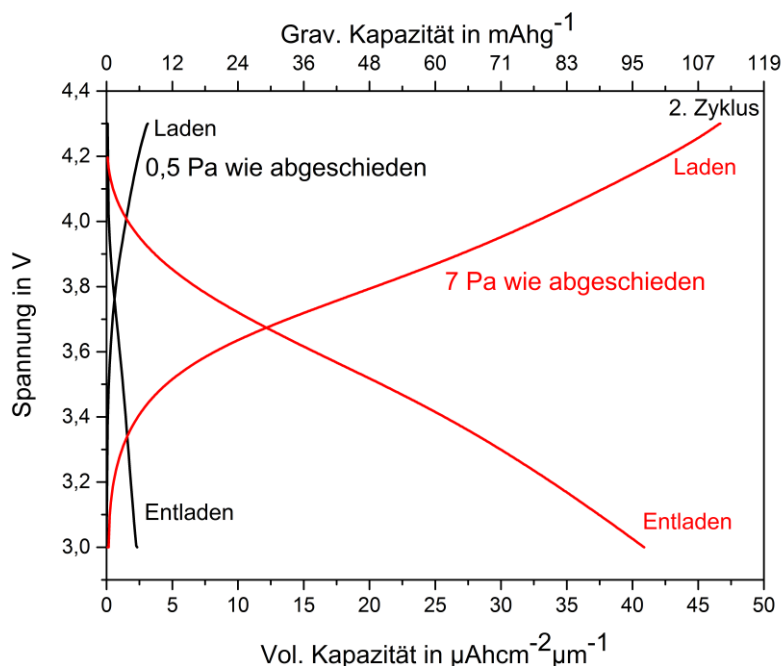


Abbildung 4.11: Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit der Spannung der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa (schwarze Linien) und 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks (rote Linien).

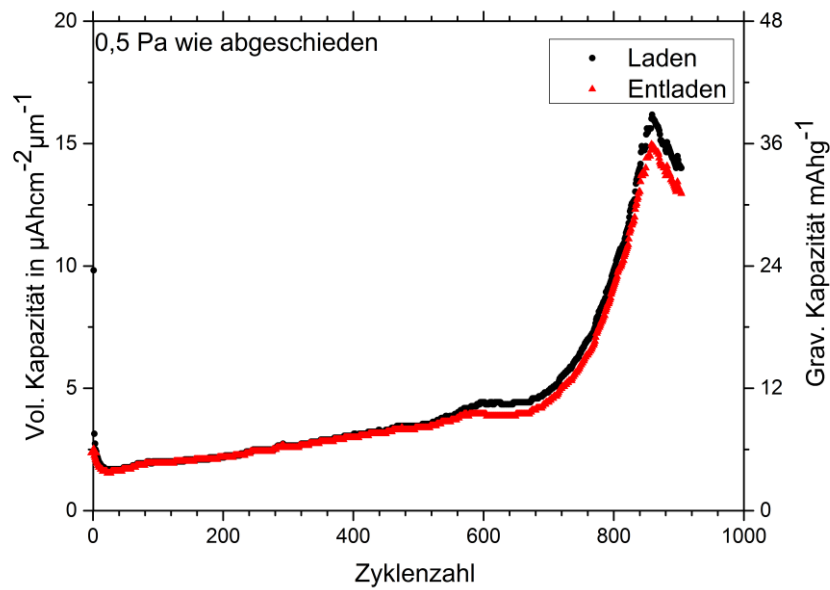


Abbildung 4.12: Lade- und Entladekapazität der auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targetts bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks.

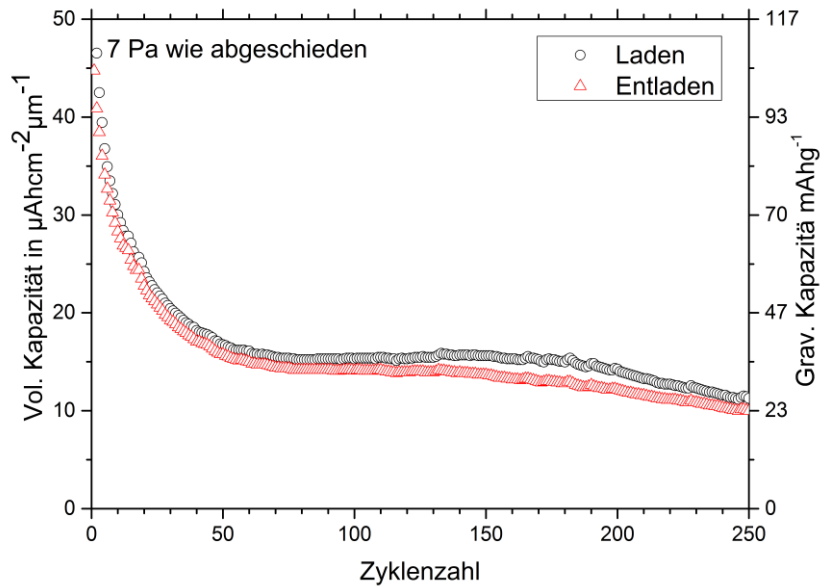


Abbildung 4.13: Lade- und Entladekapazität der auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targetts bei einer Hochfrequenzleistung von 100 W bei 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks.

Für die weiteren Untersuchungen werden Schichten, hergestellt bei 0,5 Pa und 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, aufgrund ihrer zwei unterschiedlichen Kristallorientierungen, chemischen Zusammensetzungen und elektrochemischen Eigenschaften weiter untersucht.

4.2 Variation des Atmosphärendrucks der Wärmenachbehandlung von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten

Um den Ordnungsgrad der Atome in den kristallinen Proben der eben präsentierten abgeschiedenen Schichten zu erhöhen und dadurch die elektrochemischen Eigenschaften zu verbessern, wird an den Schichten eine Wärmenachbehandlung durchgeführt. Der Druck während der Wärmenachbehandlung und sein Einfluss auf die Mikrostruktur der Schicht ist bis jetzt noch nicht Gegenstand der Forschung gewesen. Deshalb befasst sich dieses Kapitel mit der Variation des Drucks während der Wärmenachbehandlung. Die abgeschiedenen Dünnschichten werden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) bei 600 °C wärmenachbehandelt bei einem Druck von 10 mPa, 10 Pa, 150 Pa und 80 kPa. Um Verunreinigungen in der Atmosphäre wie zum Beispiel Wasserdampf zu entfernen und eine möglichst definierte Atmosphäre sicherzustellen, wird vor der Wärmenachbehandlung das Quarzrohr drei Mal evakuiert und mit dem Prozessgas gespült. Bevor der jeweilige Atmosphärendruck für die Wärmenachbehandlung eingestellt wird, lag der Ofendruck immer unter $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

4.2.1 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der bei 0,5 Pa und 7 Pa abgeschiedenen und anschließend wärmenachbehandelten Schichten in Abhängigkeit des Wärmenachbehandlungsdrucks zwischen 10 mPa und 80 kPa in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch zeigt Abbildung 4.14 und Abbildung 4.3. Die rechte Seite des Diagramms stellt die Ergebnisse der bei 7 Pa abgeschiedenen Schichten dar, während die linke Seite die Ergebnisse der 0,5 Pa-Schicht darstellt. Zur Vergleichbarkeit sind die chemischen Zusammensetzungen des Targets (nach Gebrauch, Mai 2016), sowie die der abgeschiedenen Schichten bei 0,5 Pa und 7 Pa abgebildet. Die ermittelten Werte werden zur besseren Vergleichbarkeit auf 100 % normiert.

Der Lithiumanteil der bei 0,5 Pa abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schichten liegt im Mittel bei 32,5 At.-%, der Sauerstoffanteil bei 48,4 At.-%. Die ermittelten Werte liegen alle im Bereich der Messgenauigkeit, welche bei 1 % für Metalle und 5 % für Sauerstoff liegt. Es ist keine Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung vom Druck während der Wärmenachbehandlung zu erkennen.

Der Anteil an Lithium und Sauerstoff der bei 7 Pa abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schichten beträgt im Mittel 28,5 At.-% bzw. 49,0 At.-%. Es ist auch in diesem Fall keine Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung vom Druck während der Wärmenachbehandlung zu erkennen, da die ermittelten Werte alle im Bereich der Messgenauigkeit liegen. Der Anteil an den Übergangmetallen Nickel, Mangan und Kobalt wird durch die Wärmenachbehandlung faktisch nicht beeinflusst.

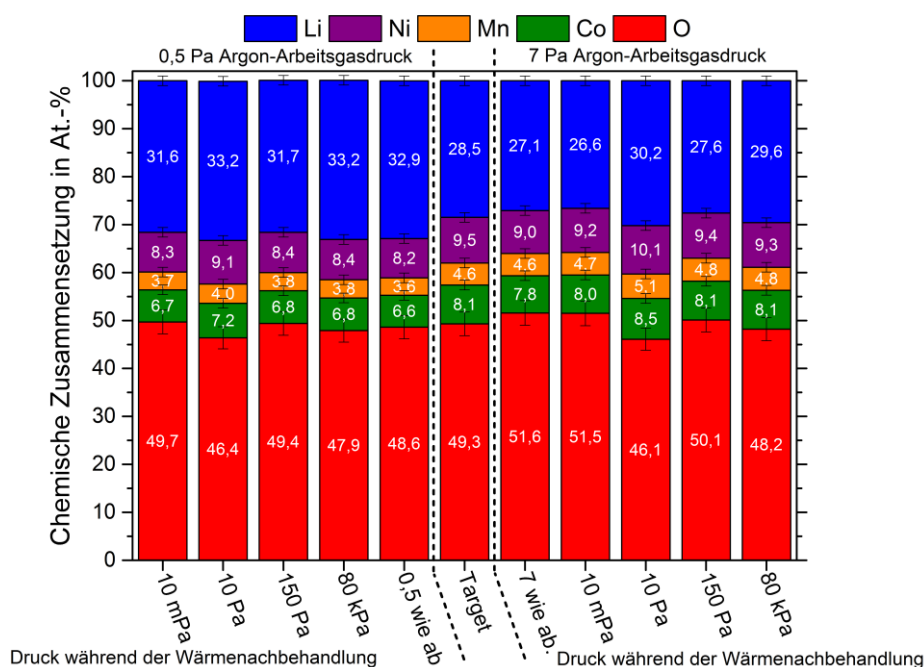


Abbildung 4.14: Chemische Zusammensetzung in Atomprozent der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ - bei 0,5 Pa und 7 Pa Argon-Arbeitsdrucks in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten sind für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

4.2.2 Untersuchung der Mikrostruktur

Abbildung 4.15 zeigt die Mikrostrukturanalysen, untersucht mittels Röntgenbeugung, in Abhängigkeit des Drucks während der Wärmenachbehandlung für eine bei 0,5 Pa-Argon-Arbeitsgasdruck abgeschiedene Schicht auf einem Edelstahl-Substrat. Zum Vergleich ist eine Messung der wie abgeschiedenen Schicht hinzugefügt. Durch eine Vergleichsmessung des Substrats konnten die Reflexe, die bei jeder untersuchten Probe auftraten, bei $43,7^\circ$, $44,8^\circ$, $64,8^\circ$, $74,4^\circ$ und $82,3^\circ$, dem Substrat zugeordnet werden (siehe „Experimentelle Grundlagen“, Kapitel 3.10). Wie bereits im Kapitel 4.1.2 gezeigt, weist die wie abgeschiedene Schicht einen Reflex bei $64,3^\circ$ auf. Um einen substratabhängigen Einfluss auf die Mikrostruktur der Schicht zu untersuchen, ist eine $1,5\ \mu\text{m}$ dicke Schicht abgeschieden auf einem Silizium-Substrat nach der Wärmenachbehandlung bei 10 Pa in Abbildung 4.15 hinzugefügt. Bis auf eine höhere Intensität des Schicht-Reflexes, welche sich durch die höhere Schichtdicke erklären lässt, besteht kein Unterschied.

Nach der Wärmenachbehandlung verschiebt sich dieser Reflex unabhängig vom Atmosphärendruck während der Wärmenachbehandlung zu höheren Winkeln. Diese Winkelpositionsänderung des Reflexes kann zum einen durch die Diffusion der Atome in ihre Gleichgewichtslage oder durch den Abbau von in der Schicht vorhandenen kompressiven inneren Spannungen hervorgerufen werden. Außerdem treten keine weiteren zusätzlichen Reflexe auf.

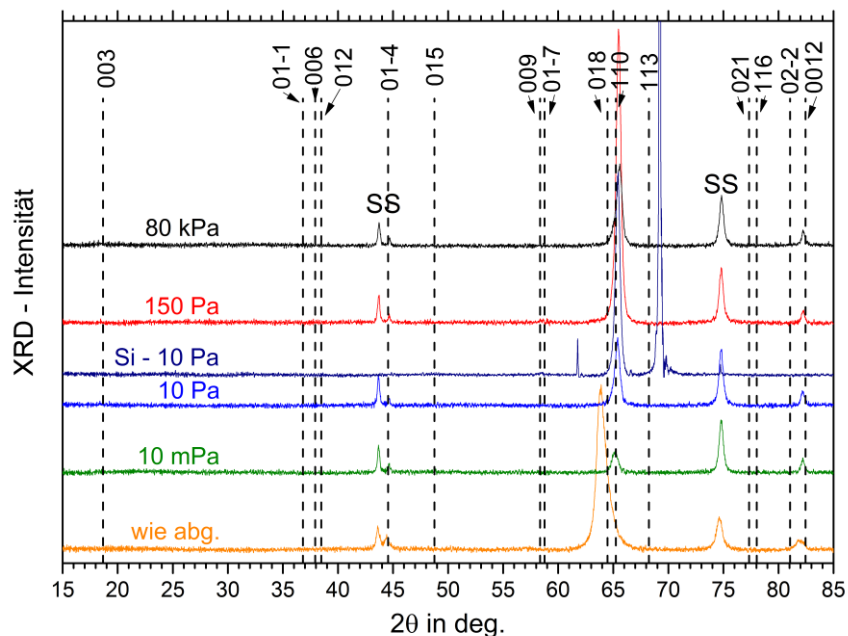


Abbildung 4.15: Röntgendiffraktogramme von auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Zusätzlich ist ein Röntgendiffraktogramm einer 1,5 µm dicken Probe nach der Wärmenachbehandlung auf einem Silizium-Substrat abgebildet. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147).

Abbildung 4.16 zeigt die mittels Raman-Spektroskopie untersuchte Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse vom Druck während der Wärmenachbehandlung für eine Schicht abgeschieden bei 0,5 Pa auf einem Edelstahl-Substrat. Zum Vergleich ist eine Messung der wie abgeschiedenen Schicht hinzugefügt. Die wärmenachbehandelten Schichten bei einem Druck von 10 mPa und 10 Pa weisen eine schwache Bande bei 600 cm^{-1} auf, wobei die bei höheren Drücken wärmenachbehandelten Schichten keine gut erkennbare Bande aufweisen. Deren Raman-Spektrum gleicht dem der wie abgeschiedenen Schicht. Dieses Verhalten kann mit einer höheren Sauerstoffleerstellenkonzentration, einhergehend mit einer erhöhten Diffusion in der Schicht, hervorgerufen werden, welche mit fallendem Sauerstoffpartialdruck steigt. Durch die erhöhte Diffusion nehmen die Atome ihre Gleichgewichtslage leichter ein, wodurch der Kationenordnungsgrad steigt, was die Ausbildung einer kleinen Raman-Bande um 600 cm^{-1} zu Folge hat. Somit ist es möglich, bei Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa den Kationenordnungsgrad durch eine Wärmenachbehandlung zu erhöhen bei gleichbleibender Vorzugsorientierung der Kristalle.

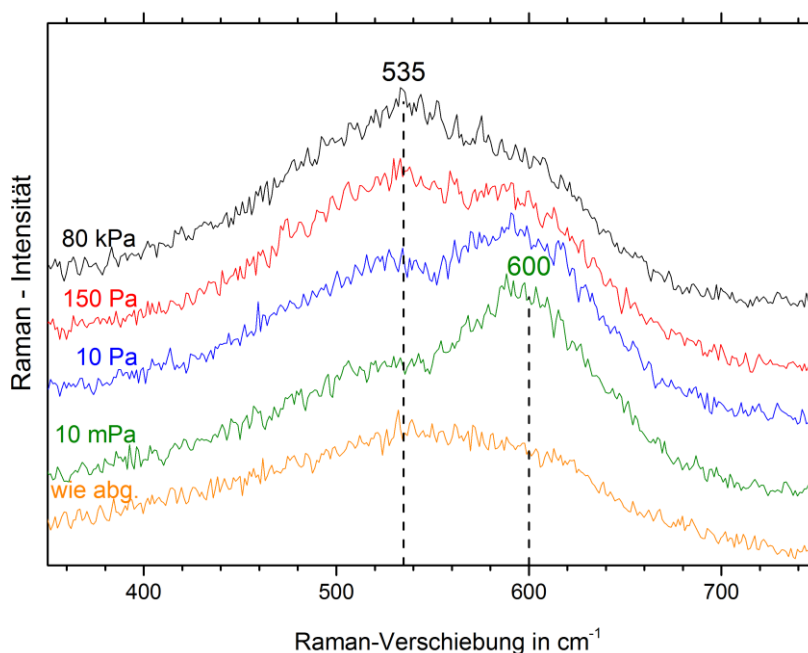


Abbildung 4.16: Raman-Spektren von auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsdrucks in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Die mittels Röntgenbeugung untersuchte mikrostrukturelle Abhängigkeit der Schicht vom Druck während der Wärmenachbehandlung für Schichten abgeschieden bei 7 Pa auf Edelstahl-Substraten zeigt Abbildung 4.17. Auch hier wurde eine Vergleichsmessung einer 1,5µm dicken Schicht abgeschieden auf Silizium und Wärmenachbehandelt bei 10 Pa der Abbildung hinzugefügt, um den Einfluss des Substrats auf die Mikrostruktur zu untersuchen. Bis auf die Intensität des Reflexes bei 18,8° ist die Mikrostruktur gleich der der abgeschiedenen Schicht auf Edelstahl mit anschließender Wärmenachbehandlung bei einem Druck von 10 Pa. Der bereits in der wie abgeschiedenen Schicht existenten Reflex bei 38,2° verschiebt sich nach der Wärmenachbehandlung unabhängig vom Druck zu höheren Winkeln. Zusätzlich tritt bei allen Proben ein Reflex bei 18,8° auf. Dessen Intensität ist für die Probe wärmenachbehandelt bei einem Druck von 80 kPa am geringsten. Das Erscheinen dieses Reflexes lässt sich durch die Kristallisation von neuen Körnern in der (003)-Orientierung erklären.

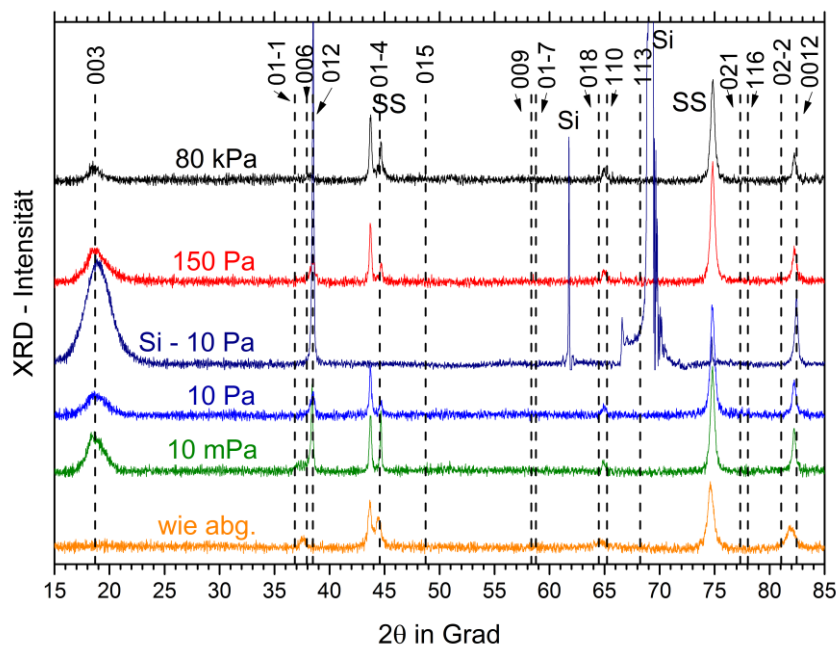


Abbildung 4.17: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147).

Die dazu korrespondierenden Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie sind auf Abbildung 4.18 dargestellt. Die bei 10 mPa wärmenachbehandelte Probe weist eine Bande bei 595 cm^{-1} auf. Die Intensität fällt von der Bande zu höheren Wellenzahlen hin schneller ab als zu geringeren Wellenzahlen. Mit steigendem Druck wird die Intensität der Bande geringer und das Spektrum der bei 80 kPa wärmenachbehandelten Probe ähnelt dem der wie abgeschiedenen Schicht.

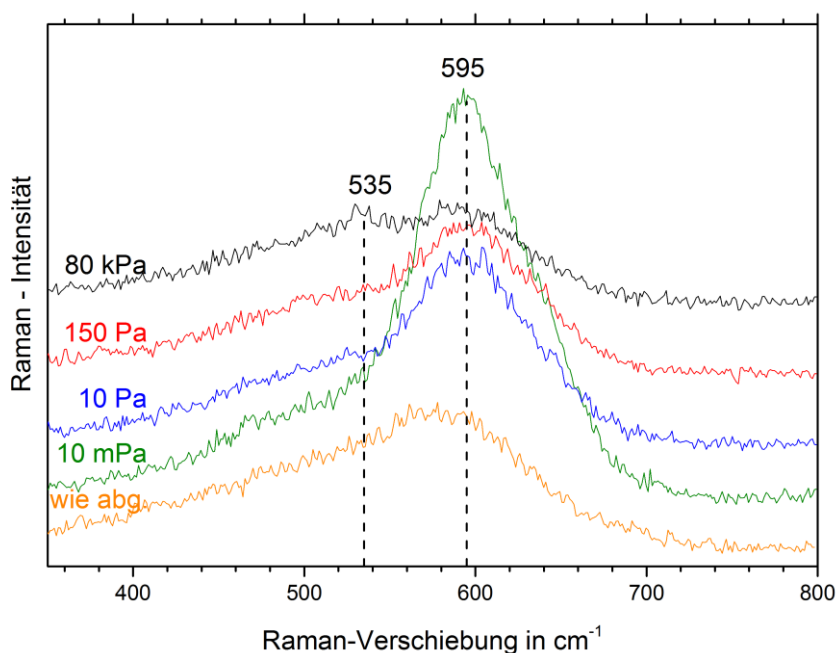


Abbildung 4.18: Raman-Spektren der auf Edeltahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa in Abhängigkeit des Drucks bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147).

Da die Schichten wärmenachbehandelt bei einem Druck von 10 mPa die stärksten Raman-Banden und damit auch den höchsten Grad an Kationenordnung, was im weiteren Verlauf genauer diskutiert wird, aufweisen, wird dieser Druck für die nachfolgenden Experimente gewählt.

4.3 Variation der Temperatur der Wärmenachbehandlung von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten

Wie im Kapitel zuvor gezeigt, ist es möglich die wie abgeschiedenen Schichten, welche eine ungeordnete Schicht-Struktur aufweisen, in die geordnete Schicht-Struktur durch eine Wärmenachbehandlung bei 600 °C zu überführen. Um zu untersuchen, ab welcher Temperatur die Umwandlung stattfindet, befasst sich dieses Kapitel mit der Variation der Temperatur der Wärmenachbehandlung und greift auf ausgewählte Parameter zurück, die in den vorherigen Kapiteln ermittelt wurden. Dadurch lässt sich die geringste Temperatur ermitteln, bei welcher diese Umwandlung erfolgt, womit bei der industriellen Produktion Energiekosten eingespart werden können und die Diffusion zwischen Substrat und Schicht begrenzt wird.

Die anschließende Wärmenachbehandlung findet in einem Rohofen in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (80/20) bei einem Druck von 10 mPa und einer Dauer von einer Stunde statt. Dazu werden verschiedene Proben jeweils für eine Stunde bei Temperaturen von 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C und 700 °C wärmenachbehandelt.

4.3.1 Untersuchung der Mikrostruktur

Die Röntgenbeugungsergebnisse in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmenachbehandlung von 0,5 Pa-Schichten bei 10 mPa sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Zur Gegenüberstellung ist eine Messung der wie abgeschiedenen Schicht hinzugefügt. Auf den jeweiligen Diffraktogrammen befinden sich die charakteristischen Edelstahl-Reflexe. Zusätzlich tritt ein Reflex bei 64,3 ° auf. Dieser Reflex schiebt mit steigender Temperatur während der Wärmenachbehandlung bis zu 600 °C zu höheren Winkeln und gewinnt zusätzlich an Intensität. Gleichzeitig wird er schmaler. Die Reflexbreite lässt sich mit der Korngröße korrelieren. Nimmt diese ab, so nimmt die Korngröße zu. Die hier gefundene Verkleinerung der Reflexbreite ist auf ein Wachstum der Körner in der Schicht zurückzuführen. Mit einer weiteren Temperatursteigerung auf 700 °C verschiebt sich der Reflex allerdings wieder zu geringeren Winkeln. Durch die Wärmenachbehandlung können die Atome in ihre Gleichgewichtslage diffundieren und zusätzlich möglich vorhandene Schichtspannungen abbauen. Dies beeinflusst die Reflexposition der Schicht. Jedoch werden in die Schicht durch die Wärmenachbehandlung Spannungen eingebracht, welche beim Abkühlvorgang aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat entstehen.

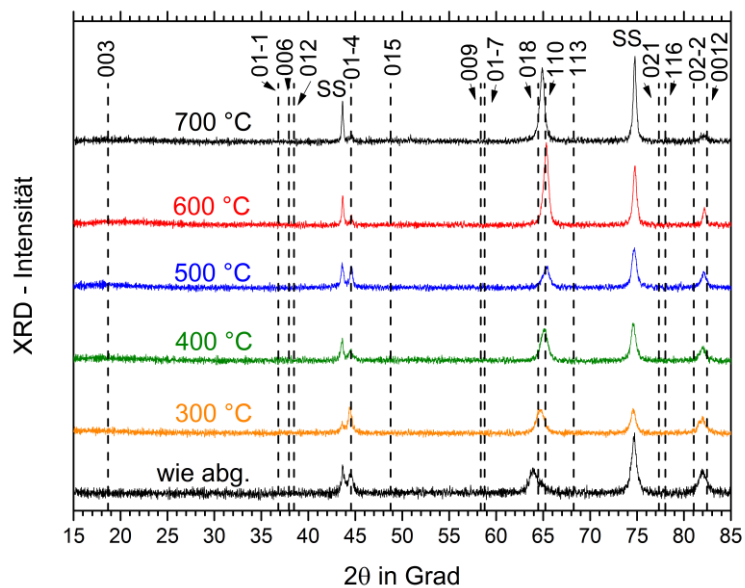


Abbildung 4.19: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147).

Die dazugehörigen Raman-Spektren sind in Abbildung 4.20 ersichtlich. Die Spektren der wie abgeschiedenen Probe bis zu einer Temperatur von 500 °C sind sehr ähnlich und es sind keine klaren Raman-Banden zu erkennen. Erst ab einer Temperatur von 600 °C entsteht eine leichte Bande bei 594 cm^{-1} , welche bei 700 °C klar ausgeprägt ist und eine Schulter bei geringeren Wellenzahlen besitzt (480 cm^{-1}). Diese Schicht ist klar Raman-aktiv und weist für die geordnete Schichtstruktur typische Raman-Banden auf.

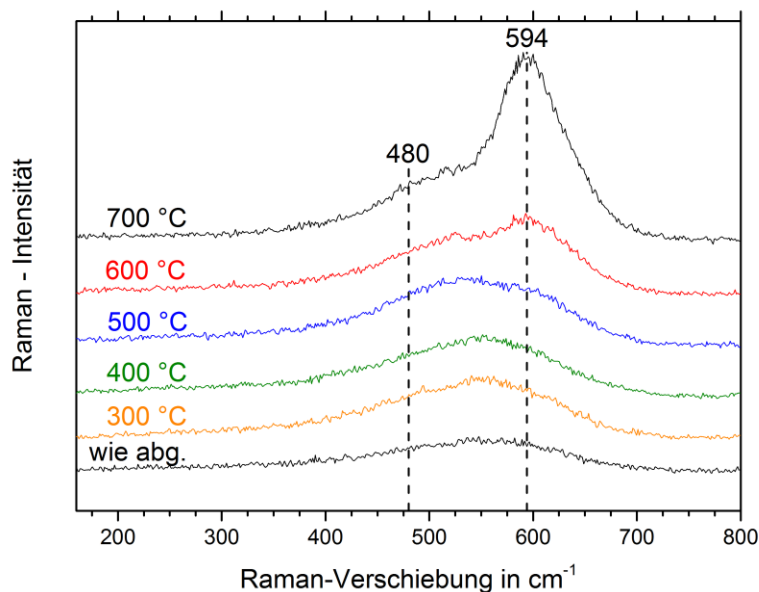


Abbildung 4.20: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Die TEM-Ergebnisse der Schicht abgeschieden bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck auf einem Silizium-Substrat mit anschließender Wärmenachbehandlung bei 600 °C sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

Das anfänglich nach der Abscheidung vorhandene Gefüge (Abbildung 4.8 a) ist nahezu identisch und weist ebenfalls säulenförmigem Kornwachstum auf. Mikroholräume und Bereiche, die einem amorphen Netzwerk zugeordnet werden könnten, sind nicht vorhanden. Mit voranschreitender Schichtdicke werden die säulenförmigen Körner größer. Das diesbezügliche Beugungsbild weist unterbrochene Beugungsringe mit begrenzten Intensitätserhöhungen auf. Die gestrichelten Kreise zeigen die Lage der theoretischen Beugungsringe von stöchiometrischen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazugehöriger Indizierung an. An der Stelle des theoretischen (003)-Beugungsrings lassen sich leichte Intensitätsmaxima erkennen. Zwischen Substrat und Schicht ist eine dünne Zwischenschicht von 77 nm zu erkennen. Diese dünne Zwischenschicht könnte durch eine Reaktion zwischen abgeschiedener Schicht und dem verwendeten Silizium-Substrat entstanden sein und bedarf einer genaueren Untersuchung mit welcher sich Kapitel 4.7.7 befasst.

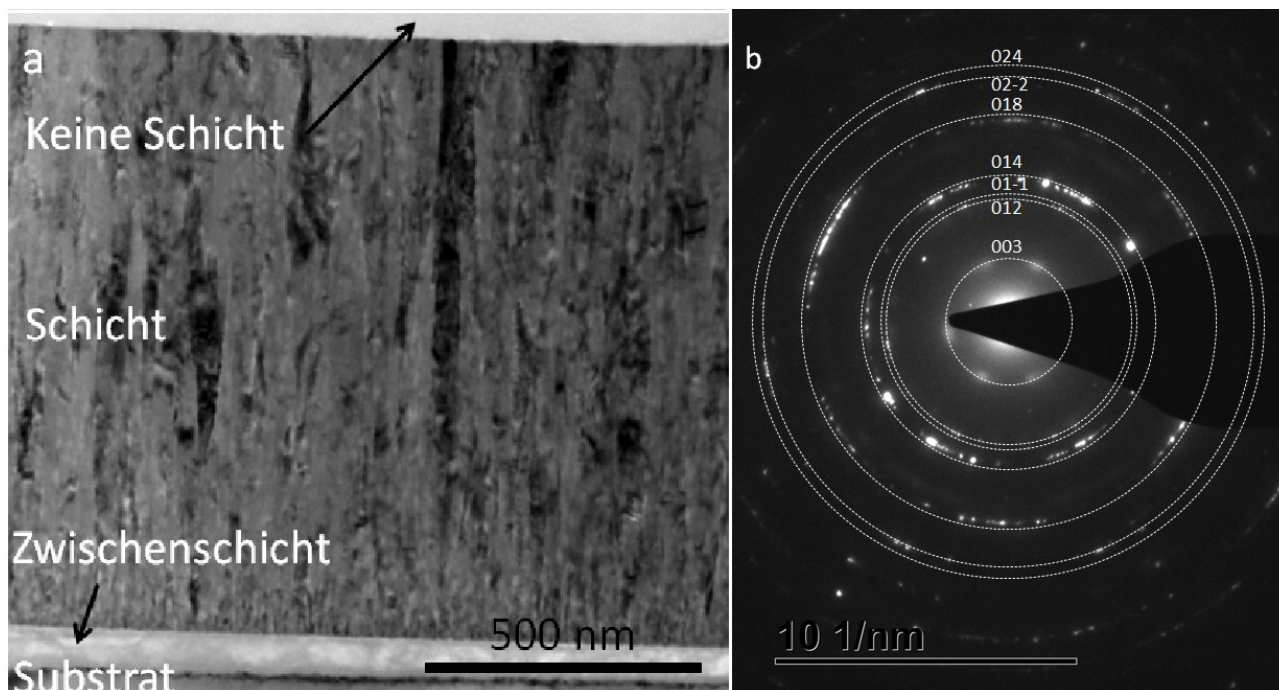


Abbildung 4.21: TEM-Abbildungen (a) einer auf Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung mit dazugehörigen Beugungsbild (b). Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Mikrostrukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugung während der Wärmenachbehandlung, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa (Abbildung 4.22) zeigen, dass sich das Gefüge mit der Temperatur verändert. Der bereits bei der wie abgeschiedenen Schicht vorliegende Reflex bei $38,2^\circ$ verschiebt mit der Wärmenachbehandlung zu höheren Winkeln, nimmt an Intensität zu und wird schmaler. Dies lässt auf ein Kornwachstum schließen. Ab 600°C tritt ein breiter Reflex bei $18,8^\circ$ auf, welcher mit einer weiteren Temperatursteigerung auf 700°C schmaler wird und an Intensität zunimmt.

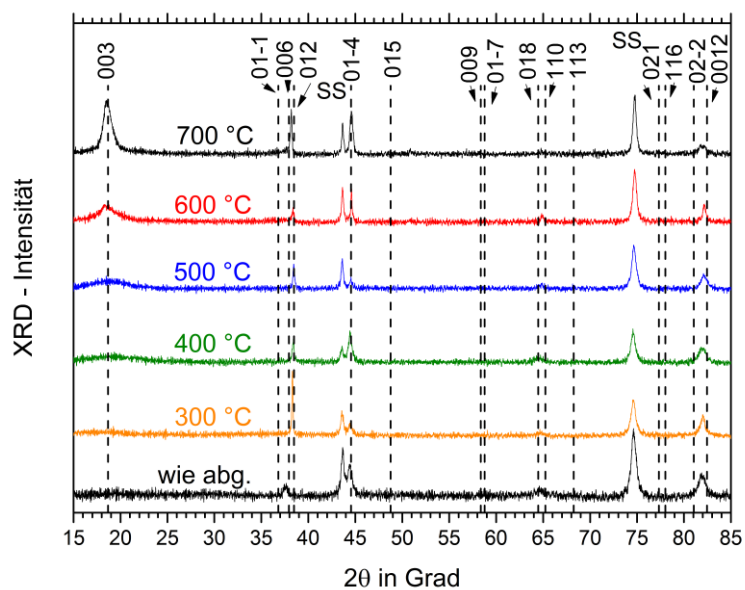


Abbildung 4.22: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147).

Die korrespondierenden Raman-Spektren sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Spektren zwischen 300 °C und 500 °C ähneln denjenigen der wie abgeschiedenen Probe, wobei das 300 °C-Spektrum mit steigender Wellenzahl an Intensität zunimmt. Ab 600 °C bildet sich eine schwache Bande bei 590 cm^{-1} aus. Bei einer weiteren Steigerung der Temperatur auf 700 °C ist eine klare Bande bei 590 cm^{-1} zu erkennen mit einer Schulter zu höheren Wellenzahlen.

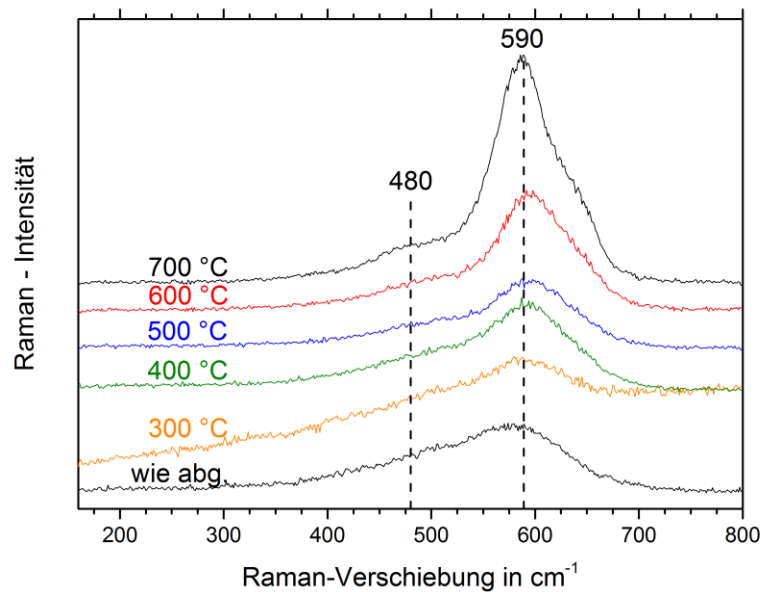


Abbildung 4.23: Raman-Spektren der auf Edeltahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Abbildung 4.24 a zeigt eine mittels Transmissionselektronenmikroskopie erzeugtes Übersichtsbild der Schicht und Abbildung 4.24 b das entsprechenden Beugungsbild einer bei 7 Pa abgeschiedene Schicht auf einem Silizium-Substrat mit anschließender Wärmenachbehandlung bei 600 °.

Das Gefüge weist columnares Kornwachstum auf, wobei die Korngröße mit steigender Schichtdicke anwächst. Mikrohohlräume sind nicht zu erkennen und amorphe netzwerkähnliche Bereiche sind nicht zu vermuten. Die Beugungsringe sind unterbrochen und einzelne Intensitätsmaxima stechen hervor, was durch die Vorzugsorientierung der Körner hervorgerufen wird. Die zur Vergleichbarkeit hinzugefügten gestrichelten Kreise zeigen die Lage der theoretischen Beugungsringe von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazugehöriger Indizierung an. Außerdem sind schwache Intensitätsmaxima an der theoretischen Lage des (003)-Beugungsring zu erkennen. Zwischen Substrat und Schicht befindet sich eine 12 nm dünne Zwischenschicht. Durch Wärmenachbehandlung findet eine Reaktion zwischen der abgeschiedenen Schicht und dem Substrat statt. Eine genauere Betrachtung dieses Ergebnisses wird in Kapitel 4.7.7 durchgeführt.

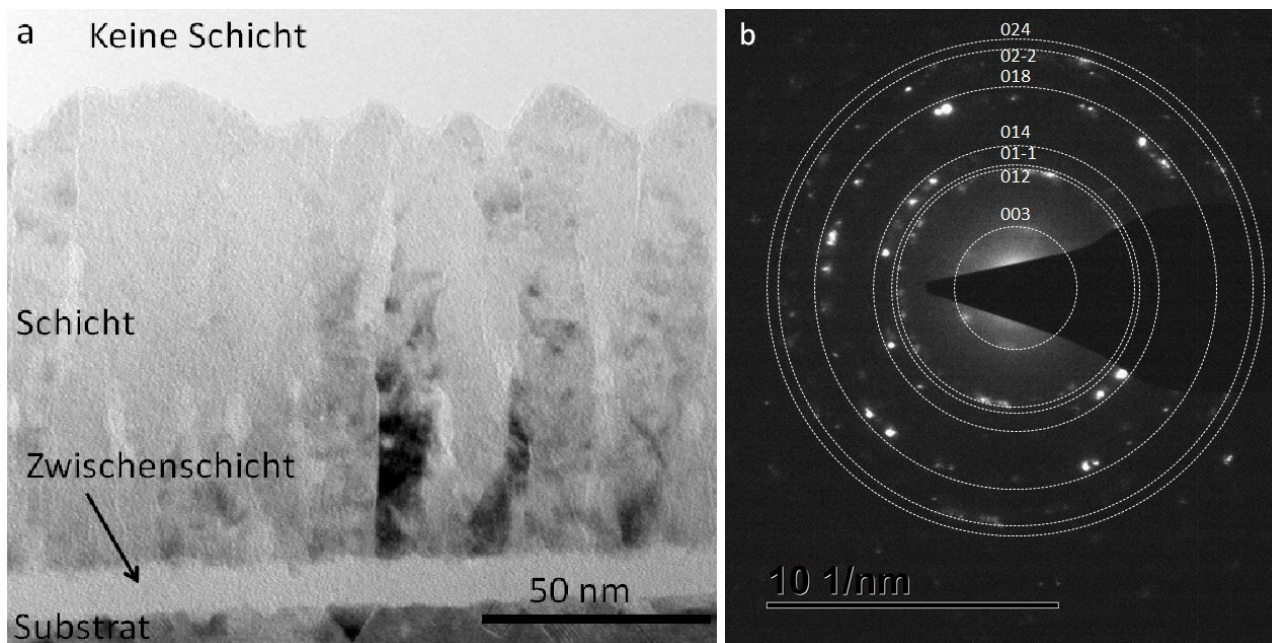


Abbildung 4.24: TEM-Abbildungen (a) einer auf Silizium-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung mit dazugehörigen Beugungsbild (b). Die Schicht wurde für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

4.3.2 Untersuchung der Oberflächentopographie

Zur Analyse der Oberflächenbeschaffenheit hinsichtlich Rauheit, Topographie und Rissbildung werden die Proben auch mittels AFM und REM untersucht. Abbildung 4.25 zeigt die Rauheit (R_{ms}) in Abhängigkeit der Temperatur nach der Wärmebehandlung von Proben, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa abgeschieden wurden. Die Rauheit (R_{ms}) der wie abgeschiedenen Schicht beträgt 5 ± 3 nm. Mit steigender Temperatur während der Wärmenachbehandlung steigt die Rauheit der Schicht kontinuierlich an und beträgt 25 ± 7 nm nach einer Temperaturbehandlung von 700 °C. Wie im Kapitel zuvor gezeigt, geht mit der Wärmenachbehandlung ein Kornwachstum einher, wodurch die Erhöhung der Rauheit erklärt werden kann.

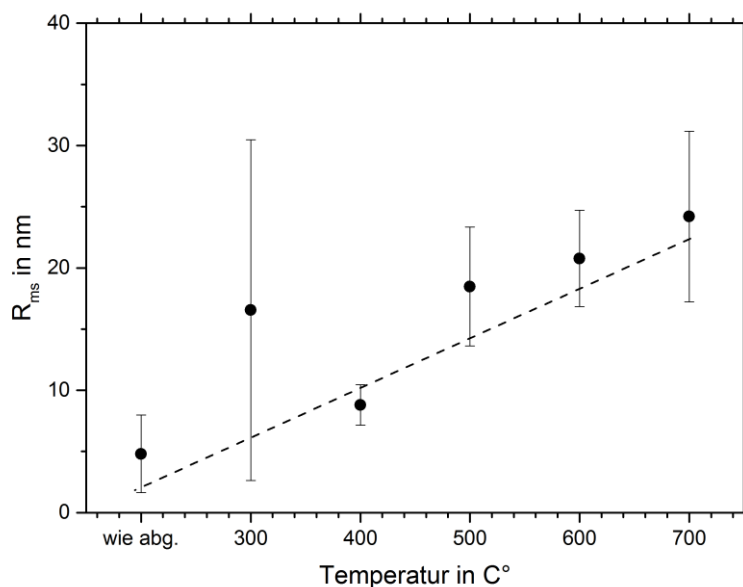


Abbildung 4.25: Rauheit (R_{rms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Ein AFM-Bild der Oberfläche einer wie abgeschiedenen, bei 0,5 Pa hergestellten Schicht ist in Abbildung 4.26 dargestellt. Eine entsprechende REM-Aufnahme bei verschiedenen Vergrößerungen ist in Abbildung 4.27 zu sehen. Die Oberfläche ist optisch glatt und es sind keine Risse in der Schichtoberfläche zu erkennen.

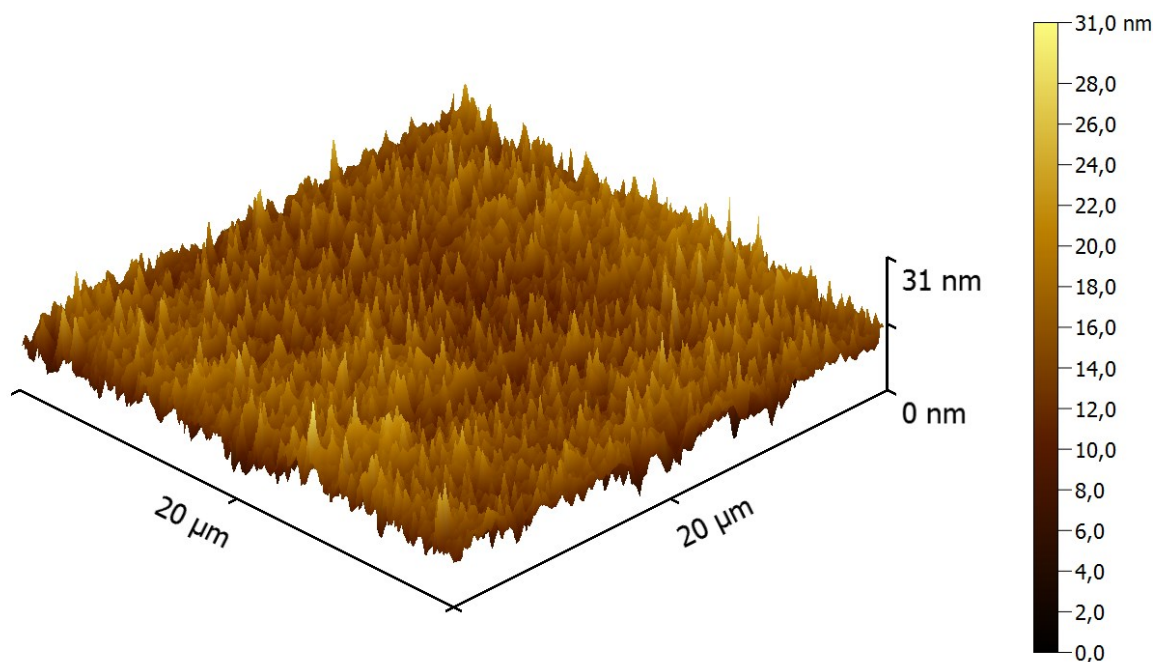


Abbildung 4.26: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa.

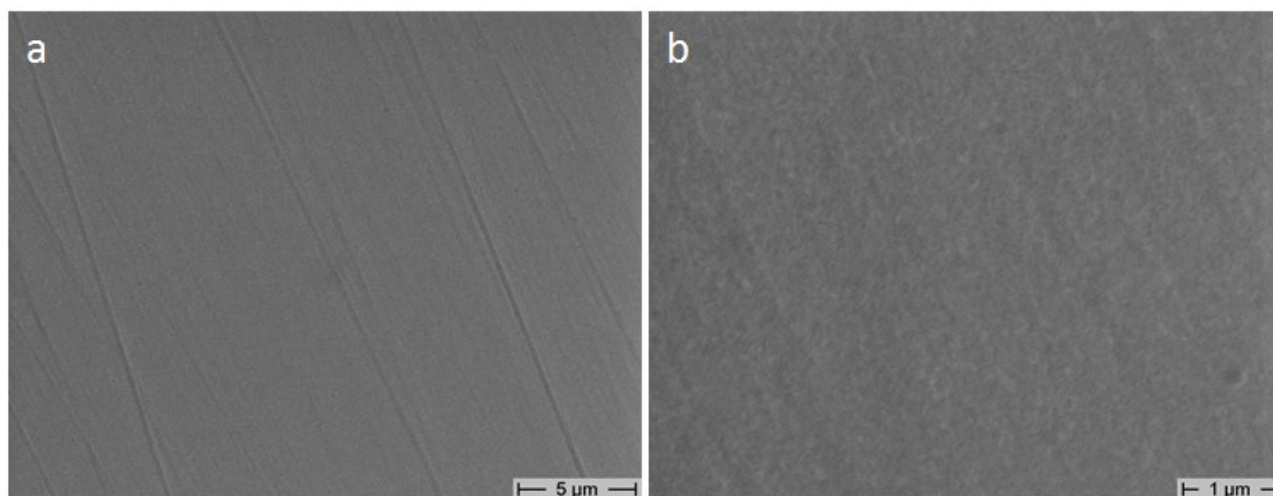


Abbildung 4.27: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa.

Die entsprechenden AFM- und REM-Aufnahmen nach der einstündigen Wärmenachbehandlung bei 600 °C sind in Abbildung 4.28 bzw. in Abbildung 4.29 dargestellt. Die Schichtoberfläche hat durch das Glühen an Rauheit hinzugewonnen. Über der gesamten Oberfläche sind stängelartige 5 µm lange und 0,5 µm breite Strukturen zu erkennen, die kein zusammenhängendes Netzwerk bilden. Die Herkunft der Strukturen ist noch unklar und wird bisher in der Literatur mit einem Phasenübergang während der Kristallisation in Verbindung gebracht [148]. Außerdem existieren, mit dem bloßen Auge erkennbare, großflächige Abplatzungen der Schicht.

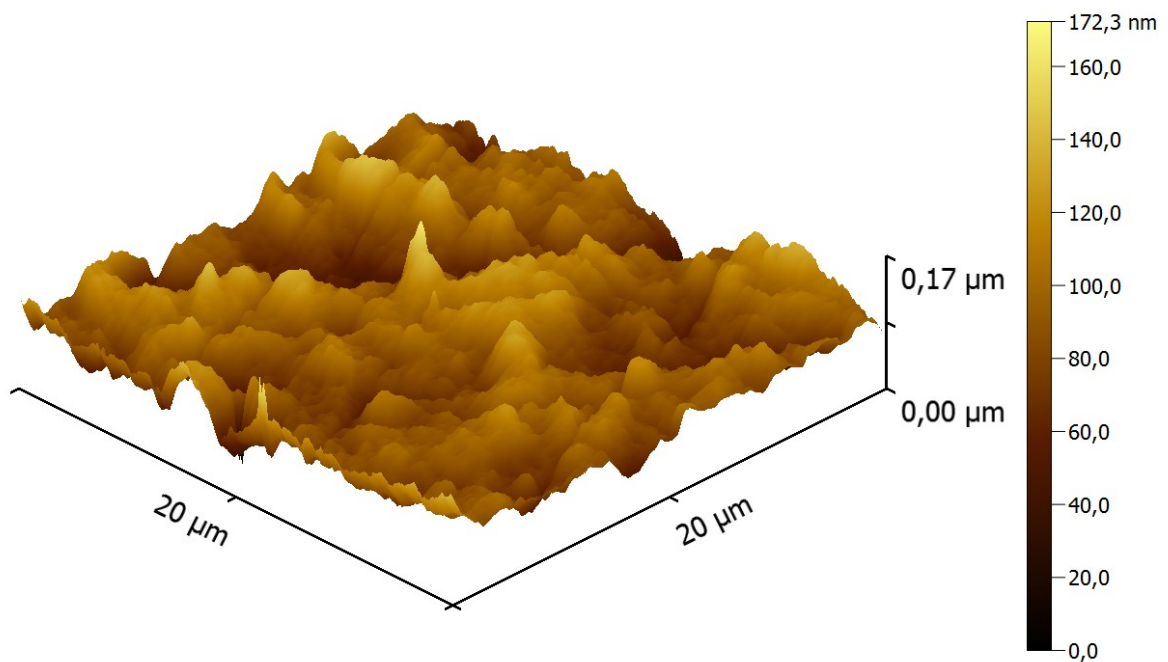


Abbildung 4.28: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

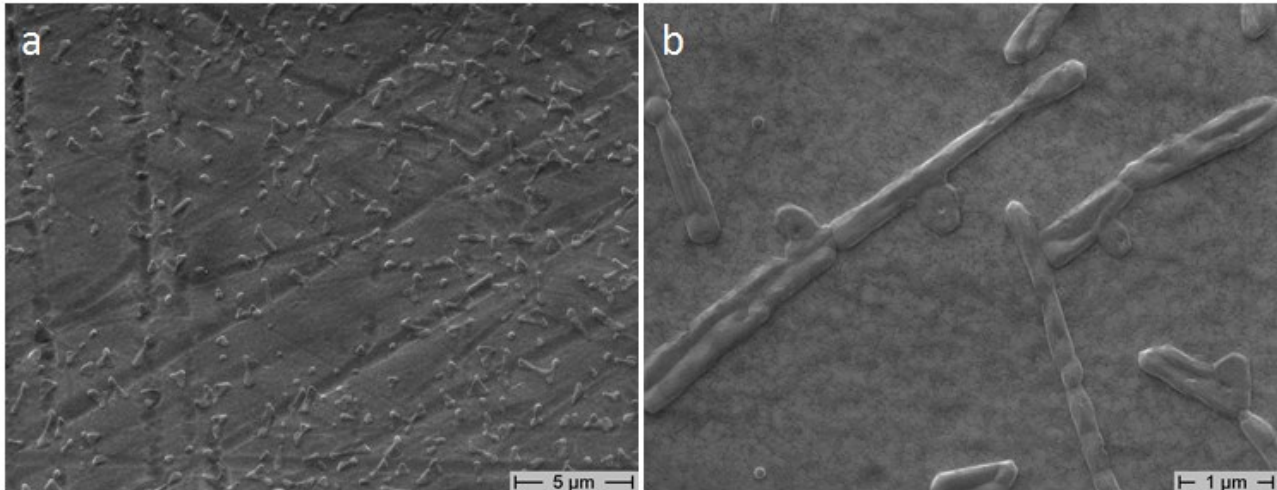


Abbildung 4.29: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Die Abhängigkeit der Rauheit (R_{ms}) der 20 μm x 20 μm großen Ausschnitte von der Temperatur während der einstündigen Wärmenachbehandlung einer Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa, ist auf Abbildung 4.30 zu sehen. Die anfängliche Oberflächenrauheit von 39 ± 11 nm fällt auf 6 ± 1 nm ab bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 300 °C. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur während der Wärmenachbehandlung bleibt die Oberflächenrauheit konstant und beträgt 8 ± 3 nm.

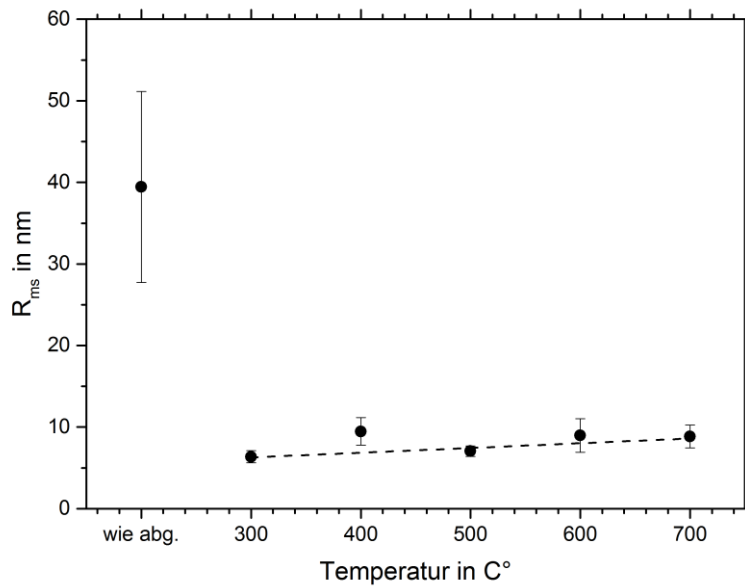


Abbildung 4.30: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa in Abhängigkeit der Temperatur bei der anschließenden Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 zeigen die AFM- und REM-Aufnahmen einer wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt auf einem Edelstahl-Substrat bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa. Die Oberfläche besteht aus kleinen pyramidenförmigen Strukturen. Wie die bei vorhergehende 0,5 Pa-Probe ist auch hier die Oberfläche frei von Rissen.

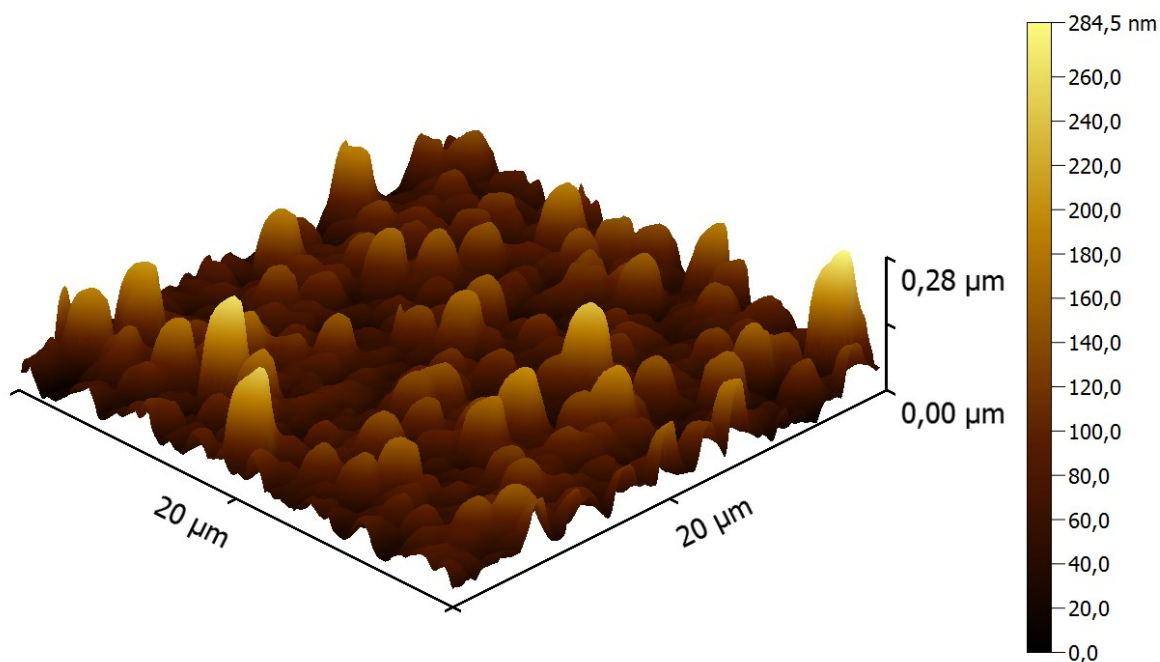


Abbildung 4.31: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa.

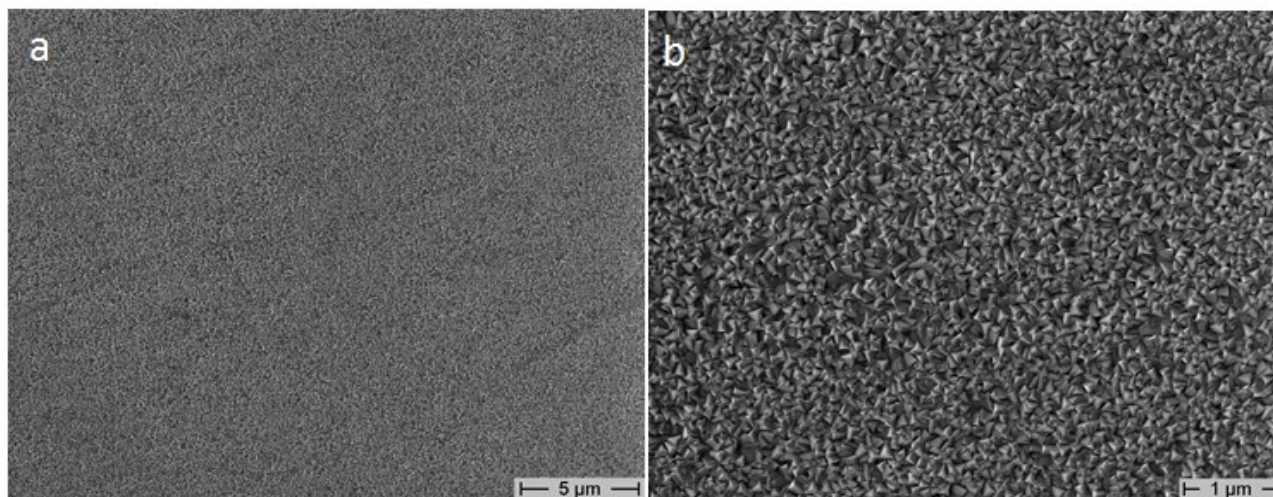


Abbildung 4.32: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa.

Die Schichtoberfläche nach einer Wärmenachbehandlung bei 600 °C von einer Schicht abgeschiedene bei 7 Pa ist auf Abbildung 4.33 bzw. Abbildung 4.34 zu erkennen. Die Schichtoberfläche ist verglichen mit dem wie abgeschiedenen Fall weniger rau. Auf der Schichtoberfläche sind kugelförmige Strukturen zu erkennen, welche bereits von Zhu [148] für Li-Mn-O-Schichten beobachtet wurden und in Verbindung mit einer Phasenumwandlung während der Kristallisation gebracht wurden. Außerdem ist die Schicht von Rissen durchzogen.

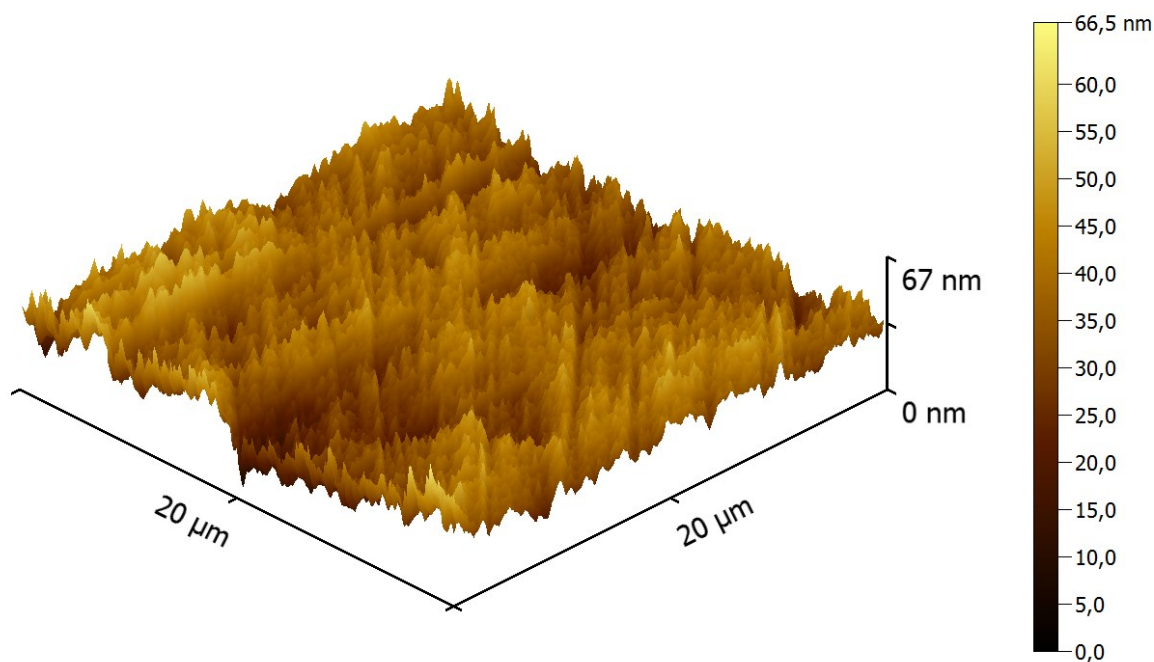


Abbildung 4.33: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

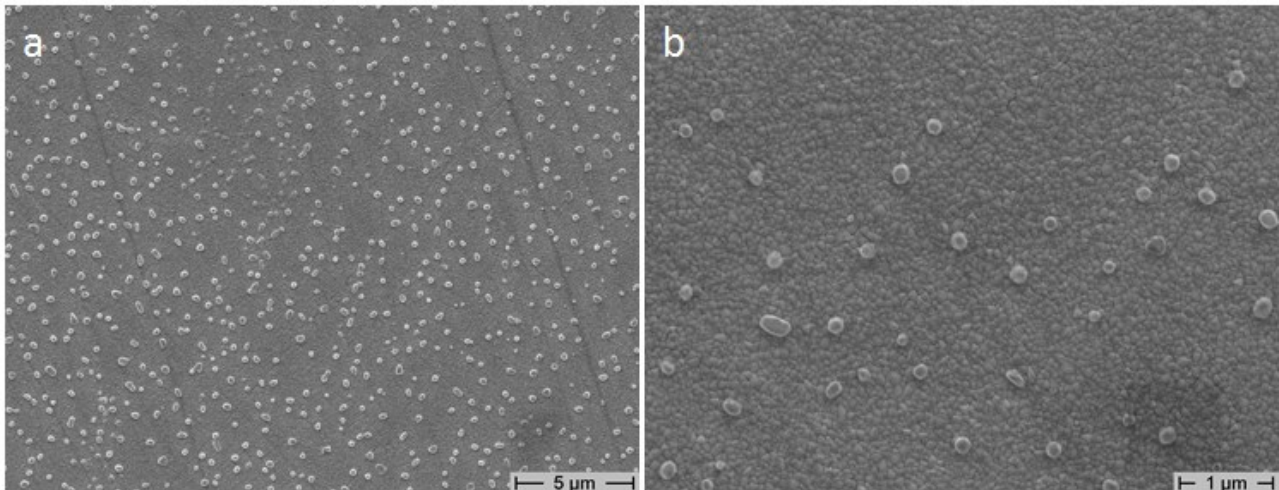


Abbildung 4.34: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer auf einem Edelstahl-Substrat wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa nach der Wärmenachbehandlung. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Schichten wärmenachbehandelt bei 700 °C zeigen Abplatzungen und scheiden daher für weitere Untersuchungen aus. Die höchste Wärmenachbehandlungstemperatur bei der die geordnete Schichtstruktur vorliegt und frei von Abplatzungen ist, beträgt 600 °C. Diese Temperatur wird nun im weiteren Verlauf verwendet.

4.4 Variation der Schichtdicke von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten

Wie in den Kapiteln zuvor gezeigt, weisen 1 µm dicke wärmenachbehandelte Schichten Risse und Abplatzungen auf. Das Ziel ist es, wärmenachbehandelte Schichten riss- und abplatzungsfrei herzustellen und dadurch deren Einsatz in Batterien zu ermöglichen. Eine Möglichkeit ist dabei die Reduktion der Schichtdicke, um mögliche Kräfte, die durch Schichtspannungen entstehen und die Risse und Abplatzungen verursachen, zu minimieren. Die Schichtdicke kann jedoch einen Einfluss auf die Mikrostruktur und die Oberflächenmorphologie haben, welcher in diesem Kapitel systematisch untersucht wird. Dazu werden die in den Kapiteln zuvor ermittelten Schichtsyntheseparameter verwendet, um Schichten mit einer Schichtdicke von 50 nm, 100 nm, 250 nm und 500 nm abzuscheiden.

4.4.1 Untersuchung der Mikrostruktur

Abbildung 4.35 zeigt die Abhängigkeit der Mikrostruktur, die mittels Röntgenbeugung untersucht (GIXRD) wurde, von der Schichtdicke für eine auf Edelstahl wie abgeschiedene Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa. Alle Röntgendiffraktogramme zeigen die mittels einer Referenzmessung ermittelten Reflexe des Edelstahl-Substrats und einem Reflex, der der Schicht zugeordnet werden kann, bei $64,5^\circ$. Jedoch tritt dort auch ein Reflex des Edelstahl-Substrats auf, sodass der Reflex eine Kombination aus Substrat- und Schicht-Reflex sein kann. Bei Schichtdicken von 250 nm und 500 nm tritt zusätzlich ein Reflex bei $38,2^\circ$ auf.

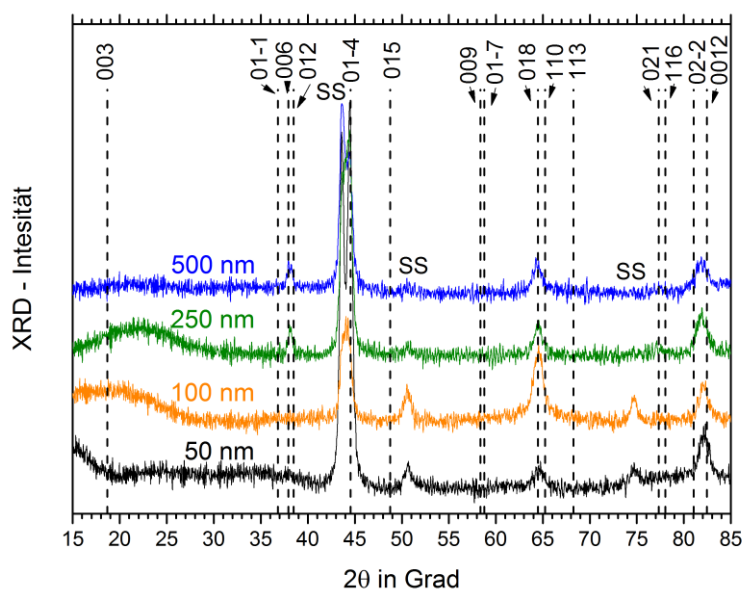


Abbildung 4.35: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit der dazu gehörigen Indizierung (JCPDS 00-056-0147).

Die dazugehörigen Raman-Spektren sind in Abbildung 4.36 dargestellt. Unabhängig von der Schichtdicke lassen sich in allen Spektren keine klaren Raman-Banden erkennen. Es tritt nur eine kleine Erhebung bei einer Wellenzahl von 553 cm^{-1} auf. Damit hat die Schichtdicke keinen erkennbaren Einfluss auf den Grad der Kationenordnung. Ab einer Schichtdicke von 200 nm tritt ein weiterer Reflex auf, was bedeutet, dass mit wachsender Schichtdicke die Körner zusätzlich zu der bereits vorhanden Orientierung wachsen.

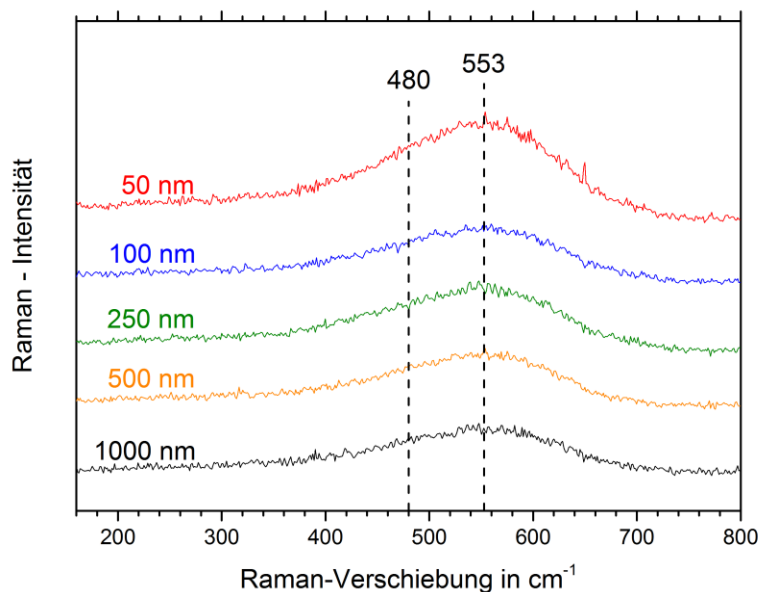


Abbildung 4.36: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt, mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung.

Nach der Wärmenachbehandlung bei 600 °C einer Probe abgeschieden bei 0,5 Pa werden die unterschiedlichen dicken Schichten ebenfalls bezüglich ihrer Mikrostruktur GIXRD untersucht (siehe Abbildung 4.37). Dazu werden die Proben wärmenachbehandelt. Alle Röntgendiffraktogramme weisen die zuvor separat bestimmten Reflexe des Edelstahl-Substrats auf. Darüber hinaus treten Reflexe bei 18,5 °, 38,5 ° und 64,9 ° auf. Das Röntgendiffraktogramm weist somit auf eine Kristallisation neuer Körnern hin.

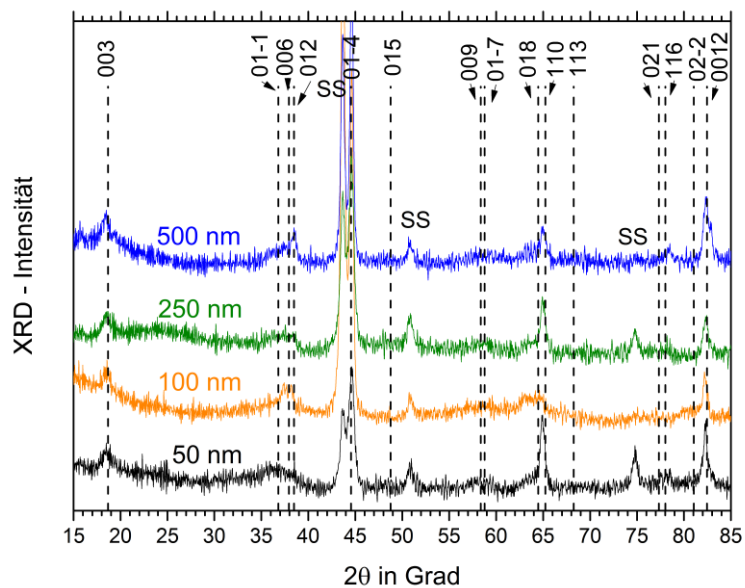


Abbildung 4.37: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

Abbildung 4.38 zeigt die korrespondierenden Raman-Spektren. Während bei Schichtdicken von 50 nm, 100 nm und 1000 nm Raman-Banden bei einer Wellenzahl von 590 cm^{-1} mit einer Schulter zu geringeren Wellenzahlen gut erkennen lassen, ist dies bei einer Schichtdicke von 250 nm und 500 nm nicht mehr der Fall. Dort ist die Intensität der Bande geringer, womit auch bei diesen Schichten der Grad der Kationen-Ordnung geringer ist.

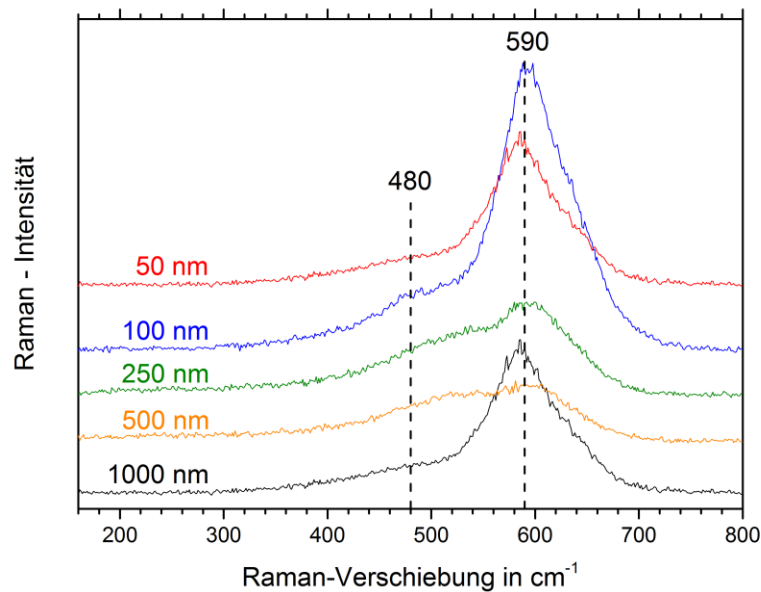


Abbildung 4.38: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Die mit GIXRD durchgeführten mikrostrukturellen Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses der Schichtdicke bei den wie abgeschiedenen Schichten, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 7 Pa, ist in Abbildung 4.39 zu sehen. Alle Röntgendiffraktorgramme weisen die zum Edelstahl-Substrat gehörenden Reflexe auf. Bei einer Schichtdicke von 50 nm und 100 nm sind keine weiteren Reflexe zu finden. Wird die Schichtdicke weiter gesteigert (250 nm und 500 nm), so entwickelt sich ein Reflex bei $37,6^\circ$. In der Kombination aus den Erkenntnissen aus Abbildung 4.9 folgt daraus, dass Körner unterhalb 250 nm aufgrund des zu geringen Anregungsvolumens nicht detektierbar sind.

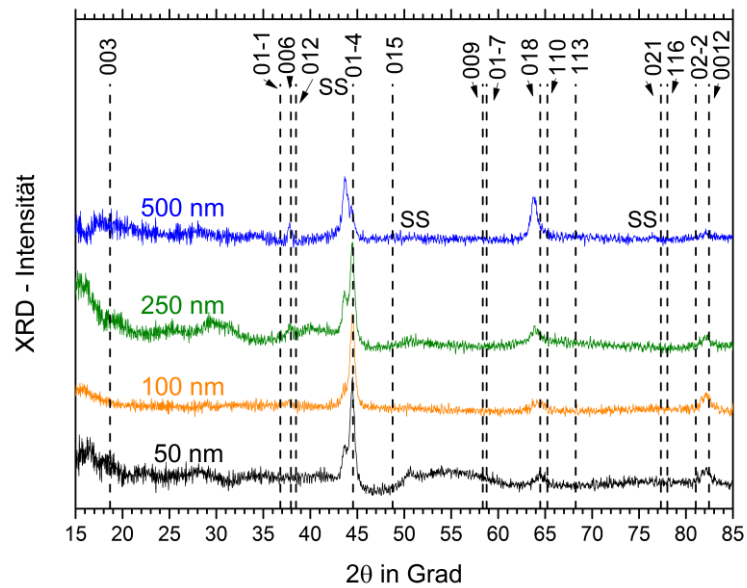


Abbildung 4.39: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

Abbildung 4.40 zeigt die dazugehörige Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie. Bei einer Schichtdicke von 50 nm, 250 nm, 500 nm und 1000 nm ist eine schwache Raman-Bande bei einer Wellenzahl von 586 cm^{-1} zu erkennen. Diese verliert an Intensität bei einer Schichtdicke von 100 nm. Grund dafür könnte eine geringere Kationen-Ordnung in den kristallinen Schichten sein.

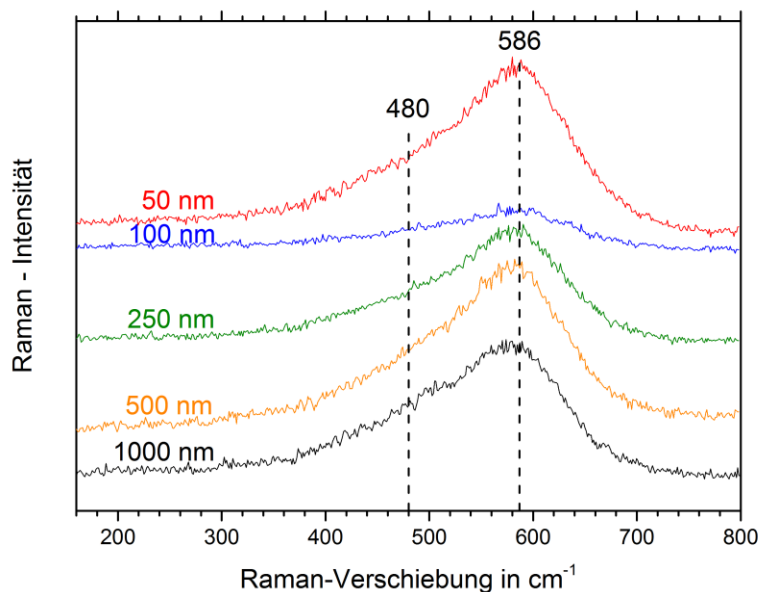


Abbildung 4.40: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke nach der Schichtabscheidung.

Die Mikrostruktur (GIXRD) von abgeschieden Schichten bei 7 Pa mit anschließender Wärmenachbehandlung in Abhängigkeit der Schichtdicke, sind in Abbildung 4.41 zu sehen. Zusätzlich zu den Edelstahl-Substratreflexen tritt bei allen Schichtdicken ein weiterer Reflex bei $37,3^\circ$ auf. Dieser Reflex wurde bei wie abgeschiedene Schichten überhalb 250 nm detektiert, unterhalb jedoch nicht (siehe Abbildung 4.39). Durch die Wärmenachbehandlung setzt ein Kornwachstum ein, womit die Körner bei einer Schichtdicke unterhalb 100 nm wachsen und detektierbar werden.

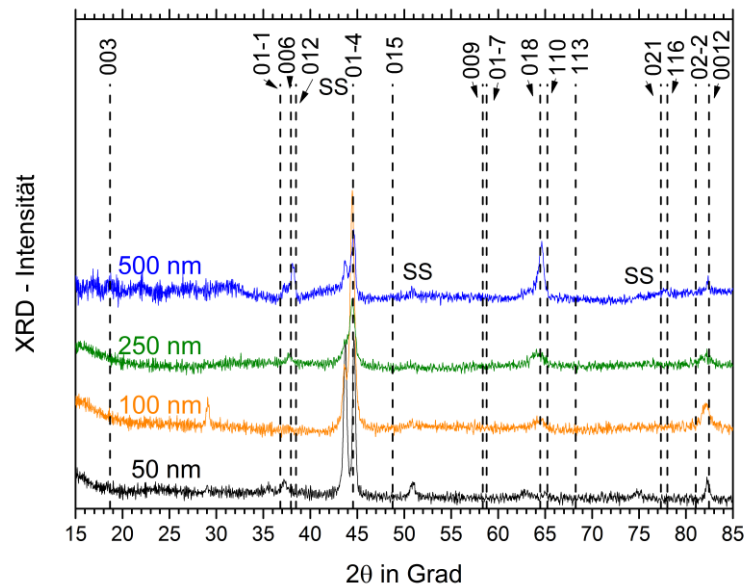


Abbildung 4.41: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

Die dazugehörigen Raman-Untersuchungen sind auf Abbildung 4.42 ersichtlich. Bei allen Spektren, unabhängig von der Schichtdicke, ist eine klare Bande (A_{1g} -Bande) bei einer Wellenzahl um 589 cm^{-1} mit einer Schulter zu geringeren Wellenzahlen ersichtlich, was typisch für NMC in der Schichtstruktur ist.

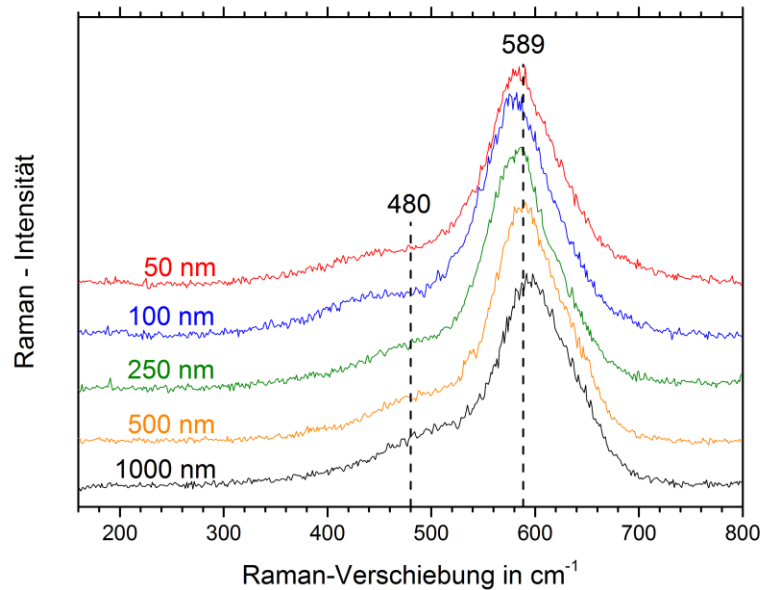


Abbildung 4.42: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetonzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

4.4.2 Untersuchung der Oberflächentopographie

Die mittels AFM bestimmte Oberflächenrauheit (R_{ms}) in Abhängigkeit der Schichtdicke für eine wie abgeschiedene und wärmenachbehandelte Probe hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa ist auf Abbildung 4.43 zu sehen. Die Rauheit liegt für die wie abgeschiedene Schichten zwischen 5 ± 3 nm (1000 nm) und 18 ± 11 nm (100 nm). Es kann jedoch kein klarer Trend der Rauheit in Abhängigkeit der Schichtdicke beobachtet werden. Die Rauheit für wärmenachbehandelten Schichten liegt unabhängig von der Schichtdicke oberhalb der wie abgeschiedenen Schichten. Die Rauheit bei 50 nm beträgt 13 ± 3 nm. Mit steigender Schichtdicke wächst diese für 250 nm Schichtdicke auf 50 ± 11 nm an und fällt darüberhinaus auf 21 ± 4 nm ab für eine Schichtdicke von 1000 nm. Beispielhaft zeigt Abbildung 4.44 ein AFM-Bild einer wärmenachbehandelten und 100 nm dicken Schicht. Durch die Wärmenachbehandlung der Schicht findet ein Kornwachstum statt wodurch auch die Oberfläche der Körner wächst und somit die Rauheit steigt.

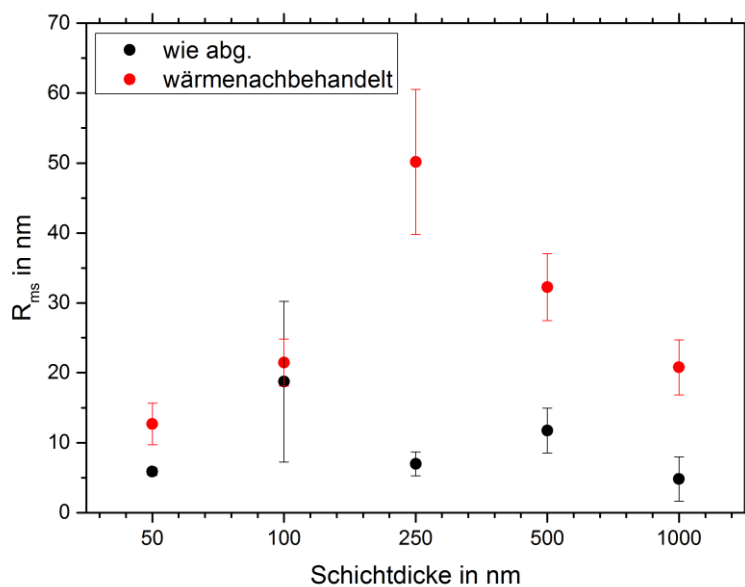


Abbildung 4.43: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke von wie abgeschiedenen und anschließenden Wärmenachbehandlung Schichten. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) bei 600 °C wärmenachbehandelt.

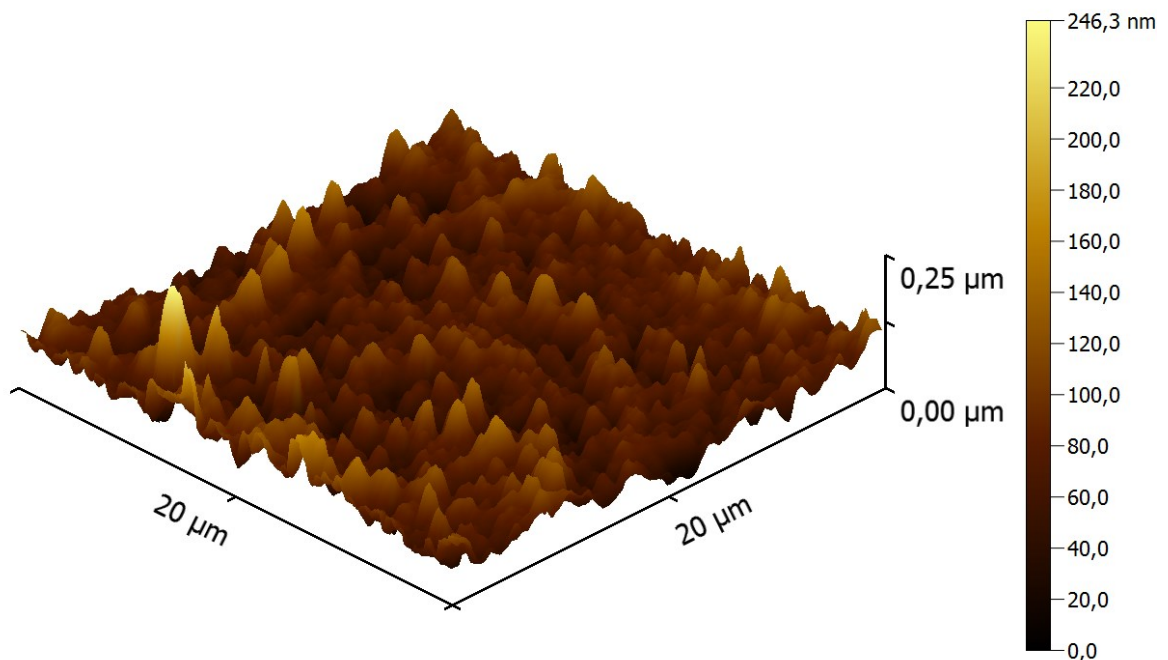


Abbildung 4.44: AFM-Abbildung einer auf Edelstahl-Substrat abgeschiedenen 100 nm dicken Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 0,5 Pa. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Rauheit (R_{ms}) von wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten 7 Pa-Schichten ist in Abbildung 4.45 dargestellt. Die Rauheit einer wie abgeschiedenen Schicht von 50 nm beträgt 4 ± 1 nm. Mit steigender Dicke bleibt diese bis zu einer Schichtdicke von 500 nm konstant und steigt danach bei weiterer Schichtdickensteigerung auf 1000 nm auf 39 ± 11 nm an. Nach der Wärmenachbehandlung steigt die Rauheit für den Schichtdickenbereich zwischen 50 nm und 1000 nm an. So beträgt sie 21 ± 4 nm bei einer Schichtdicke von 50 nm und nimmt mit höherer Schichtdicke auf 47 ± 9 nm bei 500 nm zu. Wird die wie abgeschiedene 1000 nm dicke Probe wärmenachbehandelt, fällt die Rauigkeit auf 9 ± 2 nm.

Eine AFM-Aufnahme einer 100 nm dicken Schicht, abgeschieden bei 7 Pa, anschließender Wärmenachbehandlung zeigt Abbildung 4.46. Das zugehörigen REM-Bild ist in Abbildung 4.47 abgebildet. Die Schicht ist frei von Rissen und weist feine längliche Strukturen auf der Schichtoberfläche auf.

Den Anstieg der Rauheit bei einer Schichtdicke zwischen 50 nm und 500 nm kann durch ein Kornwachstum hervorgerufen werden. Bei einer Schichtdicke von 1000 nm entstehen neue Körner in der (003)-Orientierung (siehe Abbildung 4.22), welche sich auch auf der Oberfläche aufgrund der energetisch günstigen Oberflächendiffusion ausbilden können. Dies könnte die Rauheit der Schicht herabsetzen. Auf Abbildung 4.47 sind kleine Erhebungen ersichtlich. Diese Erhebungen liegen nicht auf der Schicht auf, sondern sind mit ihr fest verbunden, wodurch es sich um Körner handeln könnte.

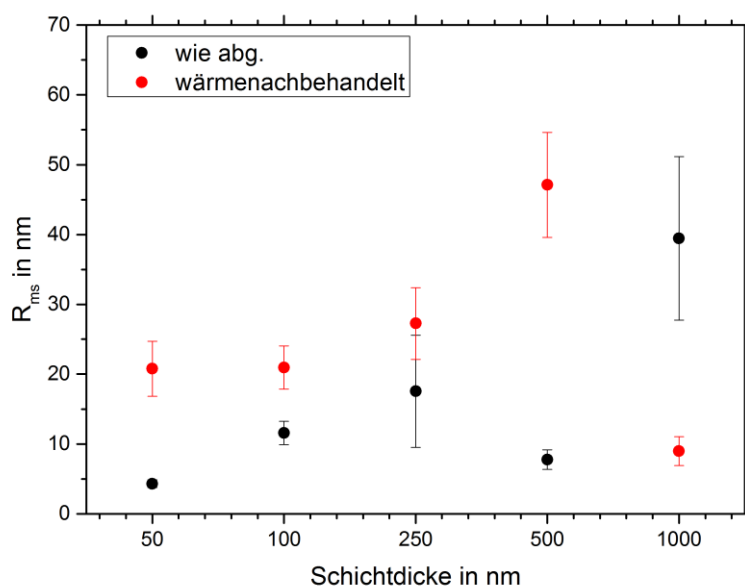


Abbildung 4.45: Rauheit (R_{rms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Schichtdicke von wie abgeschiedenen und anschließenden wärmenachbehandelten Schichten. Die Schichten wurden für eine Stunde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

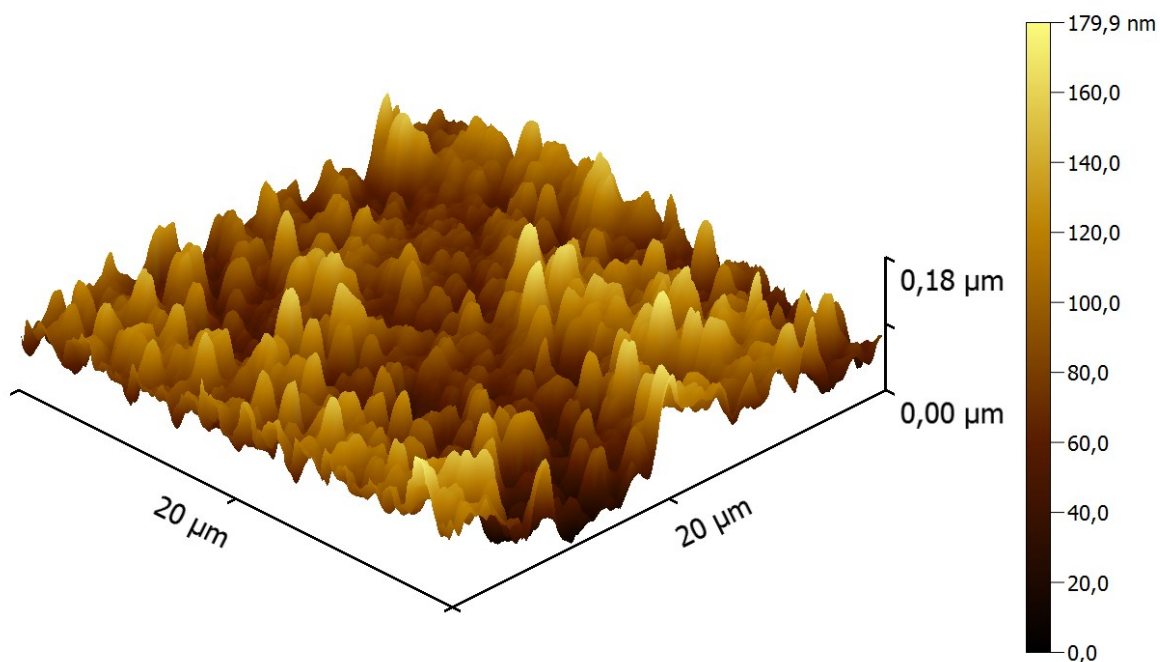


Abbildung 4.46: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, hergestellt auf einem Edelstahl-Substrat bei 7 Pa mit einer Schichtdicke von 100 nm. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

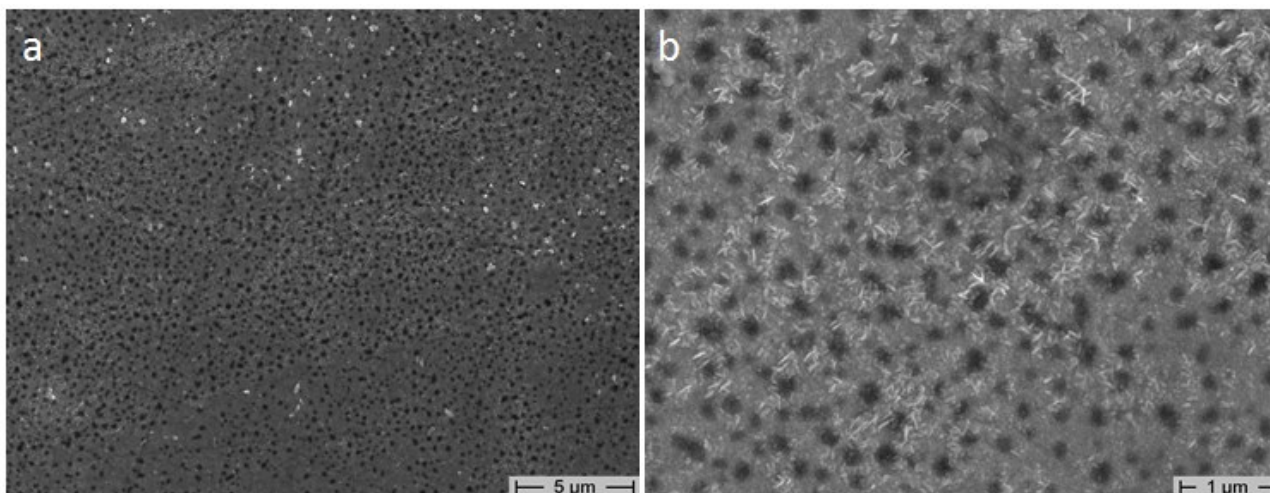


Abbildung 4.47: REM-Abbildungen mit unterschiedlichen Auflösungen (a und b) einer wärmenachbehandelten, 100nm dicken Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht auf einem Edelstahl-Substrat, abgeschieden bei 7 Pa bei zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Schichten wurden für eine Stunde bei 600 °C in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch (80/20) wärmenachbehandelt.

Wärmenachbehandelte Schichten sind bei einer Dicke unter 250 nm rissfrei und somit für den Einsatz in Batterien von großem Interesse. Weitere Experimente greifen auf 100 nm dicke Schichten zurück, da sie im Vergleich zu den 50 nm dicken Schichten die gleichen mikrostrukturellen Eigenschaften aufweisen, jedoch aufgrund der doppelten Schichtdicke leichter zu untersuchen sind.

4.5 Variation der Plasmavorbehandlungsdauer der Substrate

Die Verwendung von Feststoffelektrolyten bringt einige Vorteile mit sich, wie z. B. eine hohe Zyklenstabilität oder die hohe Sicherheit aufgrund der fehlenden Brennbarkeit. Der Feststoffelektrolyt setzt aber auch die Lithiumionenleitfähigkeit der gesamten Lithium-Ionen-Batterie herab, was sich negativ auf die Be- und Entladerate auswirkt. Durch den Aufbau einer 3D-Lithium-Ionen-Batterie (siehe Kapitel 2.1) ist es möglich, diese negativen Eigenschaften des Elektrolyten zu kompensieren. In der Literatur finden sich dazu verschiedene Ansätze. Zum einen kann die Dünnschichtkathode vor dem Aufbringen des Feststoffelektrolyten strukturiert werden. Eine Möglichkeit der Strukturierung bietet der Laser wie von Pröll et al. bereits gezeigt [114]. Zum anderen ist es möglich das Substrat vor dem Abscheidungsprozess zu strukturieren, damit die Dünnschichtkathode die Topographie des Substrats übernimmt. Dies kann auf Silizium beispielhaft mittels nasschemischen Ätzen erfolgen, wie es Kumar et al. gezeigt haben [140]. In jedem Fall bedarf es bei der Produktion von 3D-Lithium-Ionen-Batterien einen zusätzlichen Prozessschritt.

Ein anderer Ansatz ist die Substratstrukturierung mittels Plasamätzen in der Beschichtungskammer direkt vor der Dünnschichtabscheidung. Das bringt den Vorteil mit sich, dass kein zusätzlicher Prozessschritt eingebaut werden muss, womit es in bestehende Prozesse leicht zu integrieren ist. Außerdem ist diese Methode für jedes Material universell geeignet und kann beispielhaft auf Schichten auf einem flexiblen Polymersubstrat angewendet werden. Zwar stellt die Wärmenachbehandlung bei hohen Temperaturen ein Problem bei Polymersubstrat dar, jedoch ist es möglich durch eine in-situ Substrateheizung während der Dünnschichtabscheidung die Wärmenachbehandlungstemperatur nach der Dünnschichtabscheidung herabzusetzen.

Das Kapitel befasst sich mit dem Einfluss der Plasmavorbehandlung des Substrats vor dem Beschichtungsvorgang auf die Mikrostruktur, Oberflächentopographie und die elektrischen Eigenschaften der Schichten. Dazu werden zunächst Edelstahl-Substrate plasmageätzt, um die Oberflächentopographie zu beeinflussen.

Es werden zum einen ein Edelstahl-Substrat für zwölf Minuten bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa mit einer Hochfrequenzleistung von 500 W plasmageätzt. Dabei stellt sich eine Spannung von circa -550 V am Substratteller ein. Die anderen Edelstahl-Substrate werden jeweils für 30 min, 60 min, 120 min und 180 min plasmageätzt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W. Die resultierende Spannung beträgt circa -770 V.

Danach werden 100 nm dicke Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa abgeschieden gefolgt von einer Wärmenachbehandlung.

4.5.1 Untersuchung der Oberflächentopographie

Abbildung 4.48 beinhaltet die Oberflächenrauheit (R_{ms}) der wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schichten, sowie die Oberflächenrauheit der Substratoberflächen ohne Schicht in Abhängigkeit der Plasmavorbehandlungszeit.

Bei einer Plasmavorbehandlungszeit von 12 min beträgt die Oberflächenrauheit 15 ± 6 nm. Dabei gilt die Probe mit einer Plasmavorbehandlungszeit von 12 min als Referenz, da dies die Zeit ist, mit der die Substrate aller bisherigen Schichten vorbehandelt wurden. Mit steigender Plasmavorbehandlungszeit wächst die Rauheit an und erreicht nach 180 min 80 ± 30 nm. Einen Anstieg der Rauheit lässt sich durch einen unterschiedlichen Sputter-Yield auf der Substratoberfläche erklären, welcher von dem Winkel der Substratoberfläche sowie dem Gefüge z.B. von Korngrenzen abhängt (siehe. Kapitel 5.4.2). Dabei nimmt die Zunahme der Rauheit mit steigender Plasmavorbehandlungszeit ab.

Nach der Dünnschichtabscheidung nimmt die Rauheit weiter ab und beträgt bei einer Plasmavorbehandlungszeit von 180 min noch 57 ± 10 nm. Bei der anschließenden Wärmenachbehandlung steigt die Rauheit für eine Plasmavorbehandlungszeit von 12 min und 30 min weiter an, während die Rauheit bei einer Plasmavorbehandlungszeit von 120 min und 180 min abfällt. Dazwischen, bei einer Plasmavorbehandlungszeit von 60 min, ändert sich die Rauheit mit dem Wärmenachbehandlungsschritt nicht.

Abbildung 4.49 und Abbildung 4.50 zeigen AFM-Bilder von Schichten mit 30-minütiger bzw. 180-minütiger Plasmavorbehandlungszeit mit anschließender Wärmenachbehandlung. Auch hier ist zu erkennen, dass die Proben mit der längeren Plasmavorbehandlungszeit eine weitaus rauere Oberflächentopographie aufweisen.

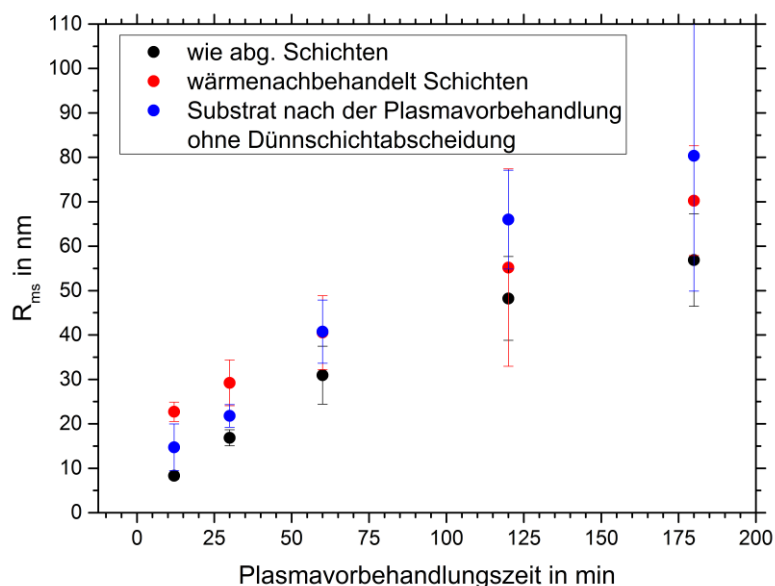


Abbildung 4.48: Rauheit (R_{ms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung von wie abgeschiedenen sowie wärmenachbehandelten Schichten.

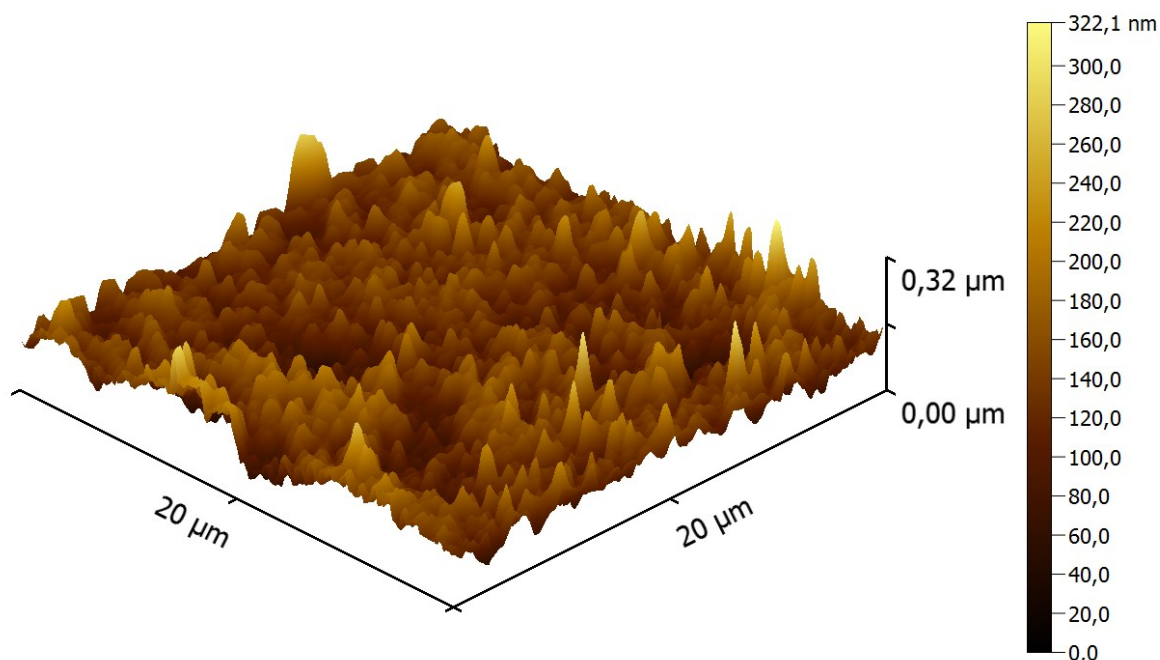


Abbildung 4.49: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 30 Minuten lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt.

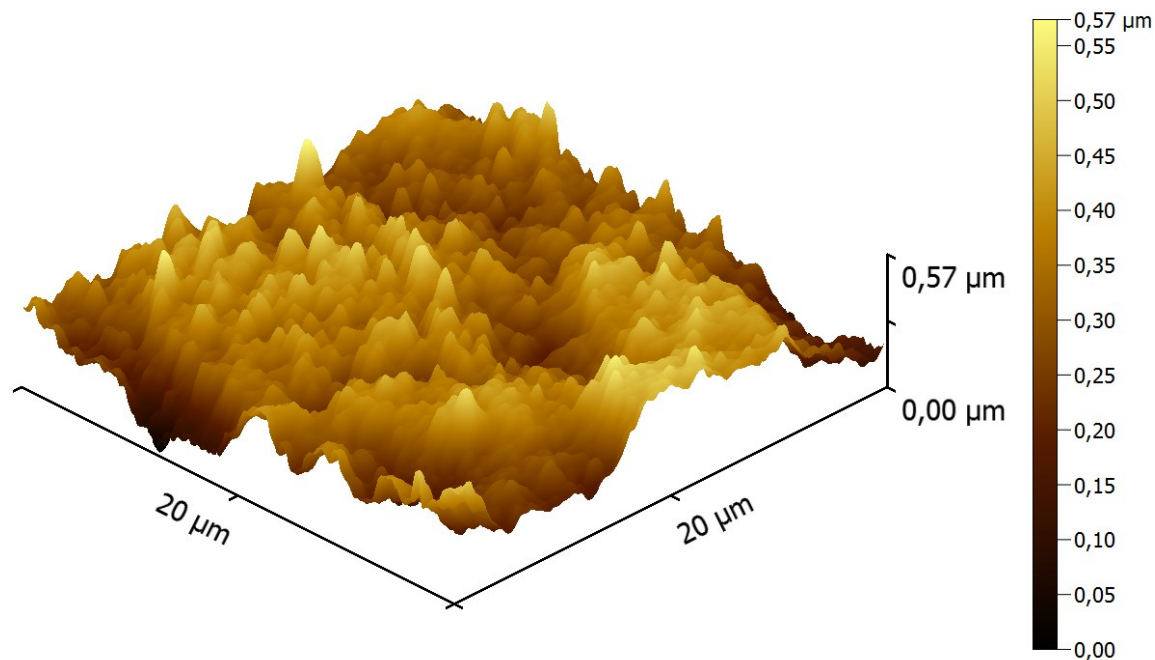


Abbildung 4.50: AFM-Abbildung einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 180 Minuten lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt.

4.5.2 Untersuchung der Mikrostruktur

Abbildung 4.51 zeigt Röntgendiffraktogramme der wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit der Zeit des Plasmaätzens vor der Beschichtung. Der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht steht hinter der Plasmavorbehandlungszeit in Klammern. Alle Röntgendiffraktogramme weisen die per Referenzmessung ermittelten Reflexe des Edelstahl-Substrats auf. Zusätzlich tritt ein schwacher Reflex, der durch die Schicht verursacht wird, bei $37,7^\circ$ auf, unabhängig von der Plasmavorbehandlungszeit.

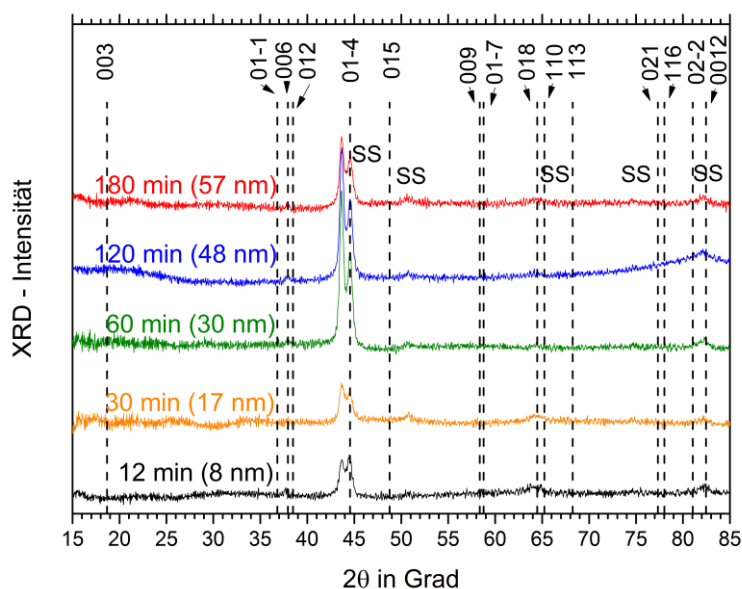


Abbildung 4.51: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa, in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

Die dazugehörigen mikrostrukturellen Untersuchungen per Raman-Spektroskopie sind in Abbildung 4.52 ersichtlich. Unabhängig von der Plasmavorbehandlungszeit weisen die wie abgeschiedenen Schichten keine klaren Raman-Banden auf. Bei allen Spektren ist eine höhere Intensität bei einer Wellenzahl von 588 cm^{-1} zu erkennen.

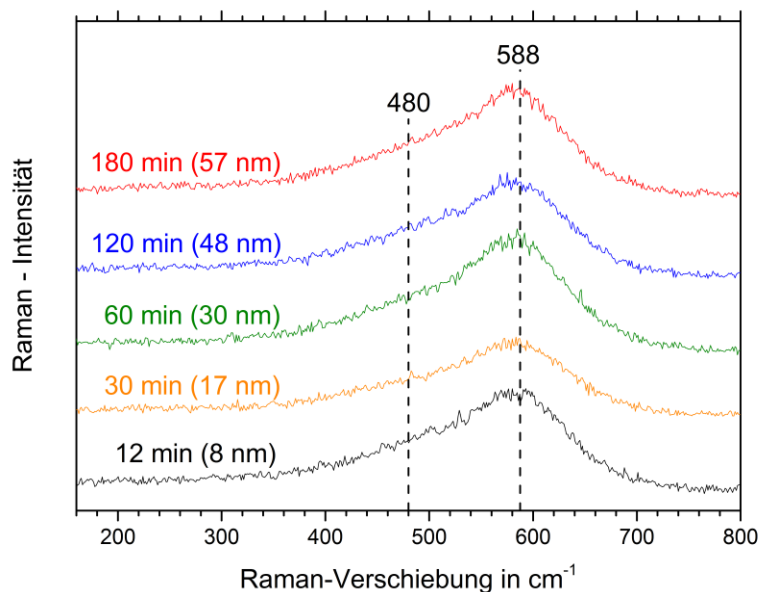


Abbildung 4.52: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern.

Abbildung 4.53 beinhaltet die Abhängigkeit der mittels GIXRD untersuchten Mikrostruktur von der Plasmavorbehandlungszeit von wärmenachbehandelten Schichten, welche bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa hergestellt wurden. Wie bereits bei den wie abgeschiedenen Schichten (siehe Abbildung 4.51) zeigen alle Röntgendiffraktogramme Reflexe bei den Edelstahl-Substrat-Positionen und einen Reflex bei $37,5^\circ$. Außerdem tritt zusätzlich ein Reflex bei $63,0^\circ$ für alle Schichten auf. Bei einer Plasmavorbehandlungszeit von 12 min lässt sich außerdem ein schwacher Reflex bei $18,5^\circ$ beobachten.

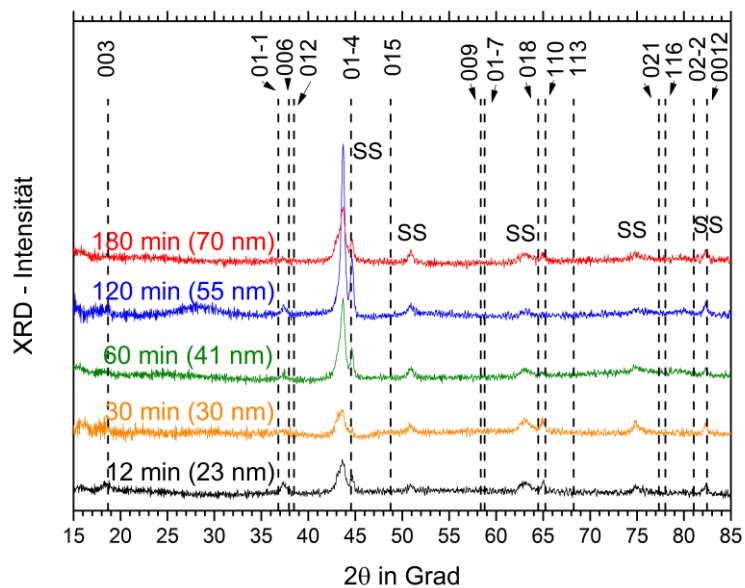


Abbildung 4.53: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa nach der Wärmenachbehandlung in Abhängigkeit der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

Die dazugehörigen Raman-Spektren (Abbildung 4.54) weisen bei einer Wellenzahl von 588 cm^{-1} eine klare, von der Plasmavorbehandlungszeit unabhängige Raman-Bande auf. Es ist eine Schulter zu niedrigeren Wellenzahlen hin zu erkennen. Mit steigender Plasmavorbehandlungszeit wird die Bandenintensität geringer.

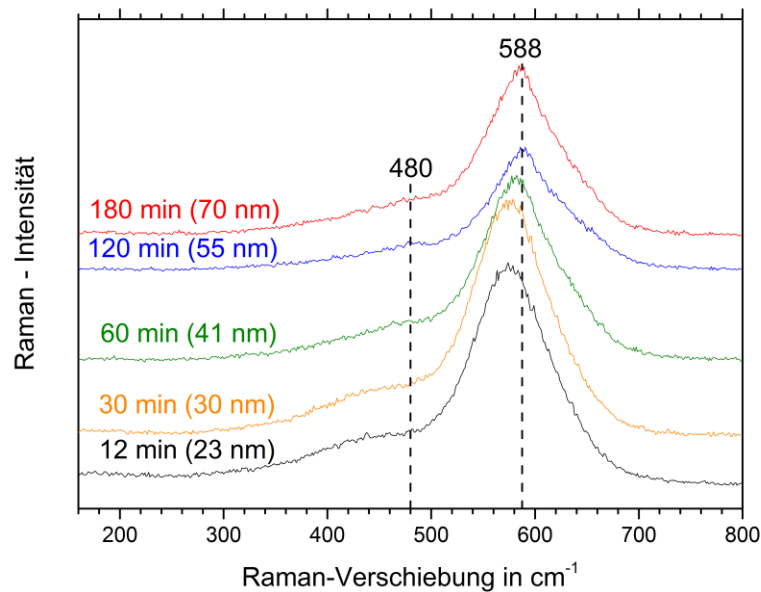


Abbildung 4.54: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Zeit der Plasmavorbehandlung des Substrats nach der Wärmenachbehandlung. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern.

4.5.3 Untersuchung der elektrischen Eigenschaften

Durch die Aufnahme von Impedanzspektren lassen sich die elektrischen Eigenschaften von Dünnschichtkathoden ermitteln. So können beispielsweise die Aktivierungsenergie für den Leitfähigkeitsmechanismus ermittelt oder Aussagen über kapazitive Eigenschaften getroffen werden. Dazu werden Impedanzspektren bei Temperaturen zwischen 20 °C und 70 °C in einem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 10 MHz bei einer anregenden Wechselspannungsamplitude von 50 mV aufgenommen. Um mögliche Veränderungen während den Messungen an der Probe auszuschließen, wird - nachdem alle Messungen abgeschlossen waren - nochmals eine Messung bei 20 °C reproduziert.

Abbildung 4.55, Abbildung 4.56 und Abbildung 4.57 zeigen sogenannte Nyquist-Diagramme von wärmenachbehandelten Proben, abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa bei einer Plasmavorbehandlungszeit von jeweils 12 min ($R_{\text{ms}} = 23$ nm), 60 min ($R_{\text{ms}} = 41$ nm) und 180 min ($R_{\text{ms}} = 70$ nm). Dazu wird der gemessene Realteil (Z') über den Imaginärteil (Z'') aufgetragen. Dadurch verlaufen alle Halbkreise durch den Nullpunkt und treffen die x-Achse bei einem bestimmten Widerstandswert. Alle Nyquist-Diagramme zeigen, dass dieser Schnittpunkt mit der x-Achse mit steigender Temperatur sich zu geringeren Widerständen verschiebt. Außerdem ist zu beobachten, dass der Schnittpunkt mit der x-Achse mit steigender Plasmavorbehandlungszeit noch weiter zu geringeren Widerständen R verschiebt. Grund dafür ist, dass die Leitfähigkeit der Schicht mit steigender Plasmavorbehandlungszeit des Substrates steigt.

Durch diese Werte lässt sich die spezifische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} berechnen, unter Zuhilfenahme der Schichtdicke d , der Goldelektrodenfläche A und der Gleichung $\sigma_{dc} = d/A \cdot 1/R$. Die ermittelten spezifische Gleichstromleitfähigkeiten σ_{dc} sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

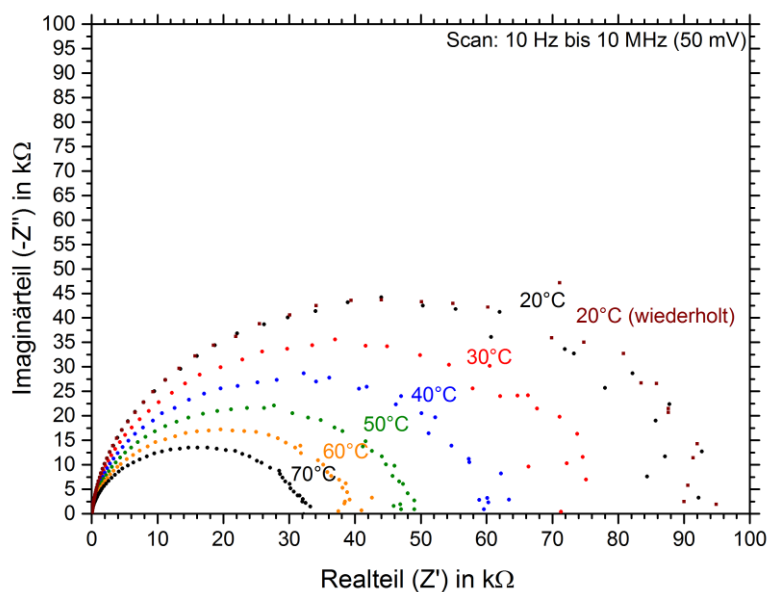


Abbildung 4.55: Nyquist-Auftragungen einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 12 Minuten ($R_{\text{ms}} = 23$ nm) lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt.

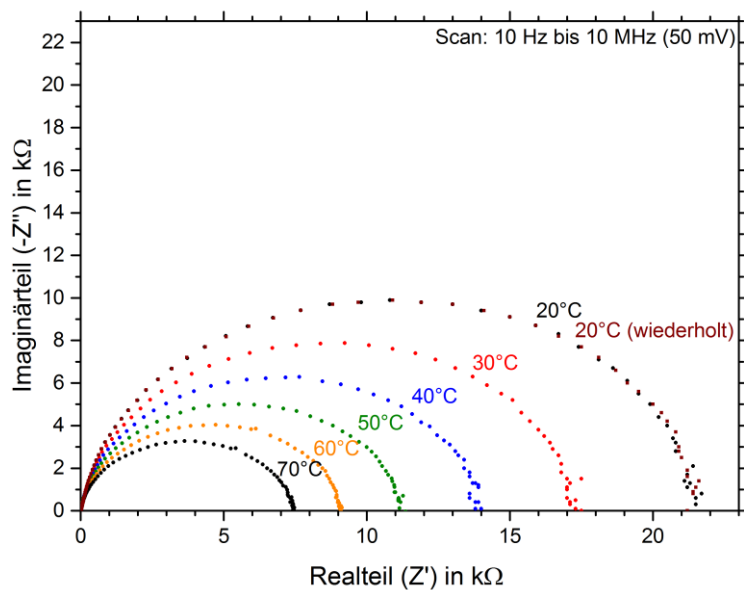


Abbildung 4.56: Nyquist-Auftragungen einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 60 Minuten ($R_{\text{ms}} = 41 \text{ nm}$) lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt.

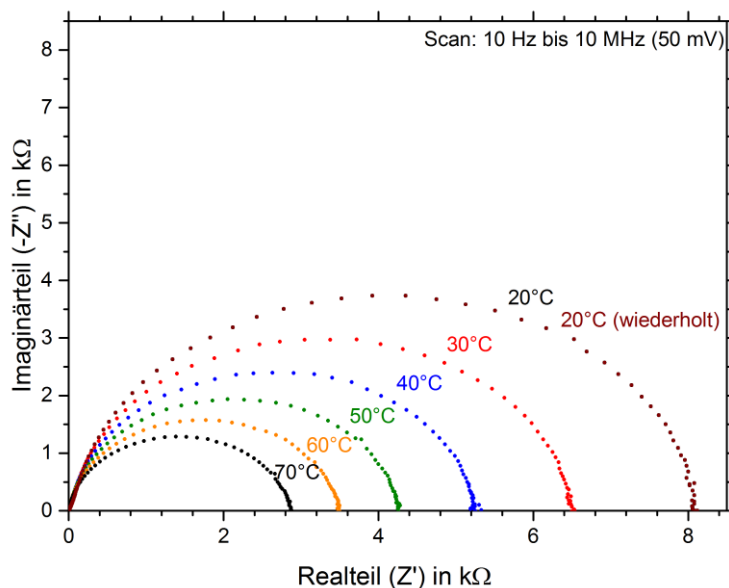


Abbildung 4.57: Nyquist-Auftragungen einer auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurde mit anschließender Wärmenachbehandlung. Das Edelstahl-Substrat wurde für 180 Minuten ($R_{ms} = 70 \text{ nm}$) lang mit einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt.

Tabelle 2: Ermittelte Messwerte aus Abbildung 4.55 bis Abbildung 4.57

T [°C]	$\sigma_{dc} [\text{Scm}^{-1}]$		
	12 min ($R_{ms} = 23 \text{ nm}$)	60 min ($R_{ms} = 40 \text{ nm}$)	180 min ($R_{ms} = 71 \text{ nm}$)
20	$1,49 \cdot 10^{-11}$	$4,83 \cdot 10^{-11}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$
30	$1,89 \cdot 10^{-11}$	$6,18 \cdot 10^{-11}$	$2,17 \cdot 10^{-10}$
40	$2,37 \cdot 10^{-11}$	$7,73 \cdot 10^{-11}$	$2,69 \cdot 10^{-10}$
50	$2,89 \cdot 10^{-11}$	$9,69 \cdot 10^{-11}$	$3,31 \cdot 10^{-10}$
60	$3,45 \cdot 10^{-11}$	$1,20 \cdot 10^{-10}$	$4,05 \cdot 10^{-10}$
70	$4,26 \cdot 10^{-11}$	$1,48 \cdot 10^{-10}$	$4,93 \cdot 10^{-10}$

Durch den thermisch aktivierten Leitungsmechanismus folgt die elektrische Leitfähigkeit einer Exponential-Funktion, wodurch sich durch die Arrhenius-Auftragung und die damit ermittelten Geradensteigung die Aktivierungsenergie für den Leitfähigkeitsmechanismus bestimmen lässt. Die verschiedenen Arrhenius-Auftragungen für wärmenachbehandelte Proben mit einer Plasmavorbehandlungszeit von 12 min, 60 min und 180 min mit Regressionsgeraden sind in Abbildung 4.58 dargestellt.

Die ermittelten Aktivierungsenergien E_a für den Leitfähigkeitsmechanismus betragen für eine Plasmavorbehandlungszeit von 12 min, 60 min und 180 min 0,23 eV, 0,24 eV und 0,23 eV und sind somit unabhängig von der Plasmavorbehandlungszeit. Der Vergleich zu den Literaturwerten erfolgt im Kapitel 5.4.3.

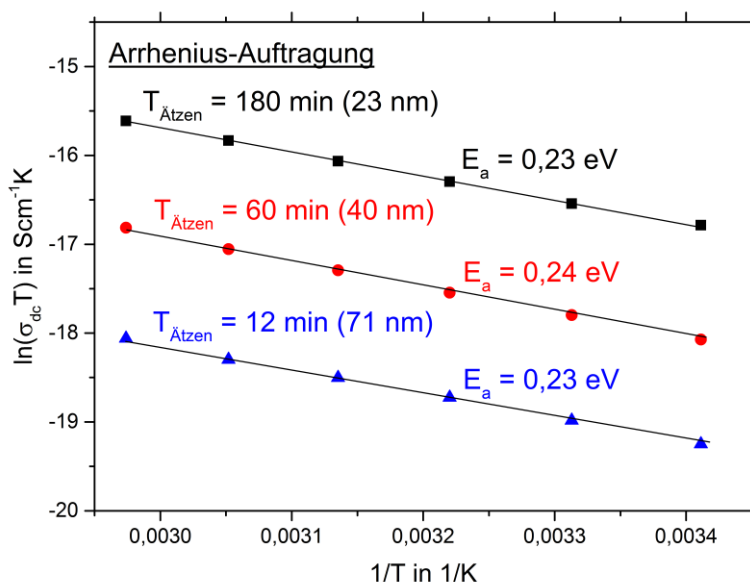


Abbildung 4.58: Arrhenius-Auftragungen für die wärmenachbehandelten Proben mit einer verschiedenen Plasmavorbehandlungszeiten vor der Schichtabscheidung. Hinter der Plasmavorbehandlungszeit steht der jeweilige R_{ms} -Wert der Schicht in Klammern. Die auf einem Edelstahl-Substrat abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichte die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt mit anschließender Wärmenachbehandlung.

Da Schichten, abgeschieden nach einer Plasmavorbehandlungszeit von 180 min, die höchste elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wird diese Plasmavorbehandlungszeit bei weiteren Untersuchungen verwendet.

4.6 Dünnschichtabscheidung unter Variation des Substratwinkels

Während der Produktion im großindustriellen Maßstab kommen beispielhaft Roll-to-Roll (R2R) Prozesse zum Einsatz. Dabei fährt das zu beschichtende Substrat kontinuierlich unter einem feststehenden Zerstäubungsmodul entlang, wobei sich der Winkel während des Beschichtungsprozess auch kontinuierlich ändert. Dieses Kapitel befasst sich deshalb mit dem Einfluss des Winkels zwischen Target und Substrat während der Dünnschichtabscheidung auf die chemische Zusammensetzung, die Mikrostruktur und die Oberflächentopographie.

Dies wird untersucht, indem ein Modellversuch entwickelt wurde, bei dem die Edelstahl-Substrate um 0° , 60° , 70° , 85° und 89° verkippt zur Targetoberfläche angeordnet wurden. Der Winkelbereich wurde so gewählt, um den Einfluss von möglichen Abschattungseffekten während der Beschichtung genau untersuchen zu können. Der Abstand der Substratmitte zum Target wurde jeweils konstant gehalten, um gezielt möglichst nur einen Prozessparameter zu ändern. Es wurden 100 nm dicke Schichten bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W abgeschieden und wärmenachbehandelt. Als Substrat kam Edelstahl zum Einsatz, welches zuvor separat für 180 min bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und einer Hochfrequenzleistung von 900 W plasmageätzt wurde.

4.6.1 Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Metallatome

Abbildung 4.59 zeigt den Einfluss des Substratwinkels zwischen Target und Substrat während der Beschichtung auf die chemische Zusammensetzung der Metallatome in At.-% von 0° bis 89° . Zum Vergleich sind auf der rechten Seite die chemischen Metallzusammensetzungen des Targets sowie von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ angegeben. Das Target sowie alle abgeschiedenen Schichten weisen verglichen mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ einen erhöhten Anteil an Lithium auf. Außerdem ist der Anteil an Nickel erhöht und der Anteil an Mangan reduziert. Die chemische Metallzusammensetzung ist über den gewählten Winkelbereich im Rahmen der Messgenauigkeit konstant und beträgt für Lithium, Nickel, Mangan und Kobalt 54,5 At.-%, 19,1 At.-%, 10,0 At.-% und 16,4 At.-%. Somit stimmen die ermittelten Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung der Metallatome mit denen aus Kapitel 4.1.1 überein.

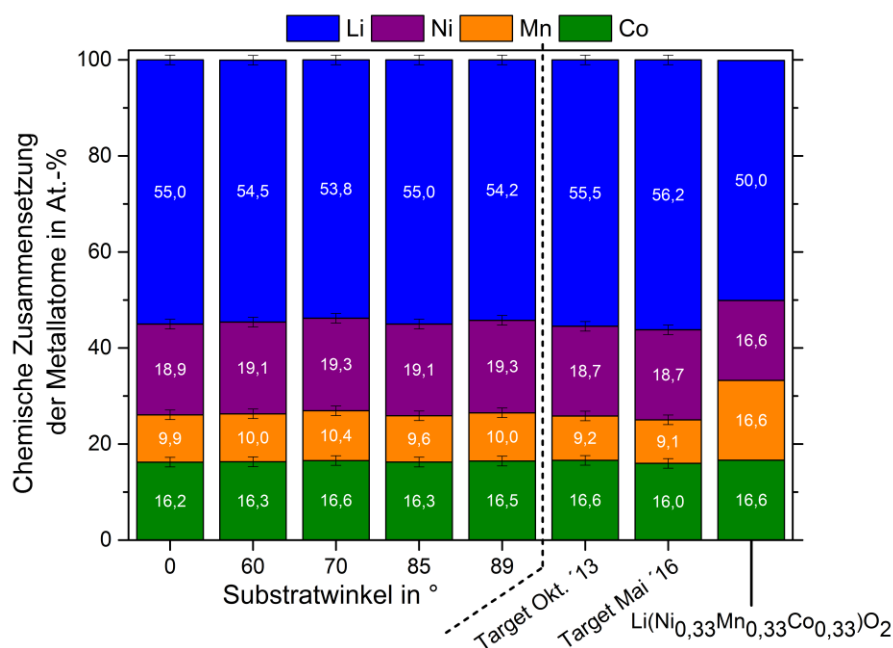


Abbildung 4.59: Chemische Zusammensetzung der metallischen Elemente in Atomprozent der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit des Substratwinkels. Auf der rechten Seite der Abbildung befinden sich die chemische Zusammensetzung des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich die chemische Zusammensetzung von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

In Abbildung 4.60 sind die atomaren Verhältnisse zwischen Lithium und der Summe der Übergangsmetalle (Li/Me wobei $\text{Me} = \text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}$) sowie die Verhältnisse der Übergangsmetalle Nickel, Mangan und Kobalt zur Summe der Übergangsmetalle untereinander aufgetragen. Zum Vergleich sind die Verhältnisse der Targetzusammensetzung und der Zusammensetzung $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ auf der rechten Seite der Abbildung hinzugefügt. Wie bereits zuvor gezeigt, besitzen die Schichten ein höheres Li/Me-Verhältnis von 1,2 verglichen mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$. Außerdem ist das Ni/Me- und Co/Me-Verhältnis erhöht, während das Mn/Me-Verhältnis erniedrigt ist. Die Verhältnisse variieren nicht in Abhängigkeit des Substratwinkels.

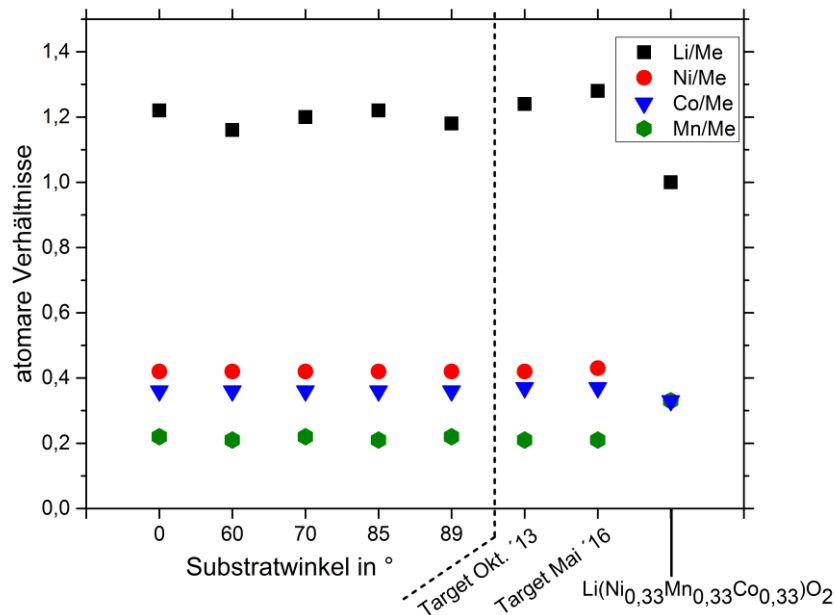


Abbildung 4.60: Atomare Verhältnisse der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden in Abhängigkeit des Substratwinkels. Auf der rechten Seite der Abbildungen befinden sich die entsprechenden Verhältnisse des eingesetzten Targets vor und nach dem Gebrauch und zusätzlich von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$.

4.6.2 Untersuchung der Mikrostruktur

Abbildung 4.61 zeigt die mittels Röntgenbeugung (GIXRD) durchgeführte, mikrostrukturelle Untersuchung in Abhängigkeit des Substratwinkels während der Beschichtung. Die wie abgeschiedenen Schichten auf den vorbehandelten Edelstahl-Substraten wurden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa synthetisiert. Die Schichtdicke beträgt 100 nm.

Alle Röntgendiffraktogramme weisen die durch eine Referenzmessung bestimmten Reflexe des Edelstahl-Substrats auf. Zusätzlich tritt ein Reflex unabhängig vom Substratwinkel während der Dünnschichtabscheidung bei $37,9^\circ$ auf. Die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen sind in Abbildung 4.62 dargestellt. Alle Spektren weisen keine klare Raman-Bande auf, sondern nur eine leichte Signalerhöhung bei einer Wellenzahl um 585 cm^{-1} . Somit ist die Mikrostruktur der wie abgeschiedenen Schichten unabhängig vom Substratwinkel und weist eine Vorzugsorientierung der Körner mit einem geringeren Grad an Kationen-Ordnung auf.

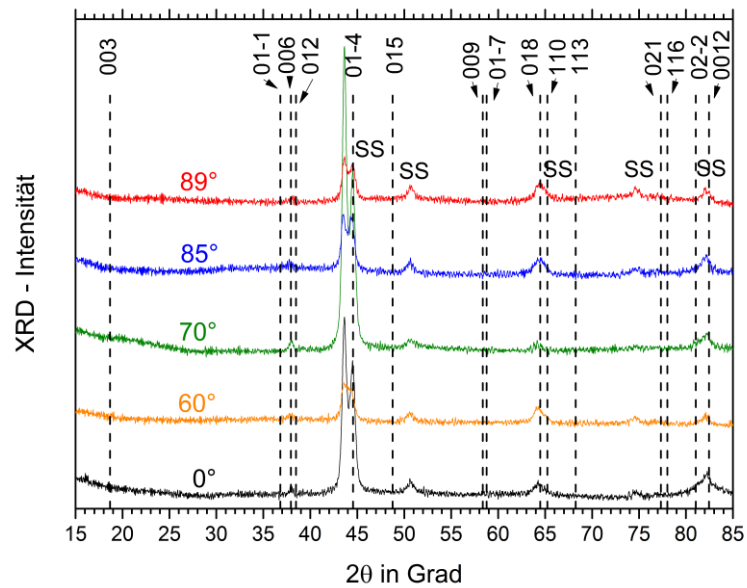


Abbildung 4.61: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, in Abhängigkeit des Substratwinkels. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

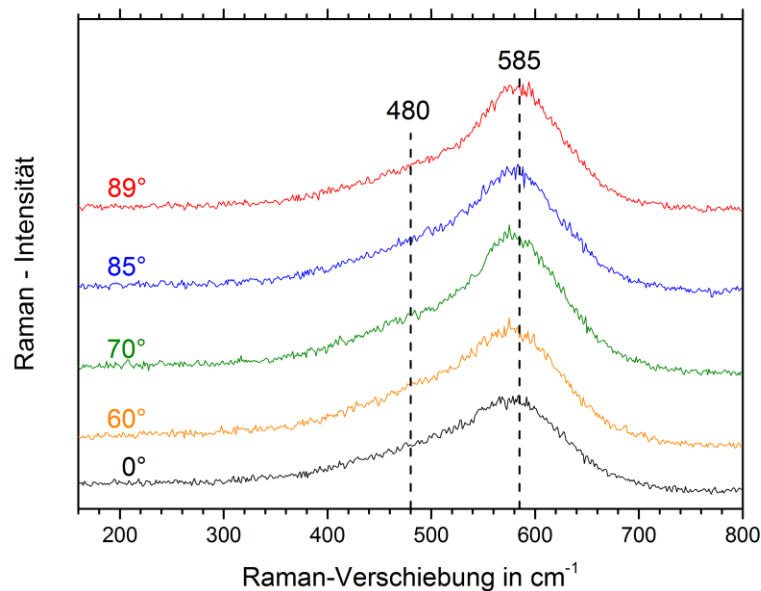


Abbildung 4.62: Raman-Spektren in Abhängigkeit des Substratwinkels von auf Edelstahl-Substraten wie abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, welche mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa hergestellt wurden.

Die Mikrostruktur der wärmenachbehandelten Schichten wird ebenfalls mittels Röntgenbeugung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.63 dargestellt. Zusätzlich zu den bereits vorhandenen Reflexen des Edelstahl-Substrats und dem Reflex bei $37,4^\circ$ tritt bei allen Röntgendiffraktogrammen ein neuer Reflex bei $64,9^\circ$ auf. Bei den Schichten mit einem Substratwinkel von 60° bis 89° existiert zusätzlich noch ein weiterer Reflex bei $18,7^\circ$.

Die dazugehörigen mikrostrukturellen Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie sind in Abbildung 4.64 abgebildet. In allen Spektren, unabhängig vom Substratwinkel während der Abscheidung, befindet sich eine Raman-Bande bei einer Wellenzahl von 588 cm^{-1} mit einer Schulter zu geringeren Wellenzahlen hin. Alle wärmenachbehandelten Schichten enthalten unabhängig vom Substratwinkel eine Schichtstruktur mit einem hohen Grad an Kationen-Ordnung. Jedoch findet erst ab einem Substratwinkel von 60° eine detektierbare Kristallisation von (003)-orientierten Körnern statt, welches durch das Erscheinen des Reflexes bei $18,7^\circ$ angezeigt wird.

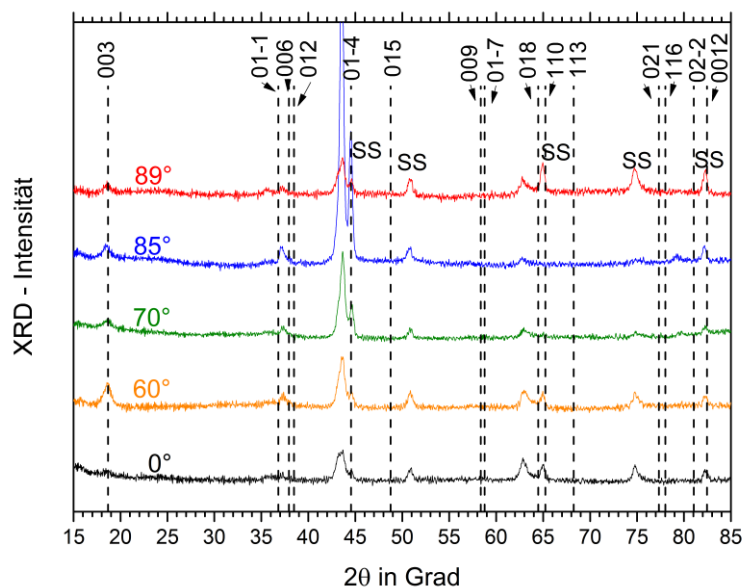


Abbildung 4.63: Röntgendiffraktogramme der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa in Abhängigkeit des Substratwinkels nach der Wärmenachbehandlung. Die gestrichelt Linien zeigen die theoretischen Reflex-Positionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ mit den dazu gehörigen Indizierungen (JCPDS 00-056-0147).

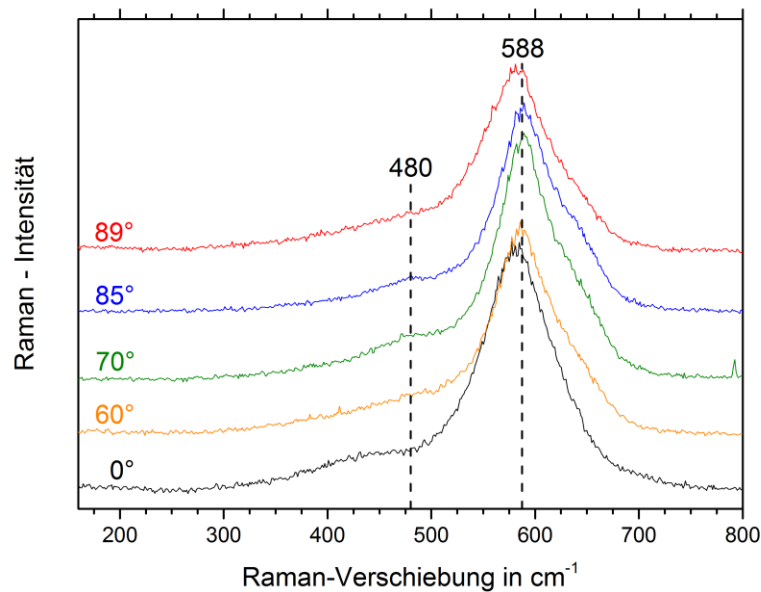


Abbildung 4.64: Raman-Spektren der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, hergestellt mit Magnetrozerstäuben eines $\text{Li}_{1.14}(\text{Ni}_{0.37}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.34})\text{O}_2$ -Targets 7 Pa, in Abhängigkeit Substratwinkels nach der Wärmenachbehandlung.

4.6.3 Untersuchung der Oberflächentopographie

Der Einfluss des Substratwinkels auf die Rauheit (R_{ms}) der Schichtoberfläche lässt sich in Abbildung 4.65 erkennen. Die Rauheit des Substrats liegt bei 80 nm. Die Rauheit der wärmenachbehandelten Schichten liegt über den gesamten Winkelbereich oberhalb dem des Substrats und beträgt im Schnitt 84 nm. Die Rauheitswerte bei den verschiedenen Substratwinkeln sind unterschiedlich, jedoch liegen alle in dem Bereich der Standardabweichungen, so dass kein klarer Einfluss erkennbar ist. Abbildung 4.66 und Abbildung 4.67 zeigen AFM-Aufnahmen von wärmenachbehandelten Schichten bei einem Substratwinkel während der Abscheidung von 0 ° und 89 °. Auch hier lässt sich kein visueller Unterschied in der Oberflächentopographie erkennen.

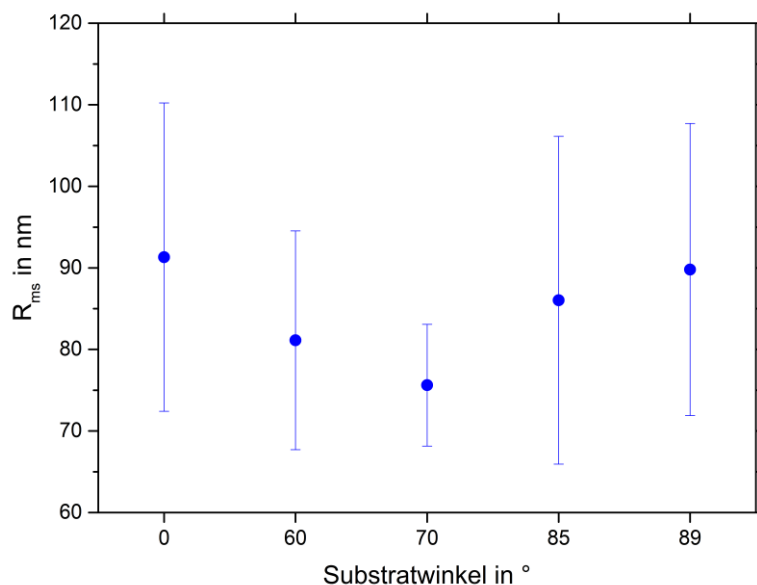


Abbildung 4.65: Rauheit (R_{rms}) der auf Edelstahl-Substraten abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Substratwinkels von wärmenachbehandelten Schichten. Die Schichten wurden bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden mit anschließender Wärmenachbehandlung.

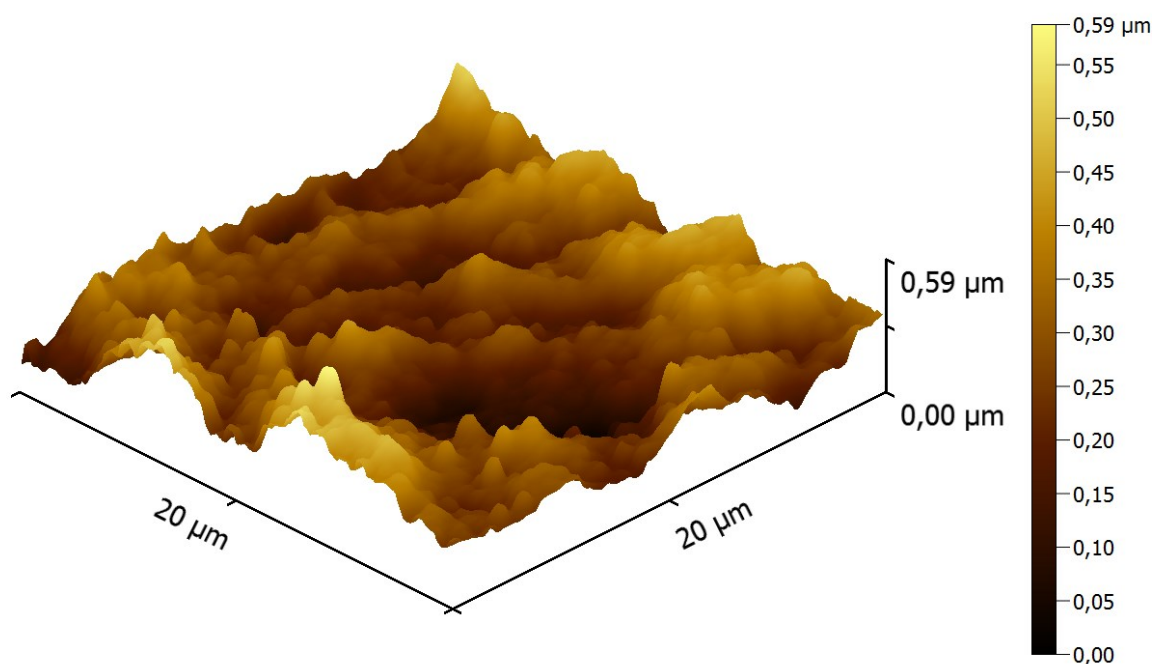


Abbildung 4.66: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, abgeschieden bei 0° mit anschließender Wärmenachbehandlung.

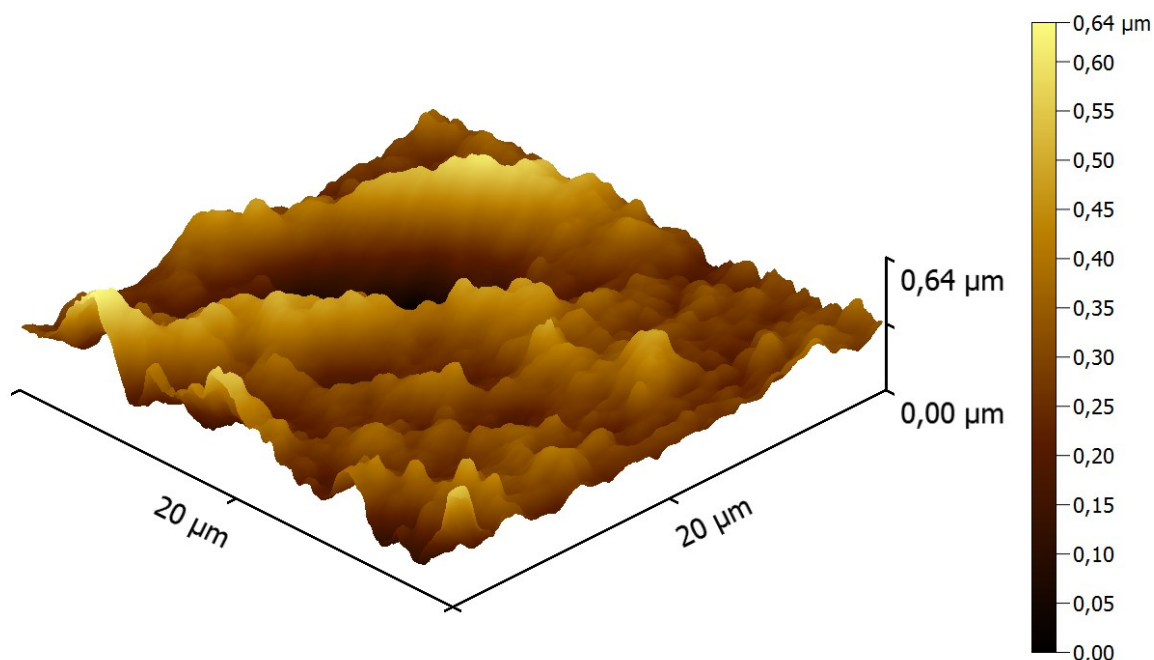


Abbildung 4.67: AFM-Abbildung einer wärmenachbehandelten Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht, die mit Magnetronzerstäuben eines $\text{Li}_{1,14}(\text{Ni}_{0,37}\text{Mn}_{0,18}\text{Co}_{0,34})\text{O}_2$ -Targets bei 7 Pa hergestellt wurden, abgeschieden bei 89° mit anschließender Wärmenachbehandlung.

4.7 Variation des Substratmaterials

Bei den bislang in der Literatur untersuchten Dünnschichtkathoden kommen eine Vielzahl von Substratmaterialien mit und ohne Zwischenschichten zwischen Substrat und Dünnschichtkathode zum Einsatz. Eine systematische Untersuchung hinsichtlich der Kristallisations- und Diffusionseigenschaften von Dünnschichtkathoden auf unterschiedlichen Substraten wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Dieses Kapitel widmet sich nun diesbezüglich durchgeführten, systematischen Analysen. Die Substrat- bzw. Zwischenschichtauswahl erfolgte hinsichtlich zweier Kriterien: (i) Auf Grund thermodynamischer Aspekte sind besonders Substratmaterialien interessant, die keine oder nur eine sehr geringe Löslichkeit von Lithium im Substratmaterial aufweisen. (ii) Des Weiteren sollen Substrat- und Zwischenschichten untersucht werden, welche häufig als Substratmaterial verwendet werden. Außerdem müssen alle Substratmaterialien und Zwischenschichten eine weitere Bedingung erfüllen: Sie müssen elektrisch leitend sein.

Aufgrund des beschriebenen Anforderungsprofils wurden als Substratmaterialien Aluminium, Gold, Chrom, Nickel, Silizium, Edelstahl (1.4301) und Wolfram ausgewählt. Zusätzlich wird ein Edelstahl-Substrat mit einer 500 nm dicken TiN-Zwischenschicht, die mittels Hochleistungskathodenzerstäubung aufgebracht wird, als Substrat verwendet. Auf die unterschiedlichen Substrate wird eine 200 nm dicke Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht mittels Magnetronzerstäuben bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa aufgebracht. Weitere Proben werden nach der Dünnschichtabscheidung wärmenachbehandelt. Die wie abgeschiedenen sowie wärmenachbehandelten Schichten werden hinsichtlich ihres mikrostrukturellen Aufbaus mit Röntgenbeugung (GIXRD) und Raman-Spektroskopie untersucht. Um Aussagen über die unterschiedlichen Diffusionsvorgänge treffen zu können, wurden zusätzlich XPS-Sputtertiefenprofile⁴ vor und nach der Wärmenachbehandlung aufgenommen.

4.7.1 Raman-Ergebnisse verschiedener Substratmaterialien

Aus Gründen der Übersicht werden die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie für alle untersuchten Substrate in einem Diagramm zusammengefasst (Abbildung 4.68). Unabhängig vom eingesetzten Substrat ist bei den nicht wärmebehandelten beschichteten Substraten keine Raman-Bande zu erkennen, jedoch existiert eine Erhöhung des Messsignals bei einer Wellenzahl von 586 cm^{-1} .

⁴ Durchgeführt von Michael Bruns, KIT, IAM-ESS

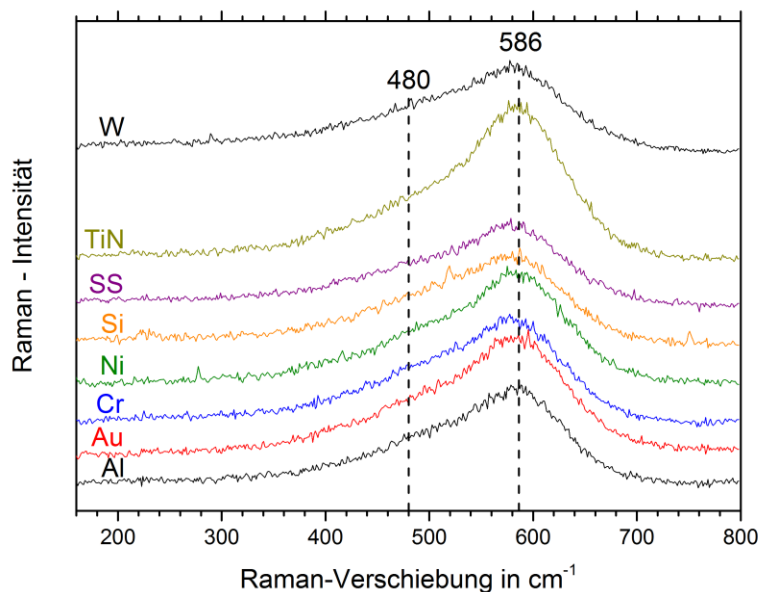


Abbildung 4.68: Raman-Spektren von wie abgeschiedene Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten in Abhängigkeit des Substratmaterials. Die Schichten wurden bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

Die Bindungsverhältnisse nach der Wärmenachbehandlung sind in Abbildung 4.69 zu sehen. Alle Spektren zeigen eine Raman-Bande bei einer Wellenzahl von 586 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum der Schicht, welche auf Nickel als Substrat abgeschieden worden ist, weist zusätzliche eine Bande bei 480 cm^{-1} und die Schicht, die auf dem Chrom-Substrat synthetisiert wurde, eine Bande bei 675 cm^{-1} auf. Wird als Substrat Aluminium oder Silizium verwendet, so ist eine kleine Signalerhöhung bei 520 cm^{-1} zu erkennen. Jedes Material erlaubt es, eine durch die Wärmenachbehandlung erzeugte Schichtstruktur mit einem hohen Grad an Kationen-Ordnung, herzustellen.

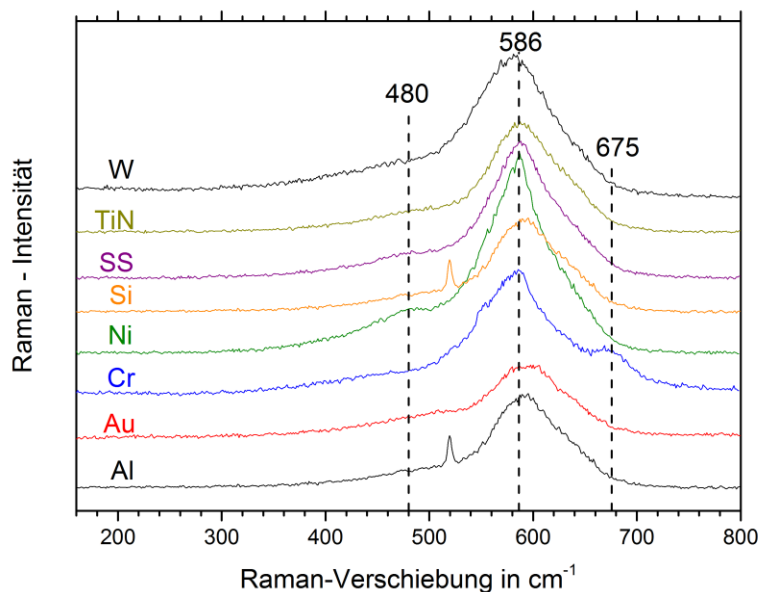


Abbildung 4.69: Raman-Spektren von Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, welche auf verschiedenen Substratmaterialien bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden und wärmenachbehandelt wurden.

4.7.2 XPS-Sputtertiefenprofil von wie abgeschiedene Proben

Zur besseren Veranschaulichung wird an dieser Stelle nur ein XPS-Sputtertiefenprofil beispielhaft wiedergegeben, da alle Tiefenprofile der wie abgeschiedenen Schichten ähnlich sind. Abbildung 4.70 zeigt das XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen, 200 nm dicken Schicht, hergestellt auf einem Edelstahl-Substrat bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa. Die verschiedenen Elemente diffundieren kaum und formen eine diskrete Grenzfläche. Die vorhandene höhere Nickel-Intensität im Substratmaterial kommt vom Substratmaterial selbst, da es sich bei dem verwendeten Edelstahl um einen Chrom-Nickel-haltigen-Edelstahl (1.4301) handelt.

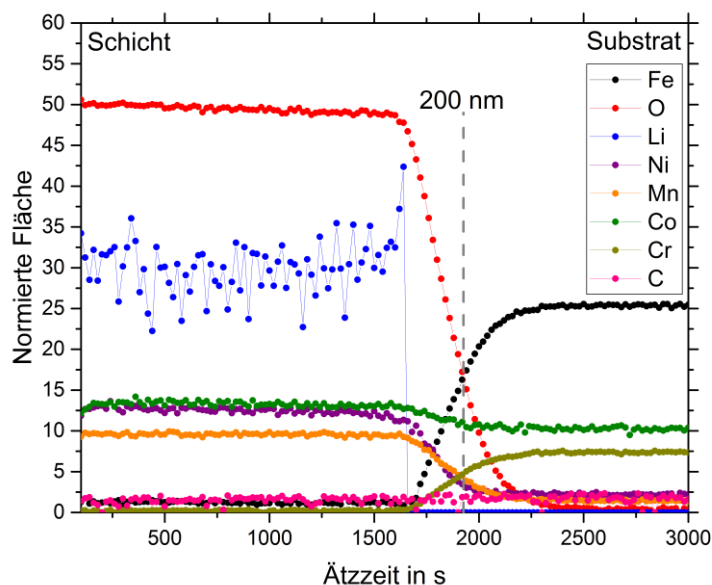


Abbildung 4.70: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Edelstahl als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. Der Lithium 1s Peak überlappt mit den 3p Peaks der Übergangsmetalle, so dass es an der Grenzfläche NMC/Schicht/Substrat zu Artefakten kommt. Aus diesem Grund wird das Lithium-Tiefenprofil nur bis zur Grenzfläche wiedergegeben.

4.7.3 Aluminium-Substrat

Abbildung 4.71 zeigt die Mikrostruktur, die mit Röntgenbeugung (GIXRD) untersucht wurde, von einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Probe mit Aluminium als Substratmaterial. Dabei zeigen die schwarz gestrichelten Linien die theoretischen Reflexpositionen von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, blau die von Aluminium und grün die von LiAl_3 an. Das wie abgeschiedene Röntgendiffraktogramm weist Reflexe auf, welche Aluminium zugeordnet werden können. Außerdem treten drei weitere Reflexe bei $16,1^\circ$, $37,8^\circ$ und $63,9^\circ$ auf. Der erstere Reflex kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Die beiden Letzteren stammen von der abgeschiedenen Schicht.

Nach der Wärmenachbehandlung verschwinden die Reflexe bei $16,1^\circ$ und $63,9^\circ$. Ein neuer Reflex ist bei $18,7^\circ$ anzutreffen, welcher von (003)-orientierten Körner innerhalb der Schicht hervorgerufen wird, und weitere schwache Reflexe bei $31,4^\circ$, $70,6^\circ$ und $76,1^\circ$, welche möglicherweise von einer LiAl_3 -Phase herrühren.

Das XPS-Sputtertiefenprofil für die wärmenachbehandelte Schicht abgeschieden auf einem Aluminium-Substrat ist in Abbildung 4.72 zu sehen. Auffällig ist, dass die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche ansteigt und dann langsam in das Substrat hinein abfällt und es einen Bereich gibt, indem Sauerstoff und Aluminium auftreten. Die Ergebnisse zeigen, dass Aluminium während der Dünnschicht-Abscheidung und während der Wärmenachbehandlung mit der Schicht reagiert.

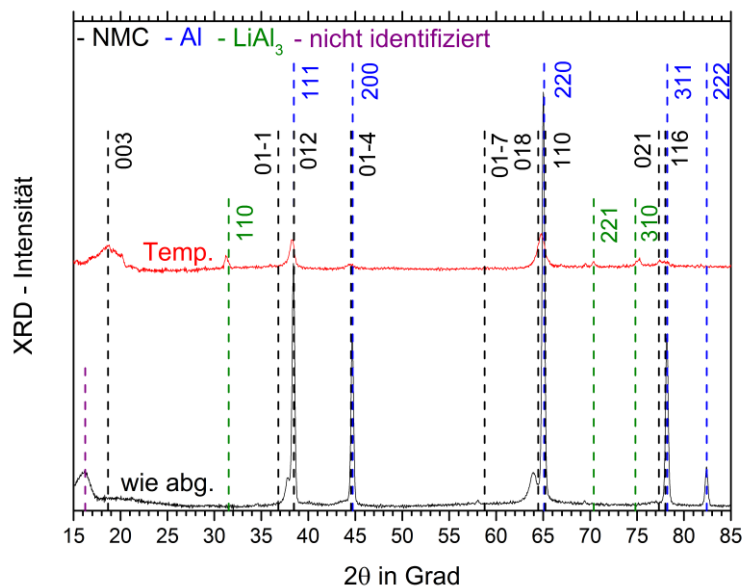


Abbildung 4.71: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und anschließend wärmebehandelten Schicht mit Aluminium als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Al: JCPDS 03-065-2869; LiAl₃: JCPDS 03-065-6151).

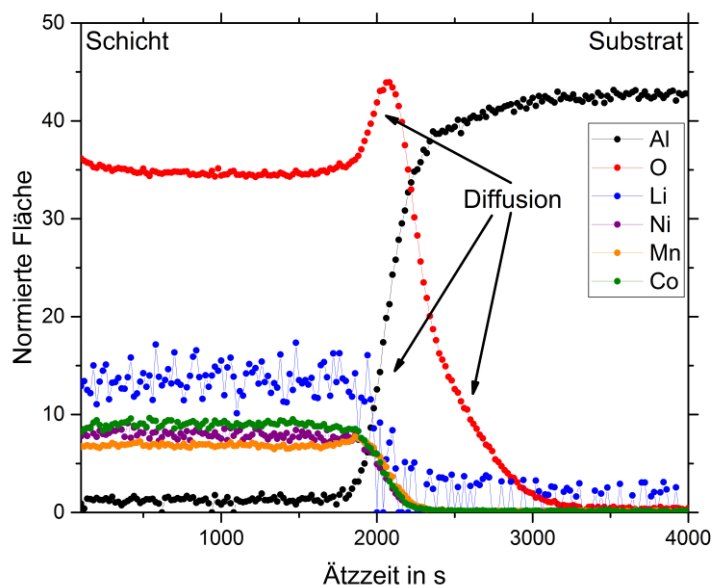


Abbildung 4.72: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Aluminium als Substratmaterial mit anschließender Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.4 Gold-Substrat

Abbildung 4.73 zeigt Röntgendiffraktogramme von Schichten vor und nach der Wärmenachbehandlung, abgeschieden auf Gold als Substratmaterial. Das Röntgendiffraktogramm vor der Wärmenachbehandlung weist Reflexe von Gold auf und einen zusätzlichen Reflex bei $64,5^\circ$. Nach der Wärmenachbehandlung nimmt die Intensität dieses Reflexes zu und ein weiterer Reflex bei $36,3^\circ$ tritt auf. Diese beiden Reflexe können der Schicht zugeordnet werden.

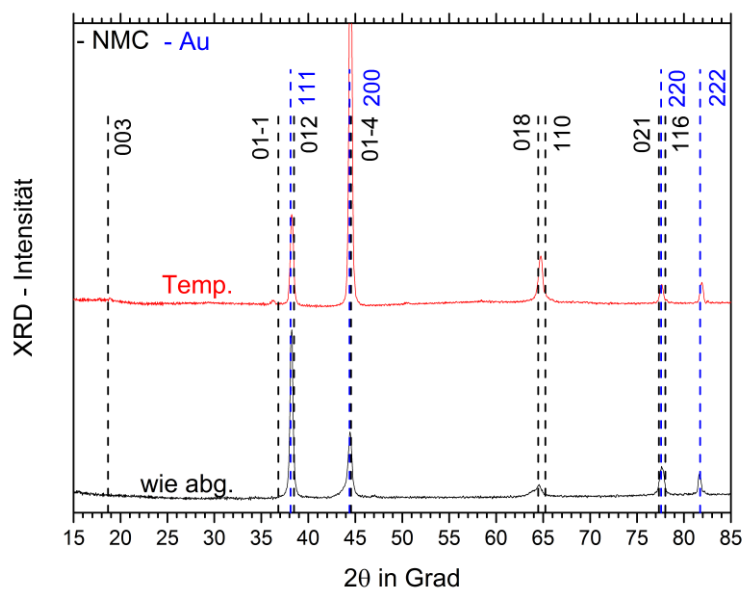


Abbildung 4.73: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Gold als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Au: JCPDS 03-065-2870)

Das XPS-Sputtertiefenprofil nach der Wärmenachbehandlung (siehe Abbildung 4.74) einer auf einem Gold-Substrat abgeschiedenen NMC-Schicht zeigt, dass Sauerstoff, Nickel, Mangan und Kobalt in das Substratmaterial hineindiffundierten und auch Gold in die NMC-Schicht diffundiert, allerdings nicht die Oberfläche erreicht. Somit formt das Gold-Substrat mit der Schicht nach der Wärmenachbehandlung zwar keine neue kristalline Phase wie Aluminium, jedoch findet eine starke Durchmischung der Atome zwischen Schicht und Substrat statt.

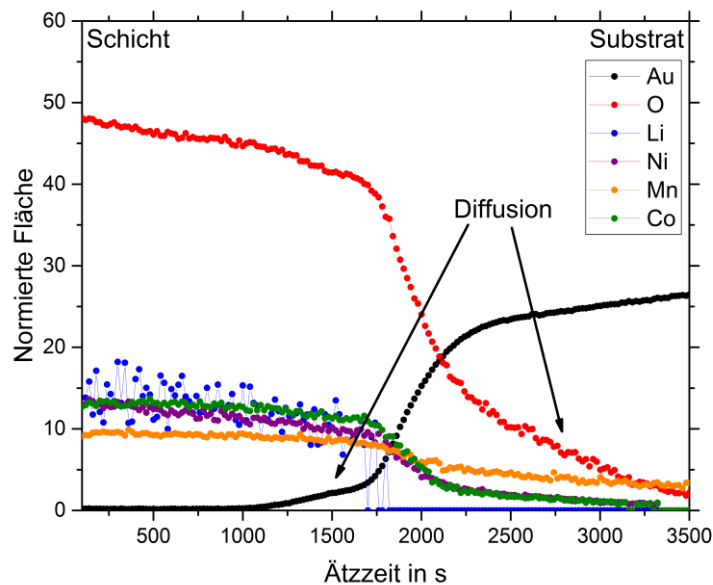


Abbildung 4.74: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Gold als Substratmaterial nach anschließender Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.5 Chrom-Substrat

Die mikrostrukturellen Untersuchungen mit Röntgenbeugung (GIXRD) einer mit Magnetronzerstäuben hergestellten und sequenziell wärmebehandelten Schicht mit Chrom als Substrat ist in Abbildung 4.75 zu sehen. Neben den Chromreflexen bei $44,5^\circ$, $64,4^\circ$ und $81,8^\circ$ zeigt die wie abgeschiedene Schicht weitere (012)-Reflexe der Schichtstruktur bei $37,9^\circ$. Nach der Wärmenachbehandlung treten Reflexe bei $18,4^\circ$, $36,1^\circ$, $37,2^\circ$, $43,5^\circ$ und $63,0^\circ$ auf, welche von der abgeschiedenen Schicht verursacht werden.

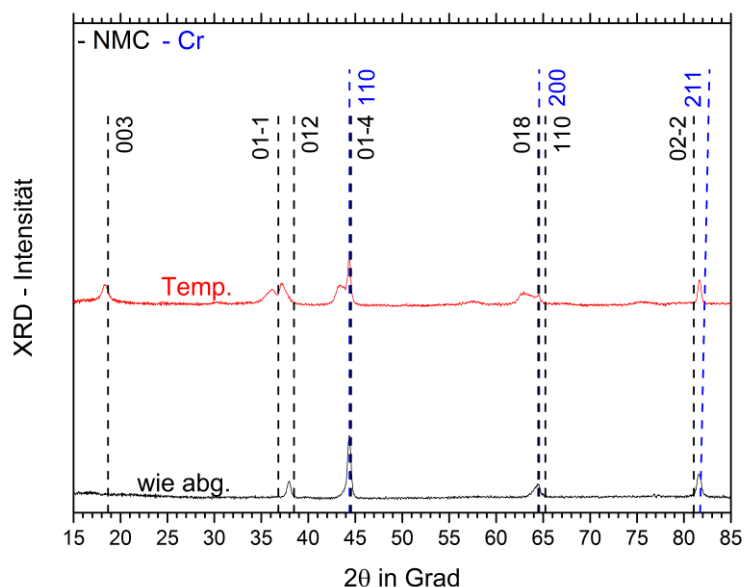


Abbildung 4.75: Röntgendiffraktogramme einer mit Magnetronzerstäuben hergestellten und sequenziell wärmebehandelten Schicht mit Chrom als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Cr: JCPDS 00-066-0694)

Das XPS-Sputtertiefenprofil nach der Wärmenachbehandlung zeigt, dass Chrom durch die gesamte Schicht mit einer Dicke von 200 nm hindurch bis hin zu Oberfläche diffundiert. Auch diffundiert Sauerstoff und Lithium in das Substratmaterial hinein. Die wärmenachbehandelte Schicht weist im Vergleich zu den auf Edelstahl abgeschieden Schichten mehr Reflexe auf (vgl. Abbildung 4.75 und Abbildung 4.81), was auf eine weniger stark texturierte Mikrostruktur schließen lässt. Jedoch diffundiert Chrom durch die komplette Schicht hindurch, wodurch die Schicht für den Batteriebetrieb unbrauchbar werden könnte.

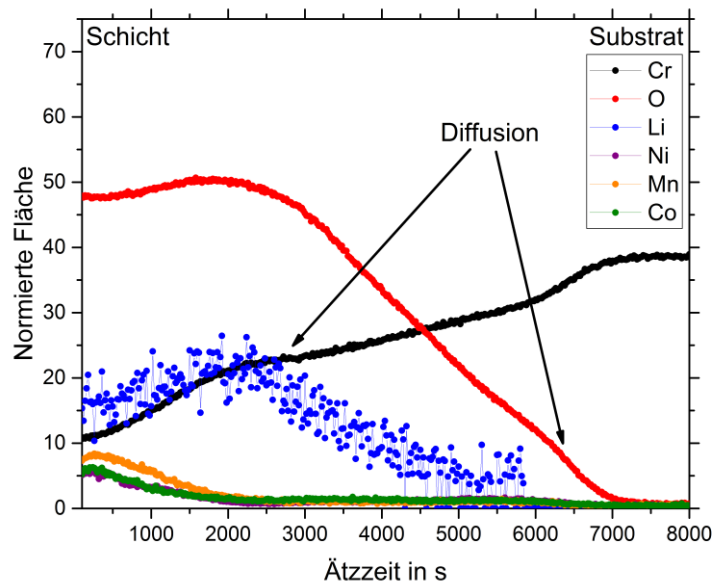


Abbildung 4.76: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Chrom als Substratmaterial nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.6 Nickel-Substrat

Die auf Abbildung 4.77 gezeigten Röntgendiffraktogramme von der auf Nickel abgeschiedenen Schicht vor und nach der Wärmenachbehandlung zeigen eindeutig zwei Reflexe, die Nickel zugeordnet werden können. Im wie abgeschiedenen Fall treten zusätzlich noch zwei Reflexe bei $37,9^\circ$ und $63,7^\circ$ auf, verursacht durch die Schicht-Struktur der abgeschiedenen NMC-Schicht. Nach der Wärmenachbehandlung tritt ein neuer schwacher Reflex bei $18,8^\circ$ auf, hervorgerufen durch (003)-orientierte Körner der Schicht-Struktur. Zusätzlich entwickeln sich zwei Reflexe bei 43° und 62° , welche von einer NiO-Phase stammen können, aufgrund der geringen Anzahl der Reflexe aber nicht eindeutig zugeordnet werden können.

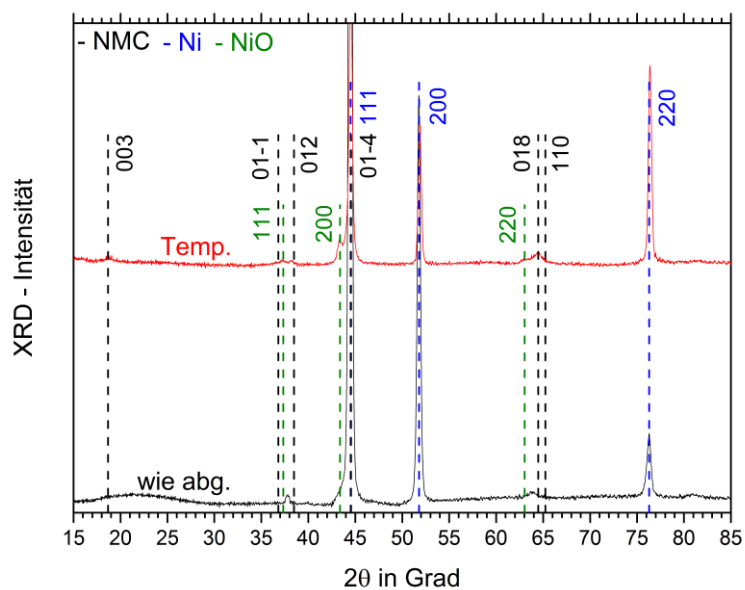


Abbildung 4.77: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Nickel als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Ni: JCPDS 01.078.7533; NiO: JCPDS 01-073-1519)

Das auf Abbildung 4.78 dargestellte XPS-Sputtertiefenprofil einer wärmenachbehandelten NMC-Schicht, abgeschieden auf einem Nickel-Substrat, zeigt, dass es eine sehr geringe Diffusion von Nickel und Sauerstoff in die Schicht bzw. in das Substrat gibt und dass die Grenzfläche noch recht klar zu erkennen ist. Außerdem fällt auf, dass im Nickelsubstrat noch ein merklicher Anteil an Mangan zu detektieren ist. Dieses gilt auch für andere hier nicht gezeigte Messungen und lässt darauf schließen, dass das Nickelsubstrat mit Mangan verunreinigt ist.

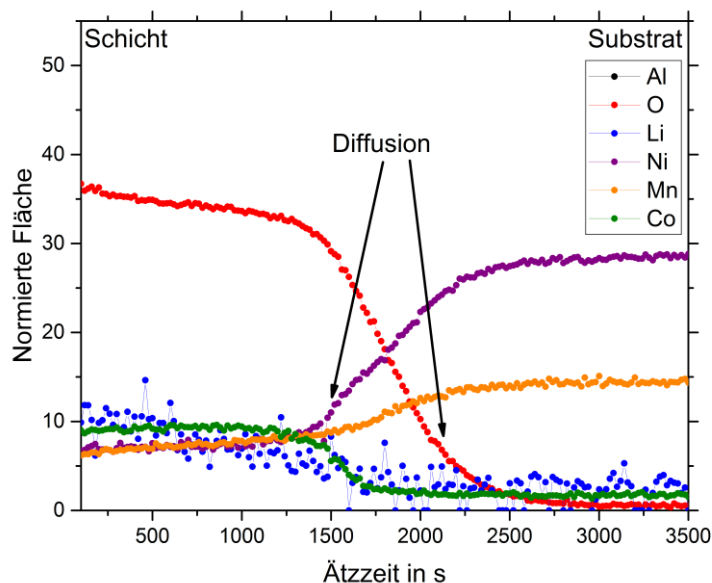


Abbildung 4.78: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit Nickel als Substratmaterial nach anschließender Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.7 Silizium-Substrat

Der Einfluss von Silizium als Substratmaterial auf die Mikrostruktur untersucht mit GIXRD und ist in Abbildung 4.79 dargestellt. Sowohl die wie abgeschiedene als auch die wärmenachbehandelte Schicht weisen Reflexe auf, die einer $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Phase zugeordnet werden können. Zu den bereits vorhandenen Reflexen bei $37,8^\circ$ und $63,9^\circ$ für die wie abgeschiedene Probe kommt für den wärmenachbehandelten Fall ein schwacher Reflex bei $18,9^\circ$ hinzu, welcher durch die Schicht-Struktur selbst hervorgerufen werden.

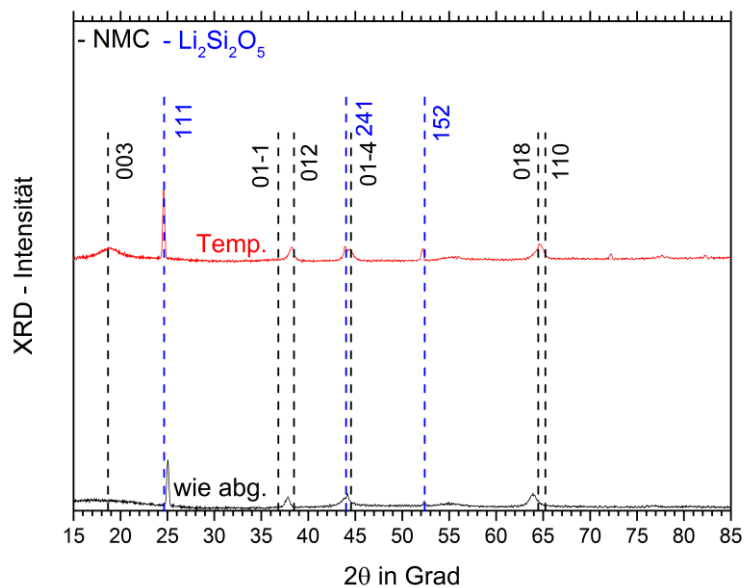


Abbildung 4.79: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Silizium als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Li₂Si₂O₅: JCPDS 00-024-0651)

Wie bereits bei Aluminium zeigt das XPS-Sputtertiefenprofil für die wärmenachbehandelte Schicht auf Silizium eine Erhöhung der Lithium- und Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche vor dem Silizium-Substrat. Silizium hingegen diffundiert nur wenig in die Schicht hinein.

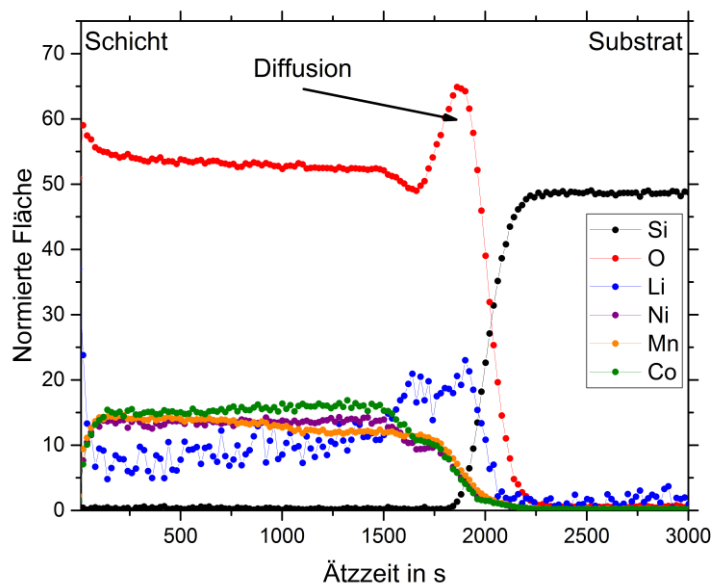


Abbildung 4.80: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Silizium als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.8 Edelstahl-Substrat

Abbildung 4.81 zeigt die mittels Röntgenbeugung mikrostrukturelle Untersuchung einer 200 nm dicken Schicht auf einem Edelstahl-Substrat (1.4301). Das Verhalten vor und nach der Wärmenachbehandlung gleicht dem, wie im Kapitel 4.4.1 zuvor beschriebenen Verhalten.

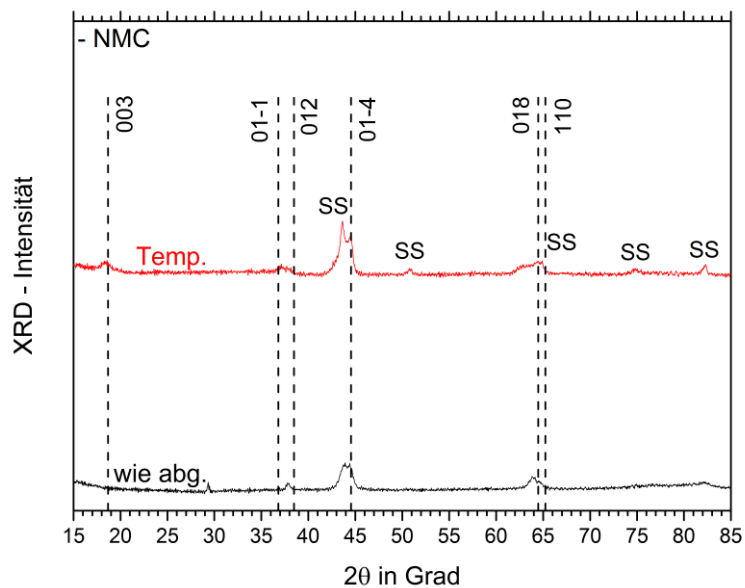


Abbildung 4.81: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Edelstahl als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147)

Im dazugehörigen XPS-Sputtertiefenprofil (siehe Abbildung 4.82) ist zu erkennen, dass sowohl Sauerstoff in das Substrat, als auch Eisen in die Schicht hinein diffundieren, jedoch nicht die Oberfläche der Schicht erreichen. Das Chrom aus dem Edelstahl-Substrat reichert sich an der Grenzfläche an. Die Nickel-, Mangan- und Kobaltkonzentration fällt zum Substrat hin leicht ab. An der Grenzfläche durchläuft die Konzentration einen Tiefpunkt und steigt im Substrat wieder an.

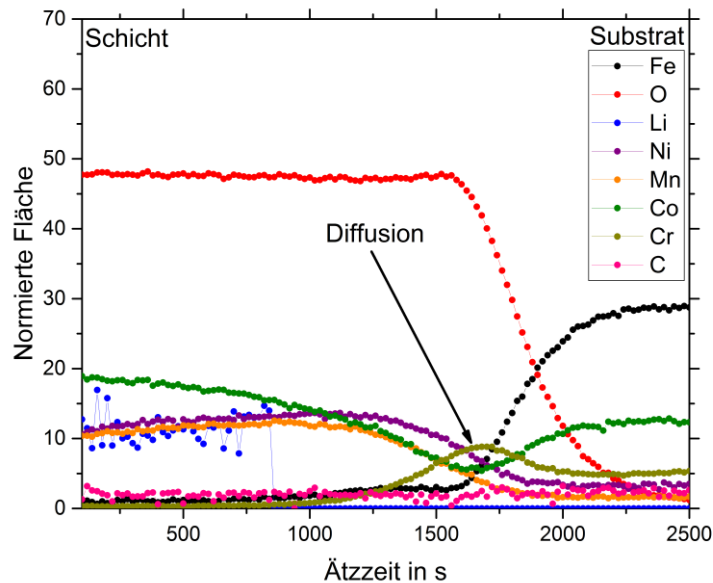


Abbildung 4.82: XPS-Sputter-Tiefenprofile einer wie abgeschiedenen Schicht mit Edelstahl als Substratmaterial nach der Wärmenachbehandlung. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.9 Titanitrid-Zwischenschicht

Die mikrostrukturellen Untersuchungen mittels Röntgenbeugung (GIXRD) einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit einer TiN-Zwischenschicht (500 nm) auf Edelstahl als Substrat, ist auf Abbildung 4.83 zu sehen. Neben den Edelstahl-Reflexen treten weitere Reflexe auf, die der TiN-Zwischenschicht zugeordnet werden können. Zusätzlich treten vor und nach der Wärmenachbehandlung zwei Reflexe bei $36,6^\circ$ und $63,9^\circ$ auf, welche bei der wärmenachbehandelten Schicht mit einem Reflex bei $18,4^\circ$ ergänzt wird.

Das dazugehörige XPS-Sputter-Tiefenprofil ist in Abbildung 4.84 wiedergegeben. Auffällig ist, dass der Lithium- und Sauerstoffanteil an der Grenzfläche, wie schon bei Aluminium und Silizium, erhöht ist. Sowohl Titan als auch Stickstoff diffundieren in die abgeschiedene Schicht hinein, wobei Titan weitaus tiefer in die NMC-Schicht hineindiffundiert.

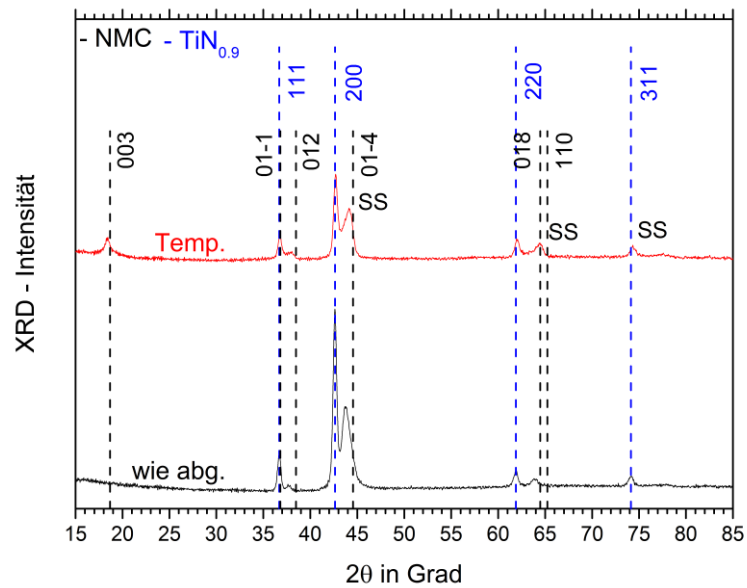


Abbildung 4.83: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit TiN als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; $\text{TiN}_{0.9}$: JCPDS 00-031-1403)

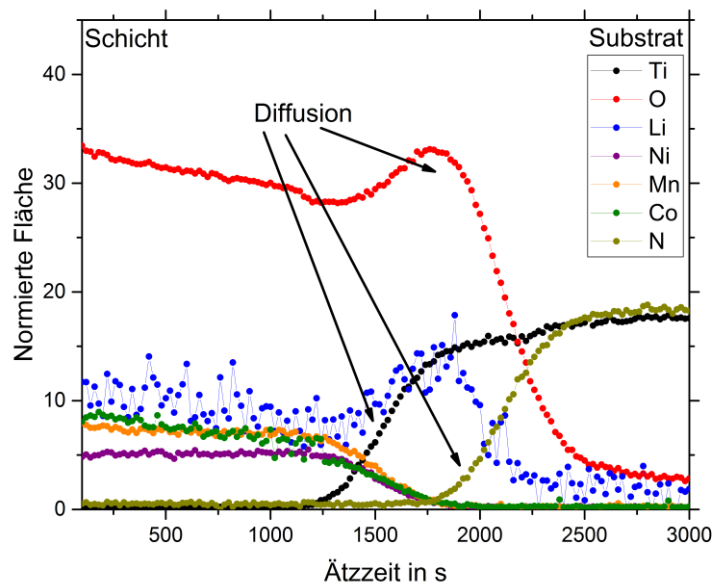


Abbildung 4.84: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen Schicht mit TiN als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

4.7.10 Wolfram-Substrat

Abbildung 4.85 zeigt die Röntgendiffraktogramme einer auf Wolfram abgeschiedenen Schicht vor und nach der Wärmenachbehandlung. Für die wie abgeschiedene Probe lässt sich krz-Wolfram identifizieren. Des Weiteren treten Reflexe bei $37,9^\circ$ und $64,0^\circ$ auf. Nach der Wärmenachbehandlung treten eine Vielzahl an Reflexen auf, welche alle eindeutig einer Li_2WO_4 -Phase zugeordnet werden können. Das entsprechende XPS-Sputtertiefenprofil (siehe Abbildung 4.86) zeigt, dass Wolfram komplett durch die Schicht bis hin zur Oberfläche diffundiert. Auch diffundiert Sauerstoff weit in das Wolfram-Substrat hinein.

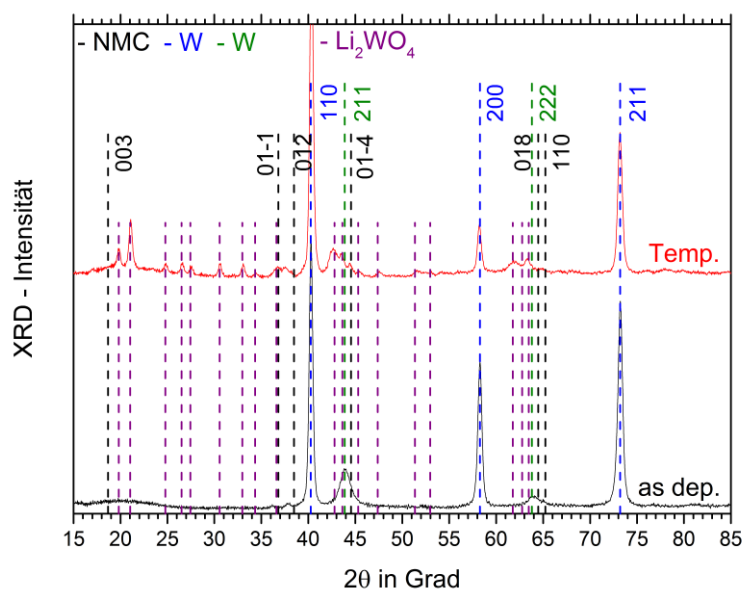


Abbildung 4.85: Röntgendiffraktogramme einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Wolfram als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden. (NMC: JCPDS 00-056-0147; Li_2WO_4 : JCPDS 00-004-0806)

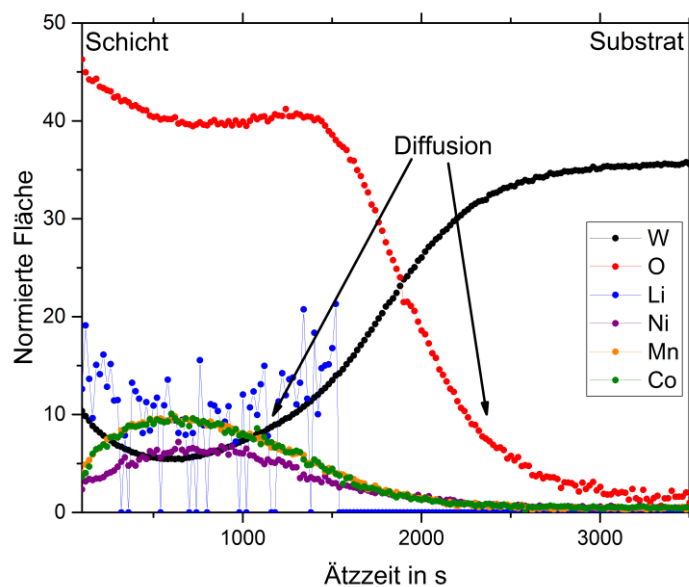


Abbildung 4.86: XPS-Sputtertiefenprofil einer wie abgeschiedenen und wärmenachbehandelten Schicht mit Wolfram als Substratmaterial. Die Schicht wurde bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden.

5. Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse aus Kapitel 4 zusammenfassend diskutiert und interpretiert. Dazu werden zunächst die Einflüsse bestimmter Parameter auf den Schichtaufbau und das Schichtverhalten diskutiert. Hierzu gehört der Argon-Arbeitsgasdruck (Kapitel 5.1), der Druck und die Temperatur der Wärmenachbehandlung (Kapitel 5.2), die Schichtdicke (Kapitel 5.3), die Substratopographie (Kapitel 5.4) der Winkel zwischen Target und Substrat (Kapitel 5.5) und das Substratmaterial (Kapitel 5.6). Dabei soll dem Leser eröffnet werden, was zur Auswahl bestimmter Prozessparameter und das daraus resultierende weitere Vorgehen führte. Außerdem sollen am Schluss dieses Kapitels übergreifende parameterunabhängige Eigenschaften der Schichten zusammengefasst werden, um so einen Gesamteindruck über das in dieser Arbeit behandelte Stoff- und Schichtsystem zu erhalten.

5.1 Einflüsse des Argon-Arbeitsgasdrucks

5.1.1 Einfluss der Abscheideparameter auf die chemische Zusammensetzung

Fischer et al. [109] zeigten für das Li-Mn-O-System einen großen Einfluss des Argon-Arbeitsgasdrucks auf die chemische Zusammensetzung, die Mikrostruktur, sowie die elektrochemischen Eigenschaften. Jedoch ist es schwer die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse unverändert auf das in dieser Arbeit untersuchte Li-Ni-Mn-Co-O-Stoffsystem zu übertragen, da das von Fischer et al. untersuchte System zwar ein Teilsystem des Li-Ni-Mn-Co-O ist, jedoch abweichende Kristallstrukturen behandelt. Auch Ziebert et al. [89] zeigten analog zu den Ergebnissen von Fischer et al. einen starken Einfluss des Argon-Arbeitsgasdrucks auf die Schichteigenschaften. Das Li-Co-O-System besitzt, wie bereits im Kapitel 2.2.3 schon gezeigt, die selbe Kristallstruktur, wodurch ein Vergleich der Ergebnisse leichter fällt. Der Einfluss des Arbeitsgasdruckes auf die Eigenschaften des Lithium-reichen Stoffsystems Li-Ni-Mn-Co-O wurde bereits teilweise von Choi et al. [125] untersucht. Jedoch lag der untersuchte Bereich nur zwischen 0,6 Pa und 2,6 Pa und es wurden keine Daten der chemischen Zusammensetzung ermittelt.

Diese Ergebnisse wurden im Zuge der vorliegenden Arbeit ermittelt und in Abbildung 4.3 gezeigt. Allgemein ist zu beobachten, dass alle abgeschiedenen Schichten über den gesamten Argon-Arbeitsgasdruckbereich verglichen mit $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, wie materialwissenschaftlich beabsichtigt, einen höheren Lithium-Anteil besitzen. Durch den Einsatz eines Lithium-reichen Targets ist es möglich, trotz Lithium-Verlust während der Beschichtung aufgrund spezifischer Plasma- und Schichtoberflächenprozesse bei höheren Drücken erfolgreich Lithium-reiche Schichten für den Einsatz als Dünnschichtkathode zu synthetisieren. Die schematische Zusammensetzung der wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Außerdem ist zu beobachten, dass der Anteil an Lithium in den Schichten mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck sinkt, wohingegen die Anteile der anderen Metalle Nickel, Kobalt und Mangan durch den Druck weitaus weniger beeinflusst wird. Zusätzlich steigt der Sauerstoffanteil der Schichten mit steigendem Argon-Arbeitsgasdruck.

Die Einflussfaktoren des Drucks auf die chemische Zusammensetzung sind vielfältig. So hat die mittlere freie Weglänge im Plasma einen Einfluss auf Winkel und Energieverteilung der zerstäubten Atome, sowie auf die Bildung von Molekülen im Plasma. Durch die geänderten Plasmabedingungen bei der Druckvariation ändern sich auch die Elektronentemperatur, die Ladungsträgerdichte und damit die Ionensättigungsstromdichte vor dem Target, und damit auch die Zerstäubungsausbeute. Zusätzlich können die unterschiedlichen Haftkoeffizienten der Teilchen, die das Substrat erreichen, die Anreicherung von Sauerstoff im Plasma oder das Rückzerstäuben von Oberflächenatomen bzw. die Physisorption oder Chemisorption durch moderaten Ionenbeschuss der wachsenden Schicht die chemische Zusammensetzung beeinflussen. Zum einen hängt die Winkelverteilung der zerstäubten Atome von den Elementen selbst ab [149, 150] und zum anderen ändert sich diese für ein Element mit verändertem Prozessgasdruck [151].

Der Einfluss der Abscheidebedingungen auf die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung von LiCoO_2 wurde von Nimisha und Rao [152] mittels Monte-Carlo-Simulationen vorhergesagt und experimentell bestätigt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Lithium als auch Kobalt relativ zueinander unterschiedliche Winkelverteilungen der herausgeschlagenen Atome besitzen als auch, dass sich diese Winkelverteilung mit dem Druck ändert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der deponierten Lithium- und Kobalt-Atome mit steigendem Prozessgasdruck abfällt, bedingt durch den Effekt der Thermalisierung der Energieverteilung der zerstäubten Atome. Der Rückgang an in die Schicht eingebauten Lithium- und Kobalt-Atome in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes ist für Lithium ausgeprägter, da die Atommasse gegenüber Kobalt geringer ist. Der Effekt des höheren Anteils an Lithium bei geringeren Arbeitsgasdrücken konnte von Ziebert et al. [89] für das Li-Co-O-System gezeigt werden.

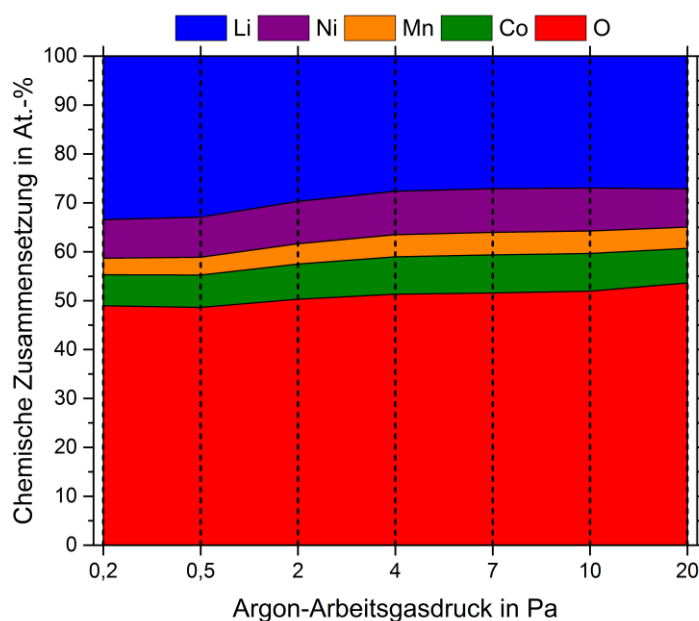


Abbildung 5.1: Schematische Zusammensetzung wie abgeschiedener Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks.

Auch das Ziel, dass das $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis immer über 1 liegt, konnte erreicht werden (siehe Abbildung 4.4). Todorov und Numata und Choi und Manthiram [153, 154] zeigten, dass mit steigendem $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ -Verhältnis die Zyklenbeständigkeit steigt, welche nach 100 Zyklen im Bereich von 93,4 % der ursprünglichen Kapazität liegt.

Vergleicht man den Sauerstoffanteil der eingesetzten Targets, so ist zu sehen, dass das Target vor dem Einsatz (Oktober 2013) einen um 5,1 At.-% geringeren Sauerstoffanteil gegenüber dem im Einsatz (Mai 2016) besitzt. Die Differenz kommt zum einen von der Messgenauigkeit selbst und zum anderen von der Tatsache, dass das Target vor Gebrauch nur unter Inertgasatmosphäre gelagert worden ist und somit keinen Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre besaß. Die Differenz des Sauerstoffanteils ist somit der kumulierte Fehler aus Messungenauigkeit und eingebrachten systematischen Fehler durch die Handhabung und beträgt 5,1 At.-%.

Des Weiteren fällt auf, dass für Schichten, die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von über 2 Pa hergestellt wurden, der Sauerstoffanteil in den Schichten höher ist als im Target, jedoch noch im Fehlerbereich liegen.

5.1.2 Einfluss auf die Mikrostruktur

Wie bereits im vorhergegangenen Kapitel (5.1.1) erwähnt, untersuchten Choi et al. [125] Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten im Abscheidendruckbereich zwischen 0,6 Pa und 2,6 Pa und zeigten für wärmenachbehandelte Schichten einen Einfluss in einem kleinen Bereich des Arbeitsgasdrucks auf die resultierende Mikrostruktur. Der Einfluss des Argon-Arbeitsgasdrucks auf die Mikrostruktur von wie abgeschiedenen Schichten konnte ebenfalls gezeigt werden (siehe Abbildung 4.6.). Alle wie abgeschiedenen Schichten zeigen Reflexe, die nicht dem Silizium-Substrat zugeordnet werden können, was bedeutet, dass alle diese Schichten kristalline Phasen besitzen. Der Übersicht halber sind die jeweiligen Reflexpositionen der wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Abscheidung von kristallinen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten ohne Substratheizung wurden auch von Tan et. al gezeigt [130]. Jedoch existieren auch Abscheidebedingungen, welche ein amorphes Netzwerk entstehen lassen [121].

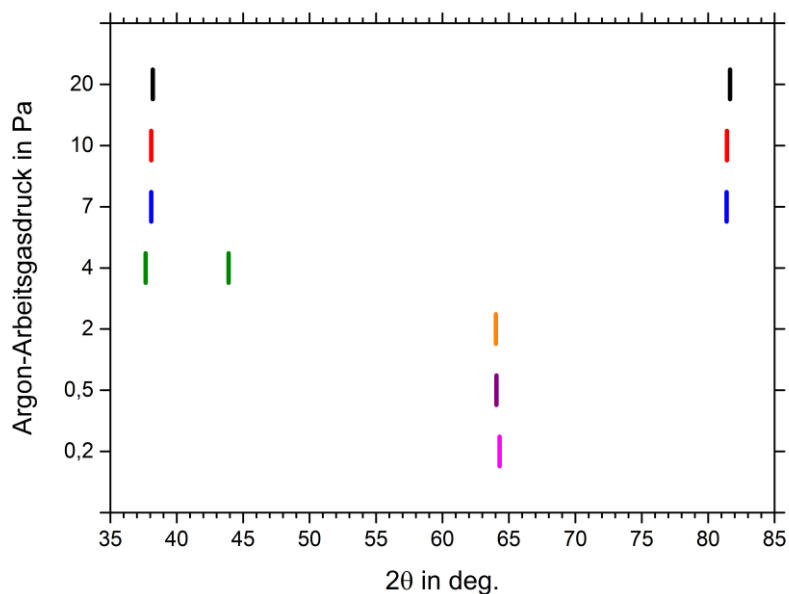


Abbildung 5.2: Positionen der Reflexe hervorgerufen von den wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks.

In Abbildung 4.6 sind zwei Dinge auffällig. Zum einen die Abweichung der Reflexpositionen zu den theoretischen Reflexpositionen der stöchiometrischen $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Phase. Diese kann durch die veränderte chemische Zusammensetzung verursacht werden. Da Lithium- und Nickel-Ionen gegenüber den Mangan- und Kobalt-Ionen einen größeren Ionenradius besitzen, werden die Gitterkonstanten durch den vermehrten Einbau von Lithium und Nickel in das Gitter vergrößert. Dadurch verschieben sich die Reflexe zu kleineren Winkel, welches auch experimentell beobachtet wird.

Des Weiteren kann die Abweichung von der theoretischen Reflexposition auch durch eine Unordnung im Kationenuntergitter hervorgerufen werden, indem größere Lithium-Ionen Gitterplätze in den Übergangsmetallebenen besetzen und dadurch die Gitterkonstanten ebenfalls weiter vergrößern. Für einen Einfluss dieses Effekts sprechen auch die Raman-Ergebnisse aus Abbildung 4.7.

Die R-3m-Struktur für das Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O besitzt, wie bereits in Kapitel 2.2.3 gezeigt, eine A_{1g} -Bande im Wellenzahlenbereich zwischen 590 cm^{-1} und 610 cm^{-1} und eine E_g -Bande bei 480 cm^{-1} . Da alle gezeigten Raman-Spektren keine dieser Banden aufweisen, ist davon auszugehen, dass die vorliegende kristalline Phase nicht der R-3m-Phase entspricht. Julien [146] zeigte für das Li-Ni-Co-O-System, welches auch in der R-3m-Struktur kristallisiert, dass mit einer höheren Durchmischung der Lithium-, Nickel- und Kobalt-Ionen in den Lithium- und Übergangmetallebenen eine Verbreiterung der Raman-Banden einhergeht. Da keine erkennbaren Raman-Banden vorhanden sind, lässt das darauf schließen, dass keine Ordnung zwischen den Kationenebenen besteht, und die Schichten in ungeordneter R-3m-Struktur kristallisieren. Dies ist bereits von Huang et al. [81] auch schon für LiCoO_2 nachgewiesen worden.

Abbildung 4.6 zeigt außerdem, dass der Argon-Arbeitsgasdruck einen Einfluss auf die Kristallorientierung hat. So kristallisieren Schichten, abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von $0,2\text{ Pa}$ bis 2 Pa , in einer (018)-Textur, während Schichten bei einem Argon-Arbeitsgasdruck größer gleich 7 Pa eine (012)-Textur aufweisen. Bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 4 Pa existieren Reflexe der (012)- und (01-4)-Ebenen. Die Korngröße kann mittels Gleichung 8 aus dem Kapitel 3.10 berechnet werden. Für den Scherrer-Strukturfaktor wurde $0,9$ verwendet. Außerdem scheiden sich Schichten bei Argon-Arbeitsgasdrücken zwischen $0,2\text{ Pa}$ bis 4 Pa mit einer Korngröße von etwa 9 nm ab, während Schichten abgeschieden mit einem Argon-Arbeitsgasdruck größer 7 Pa eine Korngröße zwischen 50 nm und 65 nm aufweisen (siehe Abbildung 5.3).

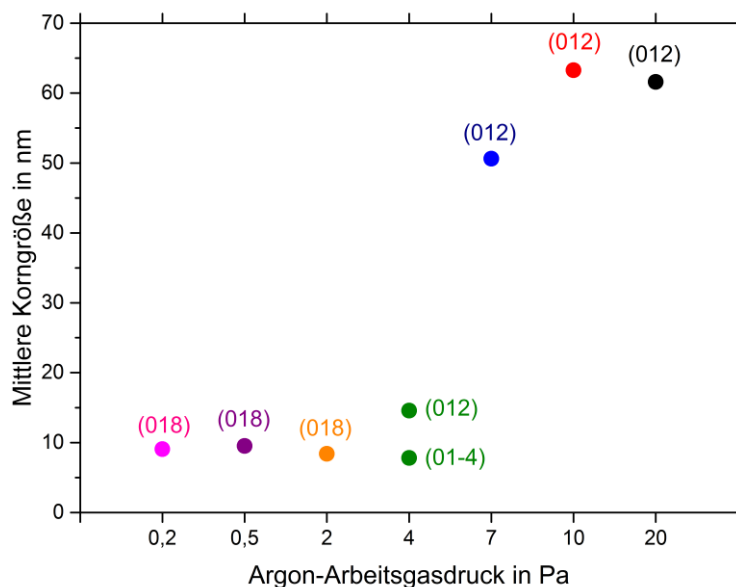


Abbildung 5.3: Mittlere Korngröße der wie abgeschiedenen Schicht in Abhängigkeit des Argon-Arbeitsgasdrucks. Die jeweiligen Kornorientierungen sind den Datenpunkten hinzugefügt.

Solch ein Verhalten wurde bereits für wie abgeschiedene Li-Co-O-Schichten von Ziebert et al. [89] beobachtet. Die chemische Zusammensetzung und die Energie der schichtbildenden Atome können ebenfalls Einfluss auf die Textur haben. Ziebert et al. führten als Grund für die Ordnung die Annäherung des Li/Co-Verhältnisses an die LiCoO_2 -Zusammensetzung aus. Dadurch steigt die Intensität der Reflexe. Auch nimmt die mittlere Energie der schichtbildenden Atome mit abnehmendem Arbeitsgasdruck zu. Somit haben die Atome mehr Energie zur Verfügung, um durch Oberflächendiffusion Mikrostrukturen auszubilden, die nahe am oder sogar im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Um die Annahme, dass die wie abgeschiedenen Schichten eine ungeordnete R-3m-Struktur besitzen zu überprüfen und ob die Schichten komplett kristallin sind oder Anteile einer amorphen Phase besitzen, wurden beispielhaft an zwei Proben TEM-Untersuchungen durchgeführt.

Das TEM-Übersichtsbild der wie abgeschiedenen Probe bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa zeigt eine feinkörnig kristalline, säulenförmig gewachsene Schicht (siehe Abbildung 4.8). Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Korngröße zu, da während des Wachstums der Schicht manche Körner aufgrund höherer Wachstumsgeschwindigkeiten einzelner Kristallebenen auf Kosten anderer Körner wachsen. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Grenzflächen, zu denen auch die Oberflächen der Körner zählen, hängt unter anderem von der Anzahl an benötigten Atomen zur Ausbildung derselben ab. So wachsen Grenzflächen mit einer geringen Anzahl an benötigten Atomen schneller als solche, welche mehr Atome zur Ausbildung einer Grenzfläche benötigen. Das Beugungsbild bestätigt die schon durch die XRD- und Raman-Messungen getroffenen Aussagen. Das Bild zeigt unterbrochene Beugungsringe mit lokalen Intensitätserhöhungen, was auf ein polykristallines Gefüge mit einer Vorzugorientierung hindeutet. Die eingezeichneten Beugungsringe zeigen die theoretischen Positionen der $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Zusammensetzung einer geordneten Schicht-Struktur. Die beiden vorgefundenen Beugungsringe weisen einen etwas kleineren Radius als die theoretischen (01-4)- und (018)-Beugungsringe auf, was auf eine größere Gitterkonstante schließen lässt, hervorgerufen durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung sowie die Kationenunordnung.

Des Weiteren fällt auf, dass der (003)-Beugungsring fehlt, welcher der Hauptreflex der R-3m-Struktur ist. Abbildung 4.9 zeigt die TEM-Untersuchungen einer wie abgeschiedenen Probe, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa. Auch diese Probe zeigt eine feinkörnige, kristalline, dendritisch gewachsene Schicht, bei der die Korngröße mit steigender Schichtdicke anwächst. Verglichen mit der Probe abgeschieden bei 0,5 Pa weist die Probe größere Körner auf, im Einklang mit den XRD-Ergebnissen. Auch sind die zuorbaren Beugungsringe zu kleineren Radien verschoben und der (003)-Beugungsring fehlt.

5.1.3 Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften

Die CV-Messungen (Abbildung 4.10) der beiden wie abgeschiedenen Proben bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 7 Pa zeigen weder klare Oxidations- noch Reduktionssignale. Üblicherweise zeigen NMC-Kathoden ein Oxidationssignal bei circa 3,8 V und ein Reduktionssignal bei circa 3,7 V [120] (Abbildung 4.10). Nur die bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa wie abgeschiedene Schicht zeigt ein breites Oxidationssignal bei 3,7 V. Dieses Verhalten kann durch die geringe Kationenordnung hervorgerufen werden. Dadurch ist die direkte Umgebung der Lithium-Ionen verschieden, was eine unterschiedliche Austrittsarbeit zur Folge hat. Auch unterscheiden sich der Verlauf der Lade- und Entladekapazität in Abhängigkeit der Spannung je nach Argon-Arbeitsgasdruck.

Während bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck eine Entladekapazität von $47 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ nach dem zweiten Zyklus beobachtet werden kann (siehe Abbildung 4.13), beträgt die Entladekapazität für die Schicht, abgeschieden bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck hingegen nur $4 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ (siehe Abbildung 4.12). Die Kapazität der beiden untersuchten Dünnschichtkathoden in Abhängigkeit der Zyklenzahl zeigt einen komplett unterschiedlichen Verlauf. Abbildung 5.4 zeigt die Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl der wie abgeschiedenen Proben bei 0,5 Pa und 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck. Beide Verläufe zeigen Anfangs eine starke Abnahme der Kapazität. So fällt die Kapazität der Probe abgeschieden bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, von anfänglichen $9,8 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ nach 25 Zyklen auf $1,7 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ herab. Auch die Dünnschichtkathode, abgeschieden bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, zeigt solch einen Kapazitätsabfall. Dabei fällt die anfängliche Kapazität von $104 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ nach 60 Zyklen auf circa $15 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ab. Dies kann durch die Reduktion von Sauerstoff und Lithiumleerstellen [155], die Rissausbreitung und die Auflösung von Kathodenmaterial im Flüssigelektrolyt und die Bildung einer Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche zwischen Dünnschichtkathode und Flüssigelektrolyt hervorgerufen werden [156]. Die Kapazität der Probe, abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa, bleibt mit steigender Zyklenzahl nahezu konstant und fällt in ihrer Kapazität nur leicht ab. So beträgt die Kapazität nach 240 Zyklen immer noch $10 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$.

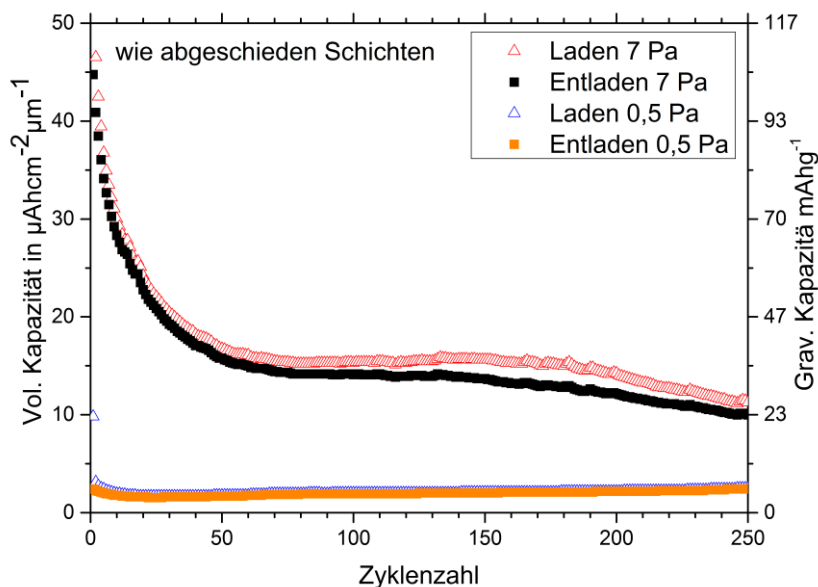


Abbildung 5.4: Lade- und Entladekapazität von wie abgeschiedene Schicht hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 7 Pa in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

Die geringere Kapazität der Probe, abgeschieden bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, kann durch eine geringere elektrische Leitfähigkeit, unterschiedliche Valenzelektronenkonfigurationen der Übergangsmetalle oder einer anderen Defektstruktur sowie durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen hervorgerufen werden. Da diese Probe einen höheren Lithiumanteil in den Schichten besitzt, kann es sein, dass die Lithium-Ionen Zwischengitterplätze besetzen. Die Kapazität verringert sich dadurch, da die Lithium-Ionen über diese Zwischengitterplätze diffundieren, welche jedoch nun belegt sind.

Nach dem Abfall der Kapazität zeigt die Probe ein ungewöhnliches Verhalten. Die Kapazität steigt kontinuierlich langsam bis zu einer Zyklenzahl von 700 an und steigt danach noch viel stärker an und erreicht nach 825 Zyklen eine Kapazität von circa $15 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ (siehe Abbildung 4.12). Einen Anstieg der Kapazität mit steigender Zyklenzahl wurde für Li-reiche Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten bereits beobachtet, jedoch nicht in diesem Spannungsbereich und auch nicht für Schichten mit einer ungeordneten Schicht-Struktur. Lithium-reiche Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten bestehen aus einem Gemisch aus Li_2MnO_3 und $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y)\text{O}_2$ [65]. Im Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,3 V ist die Li_2MnO_3 -Phase batterieinaktiv. Erst bei der Überschreitung einer gewissen Grenzspannung welche bei über 4,5 V liegt nimmt diese Phase an der elektrochemischen Reaktion teil, wodurch eine Kapazitätssteigerung beobachtet werden kann. Da die hier getesteten Dünnschichtkathoden diese Grenzspannung nicht überschreiten, kann dieser Effekt zur Kapazitätssteigerung ausgeschlossen werden.

Solch ein ungewöhnliches Verhalten wurde bereits von Abraham et al. [157] für $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,15}\text{Mn}_{0,55}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ in Pulverform beobachtet und erklärt. Die Gruppe fand heraus, dass sich die Kapazität der Lithium-reichen Kathode kontinuierlich in einem Spannungsbereich zwischen 2,0 V und 4,1 V erhöht. Der Grund dafür ist, dass sich die Schicht-Struktur schrittweise beim Be- und Entladen in eine Spinell-Struktur umwandelt, indem die Übergangsmetallionen im entladenen Zustand in das Spinell-Gitter hineindiffundieren. Solch eine Umwandlung kann durch die in den Lithium-reichen Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht-Strukturen enthaltenen Li_2MnO_3 -Domänen verstärkt werden. Da die wie abgeschiedenen Schichten bei 0,5 Pa einen höheren Lithium-Anteil besitzen und sich dadurch auch mehr Li_2MnO_3 -Domänen ausbilden können, ist dies der Grund, warum dieser Effekt nur bei den hergestellten Schichten bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa auftritt und nicht bei denen, welche bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck hergestellt wurden.

5.2 Einflüsse der Wärmenachbehandlungsbedingungen

Wie im Kapitel 5.1 gezeigt, bestehen die wie abgeschiedenen Schichten aus einer Schicht-Struktur, in der die Kationen unregelmäßig auf alle Kationenplätze statistisch verteilt sind. Auch hat der Argon-Arbeitsgasdruck großen Einfluss auf die Korn-Orientierung sowie die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht, vor allem auch auf die Vorzugsorientierung der Körner. Die Schichten, abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa und 7 Pa, weisen zwei unterschiedliche Vorzugsorientierungen auf und werden weiter untersucht. Die wie abgeschiedene Probe bei 0,5 Pa weist eine (018)- und die wie abgeschiedenen Probe bei 7 Pa eine (012)-Orientierung auf. Diese Schichten werden nun bei 600 °C für eine Stunde bei Drücken zwischen 10 mPa und 80 kPa in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (80/20) wärmenachbehandelt. Anschließend werden die wie abgeschiedenen Schichten für eine Stunde bei Temperaturen zwischen 300 °C und 700 °C bei 10 Pa wärmenachbehandelt.

Dabei fand die Wärmenachbehandlung in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (80/20) statt, da diese, wie von Kim [158] gezeigt, der Kristallisation der Schicht-Struktur förderlich ist. Jedoch wird in der Literatur der Einfluss des Drucks während der Wärmenachbehandlung auf die Schichteigenschaften nicht weiter untersucht, weshalb deren Einfluss systematisch untersucht wird. Außerdem finden sich in der Literatur unterschiedliche Temperaturen, bei der eine Wärmenachbehandlung durchgeführt wurde.

5.2.1 Einfluss des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung auf die chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse auf Abbildung 4.14 zeigen, dass der Atmosphären-Druck während der Wärmenachbehandlung für die Schichten, abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa als auch bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa, keinen erkennbaren Einfluss auf die chemische Zusammensetzung hat. Die chemische Zusammensetzung entspricht, unabhängig vom Druck derer, der wie abgeschiedenen Schichten, wobei Schwankungen im Rahmen der Messgenauigkeit liegen. Die Einflussgrößen auf die Messgenauigkeit wurden bereits im Kapitel 4.1.1 besprochen.

5.2.2 Einfluss der Wärmenachbehandlung auf die Mikrostruktur der Proben hergestellt bei 0,5 Pa

Die mikrostrukturellen Untersuchungen mittels XRD (siehe Abbildung 4.15) zeigen, dass sich der vorhandene Reflex bei $63,4^\circ$ mit der Wärmenachbehandlung unabhängig vom Druck zur theoretischen Position des (110)-Reflexes verschiebt (siehe Abbildung 5.5). Solch eine Verschiebung wurde bereits von Fung et al. und Fung und Liao [74, 78] beobachtet und kann mit dem Abbau der gestörten Kationenordnung erklärt werden. Des Weiteren fällt auf, dass sich die Korngröße verändert, wobei sie für die Probe, wärmenachbehandelt bei einem Druck von 10 mPa, am geringsten ist, welches auf Abbildung 5.6 zu sehen ist. Allerdings ist der (003)-Reflex, der durch die Ordnung des Kationen-Untergitters entsteht, nicht vorhanden.

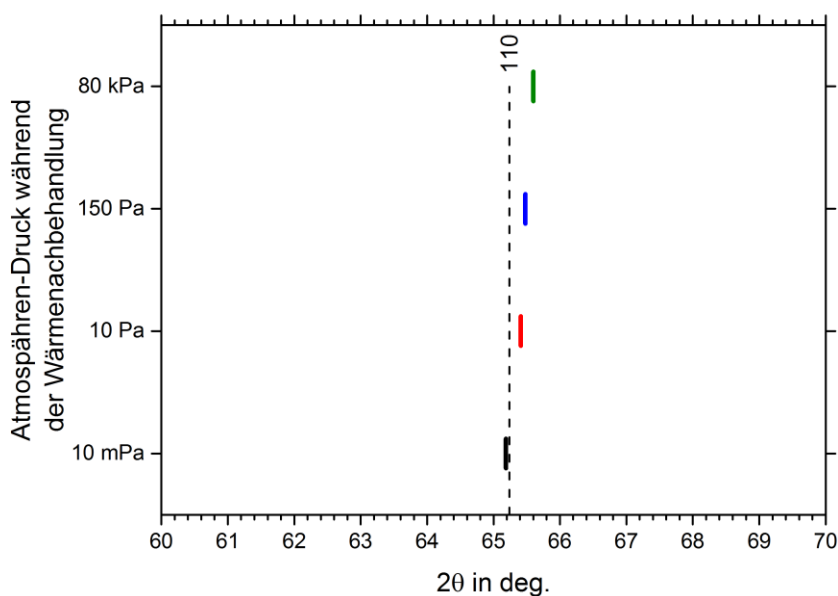


Abbildung 5.5: Linienlage des (110)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des Atmosphären-Druck während der Wärmenachbehandlung bei 600°C in einer Argon-Sauerstoff- Atmosphäre. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (110)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147).

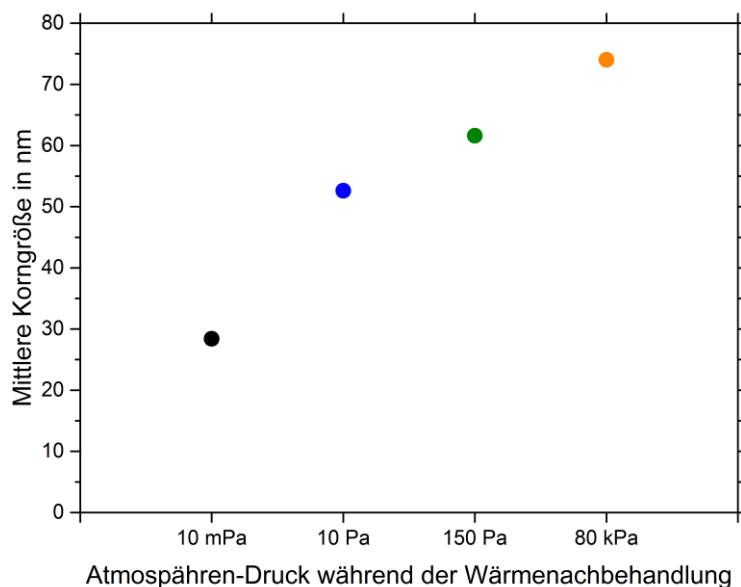


Abbildung 5.6: Korngröße von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des Atmosphären-Druck während der Wärmenachbehandlung bei 600 °C in einer Argon-Sauerstoff- Atmosphäre.

Bei der Betrachtung der dazugehörigen Raman-Spektren (Abbildung 4.16) ist zu erkennen, dass sich mit einer Verringerung des Argon-Arbeitsgasdrucks (10 mPa) eine Raman-Bande bei einer Wellenzahl von 600 cm^{-1} erkennen lässt, welches typisch für von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Schicht-Struktur mit einer hohen Kationenordnung ist. Diese Bande fehlt bei den anderen Spektren, was darauf schließen lässt, dass mit einer Erhöhung des Drucks während der Wärmenachbehandlung der Kationenordnungsprozess unterdrückt wird.

Einfluss darauf könnte der sich mit dem Druck verändernde Sauerstoffpartialdruck haben. Steigt die Temperatur in der Schicht, so steigt auch die Leerstellenkonzentration an. Der Sauerstoff in der Schicht steht mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Atmosphäre im dynamischen Gleichgewicht. Verringert sich dieser, so kann mehr Sauerstoff aus der Schicht abdampfen, was eine Erhöhung der Leerstellenkonzentration zur Folge hat. Durch die erhöhte Leerstellenkonzentration können Diffusionsvorgänge, welche für einen Ordnungsprozess unter den Kationen nötig ist, leichter stattfinden. Die Sauerstoffleerstellen für die Schichtsysteme LiCoO_2 und LiNiO_2 in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks wurde von Koyma et al. [159] berechnet. Sie konnten zeigen, dass sich die Leerstellenkonzentration mit fallendem Sauerstoffpartialdruck erhöht. Da diese beiden Schichtsysteme das gleiche Verhalten an den Tag legen und das hier untersuchte Li-Ni-Mn-Co-O-Schichtsystem nur einen geringen Anteil an Mangan besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass die Sauerstoffleerstellenkonzentration von Li-Ni-Mn-Co-O einen ähnlichen Verlauf aufweist.

Bei der anschließenden Temperaturvariation bei einem Druck von 10 mPa während der Wärmenachbehandlung ist zu sehen, dass der Ordnungsprozess zur geordneten Schichtstruktur erst ab einer Temperatur von 600 °C stattfindet und bei einer Temperatur von 700 °C sehr ausgeprägt ist (Abbildung 4.20). Die TEM-Untersuchungen (siehe Abbildung 4.21) einer Probe abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa mit anschließender Wärmenachbehandlung bei 600 °C und einem Druck von 10 mPa unterstützen diese These weiter. Die Probe besteht aus feinen säulenförmig gewachsenen Körnern, deren Korngröße mit zunehmender Schichtdicke ansteigt. Das dazugehörige Beugungsbild weist Beugungsringe mit lokalen Intensitätserhöhungen auf, was bedeutet, dass die Schicht polykristallin ist, und deren Körnern eine Vorzugsorientierung aufweisen. Da es, anders als bei der wie abgeschiedenen Schicht, Intensitätserhöhungen bei dem (003)-Beugungsring gibt, weist dies auf ebenfalls eine geordnete Schicht-Struktur hin.

Die Rauheit der Schicht wächst mit steigender Wärmenachbehandlungstemperatur stetig an (Abbildung 4.25). Dies wird durch ein kontinuierliches Kornwachstum hervorgerufen, verbunden mit einer Vergrößerung der Oberfläche. Nachdem die Probe bei 600 °C wärmenachbehandelt wurde, zeigten sich bei REM-Untersuchungen grobe Abplatzungen, welche bei einer weiteren Temperaturerhöhung schon mit bloßem Auge erkannt werden konnten.

5.2.3 Einfluss der Wärmenachbehandlung auf die Mikrostruktur der Proben hergestellt bei 7 Pa

Ähnlich dem Verhalten der Probe, welche bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa abgeschieden wird, verschieben sich, unabhängig vom Druck während der Wärmenachbehandlung, die bereits nach der Abscheidung vorhandenen Reflexe zu größeren Winkeln und können eindeutig den (012)- und (024)-Reflexen zugeordnet werden. Zusätzlich entwickelt sich ein neuer, breiter Reflex bei $18,8^\circ$, der dem (003)-Reflex entspricht (Abbildung 4.17). Dabei weist die (003)-Reflex-Intensität bei einem Druck von 80 kPa während der Wärmenachbehandlung die niedrigste und bei einem Druck von 10 mPa die höchste Intensität auf (siehe Abbildung 5.8). Die zwei unterschiedlichen Breiten der Reflexe zeigen an, dass die Körner mit einer (003)-Orientierung senkrecht zur Oberfläche kleiner sind, als die (012)-orientierten Körner. Abbildung 5.7 zeigt die Reflex-Position in Abhängigkeit des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung bei 600°C . Die Verschiebung kann, wie bei der Wärmenachbehandlung der Probe, hergestellt bei 0,5 Pa durch den Abbau der Kationenordnung, erklärt werden [74, 78].

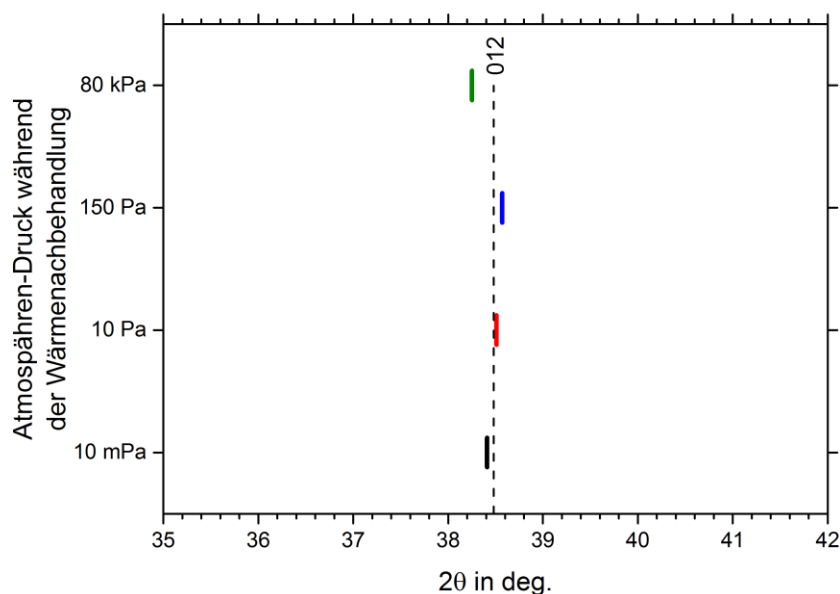


Abbildung 5.7: Linienlage des (012)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 7 Pa in Abhängigkeit des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung bei 600°C in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (012)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147).

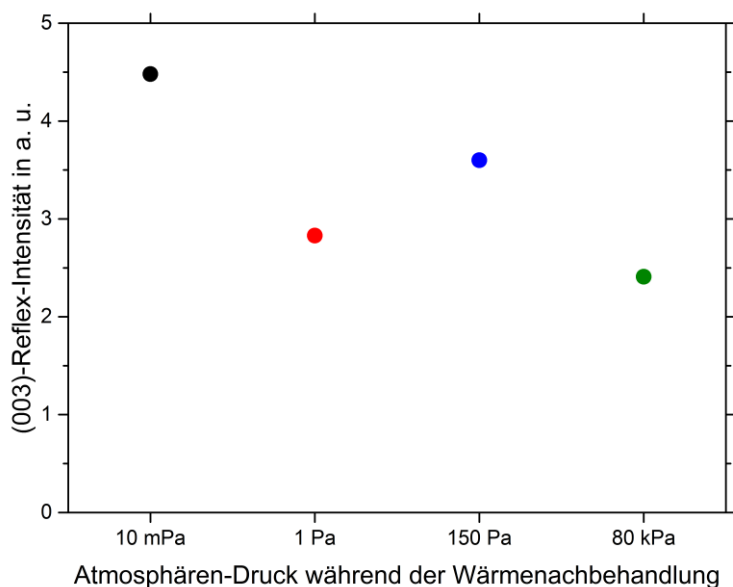


Abbildung 5.8: Reflex-Intensität des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten in Abhängigkeit des Atmosphären-Drucks während der Wärmenachbehandlung abgeschlossen bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa.

Die entsprechenden Raman-Spektren in Abhängigkeit des Drucks während der Wärmenachbehandlung weisen dasselbe Verhalten wie die Schicht abgeschieden bei 0,5 Pa auf (Abbildung 4.18). Bei einem Druck von 10 mPa während der Wärmenachbehandlung ist eine klare Bande bei einer Wellenzahl von 595 cm^{-1} zu erkennen, die der A_{1g} -Bande zugeordnet werden kann. Die Raman-Bande wird mit steigendem Druck während der Wärmenachbehandlung immer schwächer und ist bei einem Druck von 80 kPa nicht mehr zu erkennen. Dies zeigt an, dass mit steigendem Druck während der Auslagerung der Grad der Ordnung der Kationen sinkt. Dies hängt mit dem Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Leerstellenkonzentration ab und wurde bereits ausführlich im Kapitel 5.2.2 beschrieben.

Bei der anschließenden Variation der Temperatur ist zu sehen (Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23), dass dieser Ordnungsprozess, wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, ab einer Temperatur von 500 °C einsetzt und mit weiterer Temperaturerhöhung auf 700 °C stark ausgeprägt ist, da der charakteristische (003)-Reflex bei $18,8^\circ$ gut sichtbar wird und auch im Raman-Spektrum eine klare A_{1g} -Bande mit einer Schulter zu geringeren Wellenzahlen identifiziert werden kann. Die (003)-Reflex-Intensität in Abhängigkeit der Temperatur während der Wärmenachbehandlung ist auf Abbildung 5.9 zu sehen. Die TEM-Untersuchungen bei 600 °C stützen die mittels XRD und Raman getroffenen Aussagen. Das Übersichtsbild (siehe Abbildung 4.24) zeigt ein stängelförmiges Gefüge, dessen Körner im Vergleich zur wie abgeschiedenen Probe größer sind, aufgrund des temperaturinduzierten Kornwachstums. Auch existiert eine Zwischenschicht zwischen abgeschiedener Schicht und Silizium-Substrat. Das Beugungsbild zeigt ein polykristallines Gefüge mit Vorzugsorientierung an. Bei der theoretischen Lage des (003)-Beugungsringes sind schwache Intensitätserhöhungen zu finden, was das Vorhandensein einer geordneten Schicht-Struktur anzeigt.

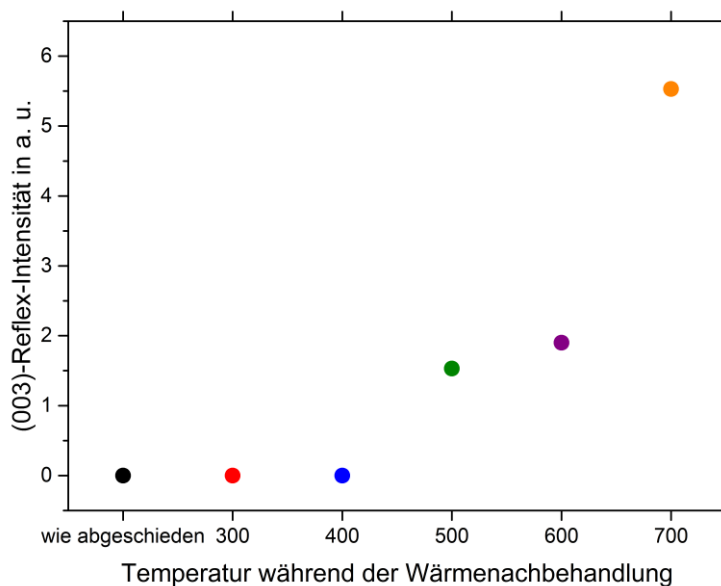


Abbildung 5.9: Reflex-Intensität des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten in Abhängigkeit der Temperatur während der Wärmenachbehandlung abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa.

Die höhere Rauheit im Vergleich zur Probe, die bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck abgeschieden wurde, der wie abgeschiedenen Probe, wird durch die Wärmenachbehandlung bei 300 °C abgebaut und bleibt bis zu einer Temperatur von 700 °C nahezu konstant. Der Reduktion der Oberflächenrauheit geschieht durch die Oberflächendiffusion der Atome und wird getrieben durch die Reduktion der Oberflächenenergie. Die REM-Aufnahmen zeigen bei der wie abgeschiedenen Probe eine Oberfläche bestehend aus kleinen, einzelnen Pyramiden, welche nach der Wärmenachbehandlung bei 600°C nicht mehr zu erkennen sind. Auf der Oberfläche haben sich kleine Ausscheidungen gebildet, welche bereits von Zhu [148] für das LiMn_2O_4 -System erwähnt wurden. Er bringt diese mit der Kristallisation der Schicht in Verbindung und glaubt, dass die Ausscheidung von einem möglichen Phasenübergang herrührt. Wulfmeier et al. konnte, für dünne Schichten in dem Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O und Li-Ni-Mn-Co-Al-O , drei bis vier Phasenübergänge bei der Wärmenachbehandlung der wie abgeschiedenen Schichten feststellen [160]. Daher ist auch für das hier untersuchte Li-Ni-Mn-Co-O -System möglich, dass die durch das REM beobachteten Partikel auf der Schichtoberfläche von einem Phasenübergang stammen. Außerdem weist die Schicht nach der Wärmenachbehandlung Risse auf, welche das Batterieverhalten negativ beeinflussen können.

Die erreichten Ergebnisse zeigen, dass es mittels einer Wärmenachbehandlung in einem Rohrofen möglich ist, Schichten in die gewünschte Kristallstruktur zu überführen. Jedoch dauert dieser Schritt lang und ist umständlich in eine Großproduktion einzubinden. Möchte man beispielsweise nach dem Beschichtungsschritt in einer R2R-Anlage einen Wärmenachbehandlungsschritt anhängen, so kann dies mittels Halogenlampen oder Lasertemperung [161] erfolgen.

5.3 Einflüsse der Schichtdicke

Die vorherigen Kapitel behandelten die erfolgreiche Synthese von Lithium- und Nickel-reichem Li-Ni-Mn-Co-O -Dünnschichtkathoden mittels Hochleistungskathodenzerstäubung mit anschließender Wärmenachbehandlung. Dabei wird die anfangs ungeordnete Schicht-Struktur durch die Wärmenachbehandlung in eine geordnete Schicht-Struktur überführt, indem die Proben, wärmenachbehandelt werden.

Jedoch traten durch die Wärmenachbehandlung Risse in den 1 μm dicken Schichten auf, welche sich negativ auf die elektrochemischen Eigenschaften der Batterie auswirken und bis hin zu ihrem Versagen führen können. Um rissfreie Schichten zu erzeugen, wird die Schichtdicke schrittweise herabgesetzt und auf Risse hin untersucht. Da sich jedoch das Gefüge in Abhängigkeit der Schichtdicke ändern kann, welches bereits von Xie et al. und Bates et al. [90, 162] für LiCoO_2 gezeigt wird, werden gleichzeitig auch die Mikrostruktur in Abhängigkeit der Schichtdicke untersucht. Eine geringere Schichtdicke und dadurch weniger aktives Batteriematerial kann prinzipiell durch die Beschichtung einer größeren Fläche oder durch Übereinanderstapeln mehrerer Zellen kompensiert werden.

5.3.1 Einfluss der Schichtdicke in Proben, hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa

Die wie abgeschiedenen Proben bei 0,5 Pa Argon-Arbeitsgasdruck weisen in einem Schichtdickenbereich zwischen 50 nm und 500 nm einen zu kleineren Winkeln verschobenen (018)-Reflex auf. Dieser wird bei einer Schichtdicken über 250 nm von einem weiteren (012)-Reflex begleitet, der ebenfalls zu kleineren Winkeln versetzt ist (siehe Abbildung 4.35). Die Reflex-Position in Abhängigkeit der Schichtdicke ist der Übersicht halber in Abbildung 5.10 dargestellt. Wie bereits in den Kapiteln zuvor beschrieben, lässt die Kombination von XRD-Messungen und Raman-Spektroskopie darauf schließen, dass die wie abgeschiedenen Schichten, wie schon bei der 1 μm dicken Schicht, eine ungeordnete Schicht-Struktur aufweisen.

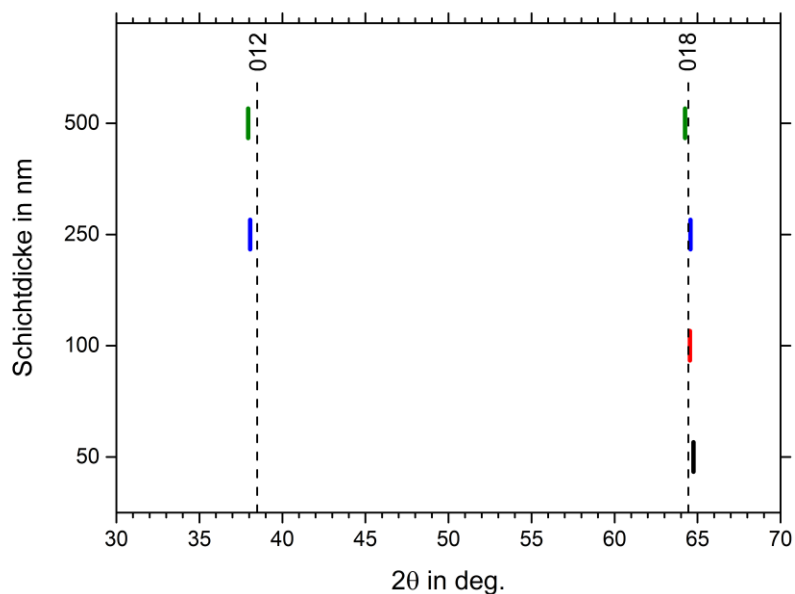


Abbildung 5.10: Linienlage des (012)- und (018)-Reflexes von wie abgeschiedenen Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdrucks von 0,5 Pa in Abhängigkeit des der Schichtdicke Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (012)- und (018)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147).

Nach der Wärmenachbehandlung weisen die Schichten einen höheren Ordnungsgrad der Kationen auf, da die A_{1g} -Bande in den entsprechenden Raman-Spektren auch hier gut zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.38). Die bereits nach der Abscheidung vorhandenen Reflexe werden durch einen (003)-Reflex, unabhängig von den Schichtdicken, ergänzt. Die Reflex-Position des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Bates et al. [90] zeigte für LiCoO_2 , dass Schichten unter 500 nm eine stark ausgeprägte (003)-Textur aufweisen, während Schichten dicker als 1 μm mit einer (10-4)-Textur kristallisieren. Grund dafür ist, dass Schichten über 1 μm , die durch die Wärmenachbehandlung erzeugten Spannungen minimieren möchten, indem sie eine (10-4)-Orientierung ausbilden. Bates et al. zeigten außerdem, dass Spannungsenergie orientierungsabhängig ist und für (003)-orientierte Körner ($12,6 \text{ Jcm}^{-3}$) fast das Doppelte von (10-4)-orientierten Körnern ($7,8 \text{ Jcm}^{-3}$) entspricht.

Wird die Schichtdicke weiter herabgesetzt, spielt die Energiereduktion durch Spannungsabbau eine immer geringere Rolle und die Schichttextur wird durch die Grenzflächenenergie zwischen Schicht und Substrat bestimmt. Typischerweise haben Oxide eine Oberflächenenergie von 2 Jm^{-2} [90]. Diese ist für eine (003)-Orientierung am geringsten, da diese die höchste Atomdichte aufweist. Das gleiche Verhalten kann an diesen Schichten ebenfalls beobachtet werden. Während die $1 \mu\text{m}$ dicken Schichten keine Körner mit einer (003)-Orientierung aufweisen, existieren diese in Schichten unter 500 nm .

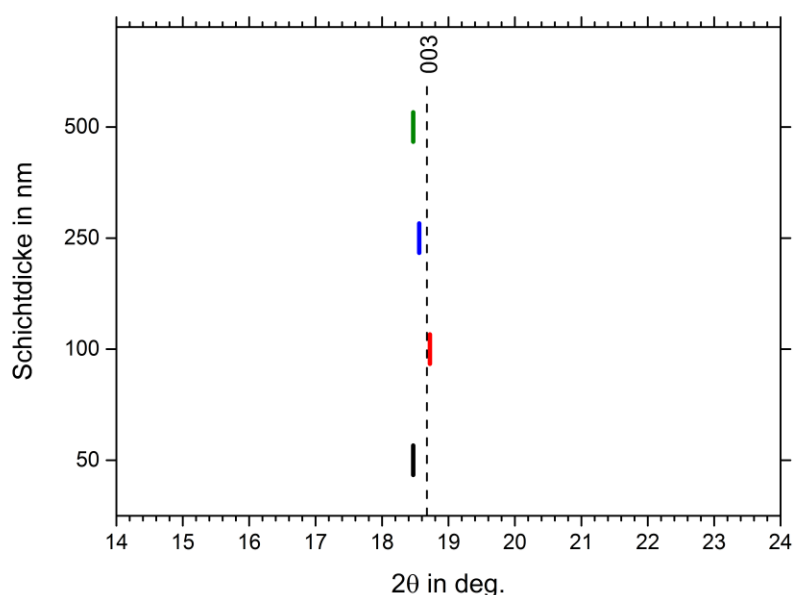


Abbildung 5.11: Linienlage des (003)-Reflexes von wärmenachbehandelten Schichten abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von $0,5 \text{ Pa}$ in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretische (003)-Reflex-Position von $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (JCPDS 00-056-0147).

Die Rauheit der wie abgeschiedenen Schichten zeigt keinen klaren Verlauf an, scheint unabhängig von der Schichtdicke zu sein und liegt im Schnitt bei 11 nm (Abbildung 4.43). Die Rauheit nach der Wärmenachbehandlung steigt weiter an, wobei ein Maximum der Rauheit bei einer Schichtdicke von 250 nm erreicht wird. Grund dafür könnte das Kornwachstum der (003)-orientierten Körner sein, welche nach der Wärmenachbehandlung auftreten (siehe Abbildung 4.37).

5.3.2 Einfluss der Schichtdicke in Proben hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa

Die wie abgeschiedenen Proben bei 7 Pa Argon-Arbeitsgasdruck weisen eine ähnliche Mikrostruktur wie diejenigen bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa auf (siehe Abbildung 4.39). Unabhängig von den Schichtdicken tritt ein (018)-Reflex auf, welcher zu kleineren Winkeln hin verschoben ist. Dieser gewinnt mit zunehmender Schichtdicke an Intensität, hervorgerufen durch die ansteigende Korngröße mit der Schichtdicke, welche auf TEM-Abbildung 4.9 zu sehen ist. Die (018)-Reflex-Intensität in Abhängigkeit der Schichtdicke der wie abgeschiedenen Schicht ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Mit den Raman-Spektren ergibt sich, dass die kristalline Phase der wie abgeschiedenen Schicht aus einer ungeordneten Schicht-Struktur bestehen muss (siehe Abbildung 4.40). Mit der Wärmenachbehandlung wird diese in eine geordnete Schicht-Struktur überführt. Auch tritt ein neuer XRD-Reflex bei Proben mit einer Schichtdicke über 250 nm in Erscheinung, welcher der (012)-Orientierung zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 4.41). Anders als bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 0,5 Pa weisen die Schichten keinen (003)-Reflex auf. Durch die höhere Aufwachsrate könnte es zu einer Erhöhung der Schichtspannungen kommen, da die Diffusionslänge der schichtbildenden Teilchen mit zunehmender Aufwachsrate abnimmt und dadurch ein Erreichen der optimalen energiearmen Position nicht möglich ist. Die aufwachsenden Atome werden sozusagen von ihren Nachfolgern „zugeschüttet“. Durch die Reduzierung der Schichtdicke wird diese selbst zur ausschlaggebenden Triebkraft und nicht die Reduktion der Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht. Dadurch entwickeln sich keine Körner in (003)-Orientierung.

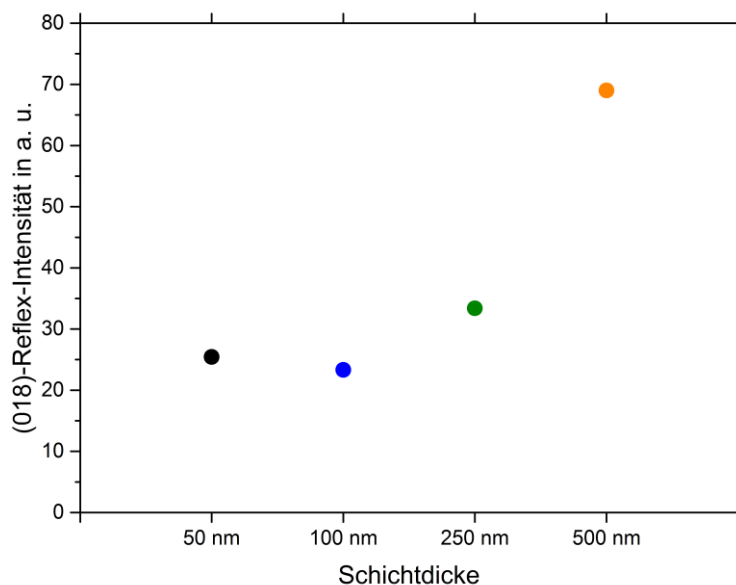


Abbildung 5.12: (018)-Reflex-Intensität von wie abgeschiedenen Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke hergestellt bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa.

Die Rauheit der wie abgeschiedenen Schichten ist in einem Bereich von 50 nm bis 500 nm nahezu konstant und steigt mit weiterer Schichtdickenerhöhung auf 1000 nm auf 41 nm an, wie auf Abbildung 4.45 zu sehen. Nach der Wärmenachbehandlung wächst die Rauheit für Schichtdicken unter 500 nm weiter, wobei dieser Effekt mit steigender Schichtdicke stärker zum Tragen kommt.

5.4 Einfluss der Substratvorbehandlung

Der Lithium-Diffusionskoeffizient liegt für eine $\text{Li}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ -Dünnschichtkathode bei circa $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [124] und ist kleiner als der Lithium-Diffusionskoeffizient bei Flüssigelektrolyten welcher bei circa $9^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt [10]. Durch die Vergrößerung der Grenzfläche zwischen Dünnschichtkathode und Elektrolyt kann die Lithium-Diffusionsrate erhöht werden, womit sich die Nettolithiumionen-Diffusion der gesamten Batterie steigern lässt. Eine Möglichkeit die Schichtoberfläche zu erhöhen, ist die Abscheidung auf Substraten, welche bereits eine vergrößerte Oberfläche aufweisen. Dabei können die Prozessparameter bei Hochleistungskathodenzerstäubung so gewählt werden, dass die abgeschiedene Schicht die Substratopographie abbildet.

Der Einfluss der Substrattopographie auf das Schichtwachstum, die Mikrostruktur und die elektrischen Eigenschaften, wurde noch nicht ausgiebig untersucht. Hussain et al. [140] fanden keinen signifikanten Einfluss der Substrattopographie auf die Textur und die elektrochemischen Eigenschaften einer Dünnschichtkathode. Dabei werden mittels Hochleistungskathodenzerstäubung LiCoO₂-Schichten auf, zuvor durch chemische Prozesse strukturierte, Silizium-Substrate abgeschieden. Neben der Substratstrukturierung mittels chemischer Prozesse, dem mechanischen Bearbeiten oder der Laserstrukturierung bietet das Plasmaätzen eine einfache und auf etablierte Prozesse übertragbare Methode an, die Substrattopographie gezielt einzustellen.

Um den Einfluss der Substrattopographie auf die Mikrostruktur und die elektrischen Eigenschaften der Schicht zu untersuchen, werden Stahl-Substrate unterschiedlich lange mit einem Plasmaprozess vorbehandelt und anschließend mittels Li-Ni-Mn-Co-O beschichtet.

5.4.1 Einfluss auf die Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der 100 nm dicken Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten, abgeschieden bei einem Argon-Arbeitsgasdruck von 7 Pa, ist unabhängig von der Plasmaätzzeit und daher von der Substrattopographie (vergleiche Abbildung 4.51 bis Abbildung 4.54). Die ermittelten Ergebnisse unterscheiden sich kaum von denen im vorherigen Kapitel (Kapitel 5.3: Einflüsse der Schichtdicke).

5.4.2 Einfluss auf die Rauheit

Abbildung 4.48 zeigt, dass die Rauheit (R_{ms}) mit steigender Plasmaätzzeit ansteigt. Während polierte Edelstahl-Substrate eine Rauheit von 5 nm aufweisen, steigt diese auf 15 nm nach 12-minütiger Plasmaätzzeit an. Mit steigender Plasmaätzzeit wächst sie auf 81 nm nach 180-minütiger Plasmaätzzeit an. Die Zerstäubungsausbeute Y hängt vom zerstäubten Material selbst, der Ionenmasse, der Ionenenergie, dem Einfallswinkel der Ionen, der Substrattemperatur [149, 151, 163] und zusätzlich von der Rauheit und der Eindringtiefe ab, welches von Makeev und Barabasi [164] gezeigt wurde. Für kleine Rauheitswerte ist die Zerstäubungsausbeute $Y \sim (R_{ms})^2$. Abhängig vom Oberflächenwinkel kann die Zerstäubungsausbeute bis zu 200 % einer ideal flachen Oberfläche betragen.

Nach dem Polieren sind die Substrat-Oberflächen nicht perfekt eben und kleine Erhebungen und Vertiefungen existieren, deren Zerstäubungsausbeuten sich unterscheiden. Dadurch wird die Oberfläche inhomogen abgetragen und mit zunehmender Plasmaätzzeit immer weiter aufgeraut. Zusätzlich können die verschiedenen Kornorientierungen, sowie die unterschiedliche Zerstäubungsausbeute zwischen Korn und Korngrenze die Entwicklung der Oberfläche während des Ätzprozesses beeinflussen. Außerdem weist das Substrat zwei verschiedene Phasen auf mit einer unterschiedlichen Ätzrate. Die Temperaturentwicklung während des Ätzprozesses kann dafür sorgen, dass die Mobilität der Oberflächenatome zunimmt und durch Diffusionsprozesse an der Oberfläche eine Glättung der Oberfläche hervorgerufen wird.

Nach der Dünnschichtabscheidung weisen die Schichten einen kleineren Rauheitswert auf, als die zuvor plasmageätzten Substrate. Die Entwicklung der Oberflächentopographie von NMC-Dünnschichtkathoden oder Materialien mit derselben R-3m-Kristallstruktur wie LiCoO_2 , ist bis jetzt in der Literatur noch nicht analysiert worden. Jedoch untersuchten verschiedene Gruppen den Einfluss der Oberflächenmorphologie des Substrats auf das Schichtwachstum.

So zeigten Filatova et al. [165], dass die Rauheit von amorphen Al_2O_3 -Schichten auf Silizium-Substraten mit steigender Schichtdicke zunimmt. Ähnlich Ergebnisse wurden für TiN auf Silizium-Substraten von Shen et al. [166] gezeigt. Außerdem zeigten Sehn et al. auch [167], dass die Rauheitsentwicklung vom Substratmaterial sowie von der Substrattopographie abhängig ist. Während (Ti,Al)N mit steigender Schichtdicke auf glatten Silizium-Substraten rauer wird, tritt ein Glättungseffekt bei der Beschichtung von rauen Schnellarbeitsstählen (engl. high-speed-steel (HSS)) auf. Zusätzlich zeigten Shen et al. [168] für Aluminium einen Glättungseffekt auf Titan-Substraten am Anfang des Schichtwachstums (Schichtdicke geringer als 4 nm) während mit weiterer Zunahme der Schichtdicke die Rauheit wieder ansteigt. Ein solches Verhalten wurde ebenfalls von Xu et al. [169] für Kupfer auf Al_2O_3 -Substraten gefunden.

Die Rauheit nahm mit steigender Schichtdicke bis zu einer Schichtdicke von 160 nm immer weiter ab, bis sie danach wieder zunahm (vergleiche Abbildung 4.48). Es scheint, dass die 100 nm dicken abgeschiedenen Li-Ni-Mn-Co-O-Schichten ebenfalls einen Glättungseffekt auf den rauen Edelstahl-Substraten aufweisen. Die Differenz zwischen der Rauheit des Edelstahl-Substrats und der wie abgeschiedene Schicht nimmt mit steigender Plasmaätzzeit weiter zu, was darauf hindeutet, dass der Glättungseffekt mit steigender Substrat-Rauheit ausgeprägter ist. Nach der Wärmenachbehandlung steigt die Rauheit, unabhängig von der Plasmaätzzeit um durchschnittlich 9 nm an, was sich durch das Kornwachstum in den Schichten erklären lässt.

5.4.3 Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften

Die Kristallorientierung hat, wie von Xie et al. [162] gezeigt, direkten Einfluss auf den Lithium-Diffusionskoeffizienten, welcher mit der Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsmechanismus korreliert. Neben der Kristallstruktur, der chemischen Zusammensetzung und der Kornorientierung hat zudem die Korngrenzendichte einen Einfluss auf die Lithium-Diffusion [170]. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Plasmaätzzeit des Substrats, hervorgerufen durch die erhöhte Oberfläche, zu. Die Aktivierungsenergie des Leitfähigkeitsmechanismus beträgt circa 0,23 eV und ist unabhängig von der Plasmavorbehandlung.

Der Leitfähigkeitsmechanismus ist von Pan et al. [171] für das NMC-System untersucht worden. Sie beschreiben, dass die Lithium-Ionen über einen Hopping-Mechanismus diffundieren und die Aktivierungsenergie für den Mechanismus für Lithium-Ionen in der Nachbarschaft von Nickel-Ionen kleiner ist, als wenn die Lithium-Ionen mit Mangan- und Kobalt-Ionen umgeben wären. Swieczek et al. [172] und Molenda and Milewska [173] ermittelten eine Aktivierungsenergie für NMC in Pulverform, welche zwischen 0,16 eV und 0,52 eV lag. Die Aktivierungsenergie hängt nicht nur von der chemischen Zusammensetzung und der Valenzelektronenkonfiguration, sondern auch von der Synthesemethode der Pulver ab.

Die Aktivierungsenergie für $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ wird an dünnen Schichten von Rao und Hussain [174] bestimmt und liegt zwischen 0,28 eV und 0,36 eV. Dabei sinkt die Aktivierungsenergie mit steigendem Nickelgehalt, was in guter Übereinstimmung mit den von Pan et al. ermittelten Ergebnissen ist [171]. Die ermittelte Aktivierungsenergie für Lithium- und Nickel-reiche Li-Ni-Mn-Co-O-Dünnschichten stimmt somit mit den Ergebnissen überein, die in der Literatur veröffentlicht worden sind.

5.5 Einflüsse des Substratwinkels

Großindustriell könnten Lithium-Ionen-Batterien durch sogenannte Roll-to-Roll-Prozesse (R2R) hergestellt werden [175]. Eine schematische Zeichnung dieses Prozesses mit anschließender Wärmenachbehandlung ist auf Abbildung 5.13 dargestellt. Dabei wird ein flexibles Substrat über Umlenkrollen unter einer Beschichtungsquelle vorbeigeführt, wobei das Substrat kontinuierlich beschichtet wird. Die Schichtdicke kann zum einen durch die Aufwachsrate selbst, aber auch über die Verweildauer, bzw. die Geschwindigkeit mit der sich das Substrat bewegt, beeinflusst werden. Dabei ändert sich der Beschichtungswinkel kontinuierlich, was einen erheblichen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben kann. Um den Einfluss dieses Winkels zu untersuchen, wird ein Modellversuch konzipiert, welcher es erlaubt, den Beschichtungswinkel beliebig zu ändern, während der Abstand zwischen Target und Substrat konstant bleibt. Dieser ist auf Abbildung 5.14 zu sehen.

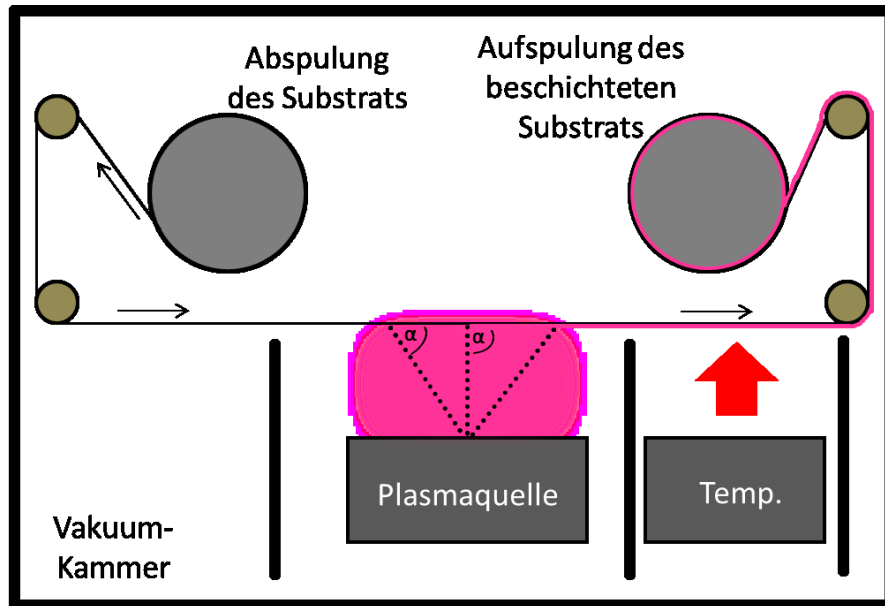


Abbildung 5.13: Schema eines Roll-to-Roll-Prozesses (R2R) mit anschließender Wärmenachbehandlung.

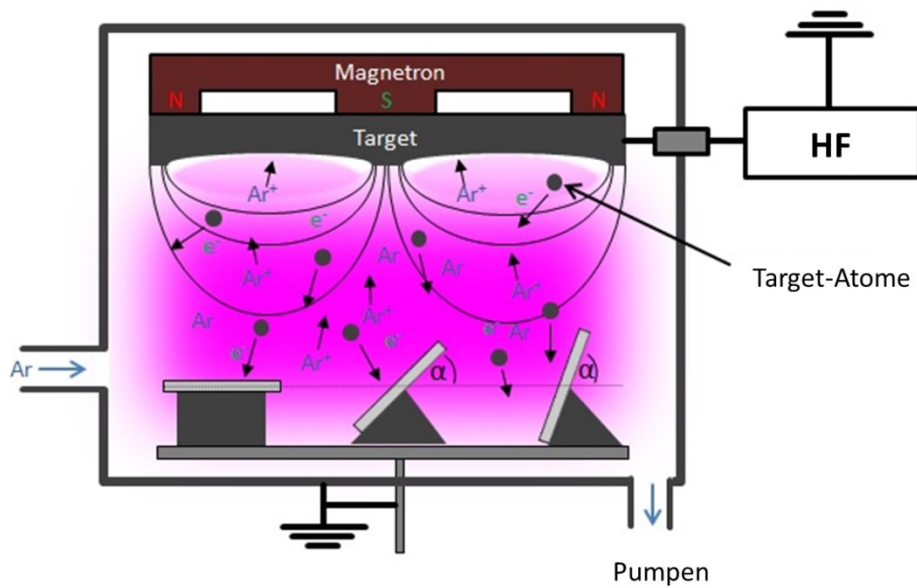


Abbildung 5.14: Schema des untersuchten Modellersuchs zur Bestimmung des Einflusses des Winkels zwischen Target und Substrat während der Dünnschichtabscheidung.

5.5.1 Einfluss auf die chemische Zusammensetzung

Abbildung 4.59 zeigt die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit des Winkels zwischen Target und Substrat während der Abscheidung. Wie bei der Variation des Argon-Arbeitsgasdruckes (Kapitel 4.1.1) enthält die Schicht, verglichen mit der Targetzusammensetzung, weniger Lithium. Die Ursachen dafür sind bereits in Kapitel 5.1.1 diskutiert worden. Außerdem ist die chemische Zusammensetzung unabhängig vom Winkel der Substrate während der Abscheidung (siehe Abbildung 5.15)

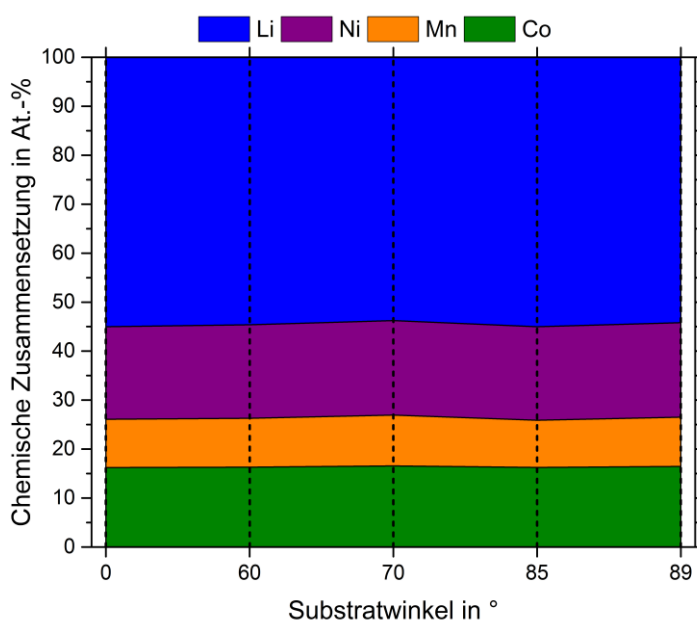


Abbildung 5.15: Schematische Zusammensetzung wärmenachbehandelter Schichten in Abhängigkeit des Substratwinkels während der Abscheidung.

Die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit des Winkels während der Abscheidung ist in der Literatur kaum untersucht worden. Die meisten Veröffentlichungen beschränken sich auf die Untersuchung von metallischen Schichten hinsichtlich ihrer Oberflächentopographie und Mikrostruktur, wobei die chemische Zusammensetzung eine untergeordnete Rolle spielt. Tolendo et al. [176] untersuchten die chemische Zusammensetzung von reaktiv zerstäubten ZnO-Schichten bei verschiedenen Winkeln. Dabei beobachtete er, dass der Anteil an metallischem Zink mit steigendem Abscheidewinkel abnimmt, welches mit der sinkenden Abscheiderate mit steigendem Substratwinkel zusammenhängen kann. Als Grund machte er den Abschattungseffekt, welche mit steigendem Winkel größer wird, aus. Solch ein Abschattungseffekt existiert, wie später diskutiert wird, für die hier untersuchten Schichten nicht, was der Grund für die fehlende Veränderung der Oberflächenrauheit mit dem Abscheidewinkeln sein könnte.

5.5.2 Einfluss auf die Mikrostruktur und die Oberflächentopographie

Yu und Thompson [177] und He et al. [178] zeigten für metallische Filme, dass die intrinsischen Spannungen vom Winkel während der Abscheidung beeinflussbar sind. So nehmen diese für Aluminium mit steigendem Winkel ab. Da die Ausbildung unterschiedlicher Kristallorientierungen ein Zusammenspiel aus dem Abbau innerer Spannungen und der Reduktion der Grenzflächenenergie ist, kann die unterschiedliche Textur zwischen der 0°- und 60°-Probe wie folgt erklärt werden. Mit zunehmenden Abscheidewinkeln nehmen die Spannungen in der Schicht weiter ab. Dadurch wird der Anteil an der Energiereduktion, welcher durch die Minderung der Spannungsenergie erreicht werden kann, immer geringer. Die Energiereduktion durch das Herabsetzen der Grenzflächenenergie gewinnt immer mehr an Bedeutung. Dies findet statt, indem sich (003)-orientierte Körner bilden.

Wie Abbildung 4.65 zeigt, ist die Rauheit der wärmenachbehandelten Schichten unabhängig vom Winkel während der Abscheidung. Dies kann zum einen daran liegen, dass die erhöhte Schichtoberfläche durch die Wärmenachbehandlung und der damit stattfindenden Oberflächendiffusion abgebaut wurde oder, dass die geringe Schichtdicke von 100 nm, zu gering ist, um mögliche Abschattungseffekte hervorzurufen.

5.6 Einflüsse des Substratmaterials

Im folgenden Kapitel sollen die mittels Röntgenbeugung, Raman-Spektroskopie und XPS-Sputtertiefenprofile gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und diskutiert werden. Dabei soll zuerst allgemein auf die mikrostrukturellen Untersuchungen eingegangen werden und danach die Ergebnisse der XPS-Sputtertiefenprofile genauer betrachtet werden.

5.6.1 Einfluss des Substratmaterials auf die Mikrostruktur

Auf den unterschiedlichen Substratmaterialien weisen alle wie abgeschiedenen Schichten eine kristalline Phase auf, welche der Schicht-Struktur zugeordnet werden kann. Alle wie abgeschiedene Schichten weisen einen Reflex auf, welcher dem (018)-Reflex entspricht. Außerdem weisen Schichten abgeschieden auf Chrom, Nickel, Silizium, Edelstahl, TiN und Wolfram einen weiteren (012)-Reflex auf, wobei Wolfram zusätzlich noch einen dritten Reflex erzeugt, der von den (01-4)-Ebenen stammt. In Kombination mit den Ergebnissen der Raman-Untersuchungen lässt sich aufgrund der fehlenden Raman-Banden, wie bereits im Kapitel zuvor diskutiert, darauf schließen, dass es sich bei der kristallinen Phase wieder um eine ungeordnete Schicht-Struktur handelt, welche mittels anschließender Wärmenachbehandlung in eine geordnete Schicht-Struktur überführt werden kann.

Mit der Wärmenachbehandlung entwickelt sich bei allen Schichten, mit Ausnahme der Gold- und Wolfram-Substrate, der (003)-Reflex. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Material des Substrats weniger Einfluss auf die Mikrostruktur der Schicht hat, sondern mehr durch die Prozessparameter, wie z.B. Druck (siehe Kapitel 4.7), beeinflusst wird. Jedoch ergeben sich nach der Beschichtung und auch nach der Wärmenachbehandlung weitere, für jedes Substratmaterial spezifische, Eigenheiten, welche im nächsten Kapitel erläutert werden sollen.

5.6.2 Einfluss des Substratmaterials auf die Grenzfläche Dünnschicht/Substrat

Aluminium-Substrat

Nach der Dünnschichtabscheidung von 200 nm dicken Schichten mittels Magnetronzerstäubung weist das Schichtsystem auf Aluminium einen breiten Reflex bei $16,1^\circ$ auf. Dies bedeutet, dass neben der kristallinen Schicht eine weitere kristalline Phase vorliegen muss. Jedoch erweist sich die Phasenbestimmung aufgrund des Auftretens nur eines Reflexes als sehr schwer und es kann nur gemutmaßt werden. So könnte es sich bei der kristallinen Phase um LiAl_5O_8 handeln. Dies ist ein Ionen- und Elektronenhalbleiter, was bei einer geschlossenen Schicht zwischen Dünnschichtkathode und Substrat zum Ausfall der gesamten Zelle führen könnte, da die an der Reaktion beteiligten Elektronen schwer abgeleitet werden können [179].

Auch nach der Wärmenachbehandlung treten weitere kristalline Phasen auf, welche schwer zu identifizieren sind. Bei einer Phase könnte es sich um die leitfähige intermetallische LiAl_3 -Phase handeln. Bei der anderen Phase, welche Reflexe um 18° aufweist, könnte es sich um Verbindungen im Stoffsystem Li-Al-O handeln. Solch eine Schlussfolgerung wird durch das XPS-Sputtertiefenprofil nach der Wärmenachbehandlung gestützt (siehe Abbildung 4.72). Doch ist eine Intensitätserhöhung des Sauerstoffes direkt vor bzw. in der Grenzfläche erkennbar, welche zeitgleich einen Anteil an Aluminium und Lithium aufweist. Die gesamte Durchmischungszone zwischen Schicht und Substrat beträgt circa 90 nm. Da die auftretende Phase nicht identifiziert werden kann, ist es sehr schwer Aussagen bezüglich der elektronischen Eigenschaft zu treffen. Da es sich wahrscheinlich um eine Sauerstoffverbindung handelt, ist diese ein Elektronenhalbleiter oder ein Isolator. Beides kann zum Ausfall der Batterie führen.

Die Standardbildungsenthalpie vom Li-Ni-Mn-Co-O-System ist noch nicht bekannt. Für das System LiCoO_2 , LiNiO_2 und $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ wurden hingegen die Standardbildungsenthalpien von Navrotsky und Wang [180] berechnet. Sie zeigen, dass die Standardbildungsenthalpie vom Nickelgehalt im System abhängt. So beträgt die Standardbildungsenthalpie für LiCoO_2 ungefähr $-116,82 \text{ kJmol}^{-1}$ und für LiNiO_2 etwa $-50,87 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Standardbildungsenthalpie für Li-Ni-Mn-Co-O-Systeme sollte demnach in der gleichen Größenordnung liegen. Die Standardbildungsenthalpie im System Li-Al-O liegen um ein vielfaches unter denen oben genannten Batteriematerialien und betragen für LiAl_5O_8 , LiAlO_2 und Li_5AlO_4 circa $-4517,2 \text{ kJmol}^{-1}$, $-1190,5 \text{ kJmol}^{-1}$ und $-2360,2 \text{ kJmol}^{-1}$ [181]. Somit können sich alle drei aufgeführten Phasen während der Abscheidung und während der Wärmenachbehandlung bilden, da alle die Gesamtenergie des Systems herabsetzen würden. Aufgrund des Auftretens von unterschiedlichen Phasen während der Dünnschicht-Abscheidung und auch der Wärmenachbehandlung, ist Aluminium als Substratmaterial weniger geeignet.

Gold-Substrat

Die mikrostrukturellen Untersuchungen mittels GIXRD zeigen für die wie abgeschiedene sowie wärmenachbehandelte Schicht, abgeschieden auf Gold, keine weiteren Reflexe auf, was bedeutet, dass sich, anders als bei Aluminium als Substratmaterial, keine zusätzliche kristalline Phase ausgebildet hat (vergleiche Abbildung 4.73).

Das zugehörige XPS-Sputtertiefenprofil (Abbildung 4.74) nach der Wärmenachbehandlung zeigt, dass Gold etwas in die Schicht hineindiffundiert, während Sauerstoff und Mangan auch in das Substratmaterial diffundieren. Die Durchmischungszone beträgt circa 180 nm. Gellert et al. [182] untersuchten mittels ToF-SIMS die Grenzschicht zwischen Li-Ni-Mn-O-Schichten und mit Gold beschichteten Edelstahl-Substraten. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die Schicht selbst nur eine geringe Durchmischung mit dem Gold zeigt. Außerdem konnten sie zeigen, dass sowohl Eisen als auch Chrom aus dem Substrat durch die Goldschicht hindurch in die Schicht diffundiert. Dabei diffundieren Eisen und Chrom bis zur Schichtoberfläche, (Dicke circa 800 nm). Diese Eigenschaft macht Gold als dünne Diffusionsbarriere zwischen einem Edelstahl-Substrat und der aktiven Li-Ni-Mn-Co-O-Schicht uninteressant. Obwohl Gold keine Reaktion mit der Schicht zeigt ist auch dieses Material weniger geeignet, da es eine große Durchmischungszone aufweist.

Chrom-Substrat

Wird Chrom als Substratmaterial verwendet, so weisen alle, zur Schicht gehörenden Reflexe eine Verschiebung zu kleineren Winkeln auf (vergleiche Abbildung 4.75). Dies könnte durch den Einbau von Chrom-Ionen in die Schicht-Struktur hervorgerufen werden, da Chrom-Ionen gegenüber Kobalt- und Mangan-Ionen einen größeren Ionenradius besitzen, (0,0615 nm) und dadurch sich die Gitterkonstanten verändern [40].

Das XPS-Sputtertiefenprofil in Abbildung 4.76 zeigt eine weite Durchmischung aller vorhandenen Elemente. Die Durchmischungszone beinhaltet die komplette abgeschiedene Schicht und einen doppelt so großen Teil des Substratmaterials und ist circa 600 nm groß. Madhavi et al. [183] zeigten für das LiCoO_2 -System eine Reduktion der Gitterparameter mit steigendem Chromgehalt. Außerdem konnte sie nachweisen, dass mit steigendem Chromgehalt die Fähigkeit des Systems, Lithium reversibel ein- und auszulagern abnimmt und für LiCrO_2 im Spannungsbereich zwischen 2,7 V – 4,3 V völlig zum Erliegen gekommen ist. Daher ist Chrom sowohl als Substratmaterial als auch als Zwischenschicht ungeeignet.

Nickel-Substrat

Wird Nickel als Substratmaterial verwendet, so treten nach der Wärmenachbehandlung weitere Reflexe auf, welche höchstwahrscheinlich dem NiO zugeordnet werden können (vergleiche Abbildung 4.77). NiO ist ein Halbleiter, womit sich die gebildete Phase negativ auf die Elektronenleitung auswirken kann [184]. Hinsichtlich des XPS-Sputtertiefenprofils in Abbildung 4.78 weist Nickel nur eine schwache Tendenz auf, in die Schicht hinein zu diffundieren. Grund dafür könnte sein, dass die Schicht selbst Nickel-Ionen enthält und somit die Triebkraft für die Durchmischung fehlt, wodurch die Durchmischungszone circa 90 nm groß ist. Auffällig ist auch, dass der Mangan-Anteil recht hoch ist. Dieser kann jedoch nicht von der Schicht stammen, wodurch davon auszugehen ist, dass das Substrat selbst eine hohe Verunreinigung mit Mangan besitzt. Im allgemeinen Sprechen die gefundenen mikrostrukturellen und profilometrischen Ergebnisse für eine Eignung von Nickel als Substratmaterial.

Silizium-Substrat

Bei der wie abgeschiedenen sowie wärmenachbehandelten Schichten auf Silizium ist eindeutig eine kristalline $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Phase zu identifizieren (siehe Abbildung 4.79). Auch zeigt das zugehörige XPS-Sputtertiefenprofil nach der Wärmenachbehandlung eine Intensitätserhöhung des Silizium- und des Lithiumsignals an der Schicht/Substrat-Grenzfläche wobei die Durchmischungszone circa 50 nm groß ist (vergleiche Abbildung 4.80).

Vergleicht man die Standardbildungsenthalpie der beschriebenen Kathodenmaterialien (zwischen $-116,82 \text{ kJmol}^{-1}$ und $-50,87 \text{ kJmol}^{-1}$ und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ $-2559,7 \text{ kJmol}^{-1}$ [185]), so ist die Triebkraft am höchsten für die Bildung von $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ die Reduzierung der Gesamtenergie des Systems. $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ besitzt eine große Bandlücke von 4,776 eV und ist damit ein Isolator [186, 187]. Bildet sich zwischen Substrat und Dünnschichtkathode eine geschlossene Schicht aus, könnte dies, wie bereit bei Aluminium als Substratmaterial, zu Problemen beim Betreiben der Batterie führen. Des Weiteren könnte es aufgrund der Tatsache, dass $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ das Endprodukt einer vollständig geladenen SiO_2 -Konversionsanode bildet, zu Komplikationen während des Batteriebetriebs kommen, womit eine Eignung von Silizium als Substratmaterial fraglich ist [188].

Edelstahl-Substrat

Das XPS-Sputtertiefenprofil zeigt, dass sowohl die Eisen- als auch die Chromatome in die Schicht hineindiffundieren, wobei sich Chrom an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat anlagert. Zusätzlich diffundiert auch Sauerstoff in das Edelstahl-Substrat (vergleiche Abbildung 4.82). Die komplette Durchmischungszone ist circa 80 nm tief. Obwohl eine Durchmischung stattfindet, ist Edelstahl als Substratmaterial geeignet.

TiN-Zwischenschicht

Wird TiN als Zwischenschicht zwischen Dünnschichtkathode und Edelstahl-Substrat verwendet, so ändert sich die Mikrostruktur, verglichen mit der auf dem reinen Edelstahl-Substrat, kaum (Abbildung 4.83).

Das gemessene XPS-Sputtertiefenprofil zeigt jedoch ein komplett anderes Bild (Abbildung 4.84). Auffällig ist, dass Titan weitaus weiter zur Dünnschichtkathode diffundiert als Stickstoff. Zudem erhöht sich die Intensität von Sauerstoff in dem Bereich, in den nur Titan und nicht Stickstoff vorgedrungen ist. Dies lässt auf eine Reaktion zwischen Titan und Sauerstoff schließen. Die neue Ti-O-Phase kann zum einen aufgrund fehlender neuer Reflexe nach der Wärmenachbehandlung amorpher Natur sein. Zum anderen könnte sie auch kristallin sein, wobei die fehlenden Reflexe auf das geringe Anregungsvolumen bei der XRD-Messung zurückzuführen ist. Aufgrund der tiefen Diffusion von Sauerstoff in die TiN-Schicht beträgt die Durchmischungszone 174 nm.

Grund dafür ist die niedrigere Bildungsenthalpie von TiO_x gegenüber TiN. Diese liegt für kristallines TiO_x , zwischen $-441,83 \text{ kJmol}^{-1}$ für $\text{TiO}_{0,81}$ und $-648,44 \text{ kJmol}^{-1}$ für $\text{TiO}_{1,26}$ [189], je nach Sauerstoffgehalt. Die Bildungsenthalpie von TiN beträgt -336 kJmol^{-1} [190]. Das gebildete amorphe Ti-O-Netzwerk besitzt zwar im Vergleich zu den Literaturwerten für kristallines TiO_x eine niedrigere Bildungsenthalpie, sie muss aber trotzdem geringer sein als die von TiN.

Des Weiteren können die Grenzflächenenergien bei der Ausbildung der amorphen Ti-O-Phase eine Rolle spielen. Da Grenzflächenenergie bei der Beteiligung einer amorphen Phase geringer sind, wie Grenzflächen zwischen zwei kristallinen Phasen, könnte es für das Gesamtsystem energetisch günstiger sein, eine dünne amorphe Phase zwischen den beiden kristallinen Phasen zu entwickeln. Die Bildung einer kristallinen TiO_2 -Schicht zwischen einem Titan-Substrat und einer LiCoO_2 -Schicht bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte von Nam et al. [191] gezeigt werden. Durch die Bildung einer Ti-O-Phase ist TiN als Substratmaterial nicht geeignet.

Wolfram-Substrat

Die Röntgenuntersuchungen (GIXRD) vor und nach der Wärmenachbehandlung unterscheiden sich deutlich voneinander (Abbildung 4.85). So weist die wärmenachbehandelte Schicht eine Vielzahl neuer Reflexe auf, welche alle eindeutig der Li_2WO_4 -Phase zugeordnet werden können.

Das XPS-Sputtertiefenprofil in Abbildung 4.86 zeigt, dass Wolfram komplett durch die gesamte Schicht bis hin zur Schichtoberfläche diffundiert. Li_2WO_4 ist ein Lithium-Ionen-Leiter, jedoch kein Elektronenleiter [192, 193], wodurch es auch als Feststoffelektrolyt eingesetzt werden kann [194]. Dies könnte zu Problemen führen, falls die Dünnschichtkathode mittels Li_2WO_4 komplett vom Substrat isoliert wird, wodurch Wolfram als Substratmaterial ungeeignet ist. Werden Kathodenoberflächen mit Li_2WO_4 beschichtet, so reduziert dieses den Grenzflächenwiderstand und verbessert damit die elektrochemischen Eigenschaft der Kathode [195, 196]. Wird jedoch eine Li_2WO_4 Kathode nicht mit einer Lithium-Anode, sondern mit einer Graphit-Anode kombiniert, so kann die Auflösung von Li_2WO_4 im Flüssigelektrolyt eine ständige Zersetzung der SEI an der Graphite-Anode zur Folge haben, wodurch Lithium durch die ständige Erneuerung der SEI irreversibel verbraucht wird [197].

Zusammenfassung der Substrateignungen

Es lässt sich festhalten, dass die verschiedenen Substratmaterialien auf die Ausbildung der Mikrostruktur der Dünnschichtkathode selbst wenig Einfluss haben. Dieses Verhalten entspricht nicht dem von Jacob et al. [118] postuliert, welche zeigten, dass die Intensität des (003)-Reflexes vom Substratmaterial abhängt. Schichten abgeschieden auf Gold oder Saphir zeigen einen stärker ausgeprägten (003)-Reflex als auf Edelstahl oder Silizium. Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten könnten die beiden unterschiedlichen Herstellungsmethoden sein. Während die hier untersuchten Schichten mittels Hochleistungskathodenzerstäubung mit anschließender Wärmenachbehandlung hergestellt wurden, sind die von Jacob et al. Schichten mittels PLD in Kombination einer Hochtemperaturabscheidung synthetisiert worden. Die meisten Materialien reagieren jedoch mit der Schicht, was zur Folge hat, dass das Aktivmaterial verunreinigt wird und sich dadurch elektrochemischen Eigenschaften, wie z.B. die Kapazität, verändern. Aber auch durch die Diffusion von Substratmaterial in die Schicht können die elektrochemischen Eigenschaften, wie im Fall von Chrom, erheblich beeinflusst werden.

Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse über die verschiedenen Substratmaterialien zusammengefasst und gegenübergestellt. Der Übersicht halber sind diese in Tabelle 3 zusammengetragen. Wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, hat das Substratmaterial wenig Einfluss auf die sich ausbildende Mikrostruktur und es entsteht auf allen Materialien die Schicht-Struktur. Die Raman-Ergebnisse zeigen aber, dass sehr wohl Unterschiede im Grad der Kationenordnung existieren, wobei diese für das Nickelsubstrat am höchsten sind.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Eigenschaften verschiedener Substratmaterialien. „++“ bedeutet dabei, dass das Material bei der jeweiligen Kategorie sehr gute Eigenschaften aufweist. „+“ steht somit für gute, „0“ für durchschnittliche, „-“, für schlechte und „- -“, für sehr schlechte Eigenschaften in der jeweiligen Kategorie.

	Kristallwachstum	Reaktion während der Abscheidung	Reaktion während der Wärmenachbehandlung	Diffusions-sperre	Kosten	Als Wafer verfügbar	Als dünne Folie verfügbar
Aluminium	+	-	-	+	+	++	++
Gold	0	+	+	-	--	--	+
Chrom	-	+	+	--	-	-	+
Nickel	++	-	-	++	0	-	+
Silizium	+	--	--	+	+	++	--
Edelstahl	+	+	++	+	++	++	++
Titannitrid	+	+	--	-	--	--	--
Wolfram	+	+	--	--	--	-	+

Während der Abscheidung kommt es auf einigen Substraten zu Reaktionen zwischen dem Material, welches abgeschieden wird und dem Substrat. Diese Reaktionen können sich negativ auf die elektrochemischen Eigenschaften auswirken, z.B. indem sie die Menge an Aktivmaterial reduzieren. Diese Materialien sind vor allem Aluminium und Silizium ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Will man nicht nur wie abgeschiedene Schichten einsetzen, so bedarf es einer Wärmenachbehandlung. Dabei kann es bei manchen Substratmaterialien zu starken Reaktionen mit der Schicht kommen. So bildet sich Titanoxid auf Titannitrid als Substratmaterial, oder Li_2WO_4 bei Wolfram als Substratmaterial. Diese Reaktionen reduzieren nicht nur die Menge an Aktivmaterial, sondern können auch im schlimmsten Fall durch ihre isolierend Eigenschaft zum Totalausfall der gesamten Lithium-Ionen-Batterie führen.

Die Abwesenheit solcher Reaktionen auf manchen Substraten während der Abscheidung und Wärmenachbehandlung ist nicht gleichbedeutend mit guten Eigenschaften als Diffusionssperre. So diffundiert Gold circa 100 nm in die Schicht hinein, während Chrom die komplette Schicht, bis zur Oberfläche hin, durchdringt.

Die Auswahl des richtigen Substratmaterials ist eine komplexe Angelegenheit und kann sicherlich von Fall zu Fall unterschiedlich ausfallen. So besitzt jedes Substratmaterial gewisse Vor- und Nachteile. Werden die in der Tabelle 3 aufgeführten Eigenschaften betrachtet, so kristallisiert sich für Li-Ni-Mn-Co-O-basierte Dünnschichtkathoden Nickel als geeignetes Substratmaterial heraus. Die Schicht weist den höchsten Ordnungsgrad an Kationen auf, während die Nebenreaktionen während der Abscheidung und Wärmenachbehandlung gering sind. Außerdem diffundiert es nicht in die Kathode hinein und die Kosten halten sich im Rahmen. Als Substratmaterial für Li-Ni-Mn-Co-O-basierte Dünnschichtkathoden sind Chrom und Wolfram völlig ungeeignet, da sie eine große Durchmischungszone aufweisen oder sogar soweit mit dem Kathodenmaterial reagieren, dass neue Phasen entstehen, welche einen Batteriebetrieb unmöglich machen.

Sollen Batterien im großen industriellen Maßstab gefertigt werden, so sind die Kosten zudem entscheidend, ob das Material als mögliches Substrat, bzw. Zwischenschicht in Frage kommt. Die Materialkosten von Gold, Chrom, Wolfram und Titanitrid als Bulk-Material sind sehr hoch, im Gegensatz zu Aluminium oder Silizium.

Außerdem muss die Kompatibilität des Materials mit der gewünschten Fertigungsmethode vorhanden sein. So benötigen R2R-Prozesse dünne, aufwickelbare Folien wobei hier alle metallischen Substratmaterialien in Frage kommen, während zum Beispiel Silizium ausscheidet. Soll mit Cluster-Anlagen produziert werden, so muss das Material billig als Wafer vorliegen, wie zum Beispiel Silizium. Silizium bietet außerdem den Vorteil, dass man Mikrosysteme, welche auf Silizium-Wafer aufgebracht werden, direkt mit einer Lithium-Ionen-Batterie kombinieren lassen und so beispielhaft autarke Sensoren hergestellt werden können. Eine weitere Möglichkeit wäre es, das gewünschte Substratmaterial als dünne Schicht mittels Plasmaprozessen aufzutragen, womit die Produktion mittels R2R- oder Cluster-Maschinen möglich ist. Jedoch müssen dafür weitere Untersuchungen durchgeführt werden um sicherzustellen, dass die aufgebrachte Zwischenschicht nicht mit dem eingesetzten Substrat reagiert.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit befasste sich mit der Abscheidung und Analyse von Lithium- und Nickel-reichen Li-Ni-Mn-Co-O-Dünnschichtkathoden für Lithium-Ionen-Batterien, welche durch das Hochfrequenz-Magnetron-Hochleistungskathodenzerstäuben synthetisiert wurden. Zum Einsatz kam ein Lithium- und Nickel-reiches Li-Ni-Mn-Co-O-Target. Zur Untersuchung der hergestellten Schichten kamen verschiedene Analysemethoden zum Einsatz. So erfolgte die Analyse der chemischen Zusammensetzung durch die optische Plasmaemissionsspektroskopie und der Trägergas-Heißextraktion. Die Mikrostruktur wurde durch die Röntgendiffraktometrie (XRD), der Röntgenreflektometrie (XRR), der Raman-Spektroskopie, sowie verschiedenen Mikroskopieverfahren wie der Rasterelektronenmikroskopie (REM), der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Um Aufschluss über die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften zu erlangen wurden spezielle Schichten mittels der Impedanzspektroskopie, sowie der Galvanostatik und der Zyklovoltametrie untersucht. Außerdem wurden Tiefenprofile mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erstellt.

Am Anfang wurde der Einfluss des Argon-Arbeitsgasdrucks auf die Schichteigenschaften untersucht. Dazu wurden Schichten mit einer Hochfrequenzleistung von 100 W und Arbeitsgasdrücken zwischen 0,2 Pa und 20 Pa abgeschieden. Die Schichtdicke betrug 1 μm . Alle abgeschiedenen Schichten zeigten, wie materialwissenschaftlich angestrebt, unabhängig vom Arbeitsgasdrucks einen höheren Anteil von Lithium und Nickel. Der Anteil der Übergangsmetallionen Nickel, Mangan und Kobalt werden vom Arbeitsgasdruck kaum beeinflusst, wohingegen das Lithium/Sauerstoff-Verhältnis mit steigendem Arbeitsgasdruck weiter abnimmt. Alle wie abgeschiedenen Schichten wiesen selbst bei dieser Niedertemperaturdeposition eine kristalline Phase auf, wobei sich die Vorzugsorientierung der Körner mit dem Arbeitsgasdruck beeinflussen lässt. Bei einem Argon-Arbeitsgasdruck zwischen 0,2 Pa und 2 Pa waren die Körner in (018)-Richtung orientiert, während in einem Druckbereich zwischen 4 Pa und 20 Pa eine (01-4)-Orientierung vorlag. Es konnte außerdem unter Zuhilfenahme des TEMs an zwei exemplarischen Schichten gezeigt werden, dass diese kristalline Phase eine ungeordnete Schicht-Struktur besitzt, welche durch eine anschließende Wärmenachbehandlung in die geordnete Schicht-Struktur überführt werden konnte.

Um die ungeordnete Schicht-Struktur der wie abgeschiedenen Schichten in die geordnete Schichtstruktur zu überführen, wurde daraufhin der Einfluss der Wärmenachbehandlungsparameter auf die Schichteigenschaften untersucht. Dazu wurde zuerst der Druck während der Wärmenachbehandlung bei 600 °C und danach die Temperatur bei konstantem Wärmenachbehandlungsdruck variiert. Es ist gelungen, Syntheseparameter zu erarbeiten, welche die chemische Zusammensetzung der Schicht nicht beeinflussen. Dadurch ist es möglich, eine sorgfältig eingestellte chemische Zusammensetzung während der Schichtabscheidung ohne größere Komplikationen auf wärmenachbehandelte Schichten mit besseren elektrochemischen Eigenschaften, wie beispielsweise einer höheren Kapazität, zu übertragen.

Jedoch zeigten die so behandelten Schichten Risse, welche sich negativ auf die Batterieeigenschaften auswirken können, weshalb daraufhin die Unterdrückung dieser Rissentstehung durch eine Reduktion der Schichtdicke realisiert werden sollte. Dazu wurden Schichten mit Schichtdicken zwischen 50 nm und 500 nm hergestellt und auf das Rissvorkommen untersucht. Schichten unterhalb einer Schichtdicke von 100 nm weisen keine Risse auf.

Um eine größere Schichtoberfläche und damit eine höhere Lithium-Diffusionsrate während des Batteriebetriebs zu erzeugen, wurde das eingesetzte Stahlsubstrat vor dem Beschichtungsschritt mittels Plasmaätzen behandelt. Die zuvor hergestellten Schichten konnten auf die neuen Edelstahl-Substrate mit erhöhter Oberfläche übertragen werden, ohne dabei die Mikrostruktur zu verändern. Somit lassen sich die ermittelten Prozessparameter auf unterschiedliche Substrattopographien anwenden ohne, dass die Mikrostruktur sich ändert. Anders verhält es sich dabei mit der Rauheit der Schicht. Zwar ist diese auf plasmavorbehandelten Substraten höher als auf Substraten ohne Plasmavorbehandlung, jedoch ist die Rauheit der Schicht nach der Abscheidung geringer als die des Substrats. Dies ist besonders wichtig, wenn man All-Solid-State-Dünnschichtbatterien übereinander Stapeln möchte und die Rauheit der Schichten nicht mit jedem Stapel zunehmen darf, da man sonst Gefahr läuft, durch die erhöhte Rauheit hervorgerufene Abschattungseffekte, einen Kurzschluss in der Batterie zu erzeugen.

Danach konnten erfolgreich ein wichtiger Aspekt der Schichtabscheidung in einer Rolle zu Rolle Anlage (roll to roll: R2R-Anlage) untersucht werden: Beim kontinuierlichen Beschichtungsprozess in der R2R-Anlage ändert sich der Winkel zwischen dem sich bewegenden Band und der Beschichtungsquelle. Um den Einfluss dieses Abscheidewinkels auf die Schicht zu untersuchen wurde ein Modellversuch konzipiert. Dabei wurden Prozessparameter erarbeitet, bei denen der Einfluss des Abscheidewinkels auf die chemische Zusammensetzung der Schicht vollständig unterdrückt werden konnte. Somit ist dieses Materialsystem mit den gefundenen Prozessparametern geeignet für eine großindustrielle Produktion von Dünnschicht-Lithium-Ionen-Batterien per R2R-Beschichtungsanlagen. Auch ist die Mikrostruktur und die Rauheit unabhängig vom Abscheidewinkel, was eine uniforme und gleichbleibende Dünnschichtabscheidung ermöglicht. Außerdem wurden alle abgeschiedenen Schichten unabhängig vom Abscheidewinkel erfolgreich von einer ungeordneten Schicht-Struktur mittels Wärmenachbehandlung in eine geordnete Schichtstruktur überführt.

Zuletzt konnte systematisch und zielgerichtet der Einfluss des Substratmaterials auf die Schichteigenschaften untersucht werden. Dazu wurde auch erstmals der Einfluss des Substratmaterials hinsichtlich des Diffusionsverhaltens zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht vor und nach der Wärmenachbehandlung untersucht. Die ermittelten Ergebnisse führten einerseits zum Ausschluss bestimmter Substratmaterialien wie beispielsweise Chrom und andererseits zur Erkenntnis, dass Nickel für das in dieser Arbeit untersuchte Materialsystem geeignet ist. Außerdem eröffneten die gefundenen Ergebnisse beim Wolframsubstrat vielleicht einen neuen Weg All-Solid-State Dünnschichtbatterien herzustellen. Durch den Kontakt von Wolfram mit NMC in Kombination mit einer Wärmenachbehandlung entsteht der Lithium-Ionenleiter Li_2WO_4 . Wäre es möglich damit eine komplett deckende Schicht aus Li_2WO_4 auf der Schichtoberfläche herzustellen, dann könnte diese als Feststoffelektrolyt benutzt werden ohne dafür ein Li_2WO_4 -Target zu verwenden.

Eigene Veröffentlichungen

Publikationen:

- R. Azmi, V. Trouillet, M. Strafela, S. Ulrich, H. Ehrenberg, M. Bruns
Surface analytical approaches to reliably characterize lithium ion battery electrodes
Surface and Interface Analysis 50 (2018) 43 - 51
- M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H.J. Seifert, S. Ulrich.
Influence of substrate surface roughness on microstructural and electrical properties of Lithium-rich Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes – Vacuum 131 (2016) 240 - 245
- K. Chang, D. Music, M. Strafela, S. Ulrich J.M. Schneider
Quantum mechanically guided design of amorphous Si-Al-M (M=3d metals) anodes for Li ion batteries – Solid State Ionics 303 (2017) 47 - 51
- M. Strafela, J. Fischer, D. Music, K. Chang, J. Schneider, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, H.J. Seifert, S. Ulrich
Dependence of the constitution, microstructure and electrochemical behaviour of magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries on the working gas pressure and annealing conditions - International Journal of Materials Research 108 (2017) 879 - 886
- H. Wulfmeier, A. Omelcenko, D. Albrecht, D. Klimm, W. El Mofid, M. Strafela, S. Ulrich, A. Bund, H. Fritze
Thermal Stability of Materials for Thin-Film Electrochemical Cells Investigated by Thin-Film Calorimetry – MRS Advances 15 (2016) 1043 - 1049
- S. Ulrich, M. Strafela, J. Fischer, C. Ziebert, K. Seemann, H. Leiste, M. Stüber
Festkörper-Lithium-Ionen-Akkumulatoren – Herstellung mit Hilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung – Vakuum in Forschung und Praxis 29 (2017) 14 - 20
- M. Strafela, J. Fischer, K. Seemann, H. Leiste, H.J. Seifert, S. Ulrich
Microstructural and electrochemical comparison of as deposited and heat treated Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for Lithium-ion batteries – Book of Extended Abstracts Lithium Battery Discussions - Electrode Materials, Arcachon, 2015

Vorträge:

- M. Strafela, H. Leiste, T. Bergfeldt, H.J. Seifert, S. Ulrich
Influence of Deposition Angle on the Microstructure of Li-Ni-Mn-Co-O Thin Film Cathodes for Lithium-Ion Batteries - International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego 2016

- M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, S. Ulrich
Li-rich thin film cathodes in the system Li-Ni-Mn-Co-O - 30th Annual MSIT Meeting, Schloss Ringberg, 2016
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Correlation between constitution, microstructure and electrochemical behaviour of magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries - International Conference Materials Science Engineering, Darmstadt, 2014
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Constitution, microstructure and electrochemical behaviour of magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of working gas and annealing pressure - International Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, 2014
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung, Mikrostruktur und den elektrochemischen Eigenschaften von Li-Ni-Mn-Co-O Dünnschichtkathoden für Lithium-Ionen Batterien – 18. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik, Kaiserslautern, 2014
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Thin film cathodes for lithium ion batteries in the material system Li-Ni-Mn-Co-O - MSIT Meeting, Schloss Ringberg, 2014
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries - Portfolio Elektrochemische Speicher im System, Karlsruhe, 2014

Poster-Präsentationen:

- M. Strafela, J. Fischer, N. Arikian, H. Mozaffari-Jovein, H.J. Seifert, S. Ulrich
Influence of substrate material and annealing process on phase and crack formation of LIB electrodes in the system Li-Mn-O - ENERGY, SCIENCE & TECHNOLOGY, Karlsruhe 2015
- M. Strafela, J. Fischer, K. Seemann, H. Leiste, H.J. Seifert, S. Ulrich
Microstructural and electrochemical comparison of as deposited and heat treated Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for Lithium-ion batteries – Lithium Battery Discussions - Electrode Materials, Arcachon, 2015
- M. Strafela, K. Seemann, H. Leiste, H.J. Seifert, S. Ulrich
Influence of the substrate topography on the constitution of Li-rich
Influence of the substrate topography on the constitution of Li-rich Li-Ni-Mn-Co-O thin film for battery application - 9-th Symposium on Vacuum based Science and Technology in conjunction with the 14-th Annual Meeting of the German Vacuum Society – DVG, Kołobrzeg, 2015

- M. Strafela, J. Fischer, K. Seemann, H. Leiste, H.J. Seifert, S. Ulrich
Influence of heat treatment on the microstructure of Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for Lithium-ion batteries - SCI-Arbeitskreis „Methodische Diagnostik, Jülich, 2016
- R. Azmi1, M. Strafela, S.O. Steinmueller, H. Ehrenberg, H.J. Seifert, S. Ulrich, M. Bruns
ToF-SIMS and XPS Characterization of R.F. Magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O Thin Films for Li-ion Batteries - 32nd European Conference On Surface Science, Grenoble, 2016
- M. Strafela, 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 - 7th Symposium on Vacuum based Science and Technology in conjunction with the 12th Annual Meeting of the German Vacuum Society (DVG), Kolobrzeg, 2013
M. Rinke, M. Strafela, S. Spitz, S. Ulrich
Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) zur tiefenaufgelösten Elementanalytik an PVD-Schichten - 18. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik, Kaiserslautern, 2014
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Constitution and microstructure of Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes - Portfolio Elektrochemische Speicher im System, Karlsruhe, 2013
- M. Strafela, J. Fischer, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, S. Ulrich, H.J. Seifert
Constitutional and microstructural correlations of magnetron sputtered Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries - 3. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, Karlsruhe, 2014

7. Anhang

7.1 Literaturlauswertung Li-Ni-Mn-Co-O-Dünnschichtkathoden

Tabelle 4: Literaturübersicht von Dünnschichtkathoden im Stoffsystem Li-Ni-Mn-Co-O

Typ	X D	S M	T M	A M	X S	R S	I D	X R	I P	E X	R A M A n	S I M S	C V	B A T	G I T	A E S	G D O S	M E C h.	S P M	F T I R	Ausgangsmaterial	Parameter	Kap	Zyklen	Lit.
MAG	x	x				x		x						x							Li(Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33})O ₂	2 Pa, 50 W Ar:O ₂	130 mAh/g	2	[121]
MAG	x	x							x					x	x						Li(Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33})O ₂	1,2 Pa 40 W Ar:O ₂	30 µAh/cm ² µm	90	[124]
MAG	x			x											x						Li(Li _{0,2} Mn _{0,54} Co _{0,13} Ni _{0,33})O ₂	5 - 15 mTorr 30 W Ar Ar:O ₂	60 µAh/cm ² µm	200	[125]
MAG	x	x	x												x						Li(Li _{0,2} Mn _{0,54} Co _{0,13} Ni _{0,33})O ₂	10 mTorr 30 W Ar:O ₂	88 µAh/cm ² µm	100	[126]
MAG	x	x						x		x				x	x		x	x			NMC	10 mTorr 150 W - 300 W Ar	110 µAh/cm ² µm	10	[127]
MAG				x											x				x	x	Li(Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33})O ₂	101 W Ar:O ₂	142 µAh/cm ² µm	100	[122]6
MAG	x								x												LiCoO ₂ + LiMn ₂ O ₄ + Ni	2 Pa, ~200 W Ar			[128]

Typ	XRD	SEM	TEM	AEM	XPS	REDS	IMPRD	XPR	ICP	EDX	RAMAN	SIMS	CV	BAT	GITT	AES	GDOSS	Mech.	SPM	FTIR	Ausgangsmaterial	Parameter	Kap	Zyklen	Lit.
MAG	x		x		x	x			x					x							$\text{Li}_{1,2}(\text{Mn}_{0,65}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,1})\text{O}_2$	20 - 25 mTorr 80 W Ar	260 mAh/g	180	[129]
MAG	x	x	x		x		x							x							$\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ + Li_2MnO_3	1 Pa 80 W Ar:O ₂	160 mAh/g	50	[130]
MAG	x	x	x	x			x		x	x			x	x			x			x	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$	100 W Ar	200 mAh/g	100	[123]
PLD	x	x	x		x				x	x			x	x	x		x				$\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ + Li_2O	150 mTorr O ₂	177 mAh/g	50	[120]
PLD	x	x				x								x	x						$\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$ + Li_2CO_3	200 mJ	125 mAh/g	100	[118]
PLD	x	x			x		x								x						$\text{Li}_{1,2}(\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,12})\text{O}_2$	250 - 450 mTorr 180 mJ O ₂	70 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$	8	[115]
PLD	x	x		x	x									x	x	x					$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Mn}_{0,25})\text{O}_2$ + Li_2O	50 mTorr 300 mJ O ₂	122 mAh/g	25	[116]
PLD	x	x												x	x						$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ + LiCO_3	20 mTorr 6 J/cm ² O ₂	214 mAh/g	25	[117]
Aerosol	x	x												x	x						$\text{Li}(\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,3})\text{O}_2$		44 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$	2	[134]
Sol-Gel	x	x						x		x					x						$\text{Li}(\text{Ni}_{0,375}\text{Mn}_{0,375}\text{Co}_{0,35})\text{O}_2$ + Li_2MnO_3		217 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	20	[135]
MAG	x	x							x						x						$\text{Li}(\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33})\text{O}_2$	1,2 Pa 5W/cm ² Ar:O ₂	52 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$	400	[132]

8. Literaturverzeichnis

- [1] M. Hoffmann, S. Oswald, M. Zier, J. Eckert “Auger and X-ray photoelectron spectroscopy on lithiated HOPG”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 48, no. 7, 501, 2016.
- [2] S. Oswald, M. Hoffmann, M. Zier “Peak position differences observed during XPS sputter depth profiling of the SEI on lithiated and delithiated carbon-based anode material for Li-ion batteries”, *Applied Surface Science*, vol. 401, 408, 2017.
- [3] M. Hagen, S. Dörfler, P. Fanz, T. Berger, R. Speck, J. Tübke, H. Althues, M. J. Hoffmann, C. Scherr, S. Kaskel “Development and costs calculation of lithium–sulfur cells with high sulfur load and binder free electrodes”, *Journal of Power Sources*, vol. 224, 260, 2013.
- [4] S. Dörfler, M. Hagen, H. Althues, J. Tübke, S. Kaskel, M. J. Hoffmann “High capacity vertical aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries”, *Chemical communications*, vol. 48, no. 34, 4097, 2012.
- [5] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dorfler, J. Tubke, M. J. Hoffmann, H. Althues, S. Kaskel “In-Situ Raman Investigation of Polysulfide Formation in Li-S Cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 8, A1205, 2013.
- [6] M. Hagen, S. Dörfler, H. Althues, J. Tübke, M. J. Hoffmann, S. Kaskel, K. Pinkwart “Lithium–sulphur batteries – binder free carbon nanotubes electrode examined with various electrolytes”, *Journal of Power Sources*, vol. 213, 239, 2012.
- [7] M. Hagen, E. Quiroga-González, S. Dörfler, G. Fahrner, J. Tübke, M. J. Hoffmann, H. Althues, R. Speck, M. Krampfert, S. Kaskel, H. Föll “Studies on preventing Li dendrite formation in Li–S batteries by using pre-lithiated Si microwire anodes”, *Journal of Power Sources*, vol. 248, 1058, 2014.
- [8] M. Hagen, G. Feisthammel, P. Fanz, H. T. Grossmann, S. Dorfler, J. Tubke, M. J. Hoffmann, D. Borner, M. Joos, H. Althues, S. Kaskel “Sulfur Cathodes with Carbon Current Collector for Li-S cells”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 6, A996, 2013.
- [9] Nancy Dudney “Thin Film Micro-Batteries”, *The Electrochemical Society Interface*, vol. 17, 44, 2008.
- [10] N. J. Dudney, *Handbook of solid state batteries*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2016.
- [11] E. C. Bucharsky, K. G. Schell, A. Hintennach, M. J. Hoffmann “Preparation and characterization of sol–gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ”, *Solid State Ionics*, vol. 274, 77, 2015.
- [12] E. C. Bucharsky, K. G. Schell, T. Hupfer, M. J. Hoffmann, M. Rohde, H. J. Seifert “Thermal properties and ionic conductivity of $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Al}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes sintered by field-assisted sintering”, *Ionics*, vol. 22, no. 7, 1043, 2016.
- [13] T. Hupfer, E. C. Bucharsky, K. G. Schell, M. J. Hoffmann “Influence of the secondary phase LiTiOPO_4 on the properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0.3$)”, *Solid State Ionics*, vol. 302, 49, 2017.

- [14] T. Hupfer, E. C. Bucharsky, K. G. Schell, A. Senyshyn, M. Monchak, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg “Evolution of microstructure and its relation to ionic conductivity in $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ”, *Solid State Ionics*, vol. 288, 235, 2016.
- [15] M. Monchak, T. Hupfer, A. Senyshyn, H. Boysen, D. Chernyshov, T. Hansen, K. G. Schell, E. C. Bucharsky, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg “Lithium Diffusion Pathway in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) Superionic Conductor”, *Inorganic chemistry*, vol. 55, no. 6, 2941, 2016.
- [16] K. G. Schell, E. C. Bucharsky, F. Lemke, M. J. Hoffmann “Effect of calcination conditions on lithium conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ prepared by sol-gel route”, *Ionics*, vol. 23, no. 4, 821, 2017.
- [17] K. G. Schell, F. Lemke, E. C. Bucharsky, A. Hintennach, M. J. Hoffmann “Microstructure and mechanical properties of $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.567}\text{TiO}_3$ ”, *Journal of Materials Science*, vol. 52, no. 4, 2232, 2017.
- [18] Y. Cui, M. M. Mahmoud, M. Rohde, C. Ziebert, H. J. Seifert “Thermal and ionic conductivity studies of lithium aluminum germanium phosphate solid-state electrolyte”, *Solid State Ionics*, vol. 289, 125, 2016.
- [19] Nico Thiel “Entwicklung von Dünnschichtmaterialien im Stoffsystem Li-V-Si-O für Lithium-Ionen-Batterien” Diplomarbeit, Institut für angewandte Werkstoffphysik, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2010.
- [20] A. Patil, V. Patil, D. Wook Shin, J.-W. Choi, D.-S. Paik, S.-J. Yoon “Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries”, *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 8-9, 1913, 2008.
- [21] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin “Li-ion battery materials: Present and future”, *Materials Today*, vol. 18, no. 5, 252, 2015.
- [22] C. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, H. Groult “Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries”, *Inorganics*, vol. 2, no. 1, 132, 2014.
- [23] R. P. Santoro, R. E. Newnham “Antiferromagnetism in LiFePO_4 ”, *Acta Crystallographica*, vol. 22, no. 3, 344, 1967.
- [24] A. K. Padhi “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 4, 1188, 1997.
- [25] J. M. Tarascon, M. Armand “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”, *Nature*, vol. 414, no. 6861, 359, 2001.
- [26] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand “Electroactivity of natural and synthetic triphylite”, *Journal of Power Sources*, vol. 97-98, 503, 2001.
- [27] D. Morgan, A. van der Ven, G. Ceder “Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 2, A30, 2004.
- [28] H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar “Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 4, no. 10, A170, 2001.

- [29] R. Malik, A. Abdellahi, G. Ceder “A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO₄ Electrodes”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no. 5, A3179, 2013.
- [30] M. M. Thackeray, W.I.F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough “Lithium insertion into manganese spinels”, *Materials Research Bulletin*, vol. 18, no. 4, 461, 1983.
- [31] M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce, J. B. Goodenough “Electrochemical extraction of lithium from LiMn₂O₄”, *Materials Research Bulletin*, vol. 19, no. 2, 179, 1984.
- [32] X.-c. Tang, B.-y. Huang, Y.-h. He “Determination of Li⁺ solid diffusion coefficient in LiMn₂O₄ by CITT”, *Journal of Central South University of Technology*, vol. 12, no. 1, 1, 2005.
- [33] R. Fallahzadeh, N. Farhadian “Molecular dynamics simulation of lithium ion diffusion in LiCoO₂ cathode material”, *Solid State Ionics*, vol. 280, 10, 2015.
- [34] R. A. Huggins, *Advanced batteries: Materials science aspects*. New York: Springer, 2009.
- [35] M.-J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho “High performance LiMn₂O₄ cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-ion batteries”, *Nano letters*, vol. 14, no. 2, 993, 2014.
- [36] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough “Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density”, *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, 783, 1980.
- [37] K. Ozawa “Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: The LiCoO₂/C system”, *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3-4, 212, 1994.
- [38] M. Antaya, K. Cearns, J. S. Preston, J. N. Reimers, J. R. Dahn “In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO₂ by laser ablation deposition”, *Journal of Applied Physics*, vol. 76, no. 5, 2799, 1994.
- [39] E. V. Makhonina, V. S. Pervov, V. S. Dubasova “Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries”, *Russian Chemical Reviews*, vol. 73, no. 10, 991, 2004.
- [40] R. D. Shannon “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides”, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, 751, 1976.
- [41] Z. Chen, Z. Lu, J. R. Dahn “Staging Phase Transitions in Li_xCoO₂”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 12, A1604, 2002.
- [42] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, G. Amatucci “A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications”, *Journal of Power Sources*, vol. 115, no. 1, 171, 2003.
- [43] J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. OBROVAC, U. von Sacken “Thermal stability of Li_xCoO₂, Li_xNiO₂ and λ-MnO₂ and consequences for the safety of Li-ion cells”, *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3-4, 265, 1994.
- [44] A. Rougier “Optimization of the Composition of the Li_{1-z}Ni_{1+z}O₂ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, no. 4, 1168, 1996.

- [45] K.-F. Chiu, F. C. Hsu, G. S. Chen, M. K. Wu “Texture and Microstructure Development of RF Sputter-Deposited Polycrystalline Lithium Transition Metal Oxide Thin Films”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 4, A503, 2003.
- [46] S. K. Mishra, G. Ceder “Structural stability of lithium manganese oxides”, *Physical Review B*, vol. 59, no. 9, 6120, 1999.
- [47] J. N. Reimers “Synthesis and Electrochemical Studies of LiMnO₂ Prepared at Low Temperatures”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 140, no. 12, 3396, 1993.
- [48] A. R. Armstrong, P. G. Bruce “Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries”, *Nature*, vol. 381, no. 6582, 499, 1996.
- [49] F. Capitaine “A new variety of LiMnO₂ with a layered structure”, *Solid State Ionics*, vol. 89, no. 3-4, 197, 1996.
- [50] G. Vitins “Lithium Intercalation into Layered LiMnO₂”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 144, no. 8, 2587, 1997.
- [51] F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, J. Jiang, J. R. Dahn “The Effect of Al Substitution on the Reactivity of Delithiated LiNi_(0.5-z)Mn_(0.5-z)Al_{2z}O₂ with Nonaqueous Electrolyte”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no. 9, A155, 2008.
- [52] Y. Makimura, T. Ohzuku “Lithium insertion material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ for advanced lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, 156, 2003.
- [53] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku “Crystal and electronic structures of superstructural Li_{1-x}[Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ (0 ≤ x ≤ 1)”, *Journal of Power Sources*, vol. 119-121, 644, 2003.
- [54] M. Yoshio, H. Noguchi, J.-i. Itoh, M. Okada, T. Mouri “Preparation and properties of LiCo_yMn_xNi_{1-x-y}O₂ as a cathode for lithium ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 90, no. 2, 176, 2000.
- [55] C. Deng, S. Zhang, B. Wu, S. Y. Yang, H. Q. Li “Synthesis and characteristics of nanostructured A new cathode material for batteries of high energy density cathode material prepared at 0 °C”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 14, no. 5, 871, 2010.
- [56] M. S. Whittingham “Lithium Batteries and Cathode Materials”, *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, 4271, 2004.
- [57] X. LI “Characterizations on the structural and electrochemical properties of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ prepared by a wet-chemical process”, *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 39-40, 1969, 2008.
- [58] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier, G. Ceder “A Combined Computational/Experimental Study on LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂”, *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 19, 3676, 2003.
- [59] Z. Liu, A. Yu, J. Y. Lee “Synthesis and characterization of LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ as the cathode materials of secondary lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 81-82, 416, 1999.
- [60] T. Ohzuku, Y. Makimura “Layered Lithium Insertion Material of LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂: A Possible Alternative to LiCoO₂ for Advanced Lithium-Ion Batteries”, *Chemistry Letters*, no. 8, 744, 2001.

- [61] S.-M. Bak, E. Hu, Y. Zhou, X. Yu, S. D. Senanayake, S.-J. Cho, K.-B. Kim, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, K.-W. Nam “Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy”, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 24, 22594, 2014.
- [62] F. Zhou, X. Zhao, J. R. Dahn “Synthesis, Electrochemical Properties, and Thermal Stability of Al-Doped $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Al}_z]\text{O}_2$ ($0 \leq z \leq 0.14$) Positive Electrode Materials”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 4, A343, 2009.
- [63] H. Wang “TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO_2 Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 2, 473, 1999.
- [64] M.-H. Kim, H.-S. Shin, D. Shin, Y.-K. Sun “Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ via co-precipitation”, *Journal of Power Sources*, vol. 159, no. 2, 1328, 2006.
- [65] P. Rozier, J. M. Tarascon “Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, A2490, 2015.
- [66] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun “Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 233, 121, 2013.
- [67] Y.-K. Sun, S.-T. Myung, M.-H. Kim, J. Prakash, K. Amine “Synthesis and characterization of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}\text{O}_2$ with the microscale core-shell structure as the positive electrode material for lithium batteries”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 38, 13411, 2005.
- [68] Y.-K. Sun, D.-H. Kim, C. S. Yoon, S.-T. Myung, J. Prakash, K. Amine “A Novel Cathode Material with a Concentration-Gradient for High-Energy and Safe Lithium-Ion Batteries”, *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 3, 485, 2010.
- [69] J. Jiang, J. R. Dahn “Insignificant impact of designed oxygen release from high capacity $\text{Li}[(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_x\text{Co}_y(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})_{1/3}]\text{O}_2$ ($x+y=2/3$) positive electrodes during the cycling of Li-ion cells”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 17, 3413, 2006.
- [70] M. M. Thackeray, S.-H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, S. A. Hackney “Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes ($\text{M}=\text{Mn, Ni, Co}$) for lithium batteries”, *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 9, 1531, 2006.
- [71] J. Hong, H. Gwon, S.-K. Jung, K. Ku, K. Kang “Review—Lithium-Excess Layered Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, A2447, 2015.
- [72] P. Strobel, B. Lambert-Andron “Crystallographic and magnetic structure of Li_2MnO_3 ”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 75, no. 1, 90, 1988.
- [73] P. Kalyani, S. Chitra, T. Mohan, S. Gopukumar “Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode”, *Journal of Power Sources*, vol. 80, no. 1-2, 103, 1999.

- [74] C.-L. Liao, K.-Z. Fung “Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering”, *Journal of Power Sources*, vol. 128, no. 2, 263, 2004.
- [75] S.-W. Jeon, J.-K. Lim, S.-H. Lim, S.-M. Lee “As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 2, 268, 2005.
- [76] H. Y. Park, S. C. Nam, Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, H. P. Kim, S. B. Cho “Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO₂ thin film cathode post-annealed at 400 °C”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, no. 5, 832, 2006.
- [77] K.-F. Chiu “Lithium cobalt oxide thin films deposited at low temperature by ionized magnetron sputtering”, *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 11, 4614, 2007.
- [78] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, K.-Z. Fung “The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO₂ thin films”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 436, no. 1-2, 303, 2007.
- [79] K. Chang, B. Hallstedt, D. Music, J. Fischer, C. Ziebert, S. Ulrich, H. J. Seifert “Thermodynamic description of the layered O3 and O2 structural LiCoO₂–CoO₂ pseudo-binary systems”, *Calphad*, vol. 41, 6, 2013.
- [80] Y. Iriyama, M. Inaba, T. Abe, Z. Ogumi “Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO₂ by pulsed laser deposition and their electrochemical properties”, *Journal of Power Sources*, vol. 94, no. 2, 175, 2001.
- [81] R. Huang, T. Hitosugi, C. A.J. Fisher, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki, Y. Ikuhara “Phase transitions in LiCoO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, no. 2-3, 1101, 2012.
- [82] S.-I. Cho, S.-G. Yoon “Characterization of LiCoO₂ Thin Film Cathodes Deposited by Liquid-Delivery Metallorganic Chemical Vapor Deposition for Rechargeable Lithium Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 12, A1584, 2002.
- [83] W.-G. Choi, S.-G. Yoon “Structural and electrical properties of LiCoO₂ thin-film cathodes deposited on planar and trench structures by liquid-delivery metalorganic chemical vapour deposition”, *Journal of Power Sources*, vol. 125, no. 2, 236, 2004.
- [84] J. F. M. Oudenhoven, T. van Dongen, R. A. H. Niessen, de Croon, M. H. J. M., P. H. L. Notten “Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of LiCoO₂ Thin Films: A Systematic Investigation of the Deposition Parameters”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 5, D169, 2009.
- [85] Y. H. Rho, K. Kanamura “Li⁺-Ion Diffusion in LiCoO₂ Thin Film Prepared by the Poly(vinylpyrrolidone) Sol-Gel Method”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 151, no. 9, A1406, 2004.
- [86] Y. H. Rho, K. Kanamura, T. Umegaki “LiCoO₂ and LiMn₂O₄ Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 1, A107, 2003.
- [87] V. Patil, A. Patil, J.-W. Choi, Y.-P. Lee, Y. S. Yoon, H.-J. Kim, S.-J. Yoon “LiCoO₂ thin film cathodes grown by sol–gel method”, *Journal of Electroceramics*, vol. 23, no. 2-4, 214, 2009.
- [88] V. Patil, A. Patil, J.-W. Choi, S.-J. Yoon “Synthesis and characterization of LiCoO₂ thin films prepared by the sol–gel method”, *Solid State Sciences*, vol. 13, no. 6, 1232, 2011.

- [89] C. Ziebert, B. Ketterer, M. Rinke, C. Adelhelm, S. Ulrich, K.-H. Zum Gahr, S. Indris, T. Schimmel “Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li–Co–O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 5, 1589, 2010.
- [90] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, S. A. Hackney “Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 1, 59, 2000.
- [91] H.-K. Kim, Y. S. Yoon “Characteristics of rapid-thermal-annealed LiCoO₂ cathode film for an all-solid-state thin film microbattery”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 22, no. 4, 1182, 2004.
- [92] Y. S. Yoon, S. H. Lee, S. B. Cho, S. C. Nam “Influence of Two-Step Heat Treatment on Sputtered Lithium Cobalt Oxide Thin Films”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 158, no. 12, A1313, 2011.
- [93] Y.-N. Zhou, M.-Z. Xue, Z.-W. Fu “Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 234, 310, 2013.
- [94] X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, H. Liu “LiCoO₂ cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 11, 1710, 2010.
- [95] D. Swinbanks “Chemical Vapor-Deposition Advances Superconductors”, *Nature*, vol. 1988, no. 6162, 295, 332.
- [96] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, H. J. Wondergem, P. H. L. Notten “Structural Analysis of Submicrometer LiCoO₂ Films”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 4, A311, 2001.
- [97] P. J. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. M. Bouwmeester, P. H. L. Notten “Influence of Diffusion Plane Orientation on Electrochemical Properties of Thin Film LiCoO₂ Electrodes”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 149, no. 6, A699, 2002.
- [98] P. Bouwman “Structure-related intercalation behaviour of LiCoO₂ films”, *Solid State Ionics*, vol. 152-153, 181, 2002.
- [99] Y. Abe, H. Ueta, T. Obata, M. Kawamura, K. Sasaki, H. Itoh “Effects of Sputtering Gas Pressure on Electrochromic Properties of Ni Oxyhydroxide Thin Films Prepared by Reactive Sputtering in H₂O Atmosphere”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 11, 115802, 2010.
- [100] H.-K. Kim, T.-Y. Seong, Y.-S. Yoon “Fabrication of a Thin Film Battery Using a Rapid-Thermal-Annealed LiNiO₂ Cathode”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, no. 11, A252, 2002.
- [101] M. Rubin, S.-J. Wen, T. Richardson, J. Kerr, K. von Rottkay, J. Slack “Electrochromic lithium nickel oxide by pulsed laser deposition and sputtering”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 54, no. 1-4, 59, 1998.

- [102] F. Švegl, B. Orel, V. Kaučič “Electrochromic properties of lithiated Co-oxide (Li_xCoO_2) and Ni-oxide (Li_xNiO_2) thin films prepared by the sol–gel route”, *Solar Energy*, vol. 68, no. 6, 523, 2000.
- [103] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, H.-C. Yu, K.-Z. Fung “Structure characterization and electrochemical properties of RF sputtered lithium nickel cobalt oxide thin films”, *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2-3, 461, 2004.
- [104] K.-F. Chiu, H. H. Hsiao, G. S. Chen, H. L. Liu, J. L. Her, 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*, vol. 151, no. 3, A452, 2004.
- [105] J. Fischer, K. Chang, J. Ye, S. Ulrich, C. Ziebert, D. Music, B. Hallstedt, H. J. Seifert “Structural transformation of sputtered o- LiMnO_2 thin-film cathodes induced by electrochemical cycling”, *Thin Solid Films*, vol. 549, 263, 2013.
- [106] K. Y. Rao, D. Shanmughasundaram, C. S. Nimisha, T. R. Penki, N. Munichandraiah, G. M. Rao “Sputter Deposited High Capacity $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-y}$ Films for Thin Film Battery Application”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 161, no. 1, A28-A32, 2013.
- [107] K. Y. Rao, D. Shanmughasundaram, T. R. Penki, M. Nookala, G. M. Rao “Effect of radio frequency power and thickness on the electrochemical properties of $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-y}$ thin films”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 19, no. 3, 703, 2015.
- [108] C. Jacob, J. Jian, Q. Su, S. Verkhoturov, R. Guillemette, H. Wang “Electrochemical and structural effects of in situ Li_2O extraction from Li_2MnO_3 for Li-Ion batteries”, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 4, 2433, 2015.
- [109] 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*, vol. 528, 217, 2013.
- [110] J. Pröll, P. G. Weidler, R. Kohler, A. Mangang, S. Heißler, H. J. Seifert, W. Pflöging “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*, vol. 531, 160, 2013.
- [111] K.-H. Hwang “Characterization of Sputter-Deposited LiMn_2O_4 Thin Films for Rechargeable Microbatteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 141, no. 12, 3296, 1994.
- [112] K.-H. Hwang, S.-H. Lee, S.-K. Joo “Fabrication and characterization of an $\text{Li}\square\text{Mn}\square\text{O}$ thin-film cathode for rechargeable lithium microbatteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 54, no. 2, 224, 1995.
- [113] R. M. Tomy, K. M. Anil Kumar, P. B. Anand, 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*, vol. 72, no. 11, 1251, 2011.

- [114] J. Pröll, R. Kohler, M. Torge, S. Ulrich, C. Ziebert, M. Bruns, H. J. Seifert, W. Pfleging “Laser microstructuring and annealing processes for lithium manganese oxide cathodes”, *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 23, 9968, 2011.
- [115] B. Yan, J. Liu, B. Song, P. Xiao, L. Lu “Li-rich Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition”, *Scientific Reports*, vol. 3, 2013.
- [116] J. Deng, C. Y. Chung, X. Han, Y. Zhong, Z. Wang, H. Zhou “Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ Thin Film Cathodes Prepared by Pulsed Laser Deposition”, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, 1770, 2018.
- [117] C. Jacob, J. Jian, Y. Zhu, Q. Su, H. Wang “A new approach to investigate Li_2MnO_3 and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ mixed phase cathode materials”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 7, 2283, 2014.
- [118] C. Jacob, T. Lynch, A. Chen, J. Jian, H. Wang “Highly textured $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ thin films on stainless steel as cathode for lithium-ion battery”, *Journal of Power Sources*, vol. 241, 410, 2013.
- [119] Z. Qi, J. Jian, J. Huang, J. Tang, H. Wang, V. G. Pol, H. Wang “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Au}$ nanocomposite thin film cathode with enhanced electrochemical properties”, *Nano Energy*, vol. 46, 290, 2018.
- [120] J. Deng, L. Xi, L. Wang, Z. Wang, C. Y. Chung, X. Han, H. Zhou “Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ thin film electrodes prepared by pulsed laser deposition”, *Journal of Power Sources*, vol. 217, 491, 2012.
- [121] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto “An amorphous $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 17, 5780, 2010.
- [122] J. Zhu, L. Lu, K. Zeng “Nanoscale Mapping of Lithium-Ion Diffusion in a Cathode within an All-Solid-State Lithium-Ion Battery by Advanced Scanning Probe Microscopy Techniques”, *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, 1666, 2013.
- [123] F. Wu, G. Tan, J. Lu, R. Chen, L. Li, K. Amine “Stable Nanostructured Cathode with Polycrystalline Li-Deficient $\text{Li}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries”, *Nano letters*, vol. 14, no. 3, 1281, 2014.
- [124] J.-J. Ding, Q. Sun, Z.-W. Fu “Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, no. 8, A105, 2010.
- [125] H. Yim, W. Yeon Kong, Y. Chul Kim, S.-J. Yoon, J.-W. Choi “Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode thin film by RF sputtering for all-solid-state lithium battery”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 196, 288, 2012.
- [126] H. Yim, W. Y. Kong, S.-J. Yoon, Y. C. Kim, J.-W. Choi “Fabrication and Electrochemical Properties of Hemisphere Structured 3D $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13})\text{O}_2$ Cathode Thin Film for All-Solid-State Lithium Battery”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, 3459, 2013.

- [127] Y. Chung, H.-y. Park, S.-h. Oh, D. Y. Yoon, S.-w. Jin, D.-y. Jang, J. M. Ko, W. I. Cho, S.-R. Lee “Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ thin film prepared by high frequency hybrid direct current and radio frequency magnetron sputtering”, *Journal of Electroceramics*, vol. 31, no. 3-4, 316, 2013.
- [128] S. Borhani-Haghighi, M. Kieschnick, Y. Motemani, A. Savan, D. Rogalla, H.-W. Becker, J. Meijer, A. Ludwig “High-Throughput Compositional and Structural Evaluation of a $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}$ Thin Film Battery Materials Library”, *ACS Combinatorial Science*, vol. 15, no. 8, 401, 2013.
- [129] L. Baggetto, D. Mohanty, R. A. Meisner, C. A. Bridges, C. Daniel, D. L. Wood III, N. J. Dudney, G. M. Veith “Degradation mechanisms of lithium-rich nickel manganese cobalt oxide cathode thin films”, *RSC Advances*, vol. 4, no. 45, 23364, 2014.
- [130] G. Tan, F. Wu, J. Lu, R. Chen, L. Li, K. Amine “Controllable crystalline preferred orientation in Li–Co–Ni–Mn oxide cathode thin films for all-solid-state lithium batteries”, *Nanoscale*, vol. 6, no. 18, 10611, 2014.
- [131] M. Strafela, J. Fischer, D. Music, K. Chang, J. Schneider, H. Leiste, M. Rinke, T. Bergfeldt, H. J. Seifert, S. Ulrich “Dependence of the constitution, microstructure and electrochemical behaviour of magnetron sputtered Li–Ni–Mn–Co–O thin film cathodes for lithium-ion batteries on the working gas pressure and annealing conditions”, *International Journal of Materials Research*, vol. 108, no. 11, 150, 2017.
- [132] J. Feng, B. Yan, M. O. Lai, L. Li “Design and Fabrication of an All-Solid-State Thin-Film Li-Ion Microbattery with Amorphous TiO_2 as the Anode”, *Energy Technology*, vol. 2, no. 4, 397, 2014.
- [133] L. Nation, J. Li, C. James, Y. Qi, N. Dudney, B. W. Sheldon “In situ stress measurements during electrochemical cycling of lithium-rich cathodes”, *Journal of Power Sources*, vol. 364, 383, 2017.
- [134] I. Kim, T.-H. Nam, K.-W. Kim, J.-H. Ahn, D.-S. Park, C. Ahn, B. Chun, G. Wang, H.-J. Ahn “ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ thin film electrode by aerosol deposition”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, 64, 2012.
- [135] A. Sharma, C. Ghanty, S. B. Majumder “Synthesis and electrochemical characteristics of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{0.375}\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25})\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) thin film cathode for lithium rechargeable micro batteries”, *Solid State Sciences*, vol. 37, 114, 2014.
- [136] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto, P. H. L. Notten “All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts”, *Advanced Energy Materials*, vol. 1, no. 1, 10, 2011.
- [137] D. Golodnirsky, M. Nathan, V. Yufit, E. STRAUSS, K. FREEDMAN, L. BURSTEIN, A. GLADKICH, E. PELED “Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries”, *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26-32, 2811, 2006.
- [138] D. Golodnitsky, V. Yufit, M. Nathan, I. Shechtman, T. Ripenbein, E. STRAUSS, S. Menkin, E. PELED “Advanced materials for the 3D microbattery”, *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 2, 281, 2006.

- [139] P. Smyrek, J. Pröll, H. J. Seifert, W. Pflöging “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Laser-Structured Li(NiMnCo)O₂ Electrodes for Lithium-Ion Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, no. 2, A19, 2015.
- [140] P. Jeevan Kumar, K. Jayanth Babu, O. M. Hussain “Enhanced electrochemical properties of as grown LiCoO₂ film cathodes: Influence of silicon substrate surface texturing”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 143, no. 2, 536, 2014.
- [141] M. Strafela, H. Leiste, K. Seemann, H. J. Seifert, S. Ulrich “Influence of substrate surface roughness on microstructural and electrical properties of Lithium-rich Li-Ni-Mn-Co-O thin film cathodes”, *Vacuum*, vol. 131, 240, 2016.
- [142] M. T. Tanvir, K. Fushimi, Y. Aoki, H. Habazaki “Oblique Angle Deposition of Columnar Niobium Films for Capacitor Application”, *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 49, no. 6, 1320, 2008.
- [143] J. H. Scofield “Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 8, no. 2, 129, 1976.
- [144] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn “Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range”, *Surface and Interface Analysis*, vol. 21, no. 3, 165, 1994.
- [145] F. Berkemeier, M. R. S. Abouzari, G. Schmitz “Thickness-dependent dc conductivity of lithium borate glasses”, *Physical Review B*, vol. 76, no. 2, 2007.
- [146] C. Julien “Local cationic environment in lithium nickel–cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries”, *Solid State Ionics*, vol. 136-137, no. 1-2, 887, 2000.
- [147] H. Sclar, D. Kovacheva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Lavi, G. Kimmel, J. Grinblat, O. Girshevitz, F. Amalraj, O. Haik, E. Zinigrad, B. Markovsky, D. Aurbach “On the Performance of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Nanoparticles as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 156, no. 11, A938, 2009.
- [148] Y. Zhang, L. Z. Ouyang, C. Y. Chung, M. Zhu “Sputtered Al-doped lithium manganese oxide films for the cathode of lithium ion battery: The post-deposition annealing temperature effect”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 480, no. 2, 981, 2009.
- [149] R. P. Stein, V. Malakhof, H. P. Smith “Angular Distributions of Argon-Sputtered Lithium”, *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 4, 1504, 1965.
- [150] G. K. Wehner, D. Rosenberg “Angular Distribution of Sputtered Material”, *Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 1, 177, 1960.
- [151] C. Eisenmenger-Sittner “Measurement of the angular distribution of sputtered neutrals in a planar magnetron geometry”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 12, no. 2, 536, 1994.
- [152] C. S. Nimisha, G. Mohan Rao “Simulation and experimental study on compositional evolution of Li-Co in LiCoO₂ thin films during sputter deposition”, *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 11, 114910, 2011.

- [153] Y. M. Todorov, K. Numata “Effects of the Li: (Mn + Co + Ni) molar ratio on the electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode material”, *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 2-3, 495, 2004.
- [154] J. Choi, A. Manthiram “Comparison of the Electrochemical Behaviors of Stoichiometric $\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ and Lithium Excess $\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.97}\text{O}_2$ ”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, no. 10, A365, 2004.
- [155] J. Liu, B. Reeja-Jayan, A. Manthiram “Conductive Surface Modification with Aluminum of High Capacity Layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ Cathodes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 20, 9528, 2010.
- [156] F. German, A. Hintennach, A. LaCroix, D. Thiemig, S. Oswald, F. Scheiba, M. J. Hoffmann, H. Ehrenberg “Influence of temperature and upper cut-off voltage on the formation of lithium-ion cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 264, 100, 2014.
- [157] Y. Li, J. Baren, M. Bettge, D. P. Abraham “Unexpected Voltage Fade in LMR-NMC Oxides Cycled below the "Activation" Plateau”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 162, no. 1, A155, 2014.
- [158] W.-S. Kim “Characteristics of LiCoO_2 thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process”, *Journal of Power Sources*, vol. 134, no. 1, 103, 2004.
- [159] Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto, Z. Ogumi “High temperature defect chemistry in layered lithium transition-metal oxides based on first-principles calculations”, *Journal of Power Sources*, vol. 244, 592, 2013.
- [160] H. Wulfmeier, A. Omelcenko, D. Albrecht, D. Klimm, W. El Mofid, M. Strafela, S. Ulrich, A. Bund, H. Fritze “Thermal Stability of Materials for Thin-Film Electrochemical Cells Investigated by Thin-Film Calorimetry”, *MRS Advances*, vol. 1, no. 15, 1043, 2016.
- [161] J. Pröll, R. Kohler, A. Mangang, S. Ulrich, M. Bruns, H. J. Seifert, W. Pfleging “Diode laser heat treatment of lithium manganese oxide films”, *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 12, 5146, 2012.
- [162] J. Xie, N. Imanishi, T. MATSUMURA, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto “Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO_2 thin films prepared by RF magnetron sputtering”, *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 9-10, 362, 2008.
- [163] V. S. Smentkowski “Trends in sputtering”, *Progress in Surface Science*, vol. 64, no. 1-2, 1, 2000.
- [164] M. A. Makeev, A.-L. Barabási “Effect of surface morphology on the sputtering yields. I. Ion sputtering from self-affine surfaces”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 222, no. 3-4, 316, 2004.
- [165] E. O. Filatova, L. Peverini, E. Ziegler, I. V. Kozhevnikov, P. Jonnard, J.-M. Andre “Evolution of surface morphology at the early stage of Al_2O_3 film growth on a rough substrate”, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 22, no. 34, 345003, 2010.

- [166] Z.-J. Liu, N. Jiang, Y. G. Shen, Y.-W. Mai “Atomic force microscopy study of surface roughening of sputter-deposited TiN thin films”, *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 7, 3559, 2002.
- [167] Z.-J. Liu, P. W. Shum, Y. G. Shen “Surface growth of (Ti,Al)N thin films on smooth and rough substrates”, *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 2, 326, 2006.
- [168] Z.-J. Liu, Y. G. Shen, L. P. He, T. Fu “Surface evolution and dynamic scaling of sputter-deposited Al thin films on Ti(1 0 0) substrates”, *Applied Surface Science*, vol. 226, no. 4, 371, 2004.
- [169] J. Yang, Y. Huang, K. Xu “Effect of substrate on surface morphology evolution of Cu thin films deposited by magnetron sputtering”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, no. 9-11, 5574, 2007.
- [170] S. Han, J. Park, W. Lu, A. M. Sastry “Numerical study of grain boundary effect on Li⁺ effective diffusivity and intercalation-induced stresses in Li-ion battery active materials”, *Journal of Power Sources*, vol. 240, 155, 2013.
- [171] Y. Wei, J. Zheng, S. Cui, X. Song, Y. Su, W. Deng, Z. Wu, X. Wang, W. Wang, M. Rao, Y. Lin, C. Wang, K. Amine, F. Pan “Kinetics Tuning of Li-Ion Diffusion in Layered Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂”, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 26, 8364, 2015.
- [172] M. Gozu, K. Świerczek, J. Molenda “Structural and transport properties of layered Li_{1+x}(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})_{1-x}O₂ oxides prepared by a soft chemistry method”, *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 1, 38, 2009.
- [173] J. Molenda, A. Milewska “Structural and transport properties of Li_xNi_{1-y-z}Co_yMn_zO₂ cathode materials”, *Journal of Power Sources*, vol. 194, no. 1, 88, 2009.
- [174] M. C. Rao, O. M. Hussain “Optical and electrical properties of laser ablated LiNi_xCo_{1-x}O₂ thin films”, *JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS*, vol. 13, no. 9, 1109, 2011.
- [175] D. Wood “Roll-to-Roll Electrode Processing and Materials NDE for Advanced Lithium Secondary Batteries”, *Oak Ridge National Laboratory*, vol. 2012.
- [176] D. Toledano, R. E. Galindo, M. Yuste, J. M. Albella, O. Sánchez “Compositional and structural properties of nanostructured ZnO thin films grown by oblique angle reactive sputtering deposition: Effect on the refractive index”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 4, 45306, 2013.
- [177] H. Z. Yu, C. V. Thompson “Effects of oblique-angle deposition on intrinsic stress evolution during polycrystalline film growth”, *Acta Materialia*, vol. 77, 284, 2014.
- [178] L. HE, C. LI, X. LIU “Residual stress in oblique incidence deposited alumina thin film”, *Surface Review and Letters*, vol. 21, no. 02, 1450024, 2014.
- [179] C. CHI, H. KATSUI, R. TU, T. GOTO “Oriented growth and electrical property of LiAl₅O₈ film by laser chemical vapor deposition”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 124, no. 1, 111, 2016.
- [180] M. Wang “Enthalpy of formation of LiNiO₂, LiCoO₂ and their solid solution, LiNi_{1-x}Co_xO₂”, *Solid State Ionics*, vol. 166, no. 1-2, 167, 2004.

- [181] S. K. Rakshit, Y. P. Naik, S. C. Parida, S. Dash, Z. Singh, B. K. Sen, V. Venugopal “Synergistic use of Knudsen effusion quadrupole mass spectrometry, solid-state galvanic cell and differential scanning calorimetry for thermodynamic studies on lithium aluminates”, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, no. 6, 1402, 2008.
- [182] M. Gellert, K. I. Gries, J. Zakel, A. Ott, S. Spannenberger, C. Yada, F. Rosciano, K. Volz, B. Roling “LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Thin-Film Cathodes on Gold-Coated Stainless Steel Substrates: Formation of Interlayers and Electrochemical Properties”, *Electrochimica Acta*, vol. 133, 146, 2014.
- [183] S. Madhavi, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, S.F.Y. Li “Effect of Cr dopant on the cathodic behavior of LiCoO₂”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, no. 3, 219, 2002.
- [184] S. Noh, E. Lee, J. Seo, M. Mehregany “Electrical properties of nickel oxide thin films for flow sensor application”, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 125, no. 2, 363, 2006.
- [185] K. O. Bennington, *Thermodynamic properties of two lithium silicates (Li₂SiO₃ and Li₂Si₂O₅)*. Ann Arbor: University of Michigan Library, 1976.
- [186] Z. E. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached “Computational study of structural, elastic and electronic properties of lithium disilicate (Li₂Si₂O₅) glass-ceramic”, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 32, 345, 2014.
- [187] A. Alemi, S. Khademinia, S. W. Joo, M. Dolatyari, A. Bakhtiari “Lithium metasilicate and lithium disilicate nanomaterials: Optical properties and density functional theory calculations”, *International Nano Letters*, vol. 3, no. 1, 14, 2013.
- [188] Q. Sun, B. Zhang, Z.-W. Fu “Lithium electrochemistry of SiO₂ thin film electrode for lithium-ion batteries”, *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 13, 3774, 2008.
- [189] T. V. Charlu, O. J. Kleppa, T. B. Reed “High-temperature combustion calorimetry III. Enthalpies of formation of titanium oxides”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 6, no. 11, 1065, 1974.
- [190] L. Wang, F. M. Mohammed, I. Adesida “Differences in the reaction kinetics and contact formation mechanisms of annealed Ti/Al/Mo/Au Ohmic contacts on n-GaN and AlGaN/GaN epilayers”, *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 1, 13702, 2007.
- [191] J. P. Noh, K. T. Jung, G. B. Cho, S. H. Lee, K. W. Kim, T. H. Nam “The Effects of Substrate and Annealing on Structural and Electrochemical Properties in LiCoO₂ Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, no. 7, 5937, 2012.
- [192] M. DISSANAYAKE “Electrical conductivity of Li₂WO₄”, *Solid State Ionics*, vol. 27, no. 1-2, 109, 1988.
- [193] A. H. Yahaya, Z. A. Ibrahim, A. K. Arof “Thermal, electrical and structural properties of Li₂WO₄”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 241, no. 1-2, 148, 1996.
- [194] A. H. Ahmad, A. K. Arof “XRD, conductivity and FTIR studies on LiI-Li₂WO₄-Li₃PO₄ prepared by low temperature sintering”, *Ionics*, vol. 10, no. 3-4, 200, 2004.

- [195] T. Hayashi, T. Miyazaki, Y. Matsuda, N. Kuwata, M. Saruwatari, Y. Furuichi, K. Kurihara, R. Kuzuo, J. Kawamura “Effect of lithium-ion diffusibility on interfacial resistance of LiCoO_2 thin film electrode modified with lithium tungsten oxides”, *Journal of Power Sources*, vol. 305, 46, 2016.
- [196] T. Hayashi, J. Okada, E. Toda, R. Kuzuo, Y. Matsuda, N. Kuwata, J. Kawamura “Electrochemical effect of lithium tungsten oxide modification on LiCoO_2 thin film electrode”, *Journal of Power Sources*, vol. 285, 559, 2015.
- [197] X. Yang, Z. Zuo, H. Wang, Q. Chen, H. Zhang, Z. Huang, B. Wu, H. Zhou “The Contradiction Between the Half-Cell and Full-Battery Evaluations on the Tungsten-Coating $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode”, *Electrochimica Acta*, vol. 180, 604, 2015.