



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

**Wissenschaftliche Berichte**

FZKA 7502

**Magnetronzerstäubte  
Kathodenmaterialien für  
Lithium-Ionen Batterien im  
Materialsystem Li-Co-O:  
Herstellung, Aufbau und  
Eigenschaften**

**B. Ketterer, T. Schimmel, K.-H. Zum Gahr,  
S. Ulrich**

**Institut für Materialforschung I**

**Oktober 2009**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7502

Magnetronzerstäubte Kathodenmaterialien  
für Lithium-Ionen Batterien im  
Materialsystem Li-Co-O:  
Herstellung, Aufbau und Eigenschaften

Magnetron Sputtered Cathode Materials  
for Lithium-Ion Batteries in the  
Materials System Li-Co-O:  
Deposition, Constitution and Properties

B. Ketterer, T. Schimmel, K.-H. Zum Gahr, S. Ulrich

Institut für Materialforschung I

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2009

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

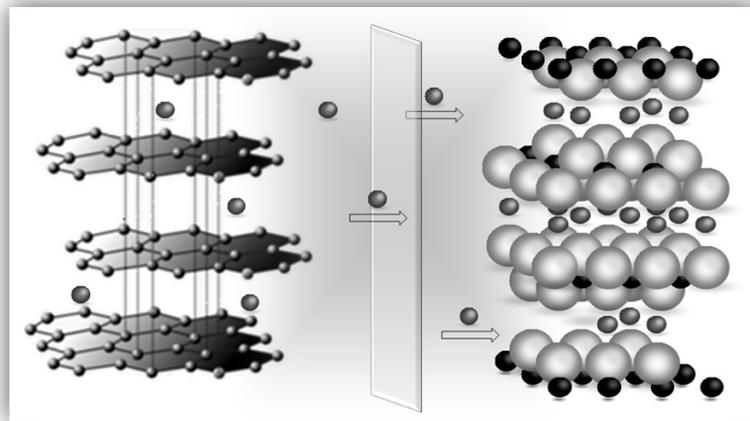
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft  
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-075029

# **Magnetronzerstäubte Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien im Materialsystem Li-Co-O: Herstellung, Aufbau und Eigenschaften**



## **Diplomarbeit**

vorgelegt von

**Bernt Ketterer**

**Institut für Angewandte Physik  
Universität Karlsruhe (TH)**

**Institut für Materialforschung I  
Forschungszentrum Karlsruhe**

**30. Juni 2008**

**Referent: Prof. Dr. Th. Schimmel**

**Korreferent: Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr**



## Abstract

Although lithium-ion batteries are widely-used in mobile communication and portable electronic equipment, there is a strong need for further development and optimization of the battery components, especially of the positive electrode. Nanocrystalline thin film cathode materials are currently of interest for applications in energy storage devices with high power and high energy density, e.g. as the power source for (hybrid) electric vehicles.

The high specific capacity and high operating voltage of  $\text{LiCoO}_2$  make it an attractive cathode material for Li-ion batteries. Two phases of lithium-cobalt-oxide are discussed in literature. The hexagonal high temperature phase HT- $\text{LiCoO}_2$  with a layered structure and the low temperature phase LT- $\text{LiCoO}_2$  with a cubic spinel-related structure are based on the same oxide sublattice, but with a different spatial arrangement of the cations. Both are superstructures of a rocksalt structure isomorphic to NaCl with the Li and Co atoms randomly occupying the cation sites. The rocksalt phase with completely random cation ordering and the low temperature phase are not thermodynamically stable, but are rather only stabilized kinetically.

Thin films of lithium-cobalt-oxide prepared by r.f. magnetron sputtering of a  $\text{LiCoO}_2$  target were systematically deposited by variation of the relevant parameters such as working gas pressure, substrate bias and heat treatment temperature. The composition, crystal structure and thin film morphology were examined using inductive coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES), carrier gas hot extraction (CGHE), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (RS), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). Thin film properties such as intrinsic stress, conductivity and film density were determined.

As deposited films at 0.15 Pa as well as in the range between 5 Pa and 10 Pa working gas pressure showed a nanocrystalline metastable rocksalt structure with an unordered cation arrangement. These nanocrystalline films grow at elemental compositions that are nearly stoichiometric  $\text{LiCoO}_2$ . With increasing annealing temperature a cation ordering process was observed. Heat treatment of the films deposited at 10 Pa Argon gas pressure leads to the formation of layered HT- $\text{LiCoO}_2$  at 600°C. The Raman spectrum of the films deposited at 0.15 Pa on silicon substrates and annealed at 400°C indicates the formation of the low temperature phase LT- $\text{LiCoO}_2$  which is assumed to be stabilized due to high compressive stress in the film.

By ion bombardment of the growing film we could obtain the lithium-cobalt-oxide thin films with controlled texture and morphology. Depending on substrate bias (003), (104) and (110) orientations of the hexagonal lattice were observed. Films with (104) and (110) texture are expected to have a superior intercalation rate, due to their orientation of the lithium diffusion plane being directed toward the electrolyte solution.

The cycle performance of the as grown and the annealed thin film cathodes was studied. The discharge capacity strongly depends on the crystal structure of the films. Thin films with a perfect layered HT- $\text{LiCoO}_2$  structure showed the highest discharge capacities.



# Inhaltsverzeichnis

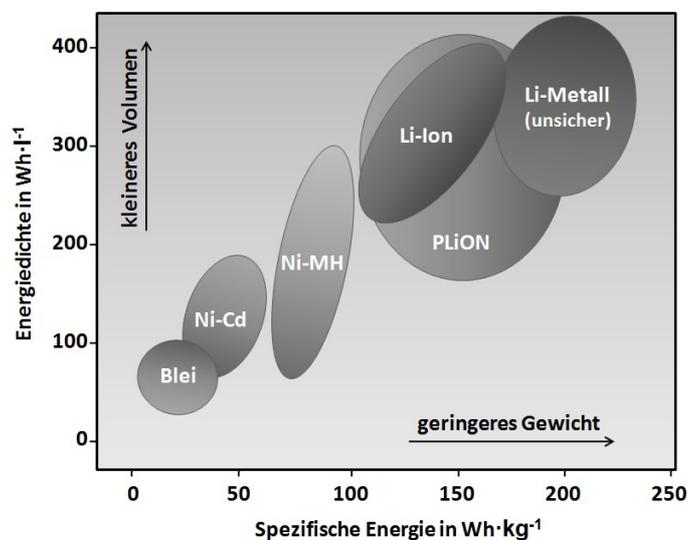
<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzungen</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen und Literaturübersicht</b> .....	<b>3</b>
2.1	Elektrochemische Energiespeicher .....	3
2.1.1	Galvanische Elemente und Batterien .....	3
2.1.2	Batteriekenngrößen und Leistungsparameter .....	4
2.2	Aufbau und Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie .....	5
2.3	Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien .....	7
2.3.1	Interkalation von Lithium-Ionen .....	7
2.3.2	Klassifizierung der Kathodenmaterialien .....	8
2.3.3	Thermodynamische Grundlagen des elektrochemischen Verhaltens .....	8
2.3.4	Degradationsmechanismen.....	10
2.3.5	Kriterien und Anforderungen an potentielle Kathodenmaterialien.....	12
2.4	Kathoden im Materialsystem Li-Co-O.....	13
2.4.1	Struktur-Modifikationen der Lithium-Kobalt-Oxide .....	13
2.4.2	Thermodynamische Stabilität der auftretenden Phasen .....	17
2.4.3	Elektronische Struktur und elektrische Leitfähigkeit von HT-LiCoO <sub>2</sub> .....	17
2.4.4	Interkalation und Deinterkalation von Lithium-Ionen .....	18
2.4.5	Magnetronzerstäubte Lithium-Kobalt-Oxid-Dünnschichtkathoden .....	20
2.5	Plasmaphysikalische Grundlagen .....	22
<b>3</b>	<b>Versuchsdurchführung und experimentelle Methoden</b> .....	<b>25</b>
3.1	Schichtherstellung und Anlagenkonfiguration.....	25
3.2	Plasmadiagnostik.....	26
3.3	Analyse der Schichtkonstitution .....	29
3.4	Analyse der Schichtstruktur.....	30
3.5	Charakterisierung von Schichtoberfläche und Morphologie.....	31
3.6	Messung der Schichteigenschaften.....	32
3.6.1	Schichtdickenbestimmung .....	32
3.6.2	Eigenspannungen der Schichten .....	32
3.6.3	Dichtemessung mit Röntgen-Reflektometrie .....	33
3.6.4	Spezifischer elektrischer Widerstand .....	34
3.7	Lade- und Entladeversuche in einer Testzelle.....	35
<b>4</b>	<b>Versuchsergebnisse</b> .....	<b>36</b>
4.1	Parameter des Beschichtungsprozesses .....	36
4.1.1	Plasmakenngrößen .....	36
4.1.2	Aufwachsraten .....	38

---

4.2	Elementare Zusammensetzung der Schichten .....	38
4.3	Strukturelle Charakterisierung .....	40
4.3.1	Einfluss von Arbeitsgasdruck und Substratvorspannung auf die Struktur der unbehandelten Schichten.....	40
4.3.2	Untersuchung der Kristallstrukturen der wärmebehandelten Schichten.....	42
4.4	Morphologie und Oberfläche der Schichten .....	46
4.5	Eigenschaften der Schichten.....	50
4.5.1	Dichte .....	50
4.5.2	Eigenspannungen .....	51
4.5.3	Elektronische Leitfähigkeit .....	52
4.6	Elektrochemische Charakterisierung der Kathoden in Lade- und Entladeversuchen..	53
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>57</b>
5.1	Kenngößen des Beschichtungsprozesses .....	57
5.2	Phasenanalyse und Strukturbestimmung .....	60
5.2.1	Röntgenbeugungsuntersuchungen .....	60
5.2.2	Phasenanalyse mit Hilfe der Raman-Spektroskopie.....	64
5.3	Abscheidung der Tieftemperaturphase LT-LiCoO <sub>2</sub> .....	66
5.4	Textur .....	67
5.5	Einfluss der Prozessparameter auf Mikrostruktur und Schichteigenschaften.....	70
5.6	Elektrochemisches Verhalten in Lade- und Entladeversuchen .....	73
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>77</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>78</b>

# 1 Einleitung und Zielsetzungen

Im Zeitalter mobiler Kommunikations-, Informations- und Unterhaltungstechnologien sind wiederaufladbare Lithium-Batterien in Mobiltelefonen, tragbaren Computern oder Kameras zu selbstverständlichen Begleitern unseres Alltags geworden. Seit der Markteinführung der ersten Lithium-Ionen Batterie (LIB) im Jahr 1991 hat ständiger Fortschritt, beispielweise durch die Entwicklung von Li-Polymer-Batterien (PLiON) mit Polymer-Elektrolyten, zu leistungsfähigen Akkumulatoren für portable Anwendungen mit überlegenen elektrochemischen Eigenschaften gegenüber anderen Batterietechnologien geführt (s. Abbildung 1-1) [TAR01]. Worin liegt also die Notwendigkeit der heute weltweit intensivierten Forschungsanstrengungen im Bereich wiederaufladbarer Lithium-Batterien?



**Abbildung 1-1** Spezifischen Energie und Energiedichte verschiedener Batterietechnologien [TAR01]

Vor dem Hintergrund des drohenden Klimawandels, von sinkenden Reserven fossiler Energieträger und explodierenden Energiepreisen sowie der damit verbundenen zentralen Frage nach Energieeffizienz und regenerativer, dezentraler Nutzenergieerzeugung eröffnen sich neue, vielversprechende Anwendungsgebiete elektrochemischer Energiespeicherung. Sparsame Hybridantriebe oder Elektrofahrzeuge erfordern Speicher mit hoher Leistungsdichte, stationäre Speichersysteme verlangen immer höhere Energiedichten. Wie Abbildung 1-1 zeigt, ist die Li-Technologie die Batterietechnologie mit dem größten Potential, diesen Anforderungen in Zukunft gerecht zu werden [HED07],[BRU97].

Die Nachfrage nach leistungsfähigen und gleichzeitig preisgünstigen, umweltverträglichen und sicheren Akkumulatoren mit hoher Lebensdauer stellt die Forschung vor neue Herausforderungen. Zur Weiterentwicklung der LIB werden verschiedene Strategien verfolgt [TAR01].

Wichtige Kenngrößen wie die Zellspannung, Kapazität oder Energiedichte sind direkt mit den intrinsischen Eigenschaften der verwendeten Elektrodenmaterialien verknüpft, weshalb sich ein großer Teil der Forschungsgemeinschaft auf die Entwicklung neuer Materialien, insbesondere auf der Kathodenseite, konzentriert. Als vielversprechende Kathodenmaterialien gelten beispielsweise  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn},\text{Fe})\text{O}_2$ -Verbindungen mit Schichtstruktur, dotierte  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Spinelle oder Verbindungen wie  $\text{LiFePO}_4$  mit Olivinstruktur [OHZ07],[GOO07],[AUR05]. Die Lebensdauer und die erreichbare Zyklenzahl sind wesentlich von den Eigenschaften der Grenzflächen zwischen Elektrode und Elektrolyt abhängig. Hier kommen neuartige Materialkonzepte zum Einsatz, wie z.B. die Passivierung der Kathodenmaterialien durch Aufbringung von Oberflächenschichten zur Erhöhung der chemischen Stabilität gegenüber dem Elektrolyten [Li06].

Ein weiterer vielversprechender Ansatz, der auch in dieser Arbeit verfolgt werden soll, ist die Optimierung der eingesetzten Herstellungsverfahren bzw. die Erforschung neuartiger Synthesemethoden. Der kontrollierte Einfluss auf die Mikrostruktur und Textur der Kathodenmaterialien kann beispielsweise zu verbessertem Leistungsverhalten der gesamten Batterie führen. Durch die Synthese poröser Kathoden mit hoher Kontaktfläche zum Elektrolyten sind zum Teil erhebliche Kapazitätssteigerungen möglich [TAR01]. Viel diskutiert sind auch die Möglichkeiten, die sich aus dem Einsatz von Nanomaterialien ergeben [NAZ01],[JIA06],[LIU06],[STU06]. Deren stark vergrößerte Oberfläche, reduzierte Diffusionslängen für den Li-Transport und erhöhte mechanische Stabilität gegenüber der Expansion/Kontraktion der Gitterparameter beim Laden und Entladen sollen Speicherkapazitäten vergrößern, die Strombelastbarkeit erhöhen und die Lebensdauer der Batterie verlängern.

Unter den zahlreichen Herstellungsmethoden wird den Dünnschicht-Technologien ein großes Potential zugesprochen. Insbesondere für Hochleistungsbatterien mit besonders hohem Energiedurchsatz sind Dünnschichtbatterien aufgrund der höheren Strombelastbarkeit durch verkürzte Lithium-Diffusionswege interessant. Die Minimierung des Volumens der Zelle durch den Einsatz dünner Elektroden und Festkörperelektrolyte lässt zudem Steigerungen der Energiedichten erwarten [PAT08],[SHI03].

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Dünnschicht-Kathodenmaterialien für LIB im Materialsystem Li-Co-O mit dem Verfahren der Magnetronzerstäubung. Mit Methoden der Plasma-diagnostik sollen die gewählten Prozessparameter zunächst auf die zugrunde liegenden plasmaphysikalischen Kenngrößen des Beschichtungsprozesses zurückgeführt werden. Neben dem Schwerpunkt der strukturellen Charakterisierung der Schichten, auch unter Einfluss einer Wärmenachbehandlung, sind die chemische Zusammensetzung, die Morphologie sowie wesentliche Schichteigenschaften wie Eigenspannungen, Dichte und elektrische Leitfähigkeit zu untersuchen. Die elektrochemischen Eigenschaften der Kathodenmaterialien werden in Lade- und Entladeversuchen bestimmt. In einer abschließenden Diskussion sollen Korrelationen der Prozessparameter mit dem Aufbau und den Eigenschaften der Schichten aufgezeigt und gedeutet werden. Da mit dieser Arbeit im Rahmen des Helmholtz-Programmes NANOMIKRO „Materialien für Energiesysteme“ erste Schritte in ein für die Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten des Instituts für Materialforschung I neues Forschungsgebiet unternommen werden, stellt auch die eigenständige Erarbeitung einer Wissensbasis zum Themenbereich durch intensive Literaturrecherchen einen wesentlichen Teil der Arbeit dar.

## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

Gegenstand dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung dünner Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten für den Einsatz als Kathodenmaterialien in Lithium-Ionen Batterien. Um die immer weiter steigenden Erwartungen an das Leistungsverhalten der Lithium-Ionen Batterie zu erfüllen, müssen die eingesetzten Materialien sehr hohen Ansprüchen genügen. Deshalb sollen im Folgenden neben dem Aufbau und Funktionsprinzip der Lithium-Ionen Batterie und der Beschreibung des Materialsystems Li-Co-O auch Einflüsse auf die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer der Batterie beleuchtet und Anforderungen an potentielle Kathodenmaterialien formuliert werden. Abschließend wird auf die für das Verständnis der Schichtabscheidung notwendigen plasmaphysikalischen Grundlagen des Zerstäubungsprozesses eingegangen.

### 2.1 Elektrochemische Energiespeicher

#### 2.1.1 Galvanische Elemente und Batterien

In der galvanischen Zelle wird eine spontane chemische Reaktion zur Erzeugung eines elektrischen Stromes genutzt. Zwei räumlich getrennte Elektroden, bestehend aus elektrochemisch umsetzbaren Materialien (Aktivmaterial) und einem elektrisch leitenden Kontakt (Stromsammeler), sind über einen ionenleitenden Elektrolyten miteinander verbunden. An den Elektroden findet eine in zwei Halbreaktionen getrennte Redoxreaktion statt. Die bei der Oxidation an der Anode frei werdenden Elektronen bewirken, nachdem sie den externen Stromkreis durchlaufen haben, eine Reduktion an der Kathode. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität fließt die äquivalente Menge von Ionen durch den Elektrolyten. Mit der Energie, die eine Redoxreaktion freisetzt, kann Arbeit verrichtet werden. Im stromlosen Zustand ist die theoretische Zellspannung oder Elektromotorische Kraft  $\Delta E$  des galvanischen Elements, die sich aus der Differenz der Gleichgewichtspotentiale zwischen Anode und Kathode ergibt, mit der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  der Zellreaktion verknüpft [WEN99]:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad \text{Gleichung (2-1)}$$

*$\Delta G$ : freie Reaktionsenthalpie,  $n$ : Anzahl der umgesetzten Elektronen,  $F$ : Faraday-Konstante  $F = 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ ,  $\Delta E$ : Elektromotorische Kraft*

Fließt jedoch ein Strom, so weicht die tatsächliche Zellspannung aufgrund von Polarisationsverlusten und Ohmschen Verlusten von dem theoretisch berechneten Wert ab. Beispielsweise kann ein schlechter Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt den Übergang der Ionen an der Phasengrenzfläche behindern und so zu einer Durchtrittspolarisation führen [WAK98].

Der Begriff „Batterie“ bezeichnet die Zusammenschaltung mehrerer galvanischer Zellen, wird aber umgangssprachlich auch für einzelne galvanische Elemente verwendet. Man unterscheidet drei Klassen von Batterien. Primärbatterien verbrauchen bei der Entladung die in ihnen enthaltenen Reaktionsstoffe, während sekundäre Batterien (Akkumulatoren) nach der Entladung durch Zuführung elektrischer Energie wieder aufgeladen werden können. In tertiären Zellen (z.B. Brennstoffzellen) müssen die Reaktanden während des Betriebes kontinuierlich von außen zugeführt werden [LIN02].

### 2.1.2 Batteriekenngrößen und Leistungsparameter

Neben der Zellspannung sind einige weitere grundlegende Größen zur Charakterisierung von Elektroden und Batterien von Bedeutung, wobei zu beachten ist, dass die angegebenen theoretischen Werte im Batteriebetrieb in der Regel nicht erreicht werden können [EIC90]:

#### Speicherfähigkeit: Theoretische spezifische Ladung und Ladungsdichte

Synonym zur „Ladung“  $Q$  einer Batterie als das Integral über Entladestromstärke  $I(t)$  wird meist der Begriff „Kapazität“ verwendet, angegeben in Ah. Die theoretisch erreichbare Zahl der bei der Entladung an den Elektroden aufgenommenen oder freigesetzten Elektronen pro Massen- („gravimetrisch“) bzw. pro Volumeneinheit („volumetrisch“) wird als spezifische Ladung  $Q_G$  in  $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  bzw. als Ladungsdichte  $Q_V$  in  $\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-3}$  bezeichnet.

#### Energieinhalt der Zelle: Spezifische Energie und Energiedichte

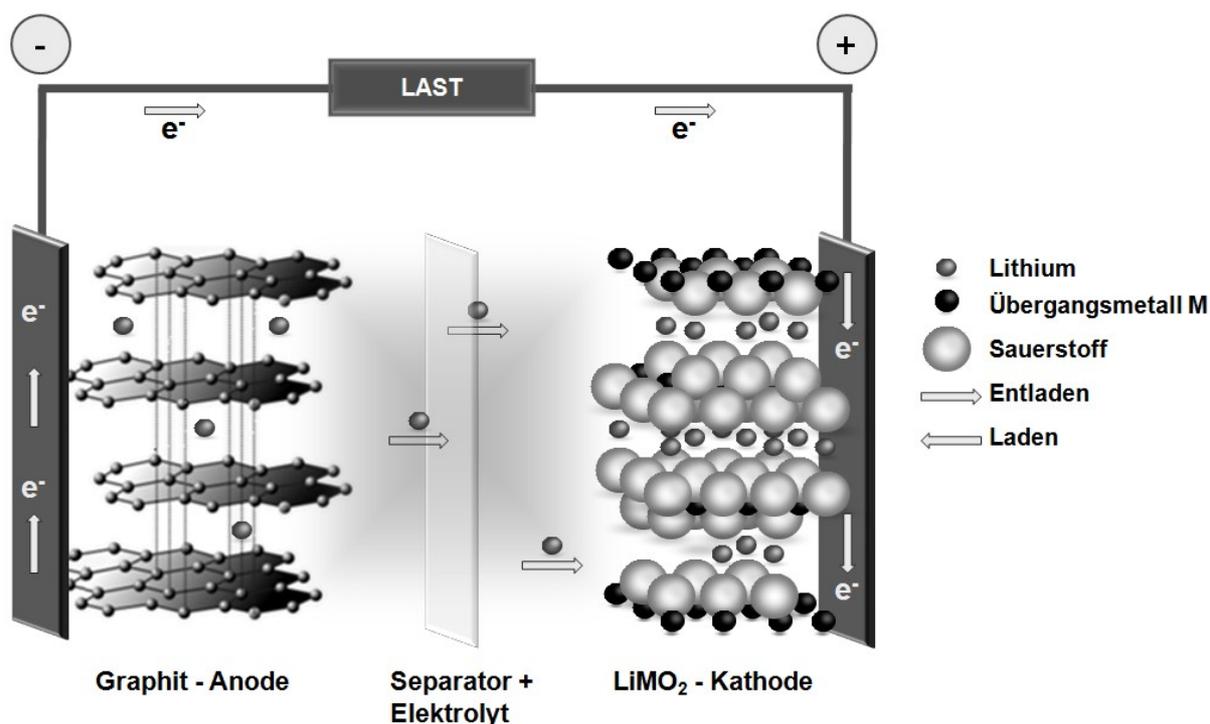
Die theoretischen Werte für die spezifische Energie  $W_G$  in  $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  bzw. Energiedichte  $W_V$  in  $\text{Wh}\cdot\text{cm}^{-3}$  errechnen sich aus dem Produkt der spezifischen Ladung bzw. Ladungsdichte und der Zellspannung. Eine Zelle mit hohem Energieinhalt setzt somit eine Kombination zweier Elektrodenmaterialien mit großer spezifischer Ladung bzw. Ladungsdichte und weit auseinander liegenden Redoxpotentialen, d.h. hoher Zellspannung voraus.

#### Strombelastbarkeit der Zelle: Spezifische Leistung und Leistungsdichte

Die Strombelastbarkeit der Zelle ist für hohe spezifische Leistungen  $P_G$  in  $\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$  bzw. Leistungsdichten  $P_V$  in  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$  entscheidend. Die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden ist begrenzt durch den Elektronen- und Ionentransfer innerhalb der Elektroden und an der Elektrode/Elektrolyt-Phasengrenze. Mit der so genannten „C-Rate“ kann die Größe des Lade- bzw. Entladestromes unabhängig von der Kapazität verschiedener Zellen angegeben werden. Die jeweils fließenden Ströme werden mit der Bezeichnung  $C$  als Bruchteile bzw. Vielfache einer vom Hersteller spezifizierten Nennkapazität  $Q_{\text{nenn}}$  angegeben. Wird beispielsweise bei einer Zelle mit einer Nennkapazität von 1000 mAh die Entladerate 1C gewählt, so fließt eine Stunde lang ein Strom von 1000 mA. Wird dieselbe Zelle bei 0.5C entladen, so fließt für zwei Stunden ein Strom von 500 mA, bei 2C entsprechend 2000 mA in 30 Minuten [LIN02].

## 2.2 Aufbau und Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie

Lithium-Ionen-Batterien gehören zur Gruppe der wiederaufladbaren Sekundärbatterien. Die galvanische Zelle einer LIB mit zwei auf metallischen Stromsammlern aufbrachten Elektroden, dem ionenleitenden Elektrolyten und einem elektronisch isolierenden Separator ist in Abbildung 2-1 dargestellt.



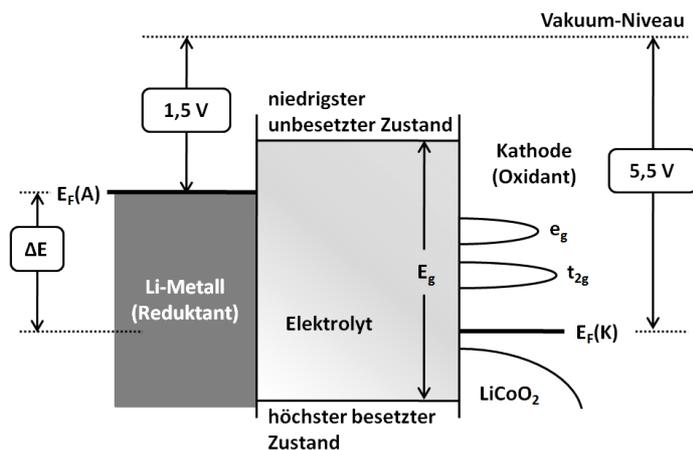
**Abbildung 2-1** Schematische Darstellung einer Li-Ionen-Zelle mit Graphit-Anode und Lithium-Übergangsmetall-Oxid-Kathode während des Entladevorganges

Die Reversibilität der Umwandlung der in den aktiven Materialien gespeicherten chemischen Energie in elektrische Energie basiert auf der wiederholten Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen in die Kristallgitter der Elektrodenmaterialien, welche dazu über eine geeignete stabile Wirtsstruktur mit einem Netzwerk freier Zwischengitterplätze verfügen. Dieser Vorgang der Ein- bzw. Auslagerung wird als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet. Beim Entladen der Zelle deinterkalieren Lithium-Ionen auf der Anodenseite, bewegen sich durch den Elektrolyten, um dann wiederum in die Wirtsstruktur der Kathode zu interkalieren. Gleichzeitig fließen Elektronen über den äußeren Leiterkreis zur Kathode. Beim Ladevorgang findet dieser Prozess in umgekehrter Reihenfolge statt. Aufgrund dieser Funktionsweise wird die LIB in der Literatur häufig als „rocking chair“-Batterie bezeichnet [TAR01].

Ausschlaggebend für die Entwicklung der LIB mit Interkalationselektroden sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite waren die erheblichen Sicherheitsprobleme der ersten kommerziell vertriebenen Lithium-Metall-Batterien mit Anoden aus metallischem Lithium. Lithium ist aufgrund seiner niedrigen Äquivalentmasse und seines stark negativen Elektrodenpo-

tentials als Anodenmaterial grundsätzlich besser geeignet als Interkalationsverbindungen mit höheren Elektrodenpotentialen. Wegen der Bildung von Dendriten auf der Lithium-Oberfläche, welche beim Durchwachsen zur Kathode zu innerem Kurzschluss, lokaler Überhitzung und Entzündung der Zelle führen können, konnte sich die Lithium-Metall-Batterie jedoch nicht am Markt durchsetzen. Als Anodenmaterial in kommerziell vertriebenen LIB werden deshalb hauptsächlich lamellare Kohlenstoffe wie Graphit eingesetzt, die ebenfalls reversibel Lithium-Ionen aufnehmen oder abgeben können. Da das Potential der geladenen Graphitelektrode nur um ca. 100 mV positiver als das des Lithium-Metalls ist, wird die resultierende Zellspannung der Lithium-Ionen-Zelle nur ca. 100 mV kleiner als die einer Batterie mit Li-Metall [BOR03].

Die starke Reduktionswirkung des Anodenmaterials kann eine Zersetzung des Elektrolyten verursachen. Jedoch bilden sich in geeigneten Elektrolyten Deckschichten aus Produkten der Elektrolytzersetzung aus, die den weiteren Zersetzungsprozess verhindern [BOR03]. Im Idealfall aber sollte der Elektrolyt thermodynamisch stabil sein, d.h. er sollte selbst keine Redoxreaktionen mit den Elektroden eingehen. Wie in Abbildung 2-2 skizziert ist dies gewährleistet, wenn der niedrigste unbesetzte elektronische Zustand im Elektrolyten energetisch



**Abbildung 2-2** Schematische Darstellung des Energiediagrammes einer LIB mit  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode und Li-Metall-Anode nach [BAN05]

höher liegt als die Fermienergie des Reduktanten (Anode). Ebenso muss die Fermienergie des Oxidanten (Kathode) oberhalb des höchsten besetzten Zustandes im Elektrolyten liegen, um die Zersetzung durch eine Oxidationsreaktion zu vermeiden [WAK98]. Die hohen Zellspannungen der LIB erfordern deshalb Elektrolyte mit einem großen Stabilitätsfenster  $E_g$ . Die eingesetzten Elektrolyte bestehen in der Regel aus flüssigen oder polymeren organischen Lösungsmitteln, denen Leitsalze wie  $\text{LiClO}_4$  oder  $\text{LiPF}_6$  zugesetzt sind [WIN99]. Vor allem für Dünnschichtbatterien werden jedoch oft auch Festkörperelektrolyte wie z.B. Lithiumphosphoroxynitrid ( $\text{LiPON}$ ) verwendet [PAT07]

Insbesondere bezüglich der Nachfrage nach höheren Kapazitäten und Energiedichten sowie der strukturellen und chemischen Stabilität werden die Kathodenmaterialien heute als limitierende Komponenten der weiteren Entwicklung der LIB betrachtet [BAN05]. Diese Materialien und ihr Verhalten bei der wiederholten Ein- und Auslagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen sollen im nächsten Abschnitt besprochen werden.

## 2.3 Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Batterien

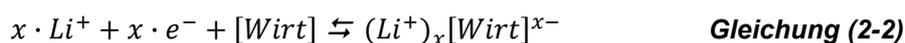
Der entscheidende Schritt zur Entwicklung wiederaufladbarer Lithium-Batterien war die Erforschung der reversiblen Interkalation von Lithium-Ionen in die Kristallstruktur verschiedener Übergangsmetall-Chalkogenide wie  $\text{TiS}_2$  oder  $\text{MoS}_2$  zu Beginn der 1970er Jahre. Mit dem Vorschlag von Mizushima und Goodenough zur Verwendung lithiiertes Übergangsmetall-Oxide mit höheren Elektrodenpotentialen wie  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiNiO}_2$  als Kathodenmaterialien im Jahr 1980 wurde eine weitere Phase des Entwicklungsprozesses eingeleitet, die bereits elf Jahre später zur Markteinführung der ersten LIB mit  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode und Graphit-Anode durch SONY führte [BRO99]. Zahlreiche neue Anwendungsgebiete der LIB, z.B. als Hochleistungsbatterien für Hybridantriebe oder in stationären Energiespeichersystemen, immer höhere Anforderungen im Umweltschutz und nicht zuletzt Kostengründe erfordern heute jedoch neue Kathodenmaterialien und Materialkonzepte. Die Herausforderung hierbei liegt in der Vielfalt der physikalischen und chemischen Einflussgrößen, welche wechselseitig das elektrochemische Leistungsverhalten der Kathode und somit der gesamten Zelle bestimmen. Der folgende Abschnitt soll deshalb einen Überblick der wichtigsten Eigenschaften von Einlagerungsverbindungen und deren Verhalten während der De-/Interkalation geben, um daraus Kriterien für das Design neuer Kathodenmaterialien abzuleiten.

### 2.3.1 Interkalation von Lithium-Ionen

Interkalation bezeichnet allgemein die reversible, topotaktische Einlagerung einer mobilen Gastspezies (Ionen, Atome oder Moleküle) in eine geeignete Wirtsstruktur, welche über ein System von miteinander verbundenen unbesetzten Zwischengitterplätzen verfügt. Bei der elektrochemischen Interkalation wird ein elektronisch leitender Wirt als Elektrode in einem Elektrolyten anodisch oder kathodisch polarisiert, wodurch Anionen bzw. Kationen aus dem Elektrolyten in das Wirtsgitter übertreten. Die Interkalation schließt drei prinzipielle Schritte ein [WIN05]:

- Diffusion oder Migration von meist solvatisierten Ionen zur elektrochemischen Doppelschicht des Wirtsgitters
- mögliche Desolvatation und nachfolgender Übergang der Ionen in freie Zwischengitterplätze nahe der Oberflächenregion des Wirtes
- Diffusion der Ionen in das Innere des Gitters

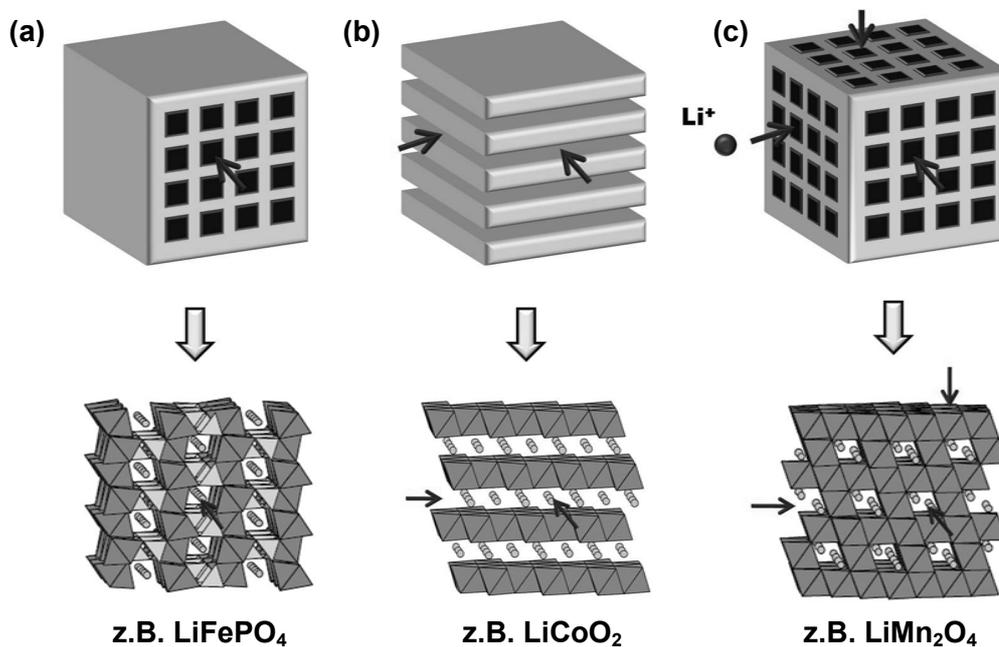
Mit der Ein- bzw. Auslagerung von Lithium-Ionen ist die Reduktion bzw. Oxidation des Wirtsmaterials verbunden. Die Reaktionsgleichung für die Interkalation von Lithium-Ionen lautet:



Während Lithium-Ionen leere Zwischengitterplätze der Wirtsstruktur besetzen wird die positive Ionenladung durch Elektronenaufnahme bzw. –abgabe der Wirtsverbindung neutralisiert.

### 2.3.2 Klassifizierung der Kathodenmaterialien

Bei den Interkalationselektroden sind grundsätzlich anorganische Übergangsmetall-Oxide oder -Chalkogenide, organische Moleküle und polymerische Makromoleküle zu unterscheiden [MUN95]. Die Lithium-Übergangsmetall-Oxide und -Chalkogenide, welche für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien am häufigsten diskutiert werden, untergliedern sich weiter anhand der Dimensionalität der Wirtsstruktur für die Lithium-Ionen-Diffusion in eindimensionale Röhren-, zweidimensionale Schicht und dreidimensionale Rahmenstrukturen [WIN05].



**Abbildung 2-3** Wirtsstrukturen mit (a) eindimensionaler Röhren-, (b) zweidimensionaler Schicht- und (c) dreidimensionaler Rahmenstruktur zur Interkalation von Lithium-Ionen [OHZ07]

Zu den Verbindungen mit eindimensionaler Wirtsstruktur zählen Übergangsmetall-Verbindungen wie  $\text{LiMXO}_4$  ( $M$  = Übergangsmetall,  $X$  = P oder V) mit Olivinstruktur, z.B.  $\text{LiFePO}_4$  (s. Abbildung 2-3 (a)). Die größte Gruppe der in der Literatur diskutierten Kathodenmaterialien sind die in Abbildung 2-3 (b) dargestellten Lithium-Übergangsmetalloxide  $\text{LiMO}_2$  mit zweidimensionaler Schichtstruktur ( $M$  = Co, Ni, Fe, Mn). Verbindungen mit Spinellstruktur, z.B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , bieten ein dreidimensionales Netzwerk zur Einlagerung von Lithium-Ionen (s. Abbildung 2-3 (c)) [OHZ07].

### 2.3.3 Thermodynamische Grundlagen des elektrochemischen Verhaltens

Zwar gibt Gleichung (2-1) den grundsätzlichen Zusammenhang zwischen der theoretischen Zellspannung und der Änderung der freien Reaktionsenthalpie wieder, für das Verständnis des physikalischen Ursprungs dieser treibenden Kraft der Interkalationsreaktion sind jedoch einige weitere thermodynamische Betrachtungen sehr hilfreich. Von Gerischer et al. werden zwei Beiträge zur freien Reaktionsenthalpie, ein elektronischer und ein ionischer, getrennt vonei-

inander diskutiert. Aus thermodynamischen Betrachtungen kann folgender Zusammenhang zwischen der theoretischen Zellspannung und den chemischen Potentialen der Elektronen und Ionen in Kathode und Anode abgeleitet werden [Ger94]

$$-e_0 \cdot \Delta E = (\mu_{e^-}^K - \mu_{e^-}^A) + (\mu_{Li^+}^K - \mu_{Li^+}^A) = \mu_{Li}^K - \mu_{Li}^A = -\Delta G \quad \text{Gleichung (2-3)}$$

$\Delta G$ : freie Reaktionsenthalpie,  $\Delta E$ : elektromotorische Kraft,  $\mu_i^{K/A}$ : chemisches Potential der Spezies  $i$  im Kathoden- bzw. Anodenmaterial,  $e_0$ : Elementarladung

Die theoretische Zellspannung  $\Delta E$  ist somit durch einen elektronischen Anteil, dem Energiegewinn beim Transfer von Elektronen von höheren Energieniveaus des Anodenmaterials auf tiefer liegende Niveaus (höhere Bindungsenergie) der Kathode, und durch einen ionischen Anteil durch die Aufnahme und elektrostatische Wechselwirkung der Lithium-Ionen mit dem negativ geladenen Wirtsgitter bestimmt. Während der elektronische Beitrag in enger Beziehung mit der elektronischen Bandstruktur des Wirtsmaterials steht, wird der ionische Anteil stark von der Kristallstruktur des Wirts beeinflusst. Das chemische Potential der Ionen ist von ihrer Aktivität  $a_{Li^+}$  in der Wirtsverbindung bestimmt

$$\mu_{Li^+} = \mu_{Li^+}^0 + k_B \cdot T \cdot \ln \frac{a_{Li^+}}{a_{Li^+}^0} \quad \text{Gleichung (2-4)}$$

$\mu_{Li^+}$ : chemisches Potential der  $Li^+$ -Ionen,  $a_{Li^+}$ : Aktivität der  $Li^+$ -Ionen,  $T$ : Temperatur;  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $\mu_{Li^+}^0$  bzw.  $a_{Li^+}^0$ : Werte unter Standardbedingungen

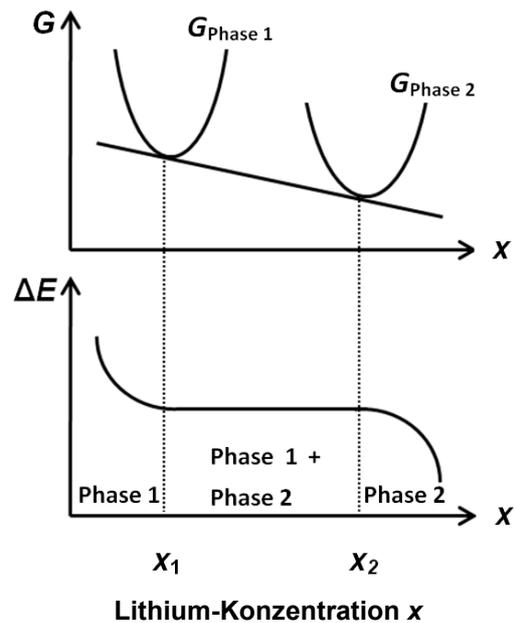
und kann mit der Lageenergie im Gitter in Verbindung gebracht werden [TON04]. Es ist zu beachten, dass die strenge Trennung in elektronische und ionische Anteile nur eine Näherung darstellt und die Wechselwirkung zwischen den geladenen Teilchen vernachlässigt.

Wie Gleichung (2-3) zeigt, ist die theoretische Zellspannung durch die Differenz der chemischen Potentiale der Lithium-Atome in Kathode und Anode gegeben. In einer Zelle mit einer Lithium-Metall-Anode ist  $\mu_{Li}^A$  konstant und die Elektromotorische Kraft allein durch den Verlauf von  $\mu_{Li}^K$  bestimmt. Weil das chemische Potential der Lithium-Atome mit der Lithium-Konzentration der Kathode variiert, ändert sich auch die Zellspannung mit dem Ladezustand der Batterie. Im Falle einer topotaktischen Interkalation sind hierbei drei Faktoren wesentlich:

- Zu- bzw. Abnahme der Zahl der Elektronen in der Bandstruktur des Kathodenmaterials
- Die Modifikation der Bandstruktur aufgrund von Veränderungen der chemischen Bindungszustände durch die Interkalation von Lithium-Ionen

- Die Änderung der elektrostatischen Energie des Wirtsmaterials aufgrund der sich mit der Lithium-Konzentration verändernden chemischen Zusammensetzung

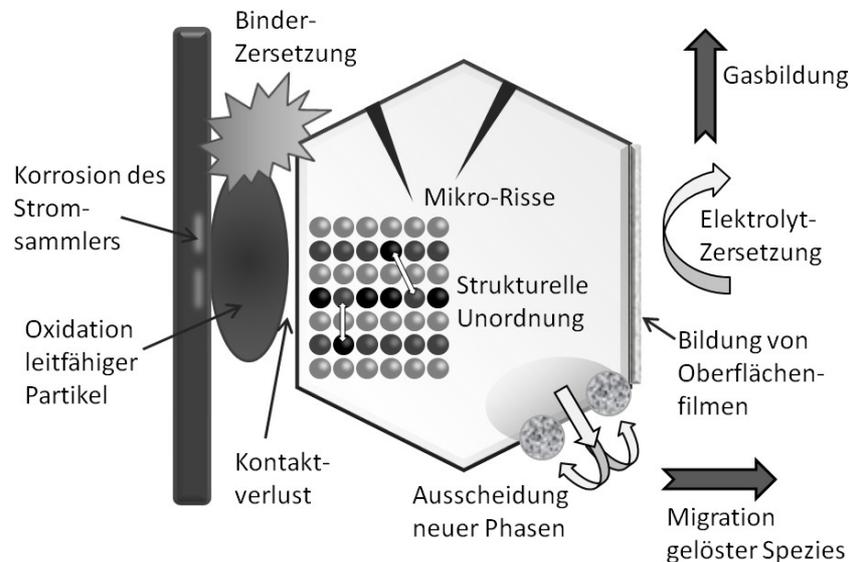
In der Praxis ist das Bild einer Lithium-Interkalation unter Bildung einer einzelnen Mischkristallphase meist zu stark vereinfacht, da im Allgemeinen Phasenübergänge mit der sich ändernden Lithium-Konzentration beobachtet werden. Ordnungs-Unordnungs-Übergänge zwischen Lithium-Ionen und Leerstellen im Gitter, Verzerrungen des Kristallgitters durch den Jahn-Teller-Effekt, Metall-Halbleiterübergänge etc. können zum Auftreten von Zweiphasengebieten führen. Sind in einem Mehrphasengebiet entsprechend der Gibbs-Phasenregel unter isobaren und isothermen Bedingungen alle Freiheitsgrade festgelegt, so ist das chemische Potential und damit die Zellspannung unabhängig von der Zusammensetzung. Dies führt, wie in Abbildung 2-4 anhand einer Doppeltangenten-Konstruktion an den Verlauf der freien Enthalpie dargestellt, zu Spannungsplateaus in der Entladekurve, in welcher die Zellspannung über der Lithium-Konzentration  $x$  aufgetragen ist. Phasenübergänge zweiter Ordnung, die keine Zweiphasengebiete zur Folge haben, können ebenfalls anhand der Lade- bzw. Entladekurve als Änderung der Steigung erkannt werden. Ist die Interkalation nicht topotaktisch, so wirken sich die irreversiblen Veränderungen in der Wirtsstruktur ebenfalls auf den Verlauf der Zellspannung aus. Hierbei können auch kleinste Strukturmodifikationen, beispielsweise durch Platzwechsel von Lithium- und Übergangsmetall-Kationen auf Zwischengitterplätzen, identifiziert werden. Die Messung von Lade- bzw. Entladekurven ist somit eine sehr sensible Methode der Strukturanalyse [Del99].



**Abbildung 2-4** Entstehung von Zweiphasen-Plateaus der Zellspannung  $\Delta E$ , abgeleitet aus dem Verlauf der freien Enthalpie  $G(x)$  beider Phasen als Funktion der Lithium-Konzentration  $x$

### 2.3.4 Degradationsmechanismen

Die tatsächliche Qualität und Leistungsfähigkeit eines Kathodenmaterials beruht nicht allein auf den theoretischen Werten von Kapazität und Zellspannung bzw. einer guten elektronischen und ionischen Leitfähigkeit. Wesentliche Größen wie praktische Kapazität, Strombelastbarkeit, Zyklierfähigkeit und Lebensdauer sind vom Verhalten der Materialien beim Laden und Entladen im Zusammenwirken mit den übrigen Zellkomponenten abhängig. Die vielfältigen Mechanismen, die auf Seiten der Kathode zur Alterung der Zelle beitragen können, sind in Abbildung 2-5 skizziert.



**Abbildung 2-5** Degradationsmechanismen auf der Kathodenseite einer LIB nach [VET05]

Neben der Degradation nicht aktiver Elektrodenbestandteile wie z.B. der Korrosion des metallischen Stromsammlers sind die durch das Aktivmaterial der Kathode bedingten Kapazitätsverluste im Wesentlichen auf drei Prozesse zurückzuführen [VET05]:

- Strukturelle Änderungen während des Ladens und Entladens
- Chemische Zersetzungsreaktionen bzw. Auflösung im Elektrolyten
- Modifikation von Oberflächenfilmen

Das Ausmaß dieser Degradationseffekte ist stark von den Lade- und Betriebsbedingungen der Zelle abhängig, kann aber zum Teil durch Wahl einer geeigneten Mikrostruktur wie z.B. der Korngröße und somit durch den Herstellungsprozess beeinflusst werden [JIA06].

Zu den strukturellen Einflüssen zählt die isotrope (in der Regel bei Materialien mit zweidimensionaler Schichtstruktur) oder anisotrope (z.B. bei Spinellen mit dreidimensionaler Rahmenstruktur) Expansion der Gitterparameter bei der Einlagerung von Lithium-Ionen. Darüber hinaus können durch Phasenübergänge induzierte Modifikationen der Kristallstruktur, beispielsweise die tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung des Kristallgitters der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode, zum Teil von starken Volumenausdehnungen begleitet sein [BRU97]. Die aus Struktur- und Volumenausdehnung resultierenden makroskopischen Scherkräfte können dabei zu Schäden im Gefüge des Elektrodenmaterials und dadurch zu einer starken Verminderung der Kapazität und Lebensdauer führen. Mögliche Wege, der Zerstörung des Elektrodenmaterials zu begegnen, sind einerseits die Verwendung von Nanomaterialien, welche die auftretenden Volumenänderungen besser absorbieren können, andererseits die Einbettung des Elektrodenmaterials in eine elastische Matrix, z.B. aus Kohlenstoff [JIA06].

Wesentlich ist auch die chemische Stabilität der Materialien gegenüber dem Elektrolyten. Zersetzungsreaktionen und die Lösung des Übergangsmetalls im Elektrolyten sind z.B. ein Prob-

lem der  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -Kathode [BRU97]. Weitere Effekte an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche können das Leistungsverhalten beeinträchtigen. Beispielsweise ist durch eine Oxidation des Elektrolyten und die Zersetzung des Leitsalzes  $\text{LiPF}_6$  die Bildung von Oberflächenfilmen aus  $\text{LiF}$  oder Polykarbonaten möglich. Da die Übergangsmetalloxide selbst als Sauerstoffquelle dieser Oxidationsreaktionen dienen, können lithium- oder sauerstoffdefizitäre Phasen mit geringerer Li-Leitfähigkeit im Oberflächenbereich des Kathodenmaterials entstehen [VET05]. Ebenso können Oberflächenreaktionen zur Gasbildung in der Zelle führen. Ein neuartiger Ansatz, solche Grenzflächen- und Zersetzungseffekte zu verringern, ist das Aufbringen passivierender Schichten, z.B. aus  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , auf die Kathodenoberfläche [LI06].

### 2.3.5 Kriterien und Anforderungen an potentielle Kathodenmaterialien

Die grundlegenden Anforderungen an potentielle Kathodenmaterialien und die Zusammenhänge der Eigenschaften des Kathodenmaterials mit dem Leistungsverhalten der gesamten LIB sind in der folgenden Abbildung 2-6 nochmals übersichtlich zusammengefasst [DES90]:

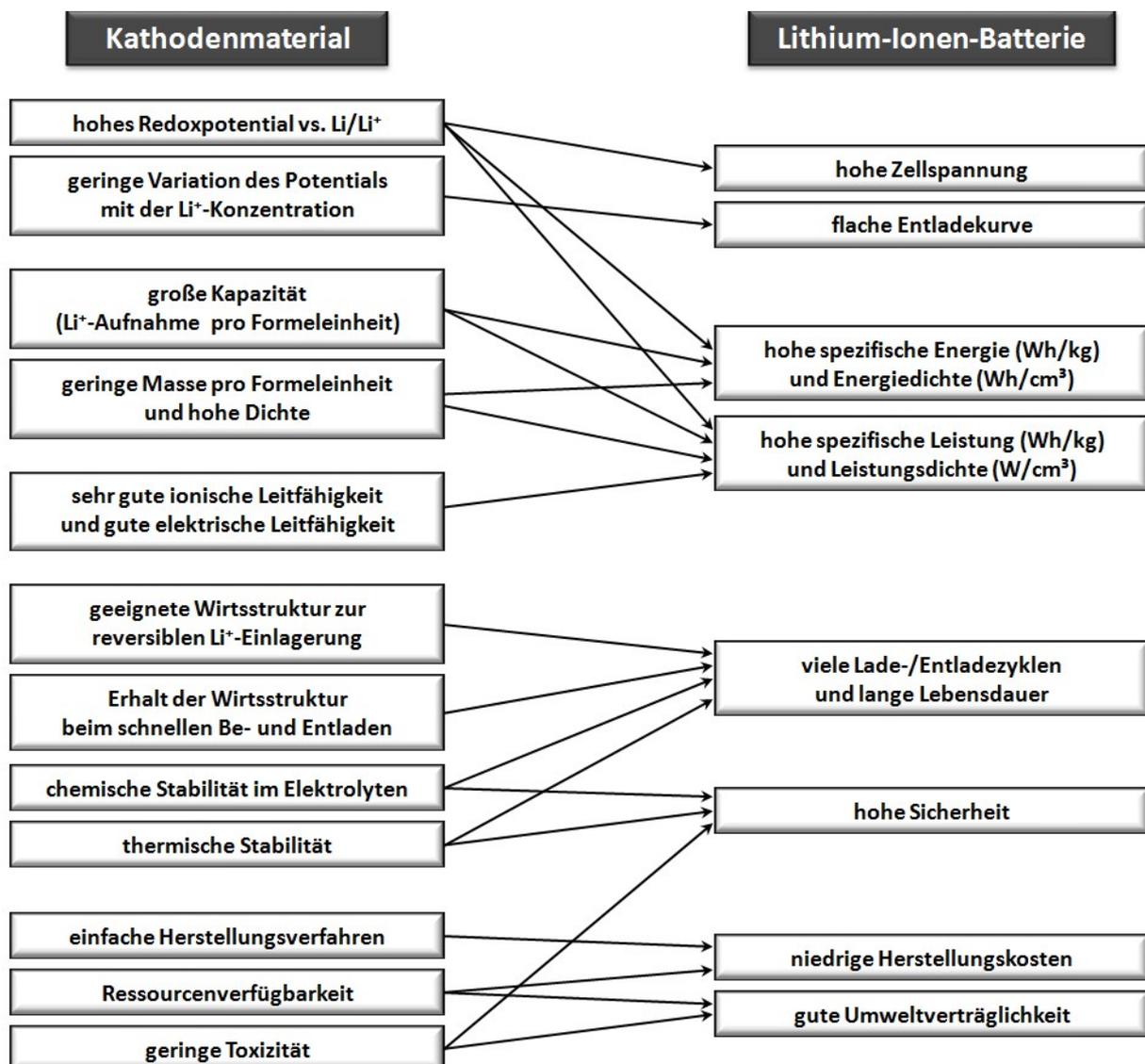
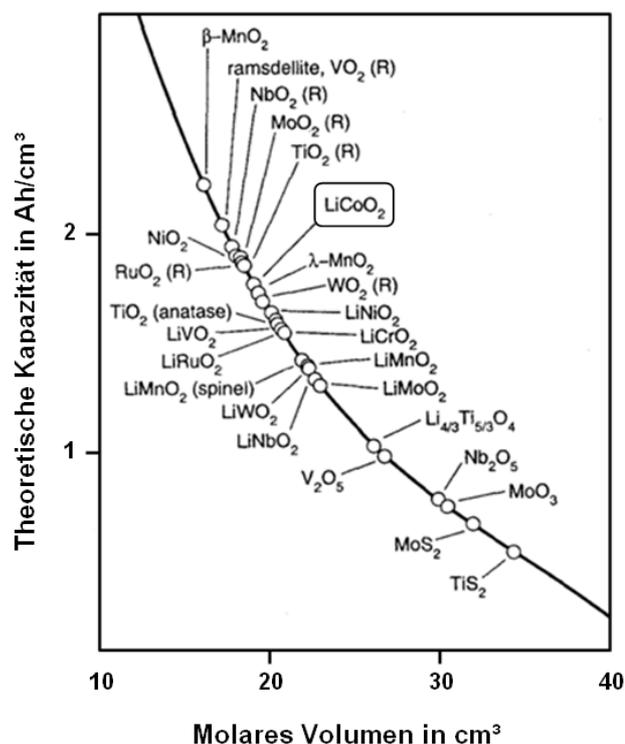


Abbildung 2-6 Grundlegende Anforderungen an Kathodenmaterialien für LIB nach [DES90]

## 2.4 Kathoden im Materialsystem Li-Co-O

Seit der kommerziellen Einführung im Jahr 1991 gilt  $\text{LiCoO}_2$  als Archetyp unter den Kathodenmaterialien für LIB. Es besitzt hervorragende elektrochemische Eigenschaften, wie beispielsweise eine gerade so große Zellspannung vs.  $\text{Li/Li}^+$ , dass einerseits eine hohe Energiedichte ermöglicht, andererseits aber noch der Stabilitätsbereich gängiger Elektrolyte eingehalten wird. Auch seine hohe Kapazität (s. Abbildung 2-7) und gute Zyklierfähigkeit zeichnet  $\text{LiCoO}_2$  gegenüber vielen anderen Kathodenmaterialien aus [BAK00].

In diesem Kapitel sollen die in der Literatur bekannten Modifikationen der Kristallstrukturen der Lithium-Kobalt-Oxide beschrieben und die zugehörigen charakteristischen Röntgenbeugungs- und Raman-Spektren besprochen werden. Ebenfalls werden die elektronischen und elektrochemischen Eigenschaften erläutert. Abschließend wird ein kurzer Literaturüberblick über den Einfluss der Prozessparameterwahl auf den Aufbau und die Eigenschaften magnetronzerstäubter Lithium-Kobalt-Oxid-Dünnschichtkathoden gegeben.



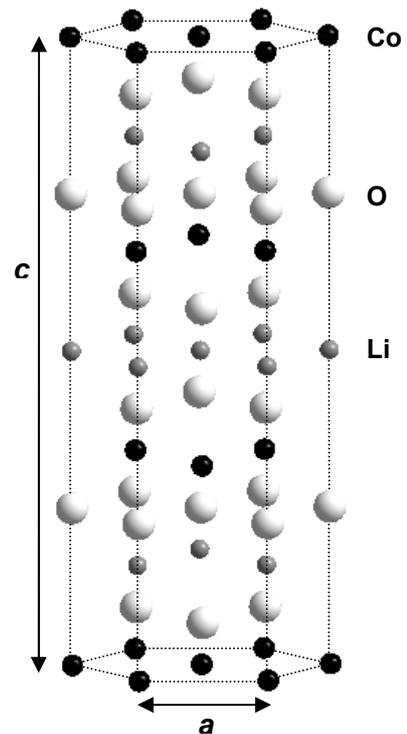
**Abbildung 2-7** Darstellung der volumetrischen Kapazität über dem molaren Volumen ternärer und binärer Übergangsmetalloxide und -sulfide [OHZ94]

### 2.4.1 Struktur-Modifikationen der Lithium-Kobalt-Oxide

Zwei Kristallstrukturen von Lithium-Kobalt-Oxiden der Stöchiometrie  $\text{LiCoO}_2$  werden in der Literatur diskutiert: die als Kathodenmaterial in kommerziellen LIB eingesetzte Hochtemperaturphase HT- $\text{LiCoO}_2$  mit hexagonaler Schichtstruktur sowie eine Tieftemperaturphase LT- $\text{LiCoO}_2$  mit kubischer, spinellähnlicher Struktur. Die Bezeichnung Hoch- bzw. Tieftemperaturphase ist historischen Ursprungs und bezieht sich auf die Synthesetemperaturen, bei denen die entsprechenden Phasen zuerst beobachtet wurden. Sie ist insofern irreführend, weil HT- $\text{LiCoO}_2$  auch schon bei niedrigen Temperaturen synthetisiert werden kann [ANT04]. Untersucht werden in den letzten Jahren außerdem Lithium-Kobalt-Oxide mit Defektstrukturen oder Nichtstöchiometrie mit dem Ziel, die Kristallstrukturen bei der Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften zu stabilisieren.

### Hochtemperaturphase HT-LiCoO<sub>2</sub>

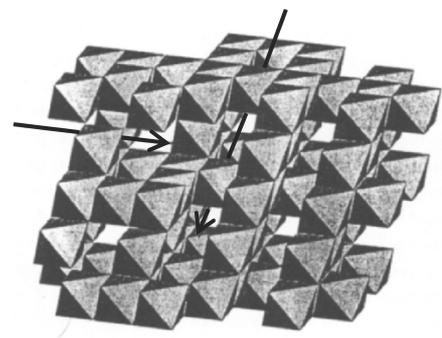
Die Kristallstruktur der Hochtemperaturphase vom Typ  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> besitzt trigonale Symmetrie der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit Sauerstoff-Anionen auf 6c, sowie Lithium- bzw. Kobalt-Kationen auf 3a bzw. 3b Punktlagen. Anschaulich betrachtet besetzen Lithium- und Kobaltionen dabei die Oktaederplätze eines kubisch flächenzentrierten Gitters aus Sauerstoffionen in der Weise, dass sich senkrecht zur Raumdiagonalen isoatomare, alternierende Schichten von Sauerstoff, Kobalt- und Lithiumionen ausbilden. Die ideale Schichtung führt zu einer Verzerrung entlang der kubischen Raumdiagonalen und somit zur rhomboedrischen Symmetrie der Kristallstruktur. Der Einfachheit halber erfolgt die Betrachtung der rhomboedrischen Elementarzelle jedoch im Allgemeinen in hexagonaler Aufstellung mit Gitterparametern  $a$  und  $c$  (s. Abbildung 2-8). Auch die Indizierung der Beugungsmuster wird dabei im hexagonalen System vorgenommen. Mit den Gitterkonstanten  $a = 2,816 \text{ \AA}$  und  $c = 14,08 \text{ \AA}$  wird die Verzerrung durch ein erhöhtes  $c/a$ -Verhältnis von  $c/a = 5,00$  gegenüber  $c/a = 4,899$  des ideal kubisch dichtest gepackten Gitters verdeutlicht [REI92].



**Abbildung 2-8** Einheitszelle von HT-LiCoO<sub>2</sub> in hexagonaler Aufstellung

### Tieftemperaturphase LT-LiCoO<sub>2</sub>

LT-LiCoO<sub>2</sub> besitzt eine spinellähnliche Struktur der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  mit Sauerstoff-Anionen auf 32e Punktlagen sowie Lithium- bzw. Kobaltkationen auf den 16d bzw. 16c Oktaederplätzen. Die Kristallstruktur basiert auf einer kubisch dichtesten Packung von Sauerstoffionen mit alternierenden Kationenebenen der Zusammensetzung 0,75 Co und 0,25 Li bzw. 0,75 Li und 0,25 Co, welche sich senkrecht zu jeder der 4 kubischen [111] Richtungen ausbilden [ROS93]. In der Darstellung der Kristallstruktur in Abbildung 2-9 befinden sich die Kobalt-Kationen jeweils im Zentrum der schattiert gezeichneten Sauerstoff-Oktaeder, während Lithium-Ionen die übrigen freien Oktaederplätze einnehmen. Mit Zellparametern  $a = 2,8297 \text{ \AA}$  und  $c = 13,868 \text{ \AA}$  liegt das Verhältnis  $c/a$  mit 4,90 sehr nahe an dem der idealen kubisch dichtesten Packung [GUM92]. Da die Kationenverteilung zwischen der einer idealen Schicht- und einer idealen Spinellstruktur liegt, wird LT-LiCoO<sub>2</sub> auch als „quasi-Spinell“-Phase bezeichnet [ANT04].



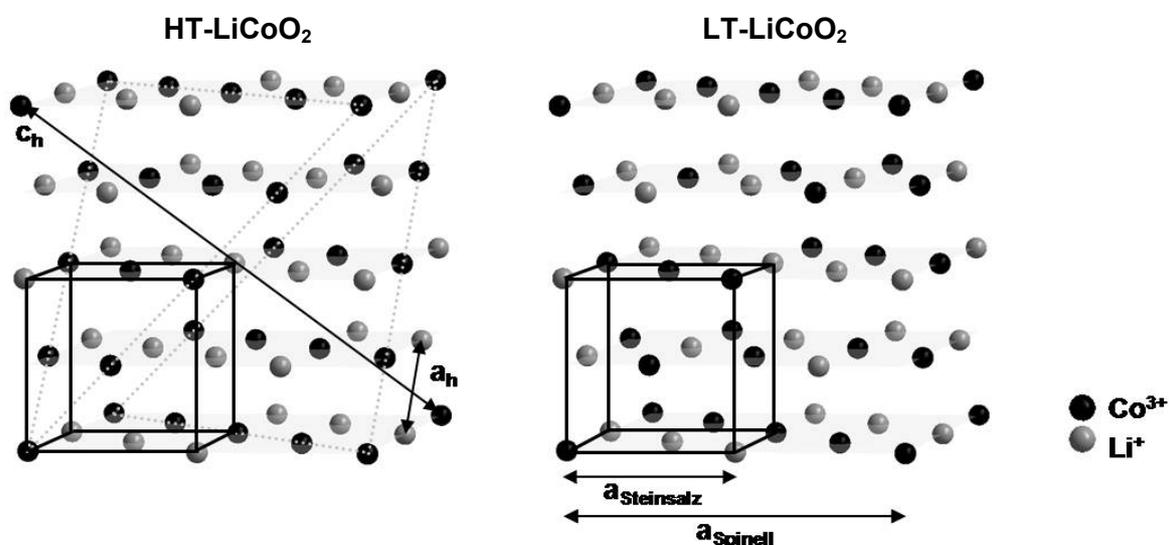
**Abbildung 2-9** Kubisch spinellähnliche Kristallstruktur von LT-LiCoO<sub>2</sub> [ROS93]

## Defektstrukturen und Nichtstöchiometrie

Abweichungen von der idealen Schichtstruktur der Hochtemperaturphase sind durch Kationen- oder Anionen-Nichtstöchiometrie, Kationenunordnung durch Platzwechsel zwischen Lithium- und Kobaltionen ( $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ) oder über Störungen der Stapelfolge der Sauerstoffebenen möglich. Bei den nichtstöchiometrischen Lithium-Kobalt-Oxiden werden in der Regel Verbindungen mit Lithiumüberschuss bzw. -defizit ( $\text{Li}/\text{Co} > 1$  bzw.  $\text{Li}/\text{Co} < 1$ ) sowie Strukturen mit Sauerstoffdefizit ( $\text{LiCoO}_{1-\delta}$ ) unterschieden. Eine detaillierte Darstellung dieser Verbindungen findet sich beispielsweise in [ANT04],[LEV00].

## Röntgenbeugungsspektren

Sowohl die hexagonale Hochtemperaturphase HT- $\text{LiCoO}_2$  als auch die spinellähnliche Tieftemperaturphase LT- $\text{LiCoO}_2$  basieren auf einer Steinsalz-Struktur, die aus der isomorphen NaCl-Kristallstruktur durch Substitution von Chlor- durch Sauerstoff-Anionen sowie einer regellosen Verteilung der Lithium- und Kobaltionen auf den Kationenplätzen entsteht.



**Abbildung 2-10** Anordnung der Lithium- und Kobalt-Kationen in HT- $\text{LiCoO}_2$  und LT- $\text{LiCoO}_2$  unter Vernachlässigung der hexagonalen Verzerrung der Kristallstruktur von HT- $\text{LiCoO}_2$  [LI94]

Die Hoch- bzw. Tieftemperaturphase sind Überstrukturen der zugrundeliegenden Steinsalz-Struktur aufgrund der in Abbildung 2-10 dargestellten regelmäßigen Anordnung der Kationen auf den Oktaeder-Zwischengitterplätzen des Sauerstoffgitters. Bei gleichem  $c/a$ -Verhältnis wären die Röntgenbeugungsspektren beider Phasen identisch. Die Unterschiede der in Abbildung 2-11 gezeigten Beugungsdiagramme beruhen auf der hexagonalen Verzerrung der HT- $\text{LiCoO}_2$ -Elementarzelle, die zu Reflexaufspaltungen sowie zu einer leichten Verschiebung der Reflexlagen führt. Beispielsweise entstehen aus dem kubischen (222) bzw. (440) Reflex jeweils zwei (006) und (012) bzw. (018) und (110) Reflexe der hexagonalen Struktur. Liegt z.B. der kubische (111) Reflex der Tieftemperaturphase bei  $2\theta = 19,17^\circ$ , so wird der entsprechende (003) Reflex der HT- $\text{LiCoO}_2$ -Struktur bei  $2\theta = 18,94^\circ$  beobachtet.

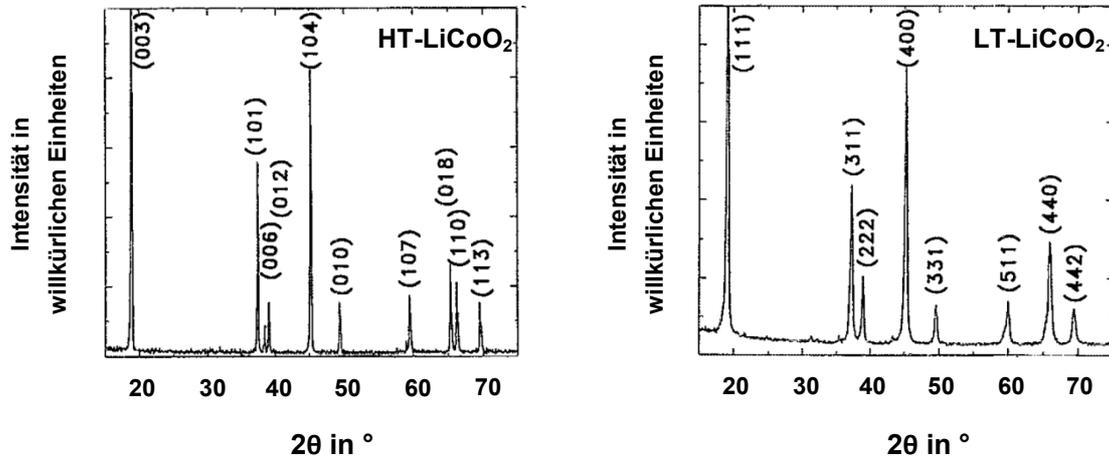


Abbildung 2-11 Diffraktogramme aus Pulverproben von HT-LiCoO<sub>2</sub> und LT-LiCoO<sub>2</sub> [ANT94]

### Raman-Aktivität

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht eine eindeutige Unterscheidung der beiden Modifikationen von LiCoO<sub>2</sub> auf *Fingerprint*-Basis:

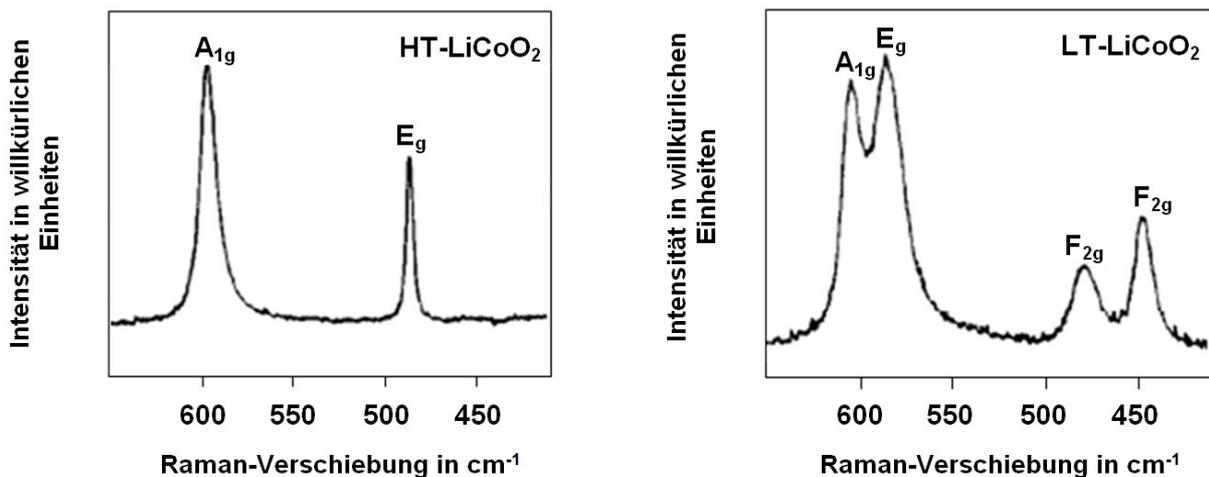
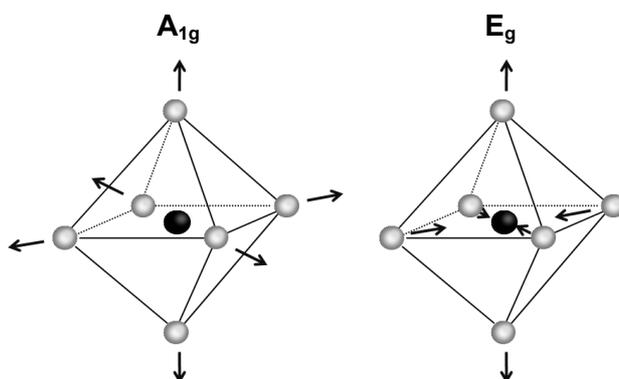


Abbildung 2-12 Raman-Spektren von HT-LiCoO<sub>2</sub> und LT-LiCoO<sub>2</sub> [HUA96]

HT-LiCoO<sub>2</sub>:

Die Faktorgruppenanalyse ergibt zwei Raman-aktive Moden A<sub>1g</sub> bei 595 cm<sup>-1</sup> sowie E<sub>g</sub> bei 485 cm<sup>-1</sup> (s. Abbildung 2-12). Diese sind, wie in Abbildung 2-13 skizziert, Streckschwingungen eines CoO<sub>6</sub>-Oktaeders zuzuordnen. Da hierbei nur die Sauerstoffatome aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden, sind diese Moden anschaulich auf Schwingungen des Sauerstoffgitters zurückzuführen [JUL00].



**Abbildung 2-13** Schematische Darstellung der  $A_{1g}$  und  $E_g$  Normalmoden eines  $\text{CoO}_6$ -Oktaeders [JUL06]

LT- $\text{LiCoO}_2$ :

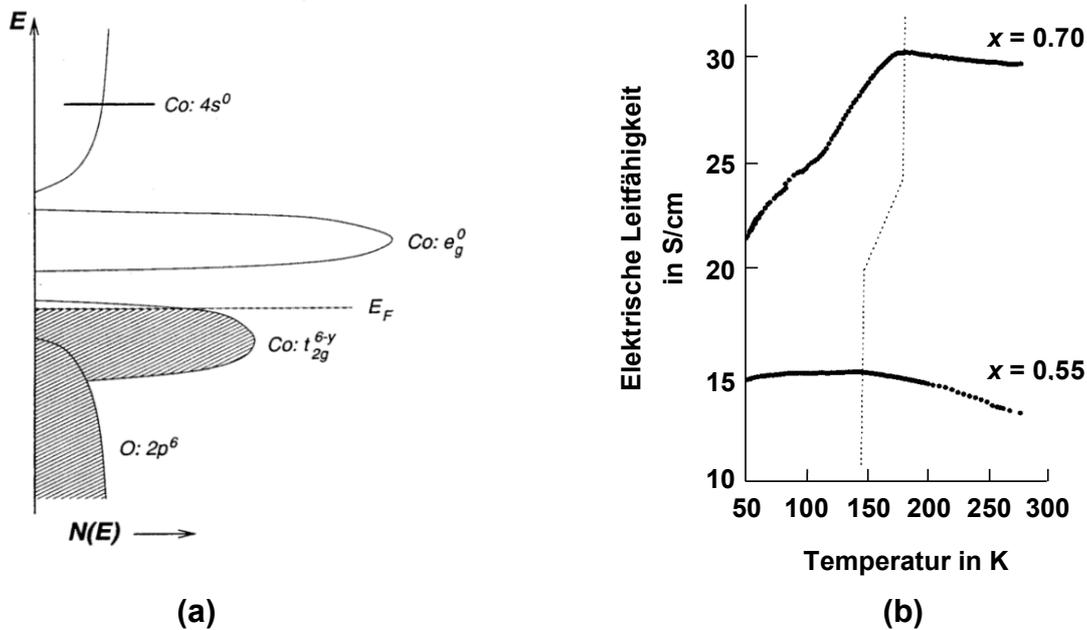
Die spinellähnliche Phase zeigt vier Raman-aktive Schwingungen (s. Abbildung 2-12). Neben der  $A_{1g}$  und  $E_g$  Streckschwingung eines  $\text{CoO}_6$ -Oktaeders bei  $605\text{ cm}^{-1}$  und  $587\text{ cm}^{-1}$  treten zwei weitere  $F_{2g}$  Moden bei  $482\text{ cm}^{-1}$  und  $447\text{ cm}^{-1}$  auf, die O-Co-O Biegeschwingungen zugeordnet werden können [HUA96].

#### 2.4.2 Thermodynamische Stabilität der auftretenden Phasen

Unter der Annahme eines ideal kubisch flächenzentrierten, nicht verzerrten Gitters aus Sauerstoffionen wurde von Li et al. die energetische Äquivalenz der Anordnung der Kationen in LT- $\text{LiCoO}_2$  und HT- $\text{LiCoO}_2$  im Grundzustand anhand eines Gittergasmodells gezeigt. Durch eine hexagonale Verzerrung der Kristallstruktur, die zu einer Aufhebung der Entartung des Grundzustandes führt, kann in der Hochtemperatur-Phase die Energie jedoch noch weiter abgesenkt werden [LI94]. Tatsächlich ergab die Simulation verschiedener Kationenarrangierungen durch Wolverton und Zunger eine minimale Energie bei Anordnung der Kationen in isoatomaren Schichten, so dass schichtstrukturiertes HT- $\text{LiCoO}_2$  somit die thermodynamisch stabile Kristallstruktur aufweist. Dagegen zeigten sich sowohl die Phasen mit regelloser Kationenordnung innerhalb des Sauerstoffgitters als auch die Tieftemperaturphase als nicht thermodynamisch stabil, so dass diese nur kinetisch stabilisiert auftreten können [WOL98],[WU98].

#### 2.4.3 Elektronische Struktur und elektrische Leitfähigkeit von HT- $\text{LiCoO}_2$

Im Ligandenfeld der sechs Sauerstoffatome des  $\text{CoO}_6$ -Oktaeders spalten die Co-3d Niveaus auf in das Co- $t_{2g}$  Valenz- und das Co- $e_g$  Leitungsband mit einer Bandlücke von  $\sim 2,1\text{ eV}$  (s. Abbildung 2-14 (a)). Die sechs 3d-Elektronen des  $\text{Co}^{3+}$  befinden sich im Grundzustand in einer „low-spin“-Konfiguration  $(t_{2g}\uparrow)^3(t_{2g}\downarrow)^3(e_g)^0$  mit voll besetztem Valenz- und entleertem Leitungsband, woraus sich ein halbleitendes Verhalten ableitet. Ein positiver Seebeck-Koeffizient lässt auf Elektronenlöcher als Majoritätsladungsträger schließen [TAK04]. Für den elektronischen Transport im Valenzband wird ein aktivierter „Mott-hopping“-Prozess zwischen lokalisierten Co-3d Elektronen angenommen [KUS04].



**Abbildung 2-14** Zustandsdichte  $N(E)$  von HT-LiCoO<sub>2</sub> (a) [BAK00] und elektrische Leitfähigkeit von Pulverproben der Phasen Li<sub>0,70</sub>CoO<sub>2</sub> und Li<sub>0,55</sub>CoO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur (b) [MEN99]

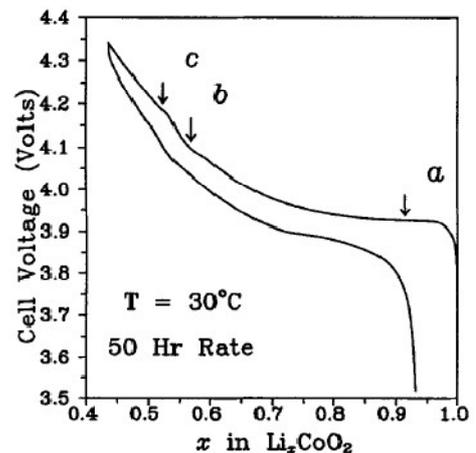
Verbunden mit der Deinterkalation von Lithium-Ionen, d.h. der Bildung von Lithium-Leerstellen innerhalb der Li-Ebenen, ist die Injektion von Löchern in das kobaltartige  $t_{2g}$ -Band, was zu einer Absenkung des Fermi-niveaus führt (vgl. Abbildung 2-14 (a)). Für das elektronische Verhalten im System Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> werden zwei Bereiche diskutiert. Bei geringem Deinterkalationsgrad ( $0,75 \leq x \leq 1$ ) sind die Löcher in der Nähe der Li-Leerstellen lokalisiert. Die elektronische Leitfähigkeit ist thermisch aktiviert. In Li-armen Verbindungen ( $0,5 \leq x \leq 0,75$ ) führt die größere Anzahl von Löchern im  $t_{2g}$ -Band zu einer Delokalisation und zu metallischem Verhalten. Die Leitfähigkeit ist für ein Metall jedoch gering (s. Abbildung 2-14 (b)) [MEN99].

## 2.4.4 Interkalation und Deinterkalation von Lithium-Ionen

### Hochtemperaturphase HT-LiCoO<sub>2</sub>

Das Auftreten von Spannungsplateaus in der in Abbildung 2-15 gezeigten Lade- und Entladekurve von HT-LiCoO<sub>2</sub> weist auf mehrere Phasenübergänge während der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen hin. Ein breites Plateau bei 3,93 V (a) sowie zwei weniger ausgeprägte schmalere Plateaus bei 4,07 V (b) und 4,19 V (c) sind zu identifizieren.

Während im Bereich  $0,93 \leq x \leq 1$  in eine einzelne hexagonale Phase mit Schichtstruktur beobachtet wird, liegen im Gebiet  $0,75 \leq x \leq 0,93$  zwei Phasen mit ebenfalls hexagonaler Schichtstruktur, jedoch unterschiedlichen Lithium-Konzentrationen und Gitterparametern vor



**Abbildung 2-15** Lade- und Entladekurven von HT-LiCoO<sub>2</sub> [REI92]

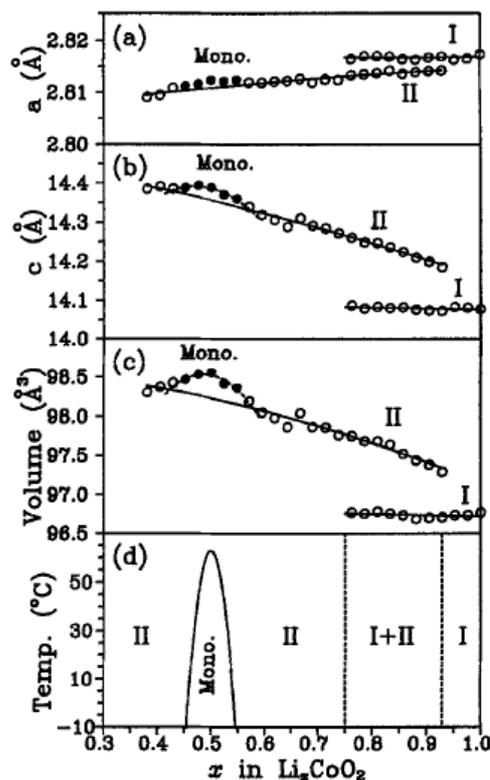
(s. Abbildung 2-16). Theoretische Betrachtungen von Van der Ven et al. lassen darauf schließen, dass dieser strukturelle Phasenübergang erster Ordnung durch einen ebenfalls in diesem Bereich stattfindenden Halbleiter-Metall-Übergang induziert wird [VEN98]. Zwei weitere Übergänge direkt oberhalb bzw. unterhalb von  $x = 0,5$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  sind durch Ordnungs-Unordnungs-Vorgänge zwischen Lithium-Ionen und Leerstellen verursacht, welche bei Temperaturen unter  $60^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Unterhalb von  $x = 0,46$  liegt wieder eine einzelne hexagonale Phase vor [REI92]. Wie Amatucci et al. zeigen konnten, ist eine vollständige reversible Deinterkalation bis zur Bildung von  $\text{CoO}_2$  möglich [AMA96a]. Die elektrostatische Abstoßung der  $\text{CoO}_2$ -Ebenen steigt mit zunehmender Auslagerung der abschirmend wirkenden Lithium-Ionen und führt zu einer Expansion entlang der  $c$ -Achse der hexagonalen Kristallstruktur.

Die theoretische Kapazität von  $\text{LiCoO}_2$  beträgt  $274 \text{ mAh/g}$ . Praktisch erreicht werden in HT- $\text{LiCoO}_2$  jedoch nur ungefähr  $140\text{--}150 \text{ mAh/g}$ , da die  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ -Kathode nur im Bereich  $0,5 < x < 1$  mit einer maximalen Spannung von  $4,2 \text{ V}$  betrieben werden kann [ANT04]. Das Laden auf Spannungen über  $4,2 \text{ V}$  (d.h.  $x < 0,5$ ) führt zu Schäden im Gefüge des Elektroden-

materials, verursacht durch anisotrope Gitterspannungen beim Phasenübergang von hexagonaler zu monokliner Symmetrie bei  $x \approx 0,5$ . Außerdem treten Probleme mit der chemischen Stabilität der Kathode auf, was beispielsweise die Bildung von Sauerstoff  $\text{O}_2$  oder eine erhöhte Lösung von Kobalt im Elektrolyten zur Folge haben kann [CHE01],[AMA96b]. Diese Effekte bedingen hohe Kapazitätsverluste und somit ein schlechtes Zyklierverhalten.

### Tiefemperaturphase LT- $\text{LiCoO}_2$

Die unterschiedliche räumliche Anordnung der Kationen in LT- $\text{LiCoO}_2$  äußert sich in einem von dem der Hochtemperaturphase abweichenden elektrochemischen Verhalten, was der in Abbildung 2-17 dargestellte Verlauf der Ladekurve sehr deutlich veranschaulicht. Auffallend ist zunächst ein geringeres Potential der  $\text{Li}^+$ -Deinterkalation gegenüber dem der Hochtemperaturphase. Außerdem sind die für HT- $\text{LiCoO}_2$  charakteristischen Plateaus bei  $4,07 \text{ V}$  und  $4,19 \text{ V}$  und die damit verbundenen Phasenumwandlungen nicht zu beobachten. In einem Einphasenprozess zeigt die Ladekurve bei der Extraktion von Li-Ionen aus LT- $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  zunächst einen steilen Anstieg der Zellspannung bis zu einer Konzentration  $x \approx 0,95$ , woran sich ein konstantes Spannungsplateau bei  $3,6 \text{ V}$  vs.  $\text{Li/Li}^+$  im gesamten Bereich  $0,1 \leq x \leq 0,95$  anschließt.

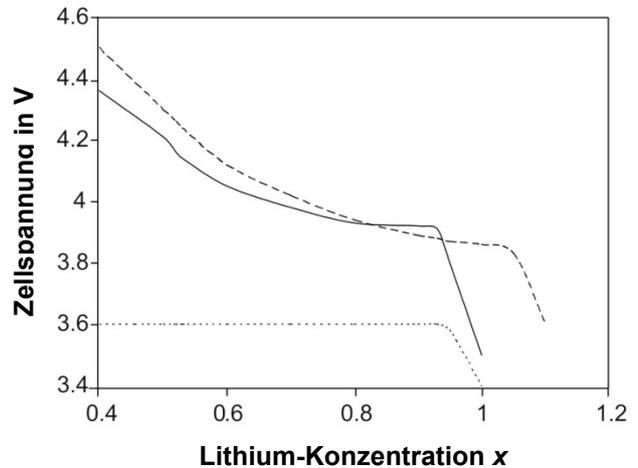


**Abbildung 2-16** Gitterkonstanten  $a$  (a) und  $c$  (b) sowie das Volumen der Einheitszelle (c) als Funktion der Li-Konzentration  $x$  in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . In (d) ist das Phasendiagramm von  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  dargestellt [REI92]

Dieses Plateau wird auf ein Zwei-phasengebiet aufgrund der Umwandlung der spinell-ähnlichen kubischen Struktur, in der die Kationen nur Oktaederplätze einnehmen, in eine Spinellstruktur mit Kationen sowohl auf Oktaeder- als auch auf Tetraederplätzen zurückgeführt. Das dicht gepackte kubische Sauerstoffgitter bleibt bei der  $\text{Li}^+$ -Extraktion erhalten [GUM92].

Als Kathodenmaterial weist  $\text{LT-LiCoO}_2$  relativ große Kapazitätsverluste auf, deren Ursache in der strukturellen Instabilität der quasi-Spinellstruktur bei wiederholter De-/Interkalation von Lithium-Ionen angenommen wird. Von Garcia et al. wird dies mit der hohen Reaktivität des delithiierten

$\text{LT-Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x < 1$ ) begründet, was zur Bildung passivierender Schichten an der Elektrodenoberfläche führen kann. Außerdem wurde in Impedanzmessungen ein nur sehr langsamer  $\text{Li}^+$ -Transport beobachtet, was mit dem Verschluss von  $\text{Li}^+$ -Diffusionspfaden im Wirtsmaterial durch Kobalt-Ionen erklärt wird [GAR97]. Mit nur 80 mAh/g beim ersten Entladen wird gegenüber  $\text{HT-LiCoO}_2$  eine wesentlich geringere Kapazität erzielt [ANT04].



**Abbildung 2-17** Vergleich der Ladekurve von  $\text{LT-LiCoO}_2$  (····) mit der von  $\text{HT-LiCoO}_2$  (—) und  $\text{Li}_{1,1}\text{CoO}_2$  (---) mit überstöchiometrischem Lithium-Anteil bei der Messung gegen  $\text{Li/Li}^+$  [ANT04]

#### 2.4.5 Magnetronzerstäubte Lithium-Kobalt-Oxid-Dünnschichtkathoden

HF-Magnetronzerstäubung ist neben der Abscheidung mittels gepulstem Laser (engl.: *pulsed laser deposition PLD*) und der Sol-Gel-Präparation eine der meist genutzten Techniken zur Herstellung von Kathodenmaterialien in Form dünner Schichten [PAT07]. Durch Variation der Prozessparameter ist mit diesem Verfahren gezielt die elementare Zusammensetzung, die Kristallstruktur, die Morphologie und somit auch die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Kathoden beeinflussbar. Eine systematische Analyse der Abhängigkeit des Schichtaufbaus und der Schichteigenschaften von der Wahl der Prozessparameter wie Arbeitsgasdruck und Arbeitsgaszusammensetzung, Substrattemperatur oder HF-Leistung anhand von Literaturdaten wird dadurch erschwert, dass die Randbedingungen der Experimente, wie z.B. die Abscheidegeometrie oder die Dicke der Schichten, in der Regel voneinander abweichen. Dennoch sollen im Folgenden die wichtigsten in der Literatur angesprochenen Aspekte der Prozessparameterwahl bei der HF-Magnetronzerstäubung diskutiert werden:

##### Arbeitsgasdruck und Arbeitsgaszusammensetzung

Der Einfluss des Arbeitsgasdruckes im Bereich von 0,4 bis 2,4 Pa wurde von H.Y. Park et al. an 200 nm dicken Schichten bei Abscheidung unter  $\text{Ar/O}_2$ -Atmosphäre (Verhältnis  $\text{Ar/O}_2 = 2/8$ ) und anschließender Wärmenachbehandlung bei  $400^\circ\text{C}$  untersucht [PAR06]. Mit steigendem Druck des Arbeitsgases konnte anhand von Röntgenbeugungsspektren auf eine Zunahme der

Kristallinität der Schichten geschlossen werden. Eine vollständige Beschreibung der Druckabhängigkeit über einen größeren Druckbereich liegt nicht vor. Die Literatur berichtet über Experimente mit Arbeitsgasdrücke zwischen 0,4 Pa und maximal 8 Pa [PAR06],[FRA96].

Die Zusammensetzung des Arbeitsgases hat Auswirkungen auf die elementare Zusammensetzung der Schichten. Von Banglilou-Moudden et al. wurde eine Korrelation zwischen dem Partialdruck des Reaktivgases Sauerstoff und der chemischen Zusammensetzung der in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre abgeschiedenen Schichten aufgezeigt [BAN98]. Mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Partialdruck steigt das Verhältnis von Sauerstoff zu Kobalt, während gleichzeitig das Lithium zu Kobalt Verhältnis reduziert wird. Liao et al. konnten zeigen, dass durch die Wahl eines geeigneten Sauerstoff-Partialdruckes die Bildung der Fremdphase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, verursacht durch ein Lithium-Defizit in der Schicht, verhindert werden kann. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass mit zunehmendem O<sub>2</sub>-Anteil im Arbeitsgas die Sputtereffizienz abnimmt [LIA07].

### **Substrattemperatur**

Die ohne zusätzliche Substratheizung während des Beschichtungsprozesses hergestellten Dünnschichten sind meist amorph [POL99][PAR06]. Eine Möglichkeit zur Abscheidung kristalliner Schichten bereits während des Beschichtungsprozesses besteht durch das Aufheizen des Substrats auf Temperaturen über 300°C. Durch die dadurch erhöhte Diffusion der Atome auf der Substratoberfläche wird die Kristallisation begünstigt [CHI03] .

### **Substratvorspannung**

Experimente zur Schichtabscheidung unter zusätzlichem Ionenbeschuss durch Anlegen einer negativen Substratvorspannung zwischen 0 V und -70 V wurden von Park et al. durchgeführt [PAR05]. Neben Einflüssen auf die Morphologie konnte eine erhöhte Kristallinität der Schichten sowie Änderungen der Textur von (003)<sub>hex</sub> auf (101)<sub>hex</sub> Orientierung festgestellt werden.

### **Schichtdicke**

Von Bates et al. wurde der Einfluss der Dicke kristalliner LiCoO<sub>2</sub>-Schichten auf die Orientierung der Kristallite bezüglich der Substratoberfläche untersucht [BAT00]. Dabei ergab sich, dass für Schichtdicken > 1 µm mehr als 90% der Körner mit ihren (101)<sub>hex</sub> und (104)<sub>hex</sub> Ebenen parallel zum Substrat orientiert sind, während für Schichtdicken < 1µm bei die Mehrzahl der Körner (003)<sub>hex</sub> Orientierung vorliegt. Die Änderung der Textur der Schichten wird auf die Einstellung eines energieminimalen Verhältnisses der Energie mechanischer Spannungen im Volumenmaterial und der Oberflächenenergie zurückgeführt.

### **Wärmenachbehandlung**

Sind die magnetronzerstäubten Schichten amorph oder teilkristallin, so ist in der Regel eine Wärmenachbehandlung notwendig. Von Zhimin et al. wurde der Einfluss der Tempertempera-

tur auf die Kristallstruktur und elektrochemischen Eigenschaften von bei 2 Pa in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre abgeschiedenen Schichten untersucht [ZHI06]. Während die unbehandelten Schichten amorph sind, wird nach dem Tempern bei 700°C die kristalline HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase beobachtet. Mit zunehmender Temperatur der Wärmebehandlung steigt die Entladekapazität während gleichzeitig die Kapazitätsverluste beim wiederholten Laden und Entladen verringert werden. Wird die Wärmebehandlung in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt, so zeigen die Kathoden gegenüber dem Tempern in reinem Argon im Experiment verbesserte elektrochemische Eigenschaften [KIM04].

## 2.5 Plasmaphysikalische Grundlagen

An die drei klassischen Aggregatzustände schließt sich ein vierter, der Plasmazustand an. Ein Plasma ist ein vollständig oder teilweise ionisiertes Gas bestehend aus Ionen, Elektronen und evtl. Neutralteilchen. Der Plasmazustand ist bestimmt durch die beiden Eigenschaften *Quasi-neutralität*, d.h. Ladungsneutralität innerhalb bestimmter Grenzen, und *kollektives Verhalten*, d.h. Kopplung der Ladungsträger aufgrund der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung.

Das kollektive Verhalten der Ladungsträger zeigt sich in der Fähigkeit des Plasmas, sich gegen elektrische Störfelder, im einfachsten Falle Ionen, abzuschirmen. Durch die Ausbildung einer „Elektronenwolke“ um die Ionen wird dem vom reziproken Abstand  $r$  abhängigen Coulomb-Potential ein abschirmendes Raumladungspotential überlagert, wodurch sich gemäß der Debye-Hückel-Theorie ein um die exponentielle Abstandsabhängigkeit  $\exp(-r/\lambda_D)$  modifizierter Potentialverlauf ergibt. Die von der Elektronentemperatur  $T_e$  und -dichte  $n_e$  abhängige Debye-Abschirmlänge  $\lambda_D$

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{e_0^2 \cdot n_e}} \quad \text{Gleichung (2-5)}$$

$\lambda_D$ : Debye-Abschirmlänge,  $T_e$ : Elektronentemperatur,  $n_e$ : Elektronendichte,  $e_0$ : Elementarladung,  $\varepsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante

kennzeichnet dabei die Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung der Ladungsträger im Plasma, da das Störpotential für große Abstände  $r \gg \lambda_D$  durch den dominierenden exponentiellen Abfall rasch abnimmt [FRA04].

Innerhalb eines kugelförmigen Volumens mit dem Radius der Debye-Abschirmlänge verhält sich das Plasma „quasineutral“, enthält also gleichviele positive wie negative Ladungen. Die im Falle einfach geladener Ionen gleich große Teilchenzahldichte der Elektronen  $n_e$  und Ionen  $n_{\text{Ion}}$  wird als Plasmadichte  $n_{\text{p1}}$  bezeichnet. Der Ionisierungsgrad  $\alpha$  des Plasmas ergibt sich aus dem Verhältnis der Plasmadichte zur Summe aus Plasma- und Neutralteilchendichte  $n_0$ :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad \text{Gleichung (2-6)}$$

$\alpha$ : Ionisierungsgrad,  $n_e$ : Elektronendichte,  $n_0$ : Neutralteilchendichte

Die in ein Plasma eingekoppelte Energie wird fast ausschließlich auf die beweglichen Elektronen übertragen. Da wegen des großen Unterschiedes von Elektronenmasse  $m_e$  und Ionenmasse  $m_{\text{Ion}}$  der Transfer kinetischer Energie durch elastische Stöße vernachlässigbar ist, bleiben die Ionen und Neutralteilchen in Niederdruckplasmen mit  $10^2$ - $10^3$  K relativ kalt, während die Elektronentemperatur mit  $10^4$ - $10^5$  K sehr hohe Werte annehmen kann. Erst durch die Zunahme von Stößen bei höherem Druck kommt es zum Ausgleich der Temperaturen der Teilsysteme bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtszustandes [ULR06].

### Randschichteffekte

Plasmarandschichten, welche sich zwischen dem Plasma und den das Plasma begrenzenden Flächen ausbilden, sind von besonderer Bedeutung für den PVD-Prozess. Sie bestimmen die Wechselwirkung des Plasmas mit den zu bearbeitenden Materialoberflächen, insbesondere die Energie und Richtung der auf ein Substrat auftreffenden Ionen.

Elektronen können ein Plasma aufgrund ihrer geringeren Masse und ihrer höheren thermischen Geschwindigkeit schneller in Richtung einer Grenzfläche verlassen als Ionen, wodurch eine positive Raumladung im Plasma entsteht. Da infolge der Debye-Abschirmung in einem gewissen Abstand zur Grenzfläche die Quasineutralität des Plasmas wieder hergestellt ist, wird der Potentialabfall zwischen Wand und Plasma auf eine Raumladungsschicht der Dicke  $d$  beschränkt. Das Plasmapotential und das Wandpotential (sofern der Oberfläche nicht ein festes Potential beaufschlagt ist) stellen sich so ein, dass die resultierenden Elektronen- und Ionenstromdichten auf die Oberfläche gleich groß sind. Das sich an einer elektrisch isolierten Fläche ausbildende Wandpotential wird auch als „Floating-Potential“ bezeichnet [SHU00].

Zur Ausbildung einer stationären Randschicht muss das „Bohm-Kriterium“ erfüllt sein, d.h. die Geschwindigkeit der Ionen beim Eindringen in die Randschicht muss höher sein als die Ionenschallgeschwindigkeit, auch Bohm-Geschwindigkeit genannt. Die Ionen erhalten diese Geschwindigkeit beim Durchlaufen eines geringen Potentialgefälles innerhalb der so genannten Vorschicht [DEM02].

Die Elektronen- bzw. Ionensättigungsstromdichten  $j_e^{\text{Sat}}$  bzw.  $j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}}$  auf eine Oberfläche sind unter Annahme einer Maxwell-Energieverteilung gegeben durch [ULR06]:

$$j_e^{\text{Sat}} = e_0 \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{k_B \cdot T_e}{2 \cdot \pi \cdot m_e}} \quad \text{Gleichung (2-7)}$$

$$j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}} = \alpha_{\text{B}} \cdot e_0 \cdot n_e \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{B}} \cdot T_e}{m_{\text{Ion}}}} \quad \text{Gleichung (2-8)}$$

$j_e^{\text{Sat}}$  bzw.  $j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}}$ : Elektronen- bzw. Ionensättigungsstromdichte,  $T_e$ : Elektronentemperatur,  $n_e$ : Elektronendichte,  $e_0$ : Elementarladung,  $\alpha_{\text{B}}$ : Bohm-Faktor,  $k_{\text{B}}$ : Boltzmann-Konstante,  $m_e$  bzw.  $m_{\text{Ion}}$ : Elektronen- bzw. Ionenmasse

Die Einhaltung des Bohm-Kriteriums wird dabei den so genannte Bohm-Faktor  $\alpha_{\text{B}}$  berücksichtigt, der Werte zwischen 0,4 und 1 annehmen kann [DEM02].

Durch die Ausbildung der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand  $U_{\text{Pl-W}}$  fließen aber nur der Ionensättigungsstrom und ein gleich großer Elektronenanlaufstrom  $j_e^{\text{A}}$  auf die Wand

$$j_e^{\text{A}} = j_e^{\text{Sat}} \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot U_{\text{Pl-W}}}{k_{\text{B}} \cdot T_e}} = j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}} \quad \text{bzw.} \quad \text{Gleichung (2-9)}$$

$$U_{\text{Pl-W}} = \frac{k_{\text{B}} \cdot T_e}{2 \cdot e_0} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Ion}}}{2 \cdot \pi \cdot m_e \cdot \alpha_{\text{B}}^2}\right) \quad \text{Gleichung (2-10)}$$

$j_e^{\text{A}}$ : Elektronenanlaufstrom,  $j_e^{\text{Sat}}$  bzw.  $j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}}$ : Elektronen- bzw. Ionensättigungsstromdichte,  $U_{\text{Pl-W}}$ : Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand,  $\alpha_{\text{B}}$ : Bohm-Faktor,  $m_{\text{Ion}}$  bzw.  $m_e$ : Ionen- bzw. Elektronenmasse,  $e_0$ : Elementarladung,  $T_e$ : Elektronentemperatur,  $k_{\text{B}}$ : Boltzmann-Konstante

Wird an eine das Plasma begrenzende Wand eine Hochfrequenz angelegt, so bildet sich zur Bewahrung der Quasineutralität an der HF-Elektrode eine gegenüber dem Plasmapotential negative Gleichspannung, der so genannte Self-Bias  $U_{\text{SB}}$  aus. Sie setzt sich aus dem Plasmapotential  $U_{\text{Pl-W}}$  und der Amplitude der Hochfrequenzspannung  $U_{\text{HF}}$  zusammen:

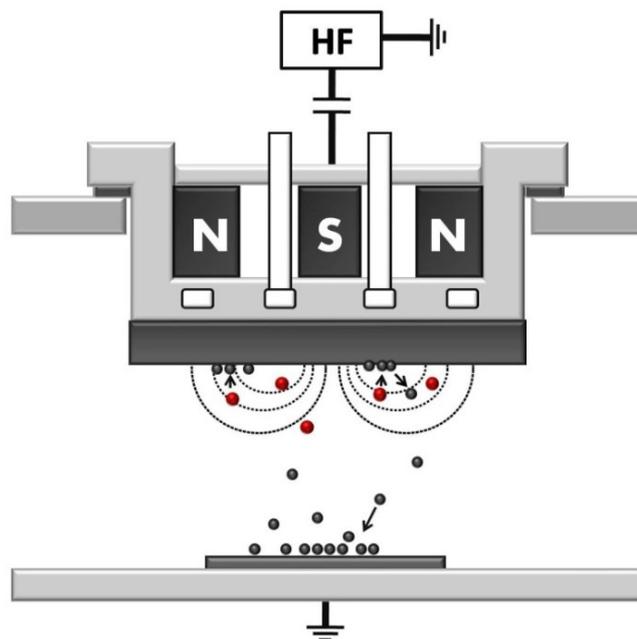
$$U_{\text{SB}} = U_{\text{HF}} + U_{\text{Pl-W}} = U_{\text{HF}} + \frac{k_{\text{B}} \cdot T_e}{2 \cdot e_0} \cdot \ln\left(\frac{m_{\text{Ion}}}{2 \cdot \pi \cdot m_e \cdot \alpha_{\text{B}}^2}\right) \quad \text{Gleichung (2-11)}$$

Die Trägheit der Ionen, die den hochfrequenten Spannungsschwankungen nicht folgen können, führt zu einem kontinuierlichen Ionenstrom auf die HF-Elektrode. Dieser Effekt wird beim Anlegen einer HF-Vorspannung an den Substratteller ausgenutzt, um Schichten unter zusätzlichem Ionenbeschuss abzuschneiden [ULR06].

### 3 Versuchsdurchführung und experimentelle Methoden

#### 3.1 Schichtherstellung und Anlagenkonfiguration

Die Abscheidung der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten erfolgte nach dem Verfahren der Hochleistungskathodenzerstäubung (Magnetron-Sputtern) im Hochfrequenz-Modus. Eine an die zu zerstäubende Elektrode kapazitiv angelegte Hochfrequenzspannung führt dabei zur Ausbildung eines Plasmas, je nach Druckbereich überwiegend durch Elektronenstoßionisation. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen im Wechselfeld lädt sich die Kathode negativ auf, weshalb sich der HF-Spannung ein negativer Gleichspannungsoffset, der so genannte Self-Bias, überlagert. In der sich ausbildenden Plasmarandschicht werden Ionen auf die Targetoberfläche beschleunigt, wo sie eine Stoßkaskade hervorrufen und letztlich Atome aus dem Material lösen. Diese kondensieren als Schicht auf der Substratoberfläche. Durch die Überlagerung des Feldes eines hinter der Kathode eingebauten Permanentmagneten mit dem elektrischen Feld werden die Ladungsträger in einem in sich selbst geschlossenen Plasmatorus konzentriert. Da sich dadurch die Ionisationswahrscheinlichkeit in Targetnähe vergrößert, erhöht sich die Stromdichte der zerstäubenden Ionen und damit die Zerstäubungsausbeute [ULR06]. Die Beschichtungskammer ist schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt.



**Abbildung 3-1** Schematische Darstellung der Schichtabscheidung mittels Magnetronzerstäubung

Zur Herstellung der Schichten diente eine Laborbeschichtungsanlage des Typs Leybold Z550. Als Sputtertarget wurde eine 6 mm dicke Scheibe mit 7,5 cm Durchmesser und der chemischen Zusammensetzung  $\text{LiCoO}_2$  verwendet, welche auf einen wassergekühlten Kupfer-

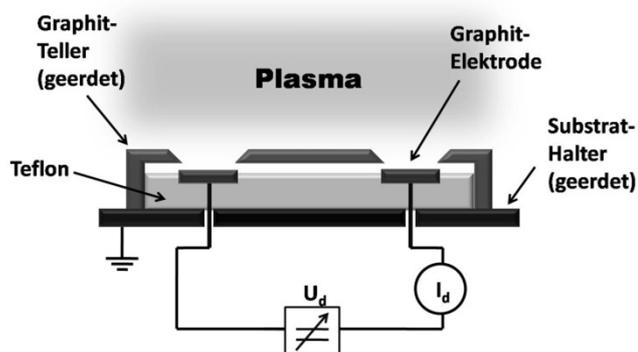
Targethalter aufgebondet wurde. Die Schichtabscheidung erfolgte im nichtreaktiven Modus mit Argon-Prozessgasdrücken zwischen 0,15 Pa und 25 Pa. Um die Auswirkungen eines zusätzlichen Ionenbeschusses während des Schichtwachstums zu untersuchen, wurden bei konstantem Arbeitsgasdruck von 10 Pa negative Substratvorspannungen von bis zu -80 V angelegt. Die HF-Leistung wurde, um eine Schädigung des spröden Targets zu vermeiden, auf einen konstanten Wert von 200 W begrenzt. Als Substratmaterialien dienten einkristallines (100)-orientiertes Silizium sowie für die Leitfähigkeitsmessungen oxidierte Si-Wafer mit den Abmessungen 10 x 10 x 0,375 mm. Nach der Reinigung mit Aceton im Ultraschallbad wurden jeweils 20 nm der Substratoberfläche vor der Beschichtung in einem Plasma-Ätzprozess abgetragen. Die Schichtabscheidung der Proben zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften erfolgte auf polierten Edelstahlsubstraten mit 15 mm Durchmesser, auf welche zuvor eine 100 nm dicke Goldschicht aufgesputtert wurde. Für die Messung der Eigenspannungen fanden Si-Balken mit den Abmessungen 3 x 12 x 0,375 mm Verwendung.

Die jeweils dreistündige Wärmenachbehandlung der Schichten fand in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre (Ar:O<sub>2</sub> = 4,5:5) bei 10 Pa und Temperaturen zwischen 100°C und 750°C statt. Um eine Delamination der Schichten zu vermeiden, wurde die Temperatur beim Aufheizen viertelstündlich um 100°C erhöht und langsam über mehrere Stunden auf Raumtemperatur zurückgeführt.

### 3.2 Plasmadiagnostik

Die Doppelsondenmessung ist ein Verfahren der Plasmadiagnostik, das vor allem in Plasmen ohne Referenzpotential sowie in HF-Plasmen eingesetzt wird. Es erlaubt die Bestimmung der Elektronentemperatur, woraus unter bestimmten Annahmen die Elektronendichte bestimmt werden kann. Weitere Plasmaparameter wie Plasmapotential, Floatingpotential oder Elektronenenergieverteilung sind mit dieser Methode jedoch nicht bzw. nur indirekt über zusätzliche Annahmen zugänglich [FRA04].

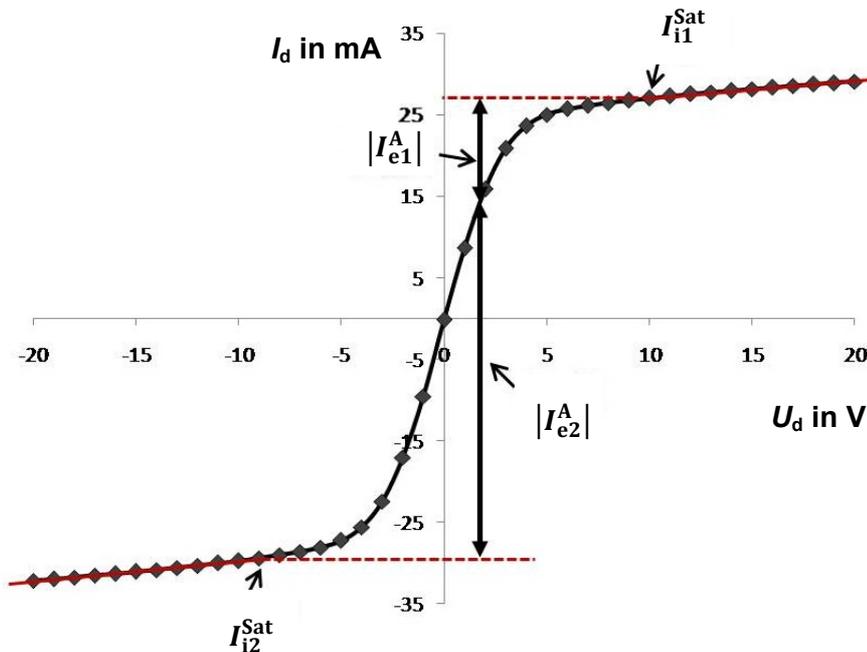
Eine Doppelsonde besteht aus zwei Langmuir-Einzelsonden, deren Abstand so gewählt wird, dass sich um jede der Sonden ein ungestörtes Plasma ausbilden kann. Beide Sonden müssen sich an Orten gleicher Plasmabedingungen befinden. Die zwei identischen Einzelsonden sind kreisrunde, ebene Graphitelektroden mit dem Durchmesser 21 mm, die im Abstand von 35 mm auf einer isolierenden Teflon-Scheibe angebracht sind. Die auf dem geerdeten Substrathalter aufliegende Teflon-Scheibe wird von einem 6 mm hohen, ebenfalls geerdeten Graphitteller mit 117 mm Durchmesser abgedeckt. Zwei konische Bohrungen oberhalb der Elektroden bestimmen die Sondenflächen  $A = 380,13 \text{ mm}^2$ . Durch Anlegen einer variablen Spannung und Messung des zwischen den Sonden fließenden Stroms



**Abbildung 3-2** Schematischer Aufbau der ebenen Langmuir-Doppelsonde

ebenfalls geerdeten Graphitteller mit 117 mm Durchmesser abgedeckt. Zwei konische Bohrungen oberhalb der Elektroden bestimmen die Sondenflächen  $A = 380,13 \text{ mm}^2$ . Durch Anlegen einer variablen Spannung und Messung des zwischen den Sonden fließenden Stroms

wird die Strom-Spannungs-Kennlinie bestimmt, woraus die Plasmaparameter  $T_e$  und  $n_e$  ermittelt werden. Die Kennlinien wurden über einen Bereich von -20 V bis 20 V aufgenommen.



**Abbildung 3-3** Typische Strom-Spannungs-Kennlinie einer Doppelsondenmessung

Eine experimentell bestimmte Strom-Spannungs-Kennlinie ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Ihr Verlauf erklärt sich wie folgt [CHE82]:

- Wird keine äußere Spannung angelegt ( $U_d = 0$ ) so befinden sich beide Sonden auf dem Floating-Potential, d.h. der Ionenstrom und der Elektronenstrom auf jede der Sonden sind gleich groß, so dass zwischen den Sonden kein Strom fließt ( $I_d = 0$ ).
- Beim Anlegen einer kleinen Potentialdifferenz ( $U_d \neq 0$ , aber klein) fließt auf die Sonde mit dem höheren Potential ein zusätzlicher Elektronenstrom. Da die Doppelsonde ein nach außen isoliertes System bildet, muss der Nettostrom aus dem Plasma auf die Doppelsonde immer gleich Null sein, es muss also gelten:

$$I_{i1} + I_{i2} = -(I_{e1} + I_{e2}) \quad \text{bzw.} \quad I_{i1} - I_{e2} = I_d = I_{e2} - I_{i2} \quad \text{Gleichung (3-1)}$$

$I_{i1(2)}$  bzw.  $I_{e1(2)}$ : Ionen- bzw. Elektronenstrom auf Sonde 1 (2),  $I_d$ : gemessener Strom

Der zusätzliche Elektronenstrom auf Sonde 1 wird deshalb durch einen höheren Ionenstrom auf die Sonde 2 mit niedrigerem Potential kompensiert. Zum Ladungsausgleich fließt der Strom  $I_d$  zwischen den Sonden.

- Für große angelegte Spannungen ( $U \rightarrow \infty$ ) wird der Ionensättigungsstrom auf die Sonde mit negativerem Potential gemessen.

An der Kennlinie werden folgende Relationen für die Elektronenanlaufströme abgelesen:

$$|I_{e1}^A| = I_{i1}^{\text{Sat}} - I_d \quad \text{Gleichung (3-2)}$$

$$|I_{e2}^A| = I_d - I_{i2}^{\text{Sat}} \quad \text{Gleichung (3-3)}$$

$I_{e1(2)}^A$ : Elektronenanlaufstrom,  $I_{i1(2)}^{\text{Sat}}$ : Ionensättigungsstrom,  $I_d$ : gemessener Strom

Außerdem gilt für die Elektronenanlaufströme die folgende Gleichung [CHE82]:

$$I_{e1(2)}^A = A_{1(2)} \cdot j_{e1(2)}^{\text{Sat}} \cdot e^{-\frac{e_0 \cdot (\phi_{p1} - \phi_{1(2)})}{k_B \cdot T_e}} \quad \text{Gleichung (3-4)}$$

$I_{e1(2)}^A$ : Elektronenanlaufstrom,  $A_{1(2)}$ : Sondenfläche,  $j_{e1(2)}^{\text{Sat}}$ : Elektronensättigungsstromdichte,  $\phi_{p1}$ : Plasmapotential,  $\phi_{1(2)}$ : Sondenpotential

Aus den Gleichungen (3-1), (3-2), (3-3) und (3-4) folgt die für die Bestimmung der Elektronentemperatur relevante Beziehung [JOH49]:

$$\frac{|I_{i2}^{\text{Sat}}| + |I_{i1}^{\text{Sat}}|}{|I_{i2}^{\text{Sat}} - I_d|} - 1 = \Gamma = \frac{A_2}{A_1} e^{-\frac{e_0 \cdot U_d}{k_B \cdot T_e}} \quad \text{bzw.} \quad \text{Gleichung (3-5)}$$

$$\ln \Gamma(I_d) = \text{const} - \frac{e_0 \cdot U_d}{k_B \cdot T_e} \quad \text{Gleichung (3-6)}$$

$I_{e1(2)}^A$ : Elektronenanlaufstrom,  $A_{1(2)}$ : Sondenfläche,  $j_{e1(2)}^{\text{Sat}}$ : Elektronensättigungsstromdichte,  $\phi_{p1}$ : Plasmapotential,  $\phi_{1(2)}$ : Sondenpotential,  $I_{i1(2)}^{\text{Sat}}$ : Ionensättigungsstrom,  $U_d$ : angelegte Spannung,  $I_d$ : gemessener Strom

Wird nun  $\ln \Gamma$  über  $U_d$  aufgetragen, so kann aus der Steigung der sich daraus ergebenden Geraden die Elektronentemperatur  $T_e$  bestimmt werden.

### 3.3 Analyse der Schichtkonstitution

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten wurde mit zwei verschiedenen analytischen Verfahren durchgeführt. Für eine präzise Lithium- und Kobaltbestimmung eignen sich emissionsspektrometrische Verfahren wie z.B. die optische Emissionsspektroskopie mit Plasmaanregung, ICP-OES (engl.: *Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), und für die Sauerstoffbestimmung die Trägergasheißextraktion. Unter der Annahme einer lateral homogenen Zusammensetzung wurde ein Teil der 1 cm x 1 cm großen, beschichteten Si-Substrate für die Lithium- und ein anderer Teil für die Sauerstoffbestimmung herangezogen. Da die Schichten vom Si-Substrat mechanisch nicht abgezogen werden konnten, wurden diese bei 80°C mit 3 ml Salzsäure abgelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer Yttriumlösung versetzt, sodass in Kalibrier- wie Probenlösung die Yttriumkonzentration um maximal  $\pm 0,2$  % relativ schwankte. Yttrium dient als interner Standard, der die Lithium- und Kobaltmessung über die Messperiode konstant hält. Die Elementkonzentrationen der bis zu 5 Kalibrierlösungen wurden so angesetzt, dass die Probenkonzentrationen um maximal 30 % unter- bzw. überschritten wurden. In allen Lösungen wurde eine konstante Säurekonzentration eingestellt. Diese Maßnahmen gewährleisteten eine präzise Gehaltsbestimmung. Vor und nach den Probenmessungen wurden die Kalibrierlösungen analysiert und ihre Gehalte wichen maximal 1 % relativ zum Sollgehalt ab. Für die ICP-OES-Messungen wurde ein Simultanspektrometer von Perkin-Elmer vom Typ OPTIMA 4300 DV mit Standardplasmabedingungen und den in Tabelle 1 aufgeführten Messwellenlängen eingesetzt.

Element	Messwellenlängen in nm
Li	610,362 und 670,784
Co	228,616 und 238,892
Y	371,029

**Tabelle 1** Messwellenlängen für der optische Spektroskopie der Elemente Li, Co und Y

Zur Sauerstoffbestimmung wurde das Verfahren der Trägergasheißextraktion eingesetzt, bei der die Probe (Schicht auf Si-Substrat) in einem Graphittiegel im Heliuminertgasstrom mit Nickel-Zinn als Metallzuschlag bis ca. 2400°C geschmolzen wird. Das sich bildende CO<sub>2</sub> sowie das CO, das zu CO<sub>2</sub> nachoxidiert wird, wird in einem IR-Detektor detektiert. Um dem integrierten CO<sub>2</sub>-Signal einen Sauerstoffgehalt zuzuordnen, wurde getrocknetes, 99,99 %iges Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und kommerziell erhältliches LiCoO<sub>2</sub> als Kalibriersubstanzen verwendet und mit denselben Analyseparametern analysiert. Die Einwaagen der Kalibriersubstanzen (ca. 0,200 bis 0,800 mg) wurde so gewählt, dass die Kalibrierung den Bereich der Probengehalte abdeckte. Beide Kalibriersubstanzen lieferten eine einheitliche Kalibriergerade, sogar durch Stahlproben mit einem zertifizierten Sauerstoffgehalt bestätigt werden konnten. Mit einem LECO TC 600 wurden die Sauerstoffbestimmungen durchgeführt. Auch wenn sich die Gehaltsangaben von Li, Co und O nur auf die Gesamteinwaage von Schicht und Si-Substrat beziehen, so können aus diesen Angaben präzise atomare Verhältnisse berechnet werden, die auf Bestimmung aller drei Elemente beruhen.

### 3.4 Analyse der Schichtstruktur

#### Röntgenbeugung (engl.: *X-ray Diffraction XRD*)

Um Aufschluss über die kristalline Struktur der Schichten zu erhalten, wurden Röntgenbeugungsexperimente in Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta - 2\theta$ ) durchgeführt. Hierbei wird, während die Probe den Winkelbereich  $\theta$  gegenüber dem Primärstrahl durchläuft, der Detektor zur Erfüllung der Bragg-Bedingung synchron im Winkel  $2\theta$  mitgeführt. Einfallender und reflektierter Strahl haben dann den gleichen Winkel zur Probenoberfläche, so dass nur Kristallite, deren Netzebenen parallel zur Oberfläche orientiert sind, die Beugungsbedingung erfüllen können.

In einem rechnergesteuerten Zählrohrdiffraktometer vom Typ *Seifert PAD II* wurden die rotierenden Proben mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,154$  nm) analysiert ( $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 85^{\circ}$ ; Schrittweite:  $0,1^{\circ}$ ; Messzeit: je 5 Sekunden).

Die Anpassung der gemessenen Reflexe mit einer Pseudo-Voigt-Funktion wurde mit der Software *Analyze* von *Rayflex* durchgeführt. Da die K $_{\alpha 1}$ - und K $_{\alpha 2}$ -Komponente der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung experimentell nicht trennbar sind, erfolgte die Anpassung der Reflexe mit einem Dublett aus zwei Komponenten mit festem, vom Winkel  $2\theta$  abhängigen Abstand mit einem Intensitätsverhältnis K $_{\alpha 2}$  zu K $_{\alpha 1}$  von 0,5.

#### Raman-Spektroskopie

Ergänzend zur Röntgenbeugung ist die Schwingungsspektroskopie ein wichtiges Hilfsmittel der Materialcharakterisierung. Grundlage der Raman-Spektroskopie ist der Raman-Effekt. Wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt, so sind im Spektrum des gestreuten Lichts neben der eingestrahlten Frequenz weitere Frequenzen zu beobachten. Ursache dieser Frequenzverschiebungen sind inelastische Streuprozesse, beispielweise durch die Anregung von Schwingungen im streuenden Medium. Anhand von Auswahlregeln, die im Falle der Raman-Spektroskopie in Bezug zu Änderungen der Polarisierbarkeit während der Schwingung stehen, können Raman-aktive Schwingungen vorausgesagt werden. Somit ermöglicht die Raman-Spektroskopie einen gegenüber der Röntgenbeugung differenzierten Einblick in die Materie, da ihre Spektren weniger durch Korngröße oder den langreichweitigen Ordnungsgrad des Gitters als vielmehr (in erster Näherung) durch die Superposition der Beiträge lokaler atomarer Struktureinheiten bestimmt sind [JUL00].

Die Mikro-Raman-Spektroskopie wurde bei Raumtemperatur mit einem Renishaw-1000 System durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einem Argon-Ionen-Laser der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Raman}} = 514,5$  nm und der Ausgangsleistung 21 mW. Da bei der Messung mit maximaler Leistung laserinduzierte Strukturveränderungen auftraten, wurde die Leistung auf 10% der Ausgangsleistung reduziert. Die Messdauer pro Probe betrug jeweils 300 Sekunden.

### 3.5 Charakterisierung von Schichtoberfläche und Morphologie

#### Rasterkraftmikroskop (engl.: *Atomic Force Microscope AFM*)

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Methode zur Auflösung von Oberflächenstrukturen im Bereich weniger Nanometer. Dazu wird eine auf einem Hebelarm (engl.: *Cantilever*) befestigte feine Spitze, z.B. aus Silizium oder Siliziumnitrid, über die Oberfläche einer Probe geführt. Die AFM Aufnahmen wurden im intermittierenden Modus oder *tapping mode* erstellt. In diesem oszilliert der Cantilever normal zur Probe, so dass er diese immer nur kurz berührt. Dazu wird der Cantilever bei einer festen Frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt. Die Wechselwirkungskräfte mit der Probenoberfläche verändern die Resonanzfrequenz, was zu einer Veränderung der Schwingungsamplitude und der Phase zwischen Anregung und Schwingung führt. Die Veränderung der Amplitude wird von einem optischen System registriert und in ein Amplitudenbild umgesetzt. Die vertikale Bewegung der Spitze wird über die Änderung in der Länge der z-Achse eines Piezos erfasst. Aus diesen Höhendaten wird eine topographische Höhenabbildung der Unterlage abgeleitet.

Die AFM-Untersuchungen wurden an einem *NanoScope MultiMode* Rasterkraftmikroskop des Herstellers *Digital Instruments* mit „non-contact“ Silizium Cantilevern (*MikroMasch NSC15/100*) durchgeführt.

Zur Auswertung der Oberflächenrauheit diente das Computerprogramm *NanoScope III 5.12r3*. Der ermittelte Mittenrauwert  $R_q$  ist als der quadratische Mittelwert aller Profilwerte  $Z(x)$  des Rauheitsprofils definiert:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad \text{Gleichung (3-7)}$$

$R_q$ : Mittenrauwert,  $l$ : Bezugsstrecke,  $Z(x)$ : Profilwerte des Rauheitsprofils

#### Rasterelektronenmikroskop REM (engl.: *Scanning Electron Microscope SEM*)

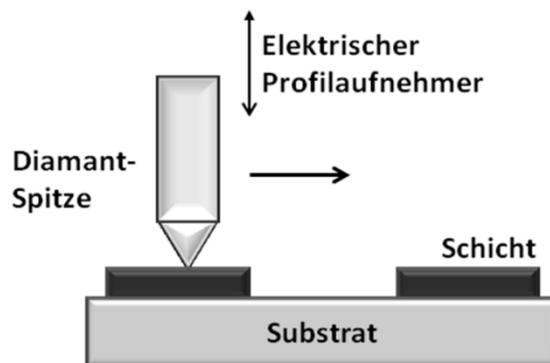
Zur Untersuchung der Bruchkantengefüge der Schichten wurde die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt. Mit Hilfe eines magnetischen Linsensystems wird ein Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und über den zu vergrößernden Bereich gerastert. Die durch die Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe erzeugten Sekundärelektronen werden von einem Detektor erfasst. Ihre Intensität wird zur Erzeugung eines Bildes des Objekts genutzt.

Die Bruchkanten wurden durch einfaches Auseinanderbrechen der auf Silizium-Wafern abgedruckten Proben präpariert. Eine zusätzliche Beschichtung mit Gold fand nicht statt. In dieser Arbeit wurden ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ *Nova 200 NanoLab* des Herstellers *FEI* verwendet.

## 3.6 Messung der Schichteigenschaften

### 3.6.1 Schichtdickenbestimmung

Mit einem Oberflächen-Profilometer vom Typ *TENCOR P-10* wurde die Dicke der Schichten bestimmt. Nach dem Ablösen eines vakuumbeständigen Klebestreifens, der während des Beschichtungsprozesses einen Teil der Substratoberfläche bedeckte, ergibt sich ein stufenförmiges Oberflächenprofil, das mechanisch mit einer Diamantspitze abgefahren und von einem elektrischen Profilaufnehmer registriert wird (s. Abbildung 3-4).



**Abbildung 3-4** Schematische Darstellung der Schichtdickenbestimmung durch mechanische Abtastung mittels eines Oberflächen-Profilometers.

Für die 3  $\mu\text{m}$  dicken Schichten muss von einem systematischen Fehler im Bereich von 2 % bis 5 % ausgegangen werden [FER03]

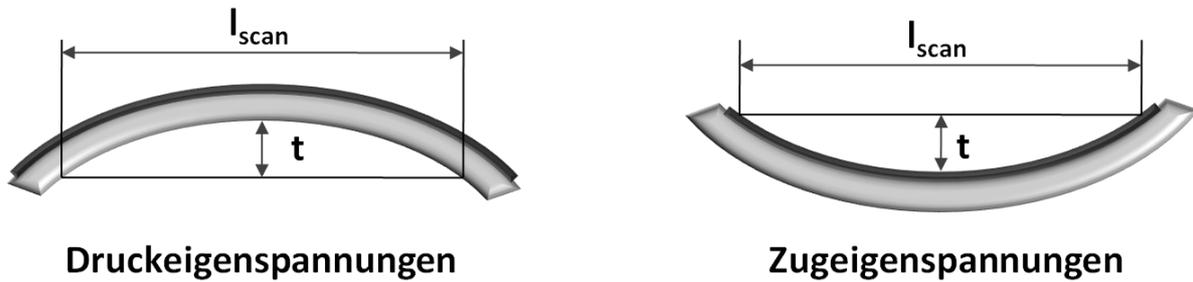
### 3.6.2 Eigenspannungen der Schichten

Über die Messung der Durchbiegung des Substrates vor und nach dem Beschichtungsprozess können die Eigenspannungen der Schichten bestimmt werden (s. Abbildung 3-5). Diese Messung wurde ebenfalls durch mechanische Abtastung mit dem Oberflächen-Profilometer *TENCOR P-10* durchgeführt. Es wurden einkristalline (100)-orientierte Silizium-Substrate mit den Abmessungen 3 x 12 x 0,375 mm verwendet.

Mit der Jaccodine-Beziehung können die Schichteigenspannungen bestimmt werden [JAC66]:

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot \frac{4 \cdot d_s^2 \cdot t}{3 \cdot d \cdot l_{\text{scan}}^2} \quad \text{Gleichung (3-8)}$$

$E_s$ : Elastizitätsmodul des Substrates  $E_s = 130,2 \text{ GPa}$ ,  $d_s$ : Dicke des Substrats  $d_s = 0,375 \text{ mm}$ ,  $d$ : Schichtdicke,  $\nu_s$ : Poissonzahl  $\nu_s = 0,279$ ,  $l_{\text{scan}}$ : Scanlänge  $l_{\text{scan}} = 10 \text{ mm}$ ,  $t$ : Durchbiegung auf der Scanlänge



**Abbildung 3-5** Bestimmung der Eigenspannungen aus der Durchbiegung eines beschichteten Silizium-Substrates

Der Fehler bei der Messung der Druckeigenspannungen wurde mit 10 % angenommen.

### 3.6.3 Dichtemessung mit Röntgen-Reflektometrie (engl. *X-ray Reflection XRR*)

Die Röntgen-Reflektometrie ist ein Verfahren zur zerstörungsfreien Ermittlung der Dichte dünner Schichten. Die Reflexion von Röntgenstrahlung an den Grenzflächen benachbarter Schichten beruht auf Unterschieden in der Elektronendichte der Festkörper, entsprechend dem Brechungsindexunterschied in der klassischen Optik. Festkörper weisen im Bereich der Wellenlängen von Röntgenstrahlung Brechungsindizes mit Werten geringfügig kleiner als eins auf. Bei sehr flachen Einfallswinkeln wird der Röntgenstrahl deshalb bis zum Erreichen eines kritischen Winkels  $\theta_c$  an der Probenoberfläche spiegelnd reflektiert. Der kritische Winkel der Totalreflexion ist abhängig von der Elektronenkonzentration und der Dichte der Schicht. Aus dem SNELLIUSSchen Brechungsgesetz kann folgender Zusammenhang zwischen dem Grenzwinkel der Totalreflexion  $\theta_c$  und der Dispersion  $\sigma$  des Schichtmediums abgeleitet werden [SPI05]:

$$\theta_c \approx \sqrt{2 \cdot \sigma} \quad \text{Gleichung (3-9)}$$

Die der Betrachtung der Kopplung der Schalenelektronen der Atome mit der hochfrequenten Röntgenstrahlung für Frequenzen  $\tilde{\nu}$  außerhalb der Resonanz führt zu der Beziehung:

$$\rho \approx \frac{2\pi \cdot M \cdot \sigma}{r_0 \cdot N_A \cdot Z \cdot \lambda} \quad \text{Gleichung(3-10)}$$

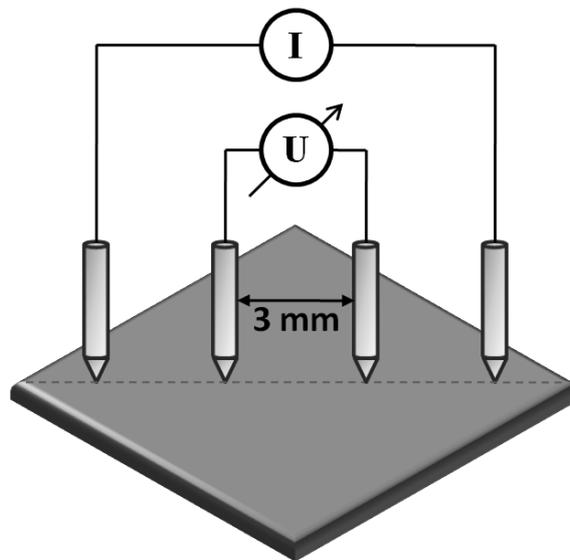
$\sigma$ : Dispersion,  $M$ : Molmasse,  $Z$ : Ordnungszahl,  $N_A$ : Avogadro-Zahl,  $r_0$ : Bohr-Radius,  $\rho$ : Dichte,  $\lambda$ : Wellenlänge der anregenden Strahlung

Die Auswertung erfolgte durch Vergleich der gemessenen Spektren mit den durch ein Simulationsprogramm des Programmpakets *Analyze* von *Rayflex* errechneten Reflexionskurven. Als Anpassungsparameter gehen dabei die Dicke, Dichte und Grenzflächenrauheit der Schicht in das Simulationsmodell ein.

Die Messung der Röntgenreflektivität wurde mittels eines Zählrohrdiffraktometers vom Typ Seifert XRD 3003 HR durchgeführt (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, Messbereich: 0,2° bis 2°, Schrittweite: 0,02°, Messzeit pro Schritt: 5 s)

### 3.6.4 Spezifischer elektrischer Widerstand

Mit einer Vier-Punkt-Methode wurde der spezifische elektrische Widerstand der Lithium-Kobalt-Oxid-Kathoden bestimmt. Für diesen Versuch wurden Schichten auf isolierenden, oxidierten Silizium-Wafern mit den Abmessungen 10 x 10 x 0,375 mm abgeschieden. Vier in Reihe angeordnete Messspitzen mit einem Spitzenabstand von 3 mm werden über die Diagonale der Probe aufgesetzt. Über die äußeren Spitzen wurde mittels einer Stromquelle vom Typ *Keithley 238* ein Messstrom  $I$  von 10  $\mu\text{A}$  angelegt. Mit einem Multimeter des Typs *HP34401A* kann die Spannung  $U$  zwischen den beiden mittleren Spitzen gemessen werden.



**Abbildung 3-6** Messung des spezifischen Widerstands mit der Vier-Punkt-Methode

Der spezifische elektrische Widerstand ergibt sich dann aus der Beziehung [PER77]:

$$\rho = k \cdot \frac{U}{I} \cdot d \quad \text{Gleichung (3-11)}$$

$\rho$ : spezifischer elektrischer Widerstand,  $U$ : gemessene Spannung,  $I$ : Messstrom  
 $I = 10 \mu\text{A}$ ,  $k$ : Proportionalitätsfaktor

Der Proportionalitätsfaktor  $k$ , der von den Abmessungen der Probe, dem Abstand zwischen den Messspitzen sowie von der Anordnung der Spitzen auf der Probe abhängig ist, beträgt für eine unendlich ausgedehnte Probe  $k = \pi/\ln 2 = 4,5324$ . Wird wie in Abbildung 3-6 dargestellt für eine 10x10 mm große Probe zentriert über die Diagonale gemessen, so ist der Proportionalitätsfaktor  $k = 2,56$  [PER77].

Es wurde jeweils über beide Diagonalen gemessen und daraus der Mittelwert gebildet.

### 3.7 Lade- und Entladeversuche in einer Testzelle

Natürlich sind elektrochemische Analysemethoden wesentliche Werkzeuge zur Charakterisierung von Batterien und ihren Komponenten. In dieser Arbeit wurde deshalb das Lade- und Entladeverhalten bei Umgebungstemperatur untersucht. Für diese Experimente werden die Lithium-Kobalt-Oxid-Kathoden auf polierte Edelstahlsubstrate mit 15 mm Durchmesser abgeschieden, auf die zuvor eine 100 nm dicke Goldschicht aufgebracht wurde. Wie in Abbildung 3-7 dargestellt wurden handelsübliche Knopfzellen vom Typ *CR2023* aufgebaut, die mit einer Handpresse verschlossen werden. Als Anode diente metallisches Lithium mit ebenfalls 15 mm Durchmesser. Anode und Kathode sind voneinander durch einen Separator der Marke *Cellgard* trennt. Ein Standardelektrolyt mit in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat (1:1) gelöstem 1M  $\text{LiPF}_6$  wurde verwendet. Die Ermittlung der Lade- und Entladekurven erfolgte mit einem Galvanostat vom Typ *VMP3* des Herstellers *Biologic*, der die Batterie automatisch innerhalb eines vorgegebenen Spannungsbereichs von 3,0 V bis 4,2 V mit konstantem Strom lädt und entlädt.

Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden sämtliche Proben mit gleicher Schichtdicke von 3  $\mu\text{m}$  abgeschieden. Bis auf einige Versuche mit variierender Lade- und Entladestromstärke sind alle Experimente bei konstanter Stromstärke von 14,1  $\mu\text{A}$  durchgeführt worden, was unter Annahme einer mittleren Dichte von 4,3  $\text{g/cm}^3$  etwa einer C-Rate von C/100 entspricht, d.h. einem vollständigen Lade- und Entladevorgang innerhalb von 100 Stunden.



Abbildung 3-7 Schematischer Aufbau der für die Batterietests eingesetzten Knopfzellen

## 4 Versuchsergebnisse

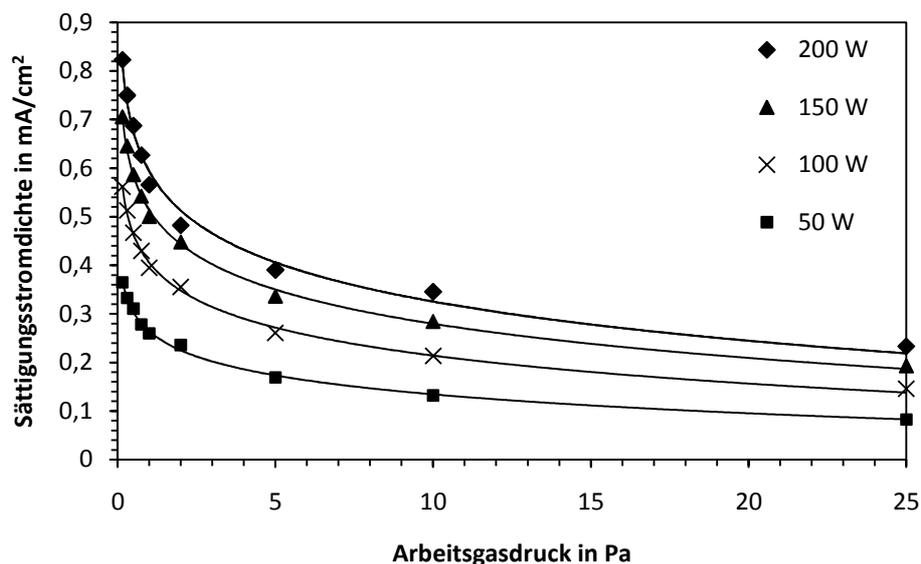
### 4.1 Parameter des Beschichtungsprozesses

Alle Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten wurden mittels HF-Magnetronzerstäubung eines Targets der Stöchiometrie  $\text{LiCoO}_2$  in einer reinen Argon-Atmosphäre bei konstanter HF-Leistung von 200 W mit einer Schichtdicke von 3  $\mu\text{m}$  hergestellt. Eine systematische Variation des Arbeitsgasdruckes über einen ausgedehnten Bereich von 0,15 Pa bis 25 Pa zeigt dessen Einfluss auf den Aufbau und die Eigenschaften der Schichten auf. Der Energieeintrag auf die wachsende Schicht wurde durch Anlegen einer HF-Substratvorspannung von maximal -80 V bei konstantem Druck von 10 Pa erhöht.

#### 4.1.1 Plasmakenngrößen

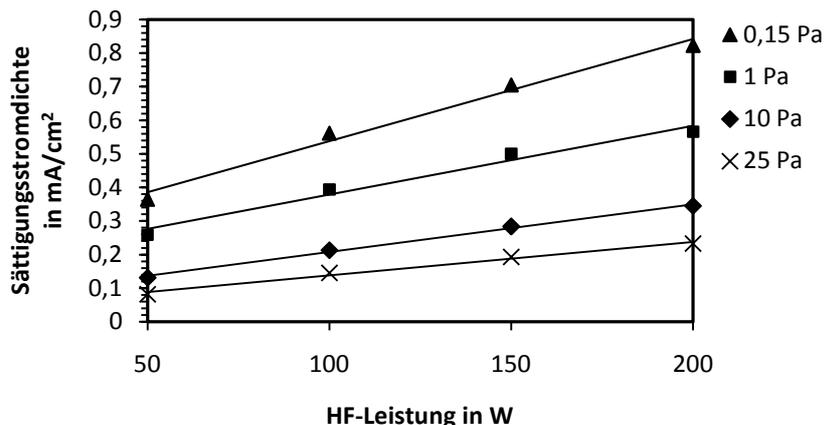
Aus Langmuir-Doppelsondenmessungen konnte der Zusammenhang des Prozessgasdruckes und der HF-Leistung mit der Elektronentemperatur und der Ionensättigungsstromdichte ermittelt werden.

Abbildung 4-1 zeigt die Ionensättigungsstromdichte als Funktion des Arbeitsgasdruckes für HF-Leistungen von 50 W, 100 W, 150 W und 200 W. Mit zunehmendem Prozessgasdruck sinkt die Ionensättigungsstromdichte kontinuierlich. Den Messwerten wurde eine Funktion  $y = a \cdot \ln(x) + b$  angepasst, die deren Verlauf in guter Übereinstimmung wiedergibt (Bestimmtheitsmaß:  $R^2_{50\text{W}} = 0,9965$ ,  $R^2_{100\text{W}} = 0,9973$ ,  $R^2_{150\text{W}} = 0,9976$  und  $R^2_{200\text{W}} = 0,9902$ ).



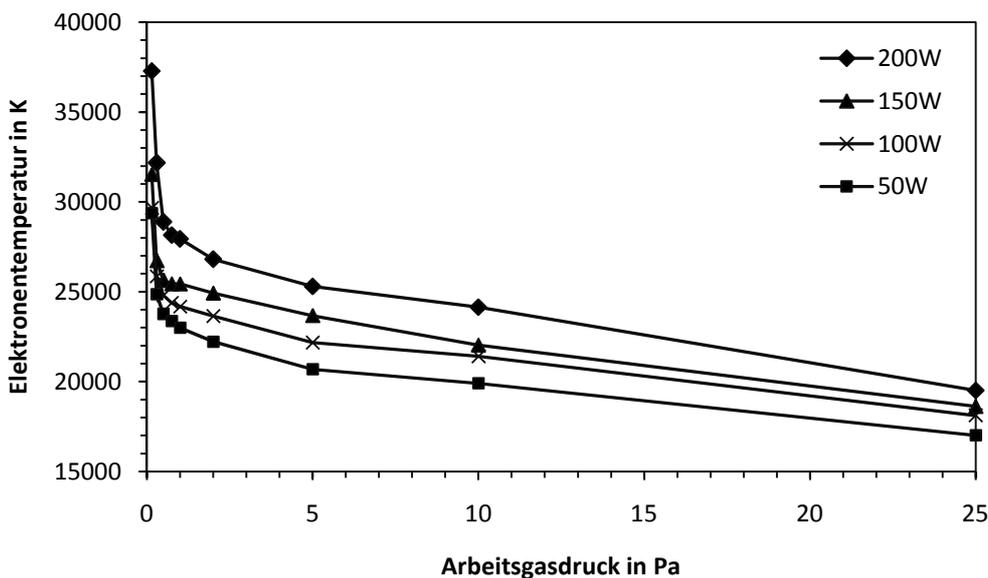
**Abbildung 4-1** Ionensättigungsstromdichte als Funktion des Arbeitsgasdruckes bei HF-Leistungen von 50 W, 100 W, 150 W und 200 W

Die Abhängigkeit der Ionensättigungsstromdichte von der HF-Leistung zeigt Abbildung 4-2 bei Arbeitsgasdrücken von 0,15 Pa, 1 Pa, 10 Pa, und 25 Pa. Angepasst wurde hierbei eine Gerade mit den Bestimmtheitsmaßen  $R^2_{0,15 \text{ Pa}} = 0,9891$ ,  $R^2_{1 \text{ Pa}} = 0,9960$ ,  $R^2_{10 \text{ Pa}} = 0,9778$  und  $R^2_{25 \text{ Pa}} = 0,9864$ .



**Abbildung 4-2** Abhängigkeit der Ionensättigungsstromdichte von der HF-Leistung bei Arbeitsgasdrücken von 0,15 Pa, 1 Pa, 10 Pa und 25 Pa

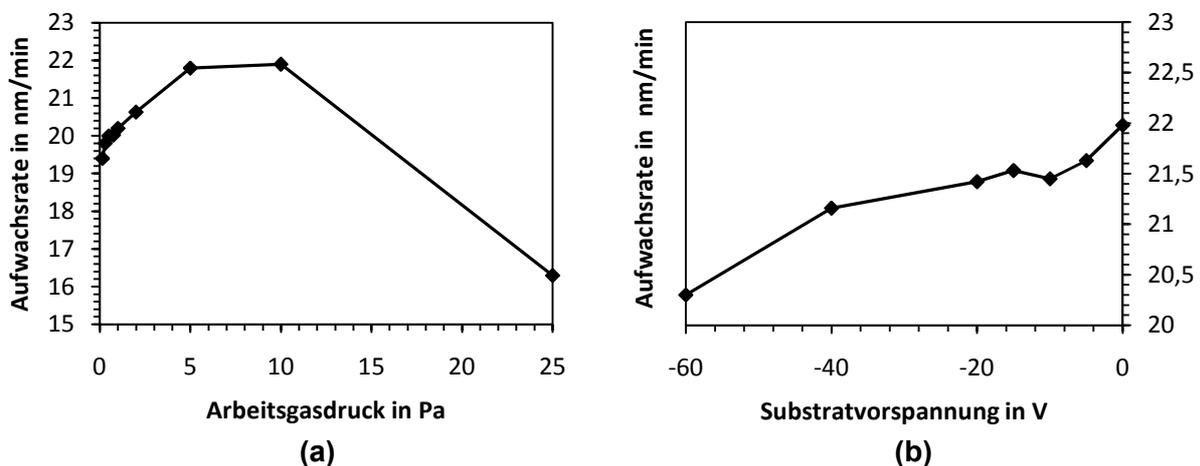
Aus den gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien kann nach Gleichung 3-6 die in Abbildung 4-3 als Funktion des Arbeitsgasdruckes dargestellte Elektronentemperatur bestimmt werden. Ausgehend von einem Maximalwert von 37294 K bei 0,15 Pa sinkt die Elektronentemperatur bei 200 W HF-Leistung kontinuierlich bis auf einen Wert von 19512 K bei 25 Pa. Mit abnehmender Leistung wird auch eine geringere Elektronentemperatur gemessen.



**Abbildung 4-3** Elektronentemperatur in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes. HF-Leistungen von 50 W, 100 W, 150 W bzw. 200 W wurden über ein LiCoO<sub>2</sub>-Target in das Argon-Plasma eingekoppelt

### 4.1.2 Aufwachsraten

Für die Aufwachsraten der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten ergeben sich die in Abbildung 4-4 aufgezeigten Zusammenhänge mit dem Arbeitsgasdruck und der HF-Substratvorspannung. Wird der Prozessgasdruck erhöht, so steigt die Aufwachstrate zunächst kontinuierlich von 19,4 nm/min bei 0,15 Pa auf einen Maximalwert von 21,9 nm/min bei 10 Pa. Eine weitere Erhöhung des Ar-Druck auf 25 Pa führt jedoch zu einem deutlichen Abfall auf 16,3 nm/min. Das Anlegen einer HF-Substratvorspannung bei festem Arbeitsgasdruck von 10 Pa bewirkt einen Rückgang der Aufwachstrate auf 20,3 nm/min bei -60 V. Bei noch höheren negativen Substratvorspannungen ist die Abscheidung einer homogenen, geschlossenen Schicht nicht mehr möglich.

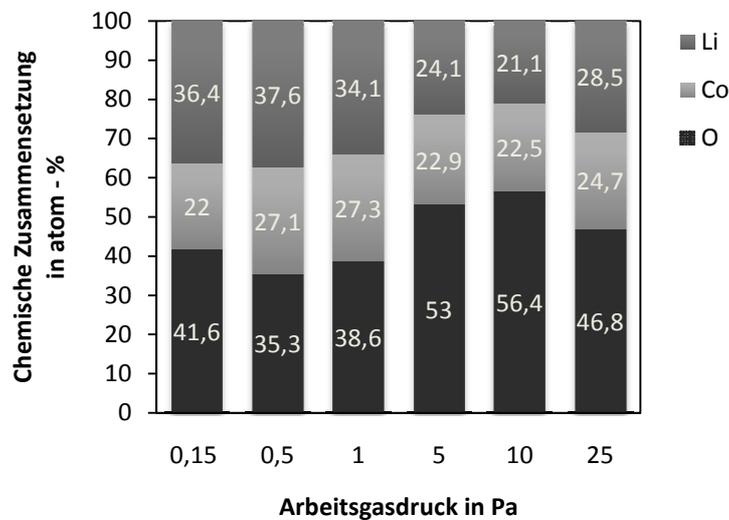


**Abbildung 4-4** Aufwachsraten der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten in Abhängigkeit (a) vom Arbeitsgasdruck und (b) von der HF-Substratvorspannung bei festem Arbeitsgasdruck von 10 Pa

## 4.2 Elementare Zusammensetzung der Schichten

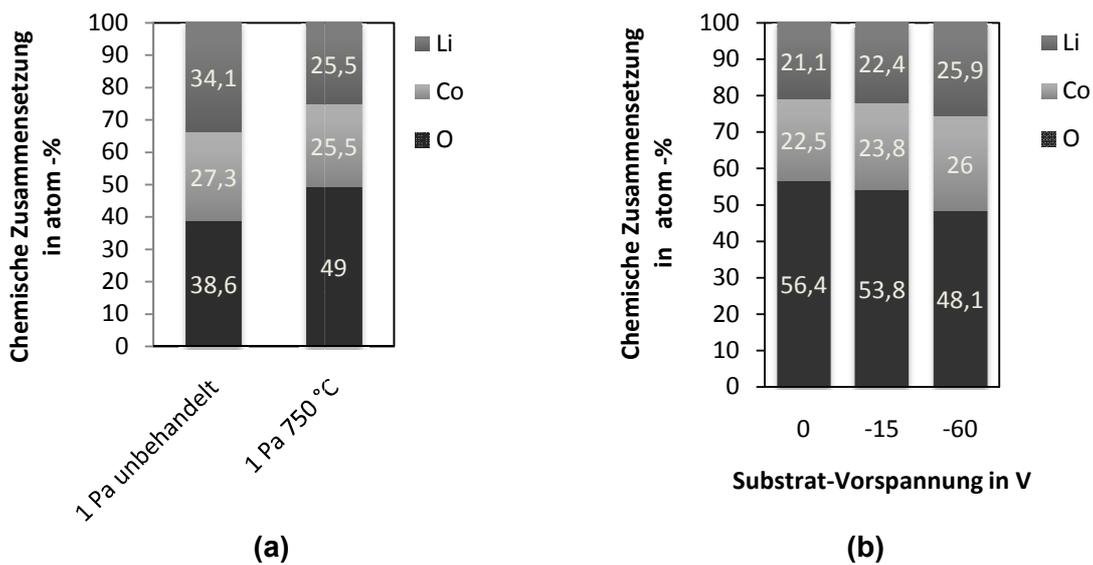
Wie aus Abbildung 4-5 ersichtlich, ändert sich die chemische Zusammensetzung der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten mit dem Prozessgasdruck. Auffallend ist der Lithium-Überschuss bei Abscheidung mit geringem Arbeitsgasdruck sowie deutliche Sauerstoffdefizite gegenüber der stöchiometrischen Konstitution  $\text{LiCoO}_2$  im Bereich zwischen 0,5 Pa und 1 Pa. Durch die Wärmebehandlung in Argon/Sauerstoff-Atmosphäre ist es jedoch möglich, Sauerstoffdefizite auszugleichen, wie Abbildung 4-6 (a) zeigt. Nach dem Tempern bei  $750^\circ\text{C}$  weist die bei 1 Pa abgeschiedene Probe eine beinahe stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{LiCoO}_2$  auf.

Nahezu stöchiometrische  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten entstehen in einem Druckbereich von 5 Pa bis 25 Pa, wobei für die bei 10 Pa abgeschiedene Probe ein leichtes Lithium-Defizit zu beobachten ist. Auch bei tiefem Druck von 0,15 Pa ist trotz des deutlich überstöchiometrischen Anteils an Lithium ein beinahe stöchiometrisches Verhältnis von Kobalt zu Sauerstoff  $\text{Co/O} = 0,53$  zu verzeichnen.



**Abbildung 4-5** Schichtkonstitution der unbehandelten Schichten in Abhängigkeit des Prozessgasdruckes

Durch den zusätzlichen Ionenbeschuss beim Anlegen einer negativen Substrat-Vorspannung steigt sowohl die Lithium- als auch die Kobalt-Konzentration der bei 10 Pa abgeschiedenen Schichten unter gleichzeitiger Abnahme des Sauerstoff-Anteils (s. Abbildung 4-6 (b)).

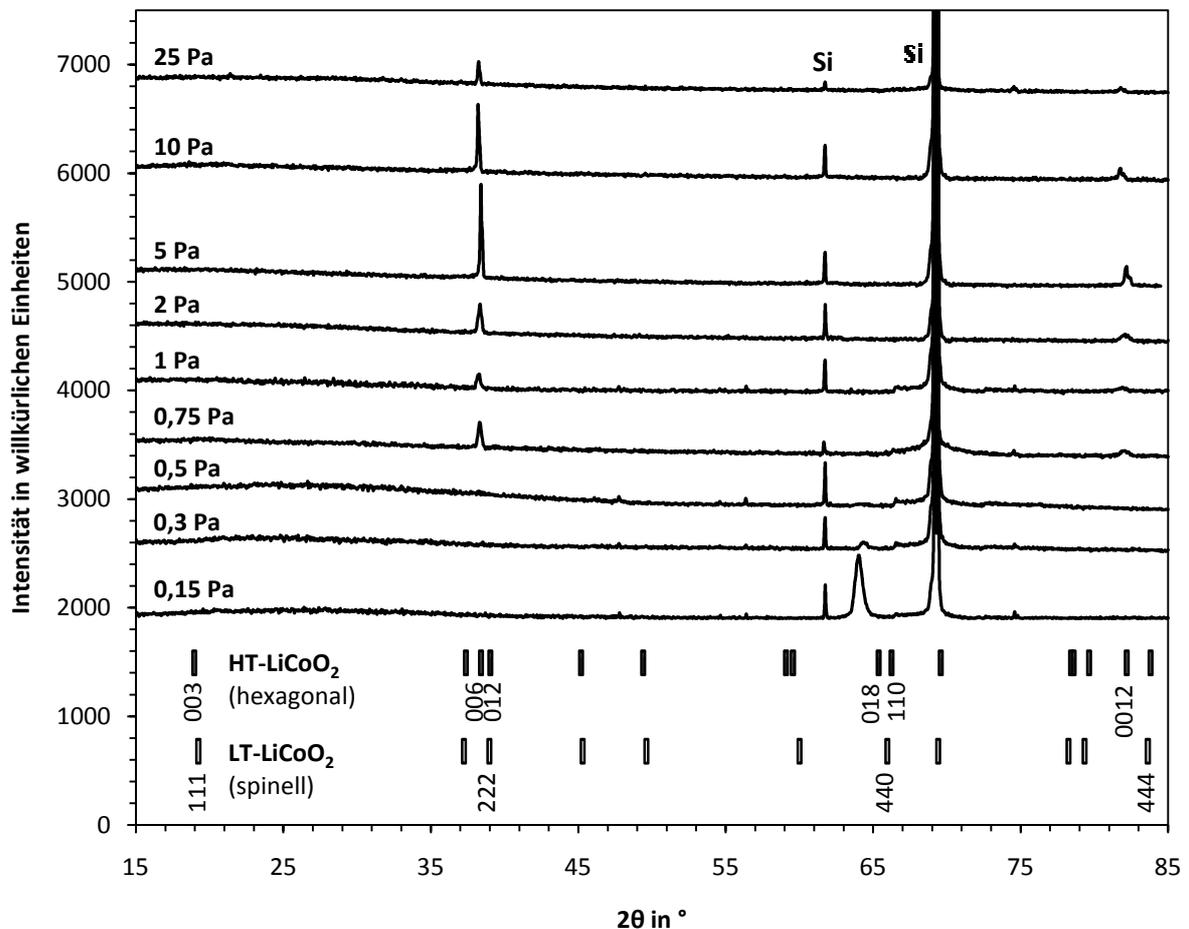


**Abbildung 4-6** Elementare Zusammensetzung (a) der bei 1 Pa abgeschiedenen Probe vor und nach der Wärmebehandlung bei 750°C und (b) der bei 10 Pa hergestellten Schichten unter Einfluss einer zusätzlich angelegten Substratvorspannung von -15 V bzw. -60 V

### 4.3 Strukturelle Charakterisierung

#### 4.3.1 Einfluss von Arbeitsgasdruck und Substratvorspannung auf die Struktur der unbehandelten Schichten

Um systematisch die Auswirkung des Prozessgasdruckes auf die sich ausbildenden Kristallstrukturen der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten zu untersuchen, wurde der Argon-Gasdruck über einem weiten Bereich von 0,15 Pa bis 25 Pa variiert. Die zugehörigen Röntgenbeugungsspektren der abgeschiedenen, nicht wärmebehandelten Schichten sind in Abbildung 4-7 dargestellt.



**Abbildung 4-7** Röntgenbeugungsspektren der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten für verschiedene Arbeitsgasdrücke zwischen 0,15 Pa und 25 Pa

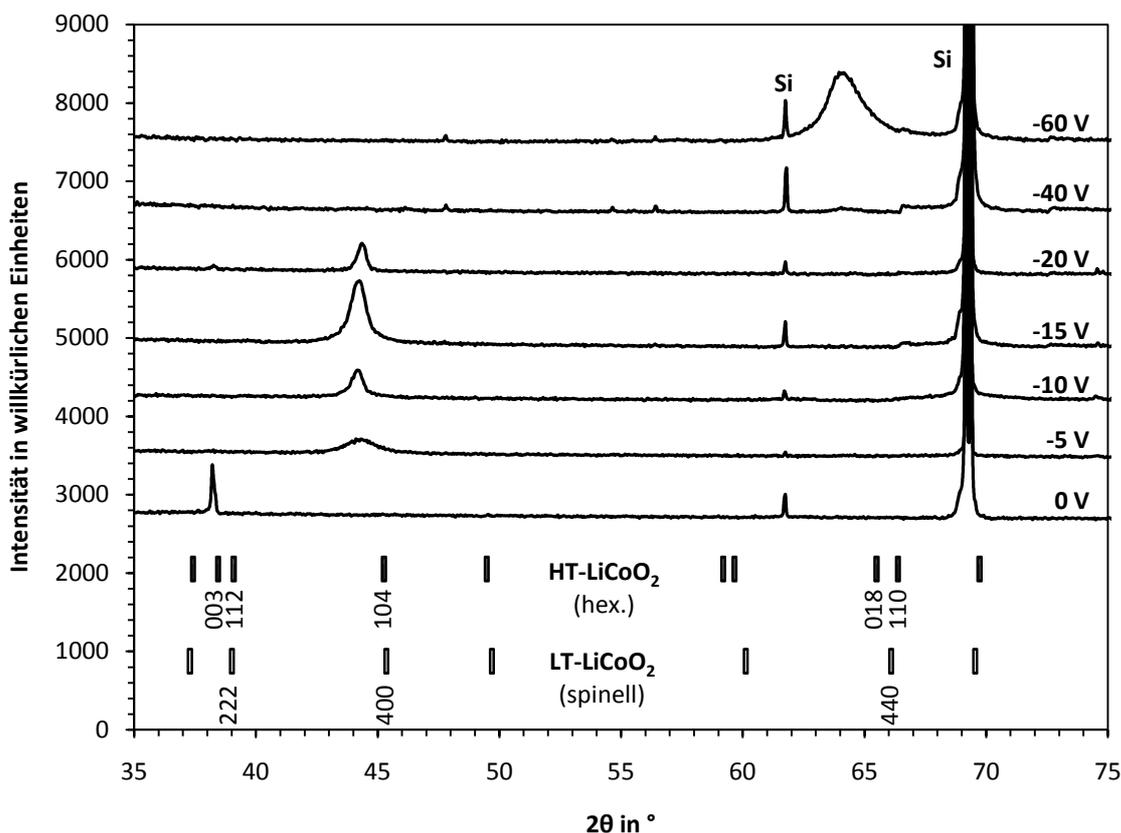
Während die mit einem Druck von 0,15 Pa abgeschiedenen Schichten einen ausgeprägten, stark verbreiterten Reflex bei  $2\theta = 63,98^\circ$  zeigen, treten oberhalb 0,75 Pa Reflexe bei  $2\theta \approx 38^\circ$  und  $2\theta \approx 82^\circ$ , welche, wie sich anhand der berechneten Netzebenenabstände verifizieren lässt, der selben Netzebenenschar zuzuordnen sind. Bei 5 Pa Arbeitsgasdruck ist sowohl die Lage dieses Reflexes mit  $2\theta = 38,39^\circ$  als auch dessen Intensität maximal. Die mit einem Druck

von 0,5 Pa hergestellte Probe verhält sich röntgenamorph. Die Reflexlagen und Intensitäten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Druck (Pa)	2θ in °	Intensität in cps	2θ in °	Intensität in cps
0,15	63,98	443,7	—	—
0,3	64,33	47,2	—	—
0,5	—	—	—	—
0,75	38,29	186,2	82,0	42,5
1	38,21	92,1	—	—
2	38,29	173,1	—	—
5	38,39	825,7	82,2	173,81
10	38,21	597,8	81,7	107,13
25	38,22	221,1	81,8	1,17

**Tabelle 2** Reflexlagen und Intensitäten der unbehandelten Schichten in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes

Ebenfalls mittels Röntgenbeugung wurde der Einfluss eines zusätzlichen Ionenbeschusses während der Schichtabscheidung auf die Kristallstrukturen untersucht. Dazu wurde bei festem Argon-Prozessgasdruck von 10 Pa zusätzlich eine negative Substrat-Vorspannung zwischen -5 V und -60 V angelegt. Die Resultate zeigt Abbildung 4-8.



**Abbildung 4-8** Röntgenbeugungsdiagramme der bei 10 Pa mit Substratvorspannungen zwischen 0 V und -60 V abgeschiedenen, nicht getemperten Schichten

Bereits mit dem Anlegen einer geringen Substratvorspannung von -5 V tritt anstelle des Reflexes bei  $2\theta = 38,21^\circ$  ein Reflex bei  $2\theta \approx 44^\circ$  auf, der für -15 V Vorspannung bei  $2\theta = 44,17^\circ$  maximale Intensität aufweist, mit höherer negativer Vorspannung aber wieder an Intensität verliert (vgl. Tabelle 3). Während die bei -40 V abgeschiedene Schicht röntgenamorph ist, erscheint für -60 V Vorspannung ein Reflex bei  $2\theta = 64,07^\circ$ , der auffallend stark verbreitert ist.

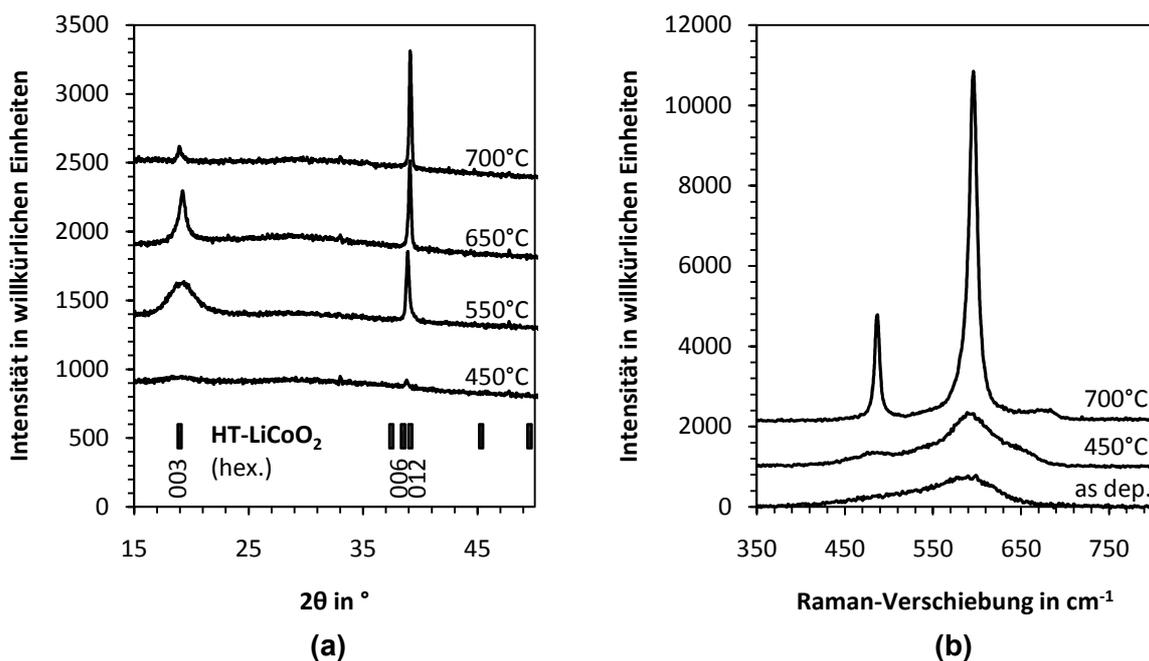
Vorspannung in V	$2\theta$ in $^\circ$	Intensität in cps
0	38,21	597,8
-5	44,28	122,4
-10	44,12	229,9
-15	44,17	502,7
-20	44,30	244,1
-60	64,07	564,7

**Tabelle 3** Reflexlagen und Intensitäten der bei 10 Pa abgeschiedenen, unbehandelten Schichten als Funktion der Substratvorspannung

#### 4.3.2 Untersuchung der Kristallstrukturen der wärmebehandelten Schichten

Bei 0,15 Pa, 1 Pa, 10 Pa sowie 10 Pa und -15 V Vorspannung abgeschiedene Proben wurden jeweils für 3 Stunden in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre (10 Pa) bei verschiedenen Temperaturen getempert, um anschließend mittels Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie die Kristallstrukturen zu charakterisieren.

##### Abscheidung bei 1 Pa Arbeitsgasdruck

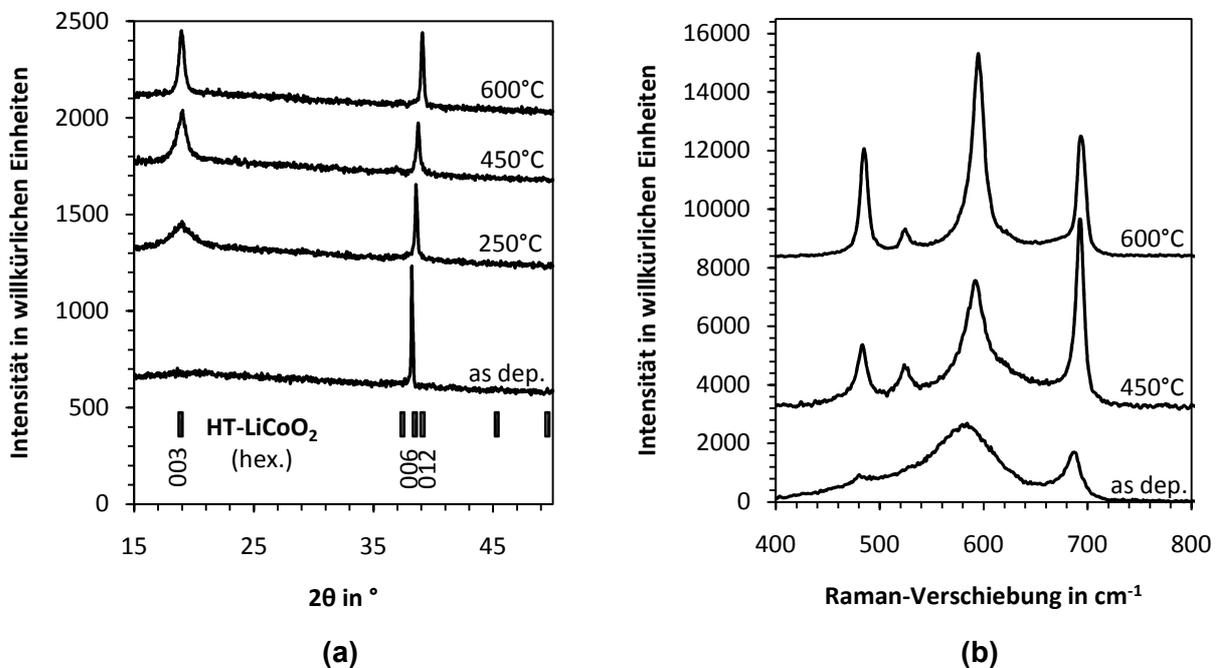


**Abbildung 4-9** Röntgenbeugungsdiagramme (a) bzw. Raman-Spektren (b) der bei 1 Pa abgeschiedenen Schichten für verschiedene Temperaturen der Wärmenachbehandlung

In Abbildung 4-9 (a) sind Röntgenbeugungsspektren der bei 1 Pa abgeschiedenen Probe nach einer Wärmebehandlung dargestellt. Während sich die 450°C getemperte Probe röntgenamorph verhält, bilden sich bei Temperaturen oberhalb von 450°C zwei Reflexe aus. Auffallend ist hierbei insbesondere die sich stark unterscheidende Breite dieser Reflexe. Nach dem Tempern bei 700°C kann deren Lage mit  $2\theta = 18,97^\circ$  und  $2\theta = 39,12^\circ$  angegeben werden. Die Intensität des Reflexes bei  $2\theta \approx 19^\circ$  verringert sich durch den Tempersschritt von 650°C auf 700°C.

Im Raman-Spektrum (Abbildung 4-9 (b)) zeigt die unbehandelte Probe eine stark verbreiterte Bande im Bereich von 400-700  $\text{cm}^{-1}$ . Ebenfalls erst nach einer Wärmebehandlung mit Temperaturen von über 450°C treten zwei Banden hervor, die nach dem Tempersschritt auf 700°C bei 486,8  $\text{cm}^{-1}$  sowie 595,6  $\text{cm}^{-1}$  liegen.

### Abscheidung bei 10 Pa Arbeitsgasdruck

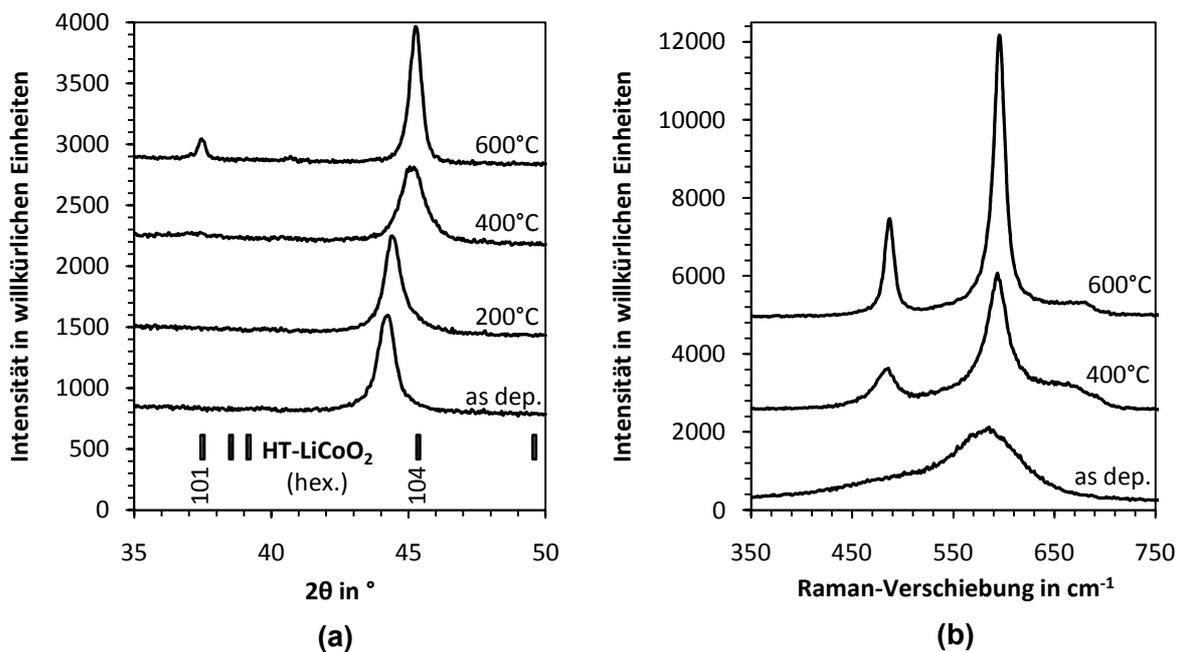


**Abbildung 4-10** Diffraktogramme (a) und Raman-Spektren (b) der bei 10 Pa abgeschiedenen Proben vor bzw. nach dem Tempern bei den angegebenen Temperaturen

Im Röntgenbeugungsdiagramm der Abbildung 4-10 (a) zeigt bereits die unbehandelte Probe einen ausgeprägten Reflex bei  $2\theta = 38,21^\circ$ , dessen Lage sich beim Tempern mit steigender Temperatur zu höheren Werten von  $2\theta$  verschiebt. Gleichzeitig nimmt die Intensität dieses Reflexes bis zu einer Temperatur von 450°C ab, steigt dann aber im letzten Tempersschritt auf 600°C wieder leicht an. Nach der Wärmebehandlung bei 250°C erscheint ein weiterer sehr stark verbreiteter Reflex bei  $2\theta \approx 18^\circ$ , der in den weiteren Tempersritten an Intensität gewinnt und dessen Breite sich mit zunehmender Temperatur verringert. Bei 600°C wurden für die Reflexlagen die Werte  $2\theta = 18,93^\circ$  und  $2\theta = 39,08^\circ$  bestimmt.

Das Raman-Spektrum der unbehandelten Probe (s. Abbildung 4-10 (b)) weist eine breite Bande bei  $581,4 \text{ cm}^{-1}$  sowie Banden bei  $685,4 \text{ cm}^{-1}$  und  $488,4 \text{ cm}^{-1}$  auf. Nach einer Wärmebehandlung bei  $400^\circ\text{C}$  sind Banden bei  $482,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $524,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $591,2 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine dominierende Bande bei  $692,6 \text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren. Nach einem weiteren Temperschritt auf  $600^\circ\text{C}$  liegen vier Banden bei  $485,0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $524,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $594,7 \text{ cm}^{-1}$  und  $694,0 \text{ cm}^{-1}$  vor. Es dominiert nun die Bande bei  $594,7 \text{ cm}^{-1}$ .

### Abscheidung bei 10 Pa Arbeitsgasdruck und -15 V Substratvorspannung

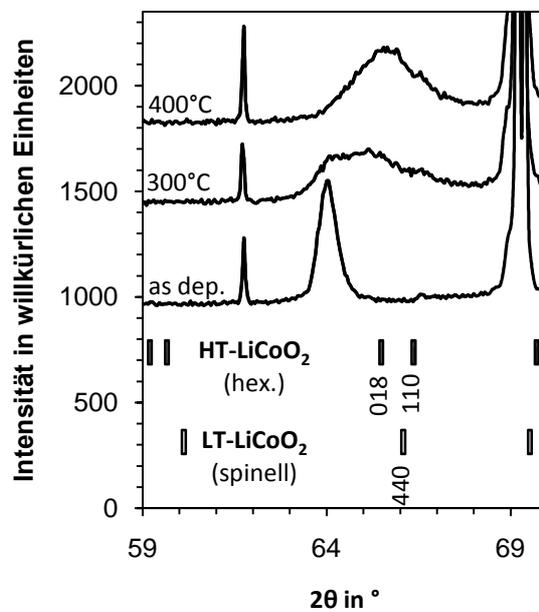


**Abbildung 4-11** Röntgenbeugungsdiagramme (a) und Raman-Spektren (b) der bei 10 Pa Prozessgasdruck und -15 V hergestellten Probe nach der Wärmebehandlung bei Temperaturen von bis zu  $600^\circ\text{C}$

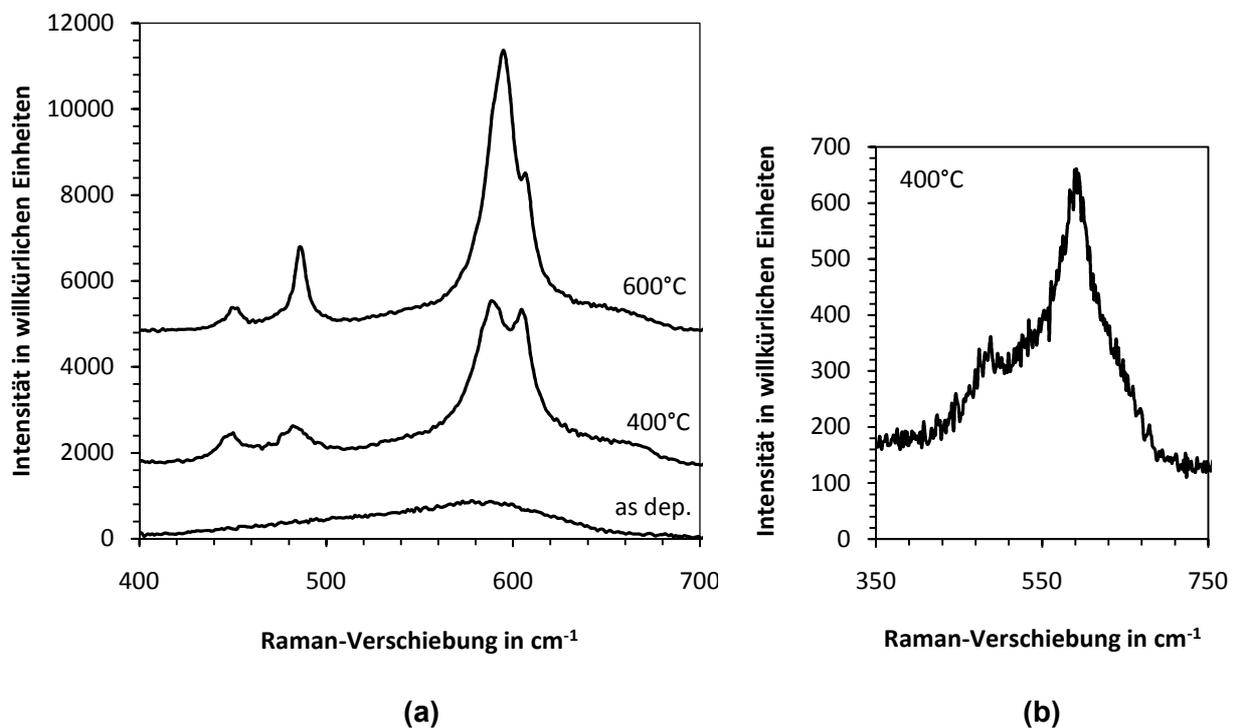
Die nicht wärmebehandelte Schicht zeigt in dem in Abbildung 4-11 (a) dargestellten Röntgenbeugungsdiagramm einen einzelnen Reflex bei  $2\theta = 44,17^\circ$ . Wird die Temperatur der Wärmenachbehandlung erhöht, so verschiebt sich dieser Reflex kontinuierlich nach  $2\theta = 45,22^\circ$  bei  $600^\circ\text{C}$ . Außerdem tritt bei  $600^\circ\text{C}$  ein weiterer Reflex bei  $2\theta = 37,42^\circ$  auf. Gleichzeitig entwickeln sich im Raman-Spektrum (s. Abbildung 4-11 (b)) zwei Banden, die nach dem Temperschritt auf  $600^\circ\text{C}$  bei  $486,8 \text{ cm}^{-1}$  und  $595,5 \text{ cm}^{-1}$  liegen.

### Abscheidung bei 0,15 Pa Arbeitsgasdruck

Die Lage des bei der unbehandelten Probe auftretende Reflex bei  $2\theta = 63,98^\circ$  verschiebt sich unter Einfluss der Wärmenachbehandlung, wie in Abbildung 4-12 gezeigt, zu größeren Werten von  $2\theta$ . Gleichzeitig tritt eine Reflexverbreiterung auf. Aufgrund starker Delamination der Schichten konnten Röntgenbeugungsuntersuchungen der auf Silizium-Substraten abgeschiedenen Proben jedoch nur bis zu einer Tempertemperatur von  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt werden.



**Abbildung 4-12** Röntgenbeugungsspektren der bei 0,15 Pa abgeschiedenen Proben vor bzw. nach der Wärmebehandlung bei 300°C bzw. 400°C



**Abbildung 4-13** Raman-Spektren der bei 0,15 Pa hergestellten Proben (a) vor und nach dem Tempern bei 400°C bzw. 600°C bei Abscheidung der Schichten auf Silizium-Substraten und (b) nach der Wärmebehandlung bei 400°C bei Schichtabscheidung auf polierten, goldbeschichteten Edelstahlsubstraten

In Abbildung 4-13 (a) sind Raman-Spektren der bei 0,15 Pa Argon Gasdruck auf Silizium abgeschiedenen Proben dargestellt. Während die unbehandelte Probe eine einzelne über einen Bereich von  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$  stark verbreiterte Bande aufweist, zeigt das Spektrum nach der Wärmebehandlung bei  $400^\circ\text{C}$  Banden bei  $448,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $481,9\text{ cm}^{-1}$  sowie zwei sich überlagernde Banden bei  $588,1\text{ cm}^{-1}$  und  $605,2\text{ cm}^{-1}$ . Ein weiterer Temperschritt auf  $600^\circ\text{C}$  führt zu einer Frequenzverschiebung der Bandenlagen zu höheren Werten auf  $452,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $486,4\text{ cm}^{-1}$ ,  $595,5\text{ cm}^{-1}$  und  $607,3\text{ cm}^{-1}$ . Insbesondere die Banden bei  $486,4\text{ cm}^{-1}$  und  $595,5\text{ cm}^{-1}$  treten nun dominant hervor. Die Bande bei  $607,3\text{ cm}^{-1}$  verliert im Verhältnis zur Bande bei  $595,5\text{ cm}^{-1}$  an Intensität.

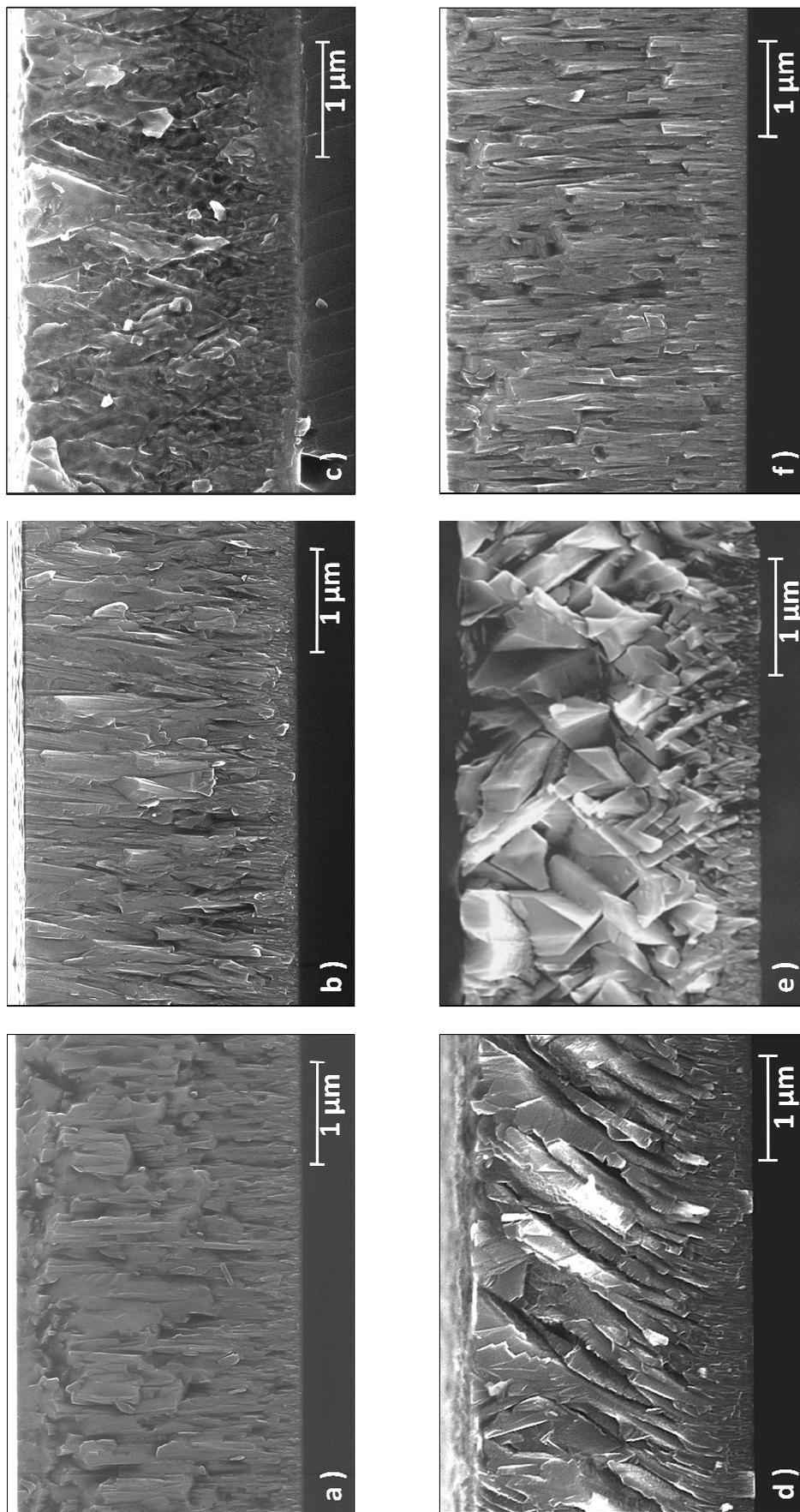
Die Spektren der auf Silizium bzw. auf goldbeschichteten polierten Edelstahlsubstraten abgeschiedenen sowie bei  $400^\circ\text{C}$  getemperten Proben weichen deutlich voneinander ab. In Abbildung 4-13 (b) sind anstelle der vier Banden in Abbildung 4-13 (a) nur zwei Banden bei  $483,6\text{ cm}^{-1}$  und  $591,8\text{ cm}^{-1}$  zu identifizieren

## 4.4 Morphologie und Oberfläche der Schichten

### Rasterelektronenmikroskop

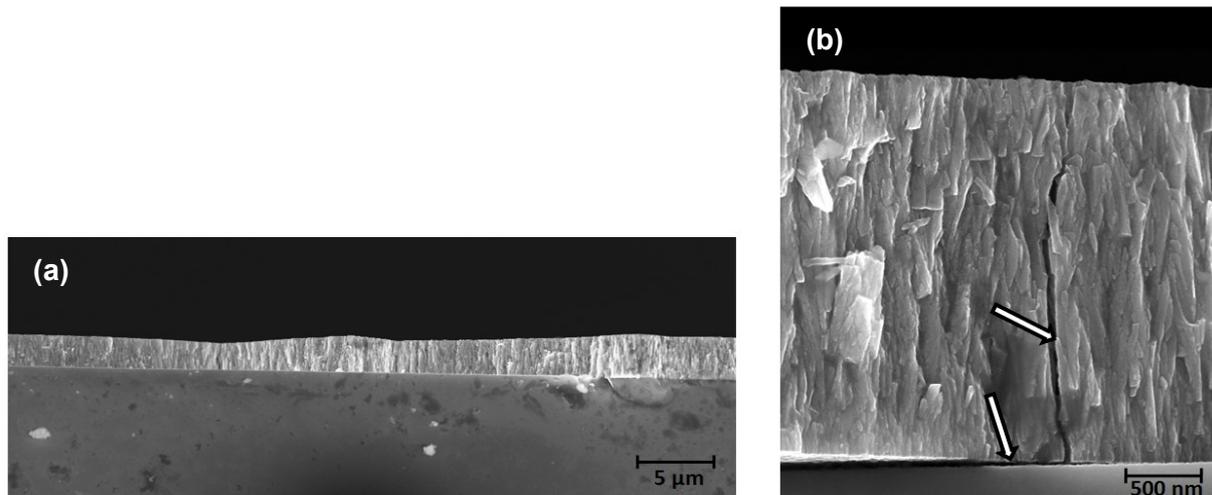
Zur Charakterisierung des Schichtwachstums wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchkantenmorphologie der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten erstellt. Diese sind in Abbildung 4-14 für ausgewählte Proben dargestellt. Bei sehr tiefem Arbeitsgasdruck von 0,15 Pa bilden faserförmige Kristallite ein dichtes Gefüge mit sehr kleiner Stängelbreite (s. Abbildung 4-14 (a)). Eine ebenso dichte, faserförmige Morphologie weist auch die bei 10 Pa und -60 V Substratvorspannung abgeschiedene Probe in Abbildung 4-14 (f) auf. Bei der bei 1 Pa hergestellten Schicht wachsen an den Keimstellen kleine nadelförmige Kristallite, von denen einzelne im weiteren Schichtbildungsprozess säulenartig mit breiter werdendem Durchmesser bis zur Schichtoberfläche wachsen (s. Abbildung 4-14 (c)). Dieses kolumnare Wachstum wird ebenfalls für die bei 10 Pa abgeschiedene Probe beobachtet (s. Abbildung 4-14 (d)), wobei hier die konische, sich nach oben verbreiternde Kristallitform noch wesentlich deutlicher ausgeprägt ist. Die Säulen sind gegenüber der Substratoberfläche geneigt. Deutlich zu erkennen sind die offenen Korngrenzen aufgrund der Bildung von zum Teil mehrere zehn Nanometer breiter Spalte und Hohlräume zwischen den Säulen. Im Gegensatz hierzu weist die bei 25 Pa abgeschiedene Schicht ein mehr granulares Gefüge auf. Erst zur Schichtoberfläche hin setzt wiederum das Wachstum sich stark konischer verbreitender Kristallite ein.

Anstelle des kolumnaren Wachstums der bei 10 Pa ohne Vorspannung abgeschiedenen Probe entsteht durch das Anlegen einer Substratvorspannung von -15 V ein Gefüge aus zum Teil mehreren hundert Nanometer großen, nichtorientierten Körnern (s. Abbildung 4-14 (e)). Die Größe dieser Körner nimmt hierbei mit steigendem Abstand zur Substratoberfläche zu.



**Abbildung 4-14** Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Bruchkantenmorphologie der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten abgeschieden bei a) 0, 15 Pa, b) 1 Pa, c) 25 Pa, d) 10 Pa, e) 10 Pa und -15 V bzw. f) 10 Pa und -60 V Substratvorspannung

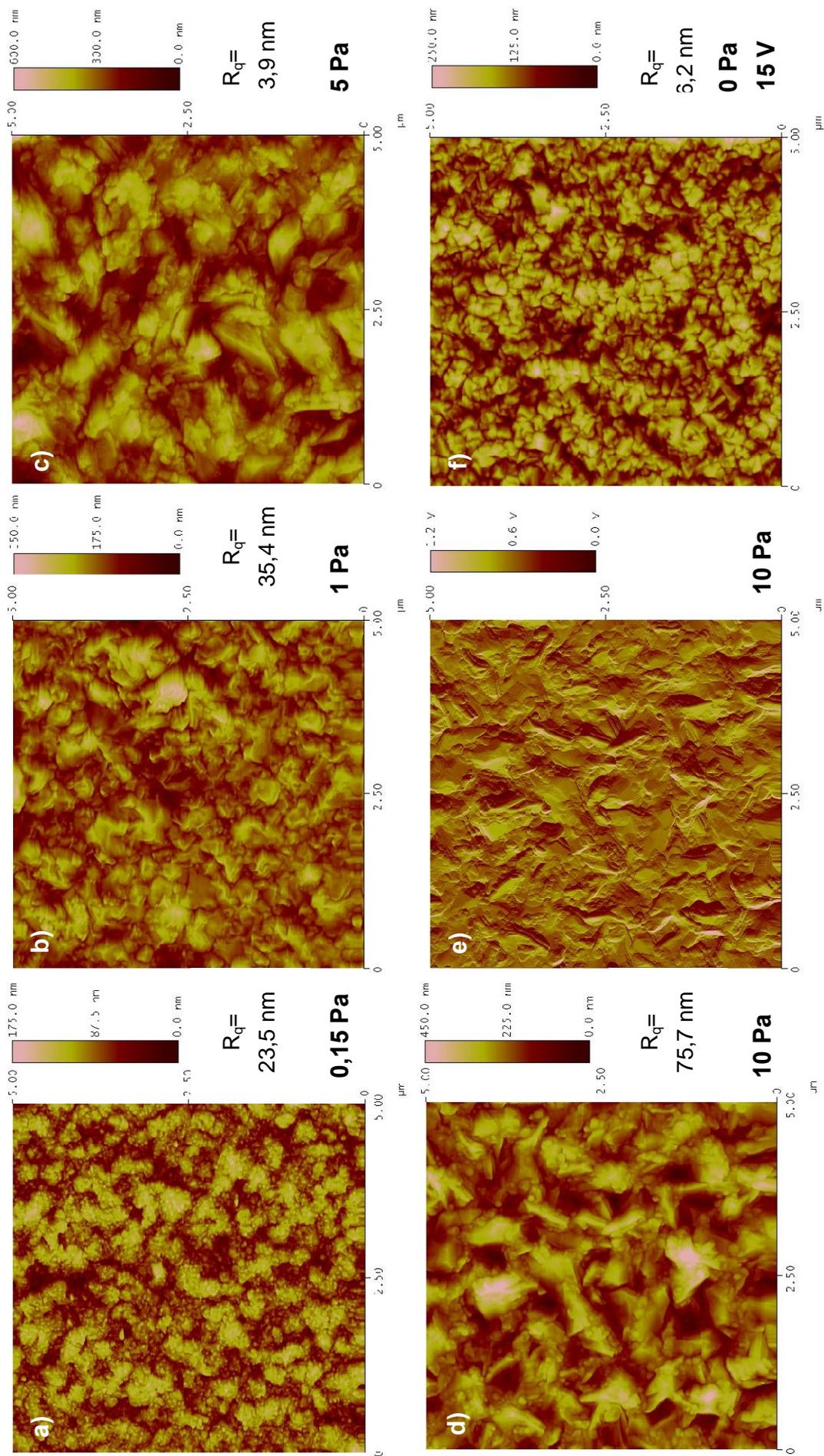
Den Einfluss der Wärmenachbehandlung zeigt exemplarisch Abbildung 2-15 für eine bei 1 Pa Prozessgasdruck hergestellte Kathode nach dreistündiger Wärmenachbehandlung bei 600° C. Einerseits wird die Schichtdicke sehr inhomogen (s. Abbildung 4-15 (a)), andererseits zeigen sich in Abbildung 4-15 (b) Effekte wie Rissbildung und Delamination der Schicht.



**Abbildung 4-15** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchkantenmorphologie einer bei 1 Pa abgeschiedenen sowie bei 600°C getemperten Lithium-Kobalt-Oxid-Kathode

### Rasterkraftmikroskop

Am Rasterkraftmikroskop wurden zur Charakterisierung der Oberflächentopographie der nicht wärmebehandelten Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten Aufnahmen erstellt, welche in Abbildung 4-16 dargestellt sind. Sie zeigen eine sehr deutliche Veränderung des Charakters der Oberfläche mit dem Prozessgasdruck. Bei sehr niedrigem Druck von 0,15 Pa entsteht eine feinstrukturierte Oberfläche aus gleichförmigen Partikeln von der Größenordnung 30 – 60 nm, welche zusammengefasst wiederum größere Agglomerate mit zum Teil mehreren hundert Nanometern Durchmesser bilden. Mit ansteigendem Arbeitsgasdruck wird neben einer kontinuierlichen Zunahme der Korngröße auch eine Änderung in der Form der der Körner beobachtet. So ist in der Amplitudendarstellung der bei 10 Pa abgeschiedenen Schicht eine schieferartige Struktur aus dünnen übereinandergeschichteten Plättchen zu erkennen (s. Abbildung 4-16 (e)). Diese Form ist ebenfalls in den hier nicht dargestellten Amplitudendarstellungen der mit 1 Pa und 25 Pa abgeschiedenen Schichten zu beobachten. Eine bei 10 Pa Arbeitsgasdruck zusätzlich angelegte Substratvorspannung von -15 V bewirkt neben einer Reduktion der Partikelgröße eine Glättung der Oberfläche, verdeutlicht durch die Abnahme des Mittenrauwertes  $R_q$  von 75,7 nm auf 36,2 nm (s. Abbildung 4-16 (e)). Insgesamt ist eine kontinuierliche Zunahme des Mittenrauwertes  $R_q$  mit steigendem Prozessgasdruck von 23,5 nm bei 0,15 Pa auf 113,9 nm bei 25 Pa zu beobachten.



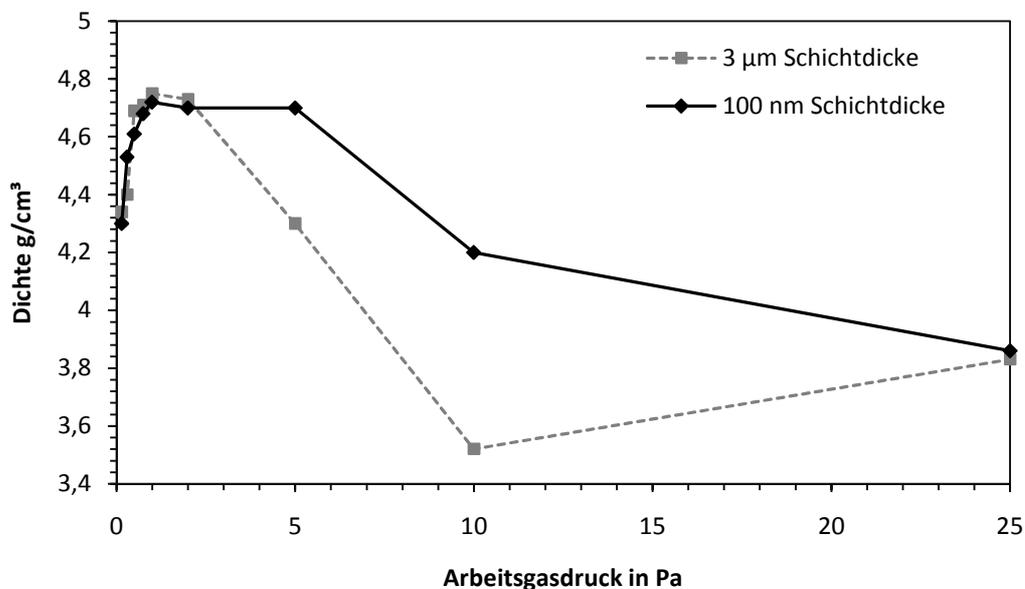
**Abbildung 4-16** Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen in Höhendarstellung mit Angabe des Mitternrauwertes  $R_q$  bei a) 0,15 Pa, b) 1 Pa, c) 25 Pa, d) 10 Pa, e) 10 Pa und -15 V Substratvorspannung sowie e) bei 10 Pa in Amplitudendarstellung

## 4.5 Eigenschaften der Schichten

### 4.5.1 Dichte

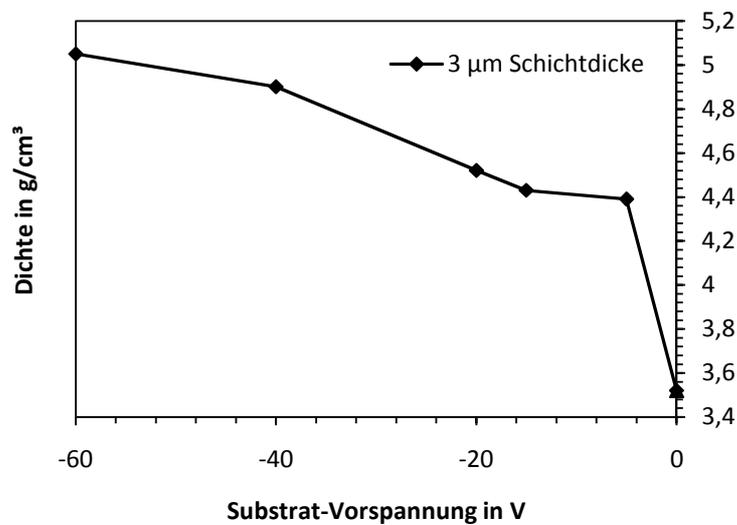
Die Dichte wurde in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes zunächst für 3  $\mu\text{m}$  dicke Schichten mit der Methode der Röntgenreflektivität bestimmt (s. Abbildung 4-17). Zu erkennen ist eine Zunahme der Dichte von  $4,34 \text{ g/cm}^3$  bei  $0,15 \text{ Pa}$  auf ein Maximum von  $4,75 \text{ g/cm}^3$  bei  $1 \text{ Pa}$ . Mit weiter ansteigendem Druck folgt eine Abnahme auf  $3,86 \text{ g/cm}^3$  bei  $25 \text{ Pa}$ .

Zum Vergleich wurde die Dichtemessung ebenfalls an Proben mit  $100 \text{ nm}$  Schichtdicke durchgeführt. Eine gute Übereinstimmung der Messergebnisse zeigt sich im Bereich von  $0,15 \text{ Pa}$  bis  $2 \text{ Pa}$ . Bei  $5 \text{ Pa}$  und  $10 \text{ Pa}$  werden mit  $4,7 \text{ g/cm}^3$  und  $4,2 \text{ g/cm}^3$  gegenüber  $4,3 \text{ g/cm}^3$  und  $3,5 \text{ g/cm}^3$  bei  $3 \mu\text{m}$  Schichtdicke jedoch wesentlich höhere Werte gemessen. Für die mit  $25 \text{ Pa}$  abgeschiedene Probe stimmen die Ergebnisse mit  $3,83 \text{ g/cm}^3$  bzw.  $3,86 \text{ g/cm}^3$  für  $3 \mu\text{m}$  bzw.  $100 \text{ nm}$  wieder sehr gut überein.



**Abbildung 4-17** Dichte der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes durch Messung der Röntgenreflektivität für  $3 \mu\text{m}$  sowie  $100 \text{ nm}$  dicke Schichten

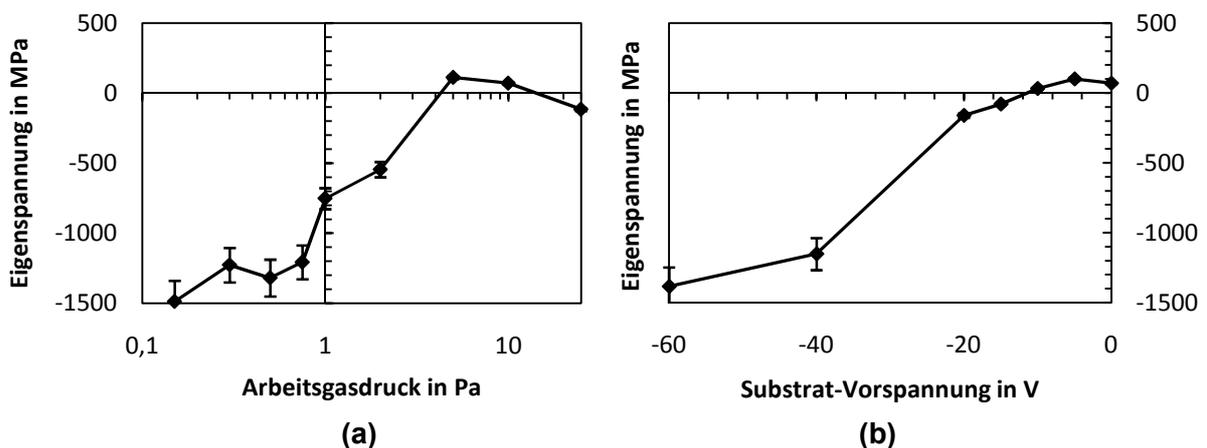
Durch Variation der HF-Substratvorspannung kann, wie in Abbildung 4-18 für die Abscheidung bei  $10 \text{ Pa}$  Argon-Gasdruck gezeigt, ebenfalls Einfluss auf die Dichte der Schicht genommen werden. Dabei ist ein kontinuierlicher Anstieg der Dichte mit zunehmender Substratvorspannung auf  $5,05 \text{ g/cm}^3$  bei  $-60 \text{ V}$  zu verzeichnen.



**Abbildung 4-18** Dichte der bei 10 Pa Arbeitsgasdruck mit Substratvorspannungen zwischen 0 V und -60 V abgeschiedenen Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten für 3 µm dicke Schichten

#### 4.5.2 Eigenspannungen

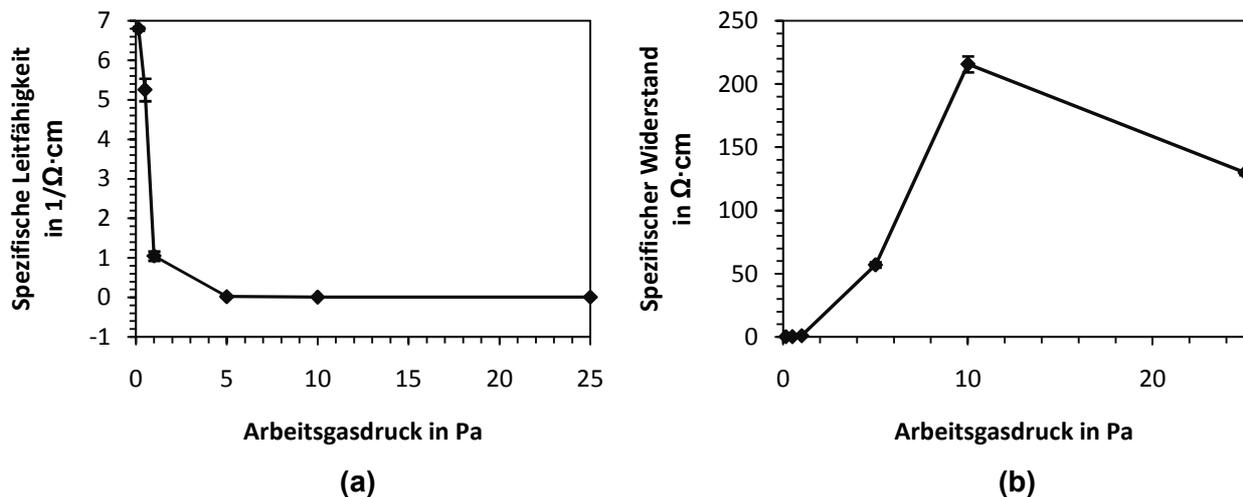
Aus der Messung der Durchbiegung der Si-Substrate vor und nach der Beschichtung wurden die in Abbildung 4-19 dargestellten Eigenspannungen der Schichten in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes bzw. für die Abscheidung bei 10 Pa als Funktion der HF-Substratvorspannung ermittelt. Zwischen 0,15 Pa und 2 Pa liegen Druckeigenspannungen vor, die bei 0,15 Pa mit -1487 MPa maximal sind und mit ansteigendem Druck tendenziell abnehmen. Während die bei 5 Pa und 10 Pa abgeschiedenen Proben leichte Zugeigenspannungen aufweisen, liegen bei 25 Pa wiederum Druckeigenspannungen gemessen. Mit zunehmendem Ionenbeschuss durch das Anlegen einer negativen HF-Substratvorspannung werden die bei 10 Pa vorliegenden Zugeigenspannungen abgebaut, so dass unterhalb von -10 V wieder Druckeigenspannungen auftreten, welche bis -60 V kontinuierlich auf -1383 MPa zunehmen.



**Abbildung 4-19** Eigenspannungen der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten (a) in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes sowie (b) bei konstantem Druck von 10 Pa als Funktion der HF-Vorspannung

### 4.5.3 Elektronische Leitfähigkeit

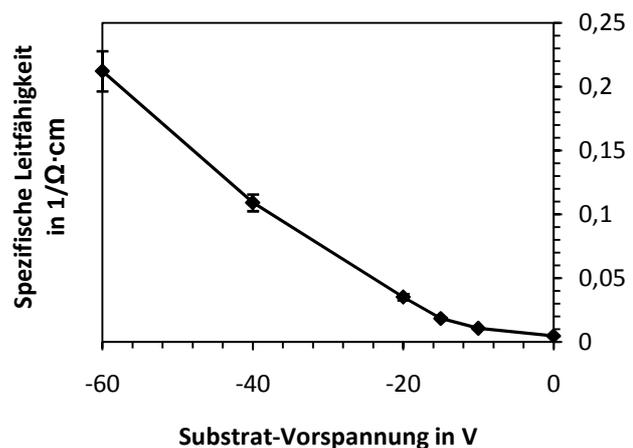
Die Ergebnisse der Vier-Punkt-Leitfähigkeitsmessung sind in den Abbildungen 4-20 und 4-21 dargestellt. Abbildung 4-20 zeigt die spezifische Leitfähigkeit bzw. den Spezifische Widerstand in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes. Beginnend von  $6,7941 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  bei  $0,15 \text{ Pa}$  fällt die Leitfähigkeit mit zunehmendem Arbeitsgasdruck auf nur  $0,0046 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  bei  $10 \text{ Pa}$  ab, um dann leicht auf  $0,0077 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  bei  $25 \text{ Pa}$  anzusteigen. Entsprechend zeigt der Spezifische Widerstand der Schichten ein Maximum von  $215,6134 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  bei  $10 \text{ Pa}$  Argon-Gasdruck.



**Abbildung 4-20** Spezifische Leitfähigkeit (a) und deren Kehrwert, der Spezifische Widerstand (b) der unbehandelten Proben als Funktion des Arbeitsgasdruckes

Die Spezifische Leitfähigkeit der bei  $10 \text{ Pa}$  Arbeitsgasdruck abgeschiedenen Schichten kann durch das Anlegen einer negativen Substrat-Vorspannung bei der Herstellung erhöht werden. Wie Abbildung 4-21 zeigt, steigt die Leitfähigkeit kontinuierlich von  $0,0046 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  bei  $0 \text{ V}$  auf  $0,2122 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  bei einer Vorspannung von  $-60 \text{ V}$  an.

Die Untersuchung der Leitfähigkeit der wärmebehandelten Schichten mit der Vier-Punkt-Methode war nicht möglich, da, wie lichtmikroskopische Aufnahmen zeigten, die Entstehung mosaikförmiger Risse in der Schicht den gemessenen Widerstand fälschlicherweise erhöhte (vgl. Abbildung 4-15(b)).

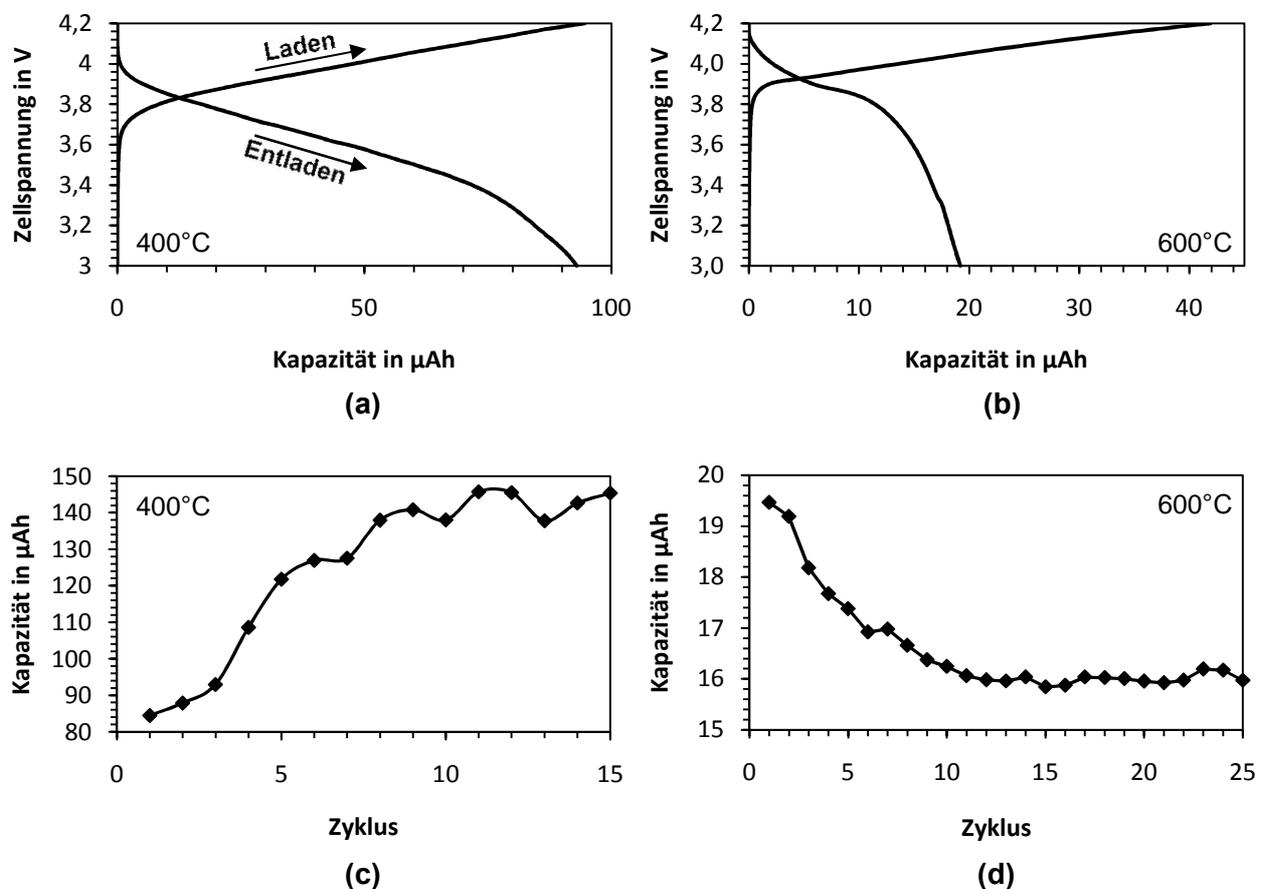


**Abbildung 4-21** Spezifische Leitfähigkeit der bei  $10 \text{ Pa}$  abgeschiedenen, unbehandelten Proben in Abhängigkeit der Substratvorspannung

## 4.6 Elektrochemische Charakterisierung der Kathoden in Lade- und Entladeversuchen

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der Lithium-Kobalt-Oxid-Kathoden wurden Lade- und Entladekurven bei konstanten Lade- und Entladeströmen aufgenommen. Auch hierbei wurden vier Proben, hergestellt bei 0,15 Pa, 1 Pa, 10 Pa sowie 10 Pa mit -15 V Substratvorspannung, exemplarisch ausgewählt, um Einflüsse der Temperatur der Wärmehandhabung sowie der Entladestromstärke zu untersuchen.

### Schichtabscheidung bei 0,15 Pa Arbeitsgasdruck



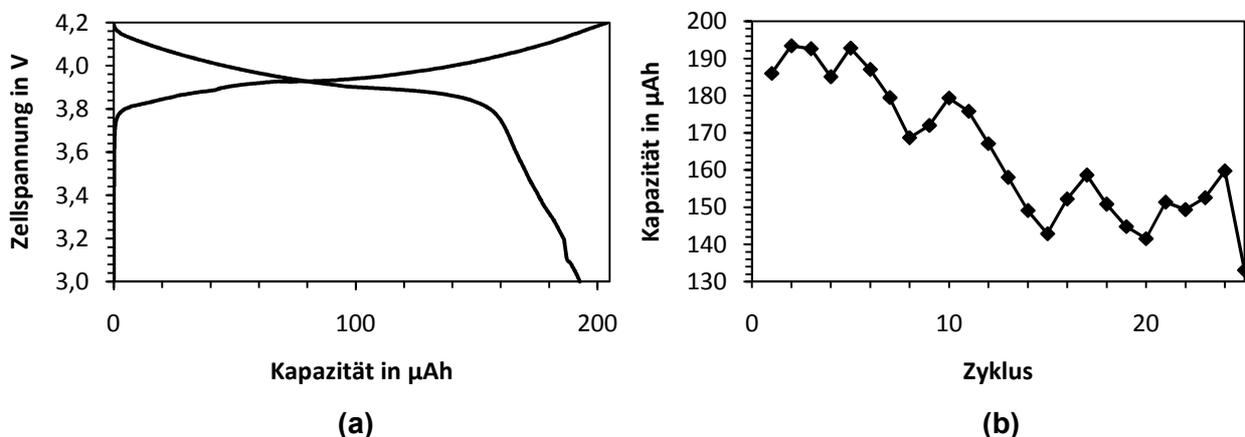
**Abbildung 4-22** Lade- und Entladekurve (a) sowie Entladekapazität (c) der bei 0,15 Pa abgeschiedenen und bei 400°C getemperten Kathode. Entsprechend zeigen (b) bzw. (d) die Lade-/Entladekurven bzw. Entladekapazitäten der bei 600°C wärmebehandelten Kathode.

Die Abbildungen 4-22 (a) bzw. (b) zeigen die Lade- und Entladekurven im zweiten Lade- und Entladezyklus der bei 0,15 Pa abgeschiedenen sowie bei 400°C bzw. 600°C getemperten Kathoden. Hierbei ist die Zellspannung gegenüber einer Lithium-Metall-Anode über der Kapazität aufgetragen. Der Lade- und Entladestrom wurde jeweils auf 14,1 µA festgelegt. Beide Proben zeigen einen beinahe linearen Anstieg der Zellspannung mit der Ladekapazität. Die für HT-LiCoO<sub>2</sub> charakteristischen Plateaus, insbesondere das bei ~3,9 V, sind in beiden Fällen

nicht zu identifizieren. Insgesamt ist die Lade- bzw. Entladespannung der bei 600°C getemperten Schicht leicht gegenüber der bei 400°C wärmebehandelten Probe erhöht, wohingegen die Entladekapazität mit 19  $\mu\text{Ah}$  im zweiten Zyklus gegenüber 84  $\mu\text{Ah}$  wesentlich geringer ist. Einen ungewöhnlichen Anstieg der Entladekapazität um 73% von 84  $\mu\text{Ah}$  beim ersten Entladen auf 145  $\mu\text{Ah}$  im 15. Zyklus zeigt die bei 400°C getemperte Probe. Die bei 600°C wärmebehandelte Kathode weist einen kontinuierlichen Kapazitätsverlust von 19  $\mu\text{Ah}$  auf 16  $\mu\text{Ah}$  nach 25 Zyklen auf.

### Schichtabscheidung bei 1 Pa Arbeitsgasdruck

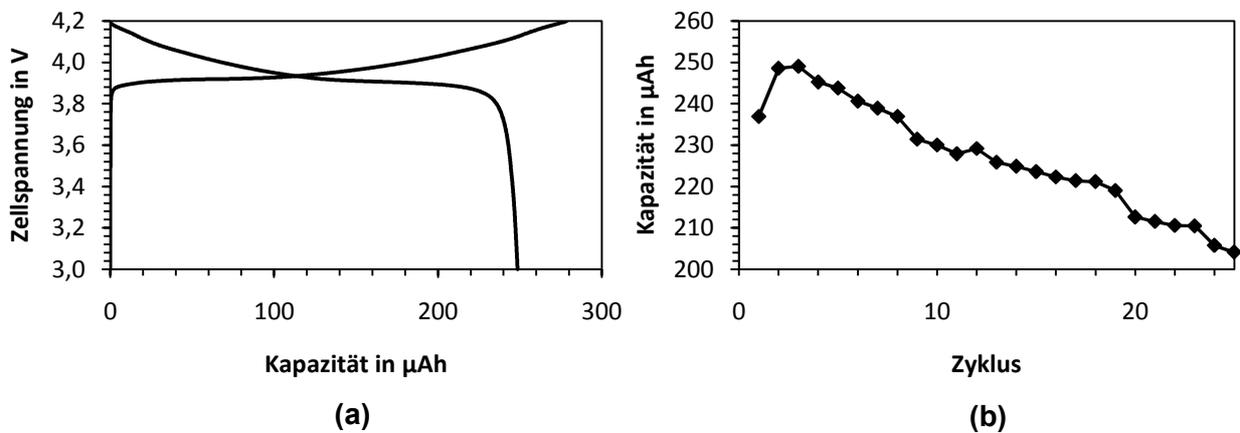
Abbildung 4-23 (a) zeigt die Lade- und Entladkurve im zweiten Zyklus einer bei 1 Pa abgeschiedenen sowie bei 600°C getemperten Probe für einen konstanten Lade- bzw. Entladestrom von 14,1  $\mu\text{A}$ . Zu erkennen ist die Ausbildung eines „Knies“ in der Entladekurve bei  $\sim 3,8$  V und ca. 150  $\mu\text{Ah}$ . Die Entladekapazität sinkt von 186  $\mu\text{Ah}$  im ersten auf 133  $\mu\text{Ah}$  im 25. Zyklus. Diese Abnahme verläuft jedoch nicht kontinuierlich (s. Abbildung 4-23 (b)).



**Abbildung 4-23** Lade- und Entladekurve (a) sowie Entladekapazität (b) der bei 1 Pa hergestellten und bei 600 °C getemperten Kathode

### Schichtabscheidung bei 10 Pa Arbeitsgasdruck

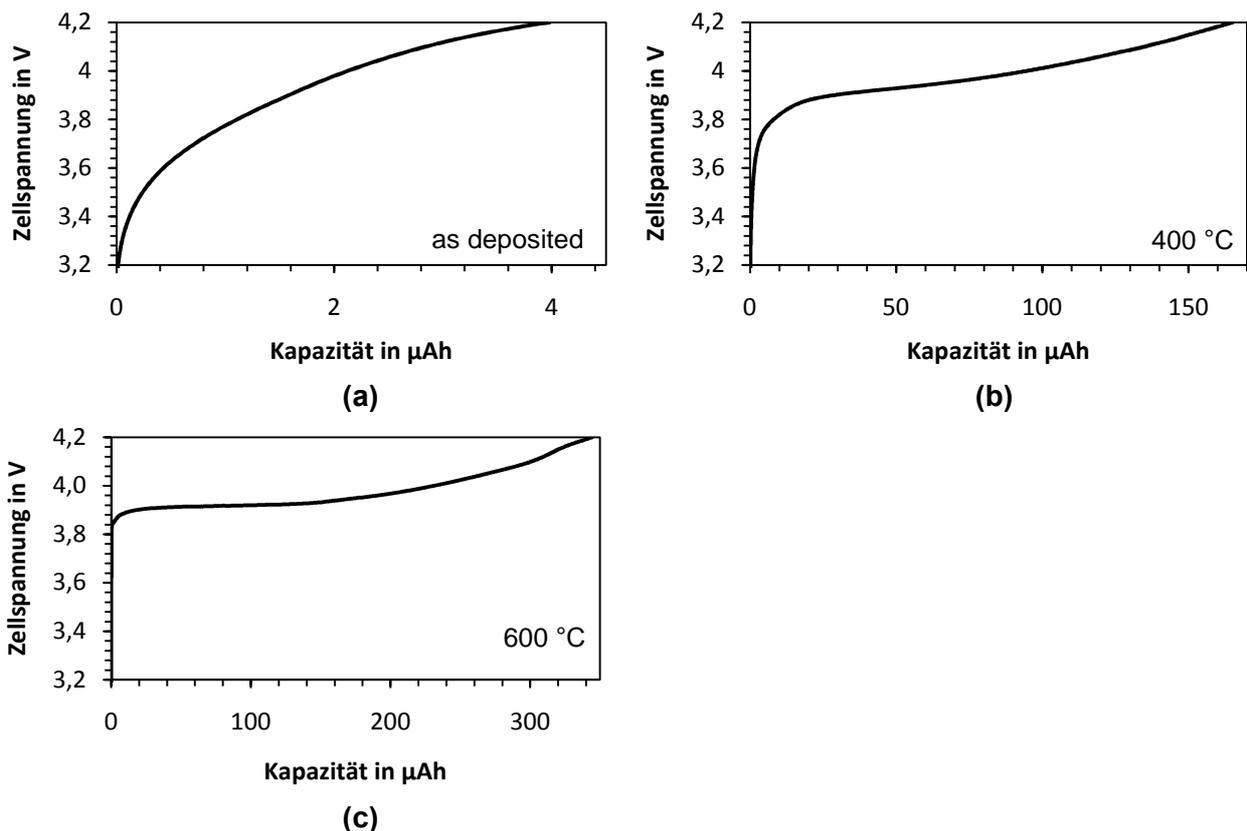
Eine bei 10 Pa Arbeitsgasdruck hergestellte Kathode wurde bei 600°C getempert und anschließend in einer Testzelle bei konstantem Strom von 14,1  $\mu\text{A}$  geladen- bzw. entladen. Die Ladekurve im zweiten Zyklus zeigt ein ausgeprägtes Plateau bei 3,91 V. Zwei weitere Plateaus bei  $\sim 4,08$  V und  $\sim 4,17$  V deuten sich an (s. Abbildung 4-24 (a)). Die Entladekapazität in Abbildung 4-24 (b) sinkt beinahe linear von 249  $\mu\text{Ah}$  im zweiten Zyklus auf 204  $\mu\text{Ah}$  im 25. Zyklus.



**Abbildung 4-24** Lade- und Entladekurve (a) einer bei 10 Pa abgeschiedenen und bei 600 °C wärmebehandelten Kathode sowie die Enladekapazität der ersten 25 Zyklen (b)

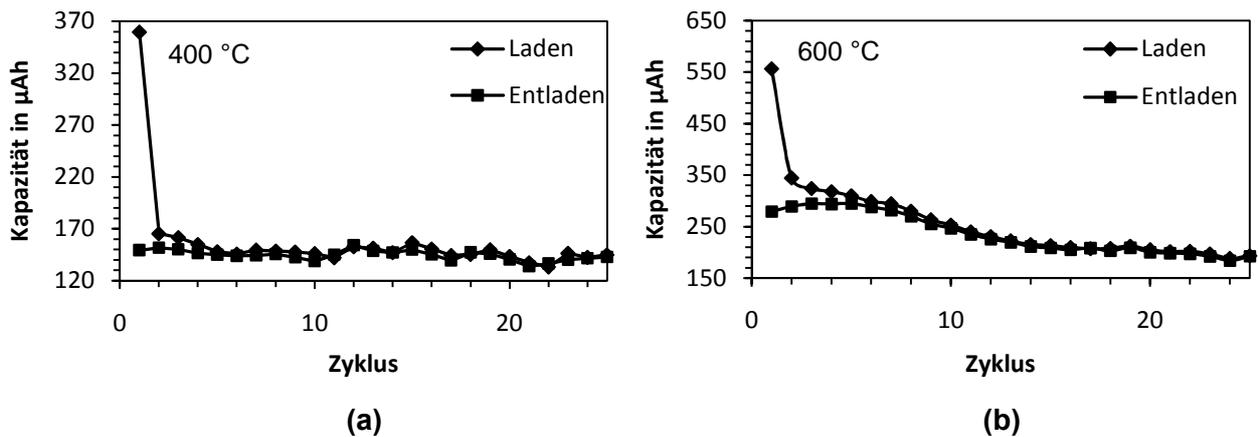
### Schichtabscheidung bei 10 Pa Arbeitsgasdruck und -15 V Substratvorspannung

Am Beispiel der bei 10 Pa mit einer Substratvorspannung von -15 V abgeschiedenen Schicht wurde der Einfluss der Wärmenachbehandlung auf das Lade- und Entladeverhalten der Kathode untersucht. Bei konstantem Ladestrom von 14,1 µA ( $\approx C/100$ ) wird in Abhängigkeit der Temperatur der Wärmenachbehandlung eine Änderung im Verlauf der Ladekurve des zweiten Lade-/Entladezyklus beobachtet.



**Abbildung 4-25** Ladekurven der bei 10 Pa und -15 V abgeschiedenen Schichten (a) ohne Wärmebehandlung, (b) nach dem Tempern bei 400 °C und (c) nach der Wärmebehandlung bei 600 °C

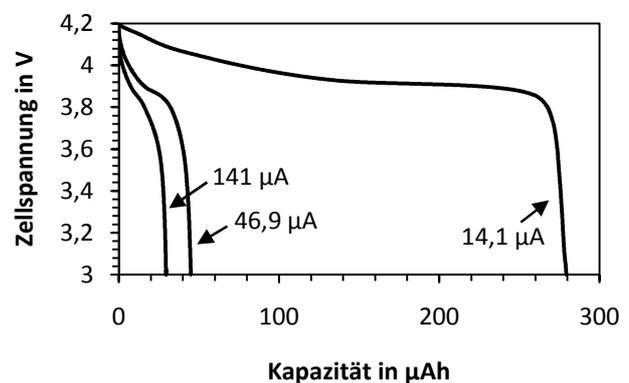
Während die unbehandelte Probe in Abbildung 4-25 einen kontinuierlichen Anstieg der Zellspannung mit abnehmender Lithium-Konzentration zeigt, deutet sich bereits nach dem Tempern bei 400°C die Ausbildung eines Plateaus bei ca. 3,9 V an. Nach dem Tempersschritt auf 600°C ist dieses Plateau bei 3,91 V vollständig ausgeprägt. Außerdem sind dann zwei weitere Plateaus bei ~4,08 V und ~4,17 V zu beobachten. Die Ladekapazität steigt von ca. 4  $\mu\text{Ah}$  bei der unbehandelten Probe auf 165  $\mu\text{Ah}$  bei 400°C und 344  $\mu\text{Ah}$  bei 600°C.



**Abbildung 4-26** Lade- und Entladekapazität der ersten 25 Be- und Entladezyklen der bei 10 Pa und -15 V Vorspannung abgeschiedenen Schichten nach dem Tempern (a) bei 400°C bzw. (b) bei 600°C

In Abbildung 4-26 sind die Lade- und Entladekapazitäten der ersten 25 Be- und Entladezyklen der bei 400°C bzw. 600°C wärmebehandelten Schichten gezeigt. Auffällig ist in beiden Fällen der große Verlust der Ladekapazität im ersten Zyklus. Es wird mehr als doppelte Menge an  $\text{Li}^+$ -Ionen beim ersten Laden extrahiert als im nachfolgenden Entladevorgang wieder vom Kathodenmaterial aufgenommen wird. Nach wenigen Zyklen gleichen sich Lade- und Entladekapazität jedoch an. Einem leichten Anstieg auf 295  $\mu\text{Ah}$  im 5. Zyklus folgt eine Abnahme der Entladekapazität der bei 600°C getemperten Probe auf 192  $\mu\text{Ah}$  im 25. Zyklus. Hingegen nimmt die Entladekapazität der bei 400°C wärmebehandelten Probe während der ersten 25 Zyklen nur leicht von 149  $\mu\text{Ah}$  auf 143  $\mu\text{Ah}$  ab.

Den Einfluss der Entladestromstärke auf das Entladeverhalten der bei 600°C getemperten Kathode im ersten Zyklus zeigt Abbildung 4-27. Untersucht wurden Stromstärken von 14,1  $\mu\text{A}$ , 46,9  $\mu\text{A}$  und 141  $\mu\text{A}$ , die bezogen auf die theoretische Kapazität von HT-LiCoO<sub>2</sub> ungefähr den C-Raten C/100, C/30 und C/10 entsprechen. Es ist ein deutlicher Rückgang der Entladekapazität mit ansteigendem Entladestrom von 279  $\mu\text{Ah}$  bei C/100 auf 44  $\mu\text{Ah}$  bei C/30 und 29  $\mu\text{Ah}$  bei C/10 zu verzeichnen.



**Abbildung 4-27** Entladekurven der bei 10 Pa und -15 V abgeschiedenen sowie bei 600°C getemperten Kathoden für verschiedene Entladestromstärken

## 5 Diskussion

Unter dem Gesichtspunkt einer Korrelation der Prozessparameter mit dem Aufbau und den Eigenschaften magnetronzerstäubter Lithium-Kobalt-Oxid-Kathoden werden die im vorhergehenden Kapitel präsentierten Resultate dieser Arbeit diskutiert und mit den in der Literatur vorhandenen Daten verglichen. Neben dem Schwerpunkt der Analyse der sich in den Schichten ausbildenden Kristallstrukturen sollen hierbei insbesondere die neu gewonnenen Ergebnisse im Materialsystem Li-Co-O auf bekannte Modelle zur Beschreibung der Schichtabscheidung mittels Magnetronzerstäubung zurückgeführt werden. Die Zusammenhänge zwischen Aufbau und Eigenschaften und der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Kathoden werden abschließend besprochen.

### 5.1 Kenngrößen des Beschichtungsprozesses

#### Plasmakenngrößen

Die Kenntnis charakteristischer plasmaphysikalischer Kenngrößen ist nicht nur für ein grundlegendes Verständnis des Zerstäubungsprozesses von Bedeutung, sondern unterstützt auch die spätere Übertragung der an der Laboranlage gewonnenen Ergebnisse auf großtechnische Beschichtungsanlagen.

Die Elektronentemperatur in einem Niederdruckplasma steigt allgemein mit abnehmender Neutralteilchendichte, was sich anschaulich durch die abnehmende Ionisationswahrscheinlichkeit im Volumen erklärt, welche bei konstant eingekoppelter HF-Leistung nur durch eine Temperaturerhöhung der Elektronen kompensiert werden kann. Von Wucher wurde folgender Zusammenhang zwischen dem Arbeitsgasdruck  $p$  und der Elektronentemperatur  $T_e$  abgeleitet:

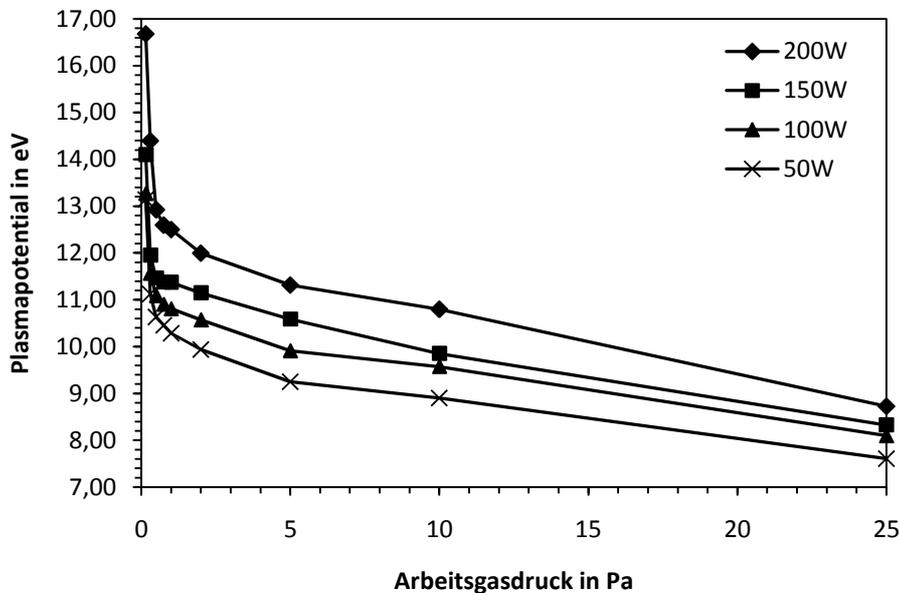
$$\frac{p}{kT} = n_g \propto \sqrt{\frac{T_e}{\alpha_i(T_e)}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

$p$ : Entladungsdruck,  $n_g$ : Neutralgasdichte,  $T$ : Neutralgastemperatur,  
 $\alpha_i(T_e)$ : Ionisationsrate

Insbesondere folgt aus der weiteren Berechnung der Ionisationsrate  $\alpha_i$  nach dem Lotz'schen Streuquerschnitt für die durch Elektronen induzierte Ionisation ein Anstieg der Elektronentemperatur mit abnehmender Neutralgasdichte [WUC88]. Allerdings sollte in diesem Modell die Elektronentemperatur unabhängig von der im Plasma dissipierten Leistung sein. Offensichtlich ergibt sich hier aber ein leichter Anstieg mit zunehmender HF-Leistung (s. Abbildung 4-3). Dies erklärt sich wie folgt: Die im Plasma dissipierte Leistung wird im Wesentlichen in Wärme um-

gesetzt und führt damit proportional zur Leistung zu einer Erwärmung des Neutralgases, wodurch bei konstantem Druck die Dichte entsprechend abnimmt.

Über eine Doppelsondenmessung ist das Plasmapotential nicht direkt zugänglich, es kann aber unter Annahme einer Maxwell-Boltzmann Verteilung für die Ionenenergie nach Gleichung (2-10) berechnet werden. Voraussetzung hierfür ist jedoch die genaue Kenntnis des Bohm-Faktors  $\alpha_B$ , der jedoch Werte zwischen 0,4 und 1 annehmen kann [DEM02]. Abbildung 5-1 zeigt das über dem Arbeitsgasdruck aufgetragene Plasmapotential, das unter Annahme eines konstanten Bohm-Faktors  $\alpha_B = 0,6$  berechnet wurde. Zu erkennen ist ein deutlicher Anstieg des Plasmapotentials bei tiefem Druck auf bis zu 16,7 eV bei 0,15 Pa und 200 W HF-Leistung sowie ein kontinuierlicher Rückgang mit ansteigendem Prozessgasdruck auf 8,7 eV bei 25 Pa und 200 W HF-Leistung. Bei konstantem Arbeitsgasdruck ist mit zunehmender HF-Leistung ein Anstieg des Plasmapotentials zu verzeichnen. Als Unsicherheit muss hierbei berücksichtigt werden, dass der Bohm-Faktor über dem gemessenen großen Druckbereich variieren kann.



**Abbildung 5-1** Plasmapotential als Funktion des Arbeitsgasdruckes bei verschiedenen HF-Leistungen

Für eine gegebene Elektronentemperatur  $T_e$  kann die Ladungsträgerdichte  $n_e$  über die Ionen-sättigungsstromdichte nach Gleichung (2-8) berechnet werden. Wiederum aus der Unkenntnis des genauen Wertes des Bohmfaktors  $\alpha_B$  ergibt sich hierbei ein Fehler in der Auswertung. Nach Wucher gilt ebenso die folgende Beziehung für die Ladungsträgerdichte [WUC88]:

$$n_e = \frac{P_{\text{HF}}}{A} e^{-\frac{1}{2}\sqrt{m_{\text{Ion}}}} \frac{1}{\sqrt{k_B T_e} \left[ E_i + \left( \frac{3}{2} + C \right) k_B T_e \right]} \quad \text{Gleichung (5-2)}$$

$n_e$ : Ladungsträgerdichte,  $P_{\text{HF}}$ : HF-Leistung,  $A$ : Plasmagrenzfläche,  $E_i$ : Ionisierungsenergie,  $C$ : Konstante mit dem Wert 4,68 für ein Argon-Plasma

Als Fehlerquelle in der Auswertung erweist sich hierbei jedoch die Tatsache, dass das Plasma mit ansteigendem Druck einen immer größeren Raum in der Beschichtungsanlage einnimmt, und somit der Wert  $A$  nicht eindeutig zu bestimmen ist. Insgesamt kann deshalb die Ladungsträgerdichte  $n_e$  nur abgeschätzt werden. Bei 1 Pa Prozessgasdruck und 200 W HF-Leistung ergibt Gleichung (2-8) unter Annahme eines konstanten Bohm-Faktors  $\alpha_B = 0,6$  den Wert  $n_e = 2,44 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Die Ladungsträgerdichte liegt somit wie erwartet im Bereich eines Niederdruckplasmas zwischen  $10^9 < n_e < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  [FRA04].

Für eine spezifische Gasart und einen festen Arbeitsgasdruck wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Ionensättigungsstromdichte  $j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}}$  und der eingekoppelten HF-Leistung  $P_{\text{HF}}$  erwartet [KRA99]

$$j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}} = \frac{P_{\text{HF}}}{A} \quad \text{Gleichung (5-3)}$$

*$j_{\text{Ion}}^{\text{Sat}}$ : Ionensättigungsstromdichte,  $P_{\text{HF}}$ : HF-Leistung,  $A$ : das Plasma begrenzende Fläche*

Dies wird experimentell durch Abbildung 4-2 sehr gut bestätigt. Kleinere Abweichungen vom linearen Verlauf können sich dadurch ergeben, dass das Plasmavolumen und somit die das Plasma umschießende Oberfläche  $A$  mit steigender HF-Leistung zunimmt. In Abbildung 4-1 ergab sich außerdem eine logarithmische Abhängigkeit der Ionensättigungsstromdichte vom Arbeitsgasdruck. Eine theoretische Grundlage zur Erklärung dieses Verhaltens konnte jedoch in der Literatur nicht gefunden werden.

### Aufwachsrate

Für die Magnetronzerstäubung typische Verläufe weisen die Abscheideraten der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes bzw. bei variierender Substratvorspannung auf (s. Abbildung 4-4). Bei tiefen Drücken nehmen die Sputterraten deutlich ab. Diese untere Grenze des Druckbereichs wird durch die Zahl der Stoßionisierungen bestimmt, die proportional zur Teilchendichte, also dem Druck der Entladung, ist. An der oberen Bereichsgrenze führt die Streuwirkung der neutralen Argon-Atome auf die abgestäubten Targetatome zu einer Verringerung der Abscheideraten [FRA04].

Wird an das Substrat eine negative HF-Vorspannung angelegt, so bleibt das Plasmapotential in erster Näherung davon unbeeinflusst. Gegenüber dem Substrat ist das Potential der Rand-schicht dann die Summe von Plasmapotential und dem am Substrat anliegenden Potential, so dass positive Ionen auf das Substrat beschleunigt werden und dort zu einem Abstäubeprozess führen [FRA04]. Dies trägt neben der Erhöhung der Dichte durch den verstärkten Ionenbeschuss zur beobachteten Abnahme der Abscheiderate mit zunehmender Substratvorspannung bei.

## 5.2 Phasenanalyse und Strukturbestimmung

Anhand der Ergebnisse der Röntgenbeugungs- und Raman-Spektroskopie sollen im Folgenden Einflüsse von Arbeitsgasdruck, Substratvorspannung sowie der Wärmenachbehandlung auf die sich ausbildenden Kristallstrukturen diskutiert werden.

### 5.2.1 Röntgenbeugungsuntersuchungen

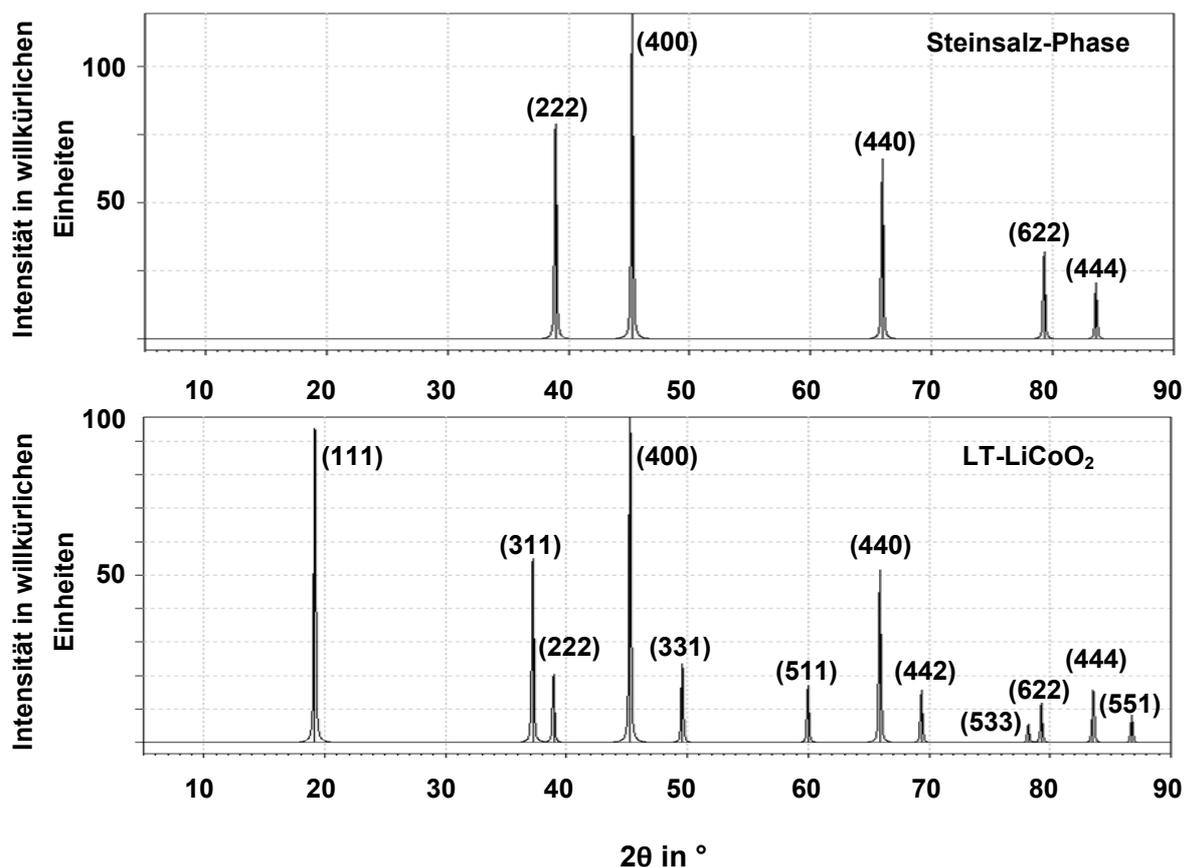
#### Kristallstrukturen der nicht wärmebehandelten Schichten

In der Literatur wird bei der Abscheidung von Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten mit „kalten“ Verfahren, d.h. ohne zusätzliche Substrateizung oder Wärmenachbehandlung, und moderaten Drücken im Bereich von 0,4 bis 2,4 Pa über amorphe Schichtaufbauten berichtet [FON99],[PAR06]. Wie Abbildung 4-7 zeigt, ist es jedoch durch die Ausweitung des Arbeitsbereiches auf sehr hohe bzw. tiefe Drücke möglich, Schichten bereits nanokristallin abzuscheiden. Bei Prozessgasdrücken zwischen 5 bis 10 Pa sind die in den Diffraktogrammen auftretenden Reflexe besonders ausgeprägt, während gleichzeitig die Reflexlagen zu größeren Winkeln, d.h. kleineren Gitterparametern, verschoben sind. Wie der Vergleich mit den Ergebnissen der chemischen Analyse (s. Abbildung 4-5) zeigt, nähert sich gerade in diesem Bereich die Konstitution der Schichten der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{LiCoO}_2$  am stärksten. In diesem Sinne verhält sich die bei 0,5 Pa hergestellte Probe mit der größten Abweichung von der Zusammensetzung  $\text{LiCoO}_2$  röntgenamorph. Die Kristallinität der bei tiefem Druck von 0,15 Pa abgeschiedenen Schichten ist, obwohl ein sehr hoher Lithium-Überschuss vorliegt, auf ein nahezu optimales Verhältnis von Kobalt zu Sauerstoff  $\text{Co/O} = 0,53$  im Vergleich zu  $\text{Co/O} = 0,5$  in  $\text{LiCoO}_2$  zurückzuführen.

Wesentliche Voraussetzung für die Ausbildung kristalliner Strukturen ist somit die Einstellung einer stöchiometrischen chemischen Zusammensetzung in den Schichten, insbesondere bezüglich des Verhältnisses der Übergangsmetall-Atome zu den Sauerstoff-Atomen. Überschüssiges Lithium hat offensichtlich einen untergeordneten Einfluss auf die Ausbildung kristalliner Phasen. Die überzähligen Lithium-Atome können beispielsweise Kobalt-Ionen auf Zwischengitterplätzen substituieren [ANT04], eventuell entlang von Defekten wie z.B. Korngrenzen oder Versetzungen eingelagert werden oder auch zum Teil in das Si-Substrat diffundieren.

Bei Arbeitsgasdrücken oberhalb von 0,75 Pa treten zwei Reflexe bei  $2\theta \approx 38^\circ$  und  $2\theta \approx 82^\circ$  auf. Aus der Berechnung der Netzebenenabstände geht hervor, dass diese derselben Netzebenenschar zugeordnet werden können. Der Vergleich mit den Beugungsdiagrammen der Pulverproben (s. Abbildung 2-11) zeigt, dass diese beiden Reflexe den kubischen (222) bzw. (444) Reflexen zuzuordnen sind. Der zugehörige (111) Reflex der Netzebenenschar wird jedoch nicht beobachtet. Sowohl die Hoch- als auch die Tieftemperaturphase von  $\text{LiCoO}_2$  sind Überstrukturen einer Steinsalz-Zelle, die sich durch eine regelmäßige Anordnung der Kationen innerhalb des Sauerstoffgitters ausbilden (vgl. Abbildung 2-10). Die zusätzliche Periodizität im

Kristallgitter führt zu weiteren Beugungsreflexen bei der Röntgenanalyse. Während die (222) und (444) Reflexe von der Steinsalz-Zelle herrühren, ist der (111) Reflex auf die Bildung einer Überstruktur zurückzuführen. Die Abwesenheit dieses (111) Überstrukturreflexes weist deshalb auf die Ausbildung einer Phase der Verbindungsgruppe  $\text{Li}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) mit regelloser Anordnung der Kationen hin, die nach Antaya et al. im Folgenden allgemein als „Steinsalz-Phasen“ bezeichnet werden [ANT94]. Mit Hilfe des Computerprogrammes *Diamond* wurde das Beugungsdiagramm einer solchen Steinsalz-Phase mit stöchiometrischem Li- und Co-Anteil ( $\text{Li}/\text{Co} = 1$ ), aber regelloser Anordnung der Kationen auf den Oktaederplätzen eines kubisch flächenzentrierten Sauerstoffgitters, berechnet. Zur Simulation der Kationenunordnung wurde wie für  $\text{LT-LiCoO}_2$  eine Struktur der Raumgruppe  $Fd3m$  mit Gitterkonstanten  $a_{\text{Spinell}} = 8,0087 \text{ \AA}$  angenommen, jedoch mit jeweils 50% Lithium- und 50% Kobalt-Atomen auf den 16c bzw. 16d Oktaederplätzen bei  $(x/a, y/b, z/c) = (0, 0, 0)$  bzw.  $(x/a, y/b, z/c) = (1/2, 1/2, 1/2)$ . Die 32e Punktlagen bei  $(x/a, y/b, z/c) = (1/4, 1/4, 1/4)$  wurden vollständig mit Sauerstoffatomen besetzt. Zum Vergleich nehmen in  $\text{LT-LiCoO}_2$  die Lithium- bzw. Kobalt-Atome jeweils zu 100% die 16c bzw. 16d Punktlagen ein. Das Resultat ist in Abbildung 5-2 dargestellt. Die (111), (311), (331), (511), (442), (533) und (551) Überstrukturreflexe treten in der Steinsalz-Struktur im Gegensatz zum Beugungsspektrum von  $\text{LT-LiCoO}_2$  nicht mehr auf.

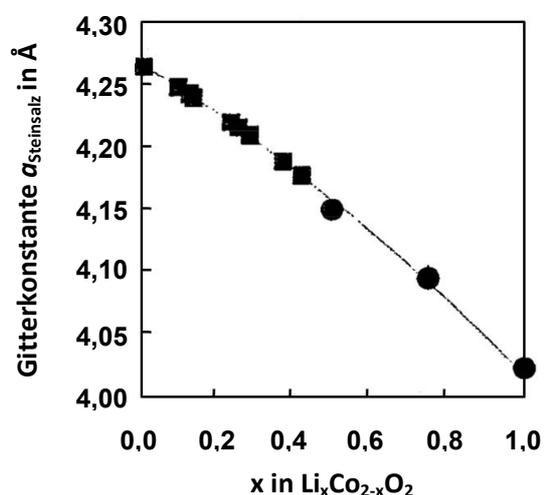


**Abbildung 5-2** Mit dem Computerprogramm *Diamond* errechnete Diffraktogramme einer Lithium-Kobalt-Oxid-Steinsalzphase mit Kationenunordnung (oben) sowie der Tieftemperaturphase  $\text{LT-LiCoO}_2$  (unten)

Entsprechend dieser Interpretation besitzt die bei 10 Pa hergestellte Probe mit dem (222) Reflex bei  $2\theta = 38,21^\circ$  eine Steinsalz-Struktur mit Gitterkonstanten  $a_{\text{Steinsalz}} = 4,08 \text{ \AA}$ . Der Vergleich des Beugungsdiagramms der bei 0,15 Pa abgeschiedenen Schicht (s. Abbildung 4-7) mit dem berechneten Diffraktogramm zeigt, dass der dort erscheinende Reflex bei  $2\theta = 63,98^\circ$  einem (440) Reflex der Steinsalz-Struktur mit  $a_{\text{Steinsalz}} = 4,11 \text{ \AA}$  entspricht. Wird bei der Abscheidung mit 10 Pa Prozessgasdruck eine geringe Substratvorspannungen von -15 V angelegt, so tritt anstelle des (222) bzw. (444) Reflexes ein neuer Reflex bei  $2\theta = 44,17^\circ$  auf (s. Abbildung 4-8), der nach obiger Interpretation dem (400) Reflex einer Steinsalz-Phase mit Gitterparameter  $a_{\text{Steinsalz}} = 4,10 \text{ \AA}$  zugeordnet wird. Ähnlich der Situation bei sehr tiefem Druck liegt bei 10 Pa und einer Substratvorspannung von -60 V der (440) Reflex einer Steinsalz-Phase mit Gitterparameter  $a_{\text{Steinsalz}} = 4,11 \text{ \AA}$  vor.

Johnston et al. konnten in Röntgenbeugungsexperimenten eine Abnahme der Gitterkonstanten  $a_{\text{Steinsalz}}$  feststellen, wenn Kobalt-Ionen im System  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  regellos durch Lithium-Ionen ersetzt werden [JOH58]. Diese von Antaya et al. ergänzten Daten sind in Abbildung 5-3 dargestellt [ANT94]. Wird deren Gültigkeit vorausgesetzt, so liegt bei 10 Pa eine kristalline Phase der Zusammensetzung  $\text{Li}_{0,78}\text{Co}_{1,22}\text{O}_2$  vor. Bei 10 Pa und -15 V Vorspannung ergeben sich entsprechend Kristallite der Konstitution  $\text{Li}_{0,71}\text{Co}_{1,29}\text{O}_2$ . Da der Einfluss der hohen Eigen-spannungen bei tiefem Druck bzw. hoher Substratvorspannung auf die Gitterkonstanten nicht bekannt ist, können für diese Proben keine verlässlichen Angaben über die Konstitution der kristallinen Phasen gemacht werden. Die Abweichungen dieser Zusammensetzungen gegenüber den Ergebnissen der chemischen Analyse kann beispielweise damit erklärt werden, dass die überschüssigen Schichtatome eine amorphe Matrix bilden, in welche die Kristallite eingebettet sind. Eine weitere mögliche Erklärung ist die Bildung zusätzlicher Fremdphasen, z.B.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  oder  $\text{Li}_2\text{O}$  bzw. die Diffusion von Schichtatomen in das Substrat.

Aus diesen Betrachtungen lässt sich schlussfolgern, dass bei der Schichtabscheidung mit nahezu stöchiometrischer chemischer Zusammensetzung zunächst ein kubisch flächenzentriertes Sauerstoffgitter ausgebildet wird, in welchem die Kationen aber noch regellos auf den Oktaeder-Zwischengitterplätzen verteilt sind. Wie Wolverton et al. durch thermodynamische Berechnungen zeigen konnten, sind diese Steinsalzphasen metastabil [WOL99]. An diesem Beispiel zeigt sich sehr anschaulich, dass die Schichtabscheidung bei der Magnetronzerstäubung aufgrund hoher Abschreckraten beim Auftreffen der schichtbildenden Teilchen auf die Substratoberfläche weit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes stattfinden kann, was die Bildung metastabiler Strukturen ermöglicht [ULR03].



**Abbildung 5-3** Gitterkonstante  $a_{\text{Steinsalz}}$  als Funktion der Lithium-Konzentration  $x$  der Steinsalz-Phase  $\text{Li}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_2$  [ANT94]

### Auswirkungen der Wärmenachbehandlung auf die Kristallstrukturen der Proben

Der Einfluss der Wärmenachbehandlung auf die Kristallstrukturen wurde exemplarisch an vier Proben, hergestellt bei 0,15 Pa, 1 Pa, 10 Pa sowie 10 Pa und -15 V Substratvorspannung, untersucht.

Wie die Beugungsdiagramme der bei 10 Pa abgeschiedenen Probe in Abbildung 4-10 (a) zeigen, entsteht bereits bei geringer Temperatur ein weiterer, zunächst sehr breiter Reflex bei  $2\theta \approx 18^\circ$ , der mit steigender Temperatur an Intensität gewinnt. Dieser kubische (111) Reflex ist in den Diffraktogrammen bereits ab  $100^\circ\text{C}$  zu identifizieren. Sein Auftreten belegt die Ausbildung einer Überstruktur durch einen Ordnungsprozess der Kationen innerhalb des Sauerstoffgitters. Über die Scherrer-Formel ist die Breite eines Beugungsreflexes mit der Größe der kohärent streuenden Bereiche im Kristall (Kohärenzlänge) verknüpft [SPI05]. Im Falle des (111) Überstrukturreflexes kann dessen Breite als die Kohärenzlänge der Kationenordnung in LT-LiCoO<sub>2</sub> bzw. HT-LiCoO<sub>2</sub> interpretiert werden [ANT94]. Die mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung abnehmende Breite des (111) Reflexes weist dann auf eine räumliche Ausdehnung der geordneten Bereiche hin. Die Anordnung der Kationen in isoatomaren Schichten in der Hochtemperaturphase HT-LiCoO<sub>2</sub> führt zu einer hexagonalen Verzerrung des Kristallgitters, was im Beugungsdiagramm die Aufspaltung des kubischen (222) Reflexes in die hexagonalen (006) und (012) Reflexe zur Folge hat. Nach der Wärmebehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  können sowohl der dem kubischen (111) Reflex entsprechende hexagonale (003) Reflex als auch der (012) Reflex der Hochtemperaturphase eindeutig zugeordnet werden, während der zugehörige (006) Reflex jedoch auch bei Beugungsexperimenten mit höherer Auflösung nicht identifiziert werden konnte. Es wird angenommen, dass die Intensität des (006) Reflexes durch die Änderung der Intensitätsverhältnisse gegenüber der Pulverprobe aufgrund der ausgeprägten Textur der Schichten (vgl. Abschnitt 5.4) zu gering ist, um noch im Beugungsdiagramm aufgelöst zu werden.

Wird bei 10 Pa Arbeitsgasdruck zusätzlich eine Substratvorspannung von -15 V angelegt, so ändert sich zwar die Textur der Schicht, durch die Wärmebehandlung wird aber auch hier ein Ordnungsprozess der Kationen ausgelöst. Dies verdeutlicht sich in der Verschiebung der Reflexlage zu größeren Winkeln (s. Abbildung 4-11 (a)), d.h. in einer Abnahme der kubischen Gitterkonstante  $a_{\text{Steinsalz}}$  während des Ordnungsvorganges in Anlehnung an Abbildung 5-3. Nach der Wärmebehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  ist neben dem hexagonalen (104) Reflex zudem ein schwacher (101) Überstrukturreflex zu identifizieren, dessen Lage sich mit dem in der Literatur berichteten Wert der Hochtemperaturphase HT-LiCoO<sub>2</sub> deckt [ANT04].

In Analogie hierzu wird durch die Wärmebehandlung auch bei der mit 0,15 Pa Arbeitsgasdruck kristallin abgeschiedenen Probe ein Kationenordnungsprozess ausgelöst.

Aus den bisherigen Betrachtungen kann geschlossen werden, dass für diejenigen Schichten, die bereits bei der Abscheidung eine metastabile nanokristalline Steinsalz-Struktur aufweisen, während der Wärmebehandlung ein Umwandlungsprozess in energetisch stabilere Phasen stattfindet. Die Umwandlung ist verbunden mit der Ordnung der Lithium- und Kobalt-Kationen

innerhalb des bestehenden kubisch flächenzentrierten Sauerstoffgitters. Dieser Prozess beginnt bereits bei sehr niedrigen Temperaturen von ca. 100°C.

Auf einen anderen Vorgang während des Temperns lassen die Röntgenbeugungsdiagramme der bei 1 Pa abgeschiedenen Probe (s. Abbildung 4-9 (a)) schließen. Durch eine deutliche Abweichungen der chemischen Zusammensetzung von der idealen Stöchiometrie  $\text{LiCoO}_2$  sind die kubischen (222) und (444) Reflexe der unbehandelten Schicht nur äußerst schwach ausgeprägt. Die bei 400°C getemperte Probe erscheint röntgenamorph. Erst oberhalb von 400°C bilden sich gleichzeitig die hexagonalen (003) und (012) Reflexe der Hochtemperaturphase aus. Mit steigender Temperatur verschiebt sich deren Reflexlage nur geringfügig zu größeren Winkeln. Offensichtlich handelt es sich hierbei nicht wie in den bisher betrachteten Fällen um eine Kationenordnung innerhalb des bestehenden Sauerstoffgitters, sondern um einen Kristallisationsprozess, während dessen sich aus einem amorphen Netzwerk eine geordnete Struktur ausbildet. Wie die Änderung der chemischen Zusammensetzung während des Wärmebehandlungsprozesses belegt (s. Abbildung 4-6 (a)) finden dabei Diffusionsprozesse statt, welche, ausgelöst durch die Wärmebehandlung bei höheren Temperaturen ( $> 400^\circ\text{C}$ ), zu einer Anpassung der Schichtkonstitution an die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{LiCoO}_2$  führen. Insbesondere wird beim Tempern in  $\text{Ar/O}_2$ -Atmosphäre das in der unbehandelten Probe festgestellte Sauerstoffdefizit ausgeglichen. Dieser Kristallisationsprozess, der ebenfalls zur Bildung der Hochtemperaturphase HT- $\text{LiCoO}_2$  führt, wird gegenüber dem zuvor beobachteten Kationenordnungsprozess bei höheren Temperaturen abgeschlossen, da sich die Lagen der (003) und (012) Reflexe erst nach einer Wärmebehandlung mit Temperaturen von mehr als 700°C mit den in der Literatur angegebenen Werten für HT- $\text{LiCoO}_2$  decken.

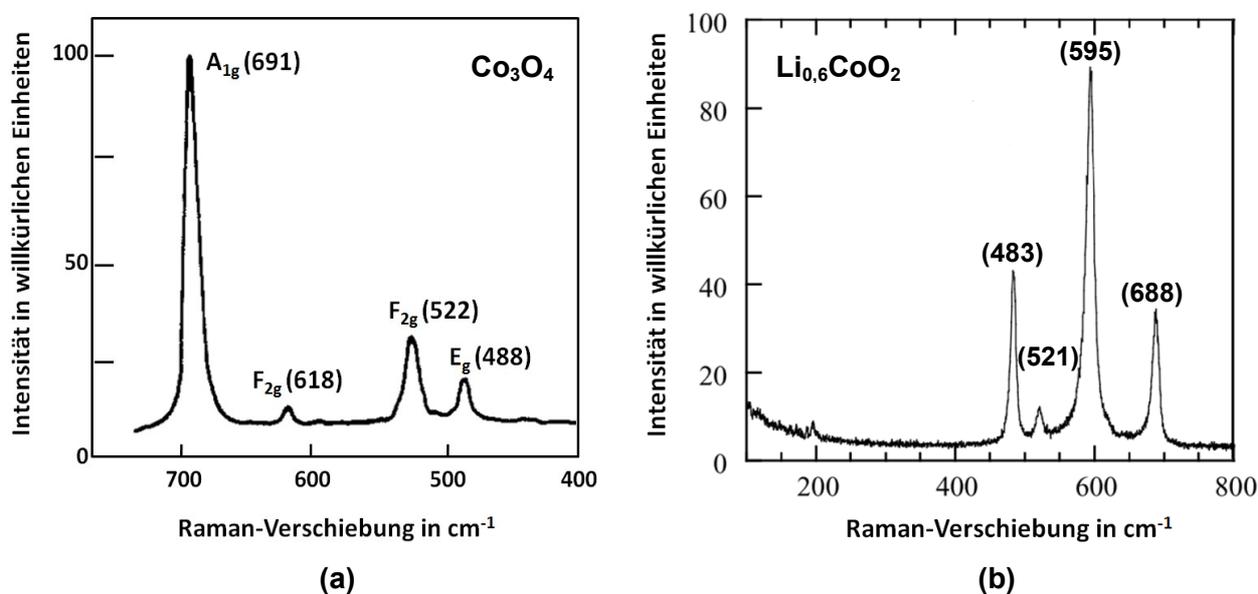
### 5.2.2 Phasenanalyse mit Hilfe der Raman-Spektroskopie

Zwar ist die Röntgenbeugungsspektroskopie ein wichtiges Hilfsmittel zum Nachweis der Kristallinität und Textur der Proben bzw. zur Beobachtung der Überstrukturausbildung durch Kationenordnungsprozesse, jedoch ergeben sich Schwierigkeiten in der Auswertung der Ergebnisse bezüglich einer genauen Identifizierung der in den Schichten auftretenden Phasen. Vor allem die ausgeprägte Textur, das Abweichen der chemischen Zusammensetzung der Schichten von der Stöchiometrie  $\text{LiCoO}_2$  und besonders die Ähnlichkeit der Beugungsspektren von Hoch- und Tieftemperaturphase sowie von Fremdphasen wie z.B.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (das ebenfalls eine Spinellstruktur der Raumgruppe  $Fd3m$  besitzt) erschweren die Phasenanalyse. Als geeigneter erweist sich hierzu die Raman-Spektroskopie.

Die bei 1 Pa Ar-Gasdruck abgeschiedene Probe zeigt nach dem Tempern bei 700°C in Abbildung 4-9 eindeutig die zwei für HT- $\text{LiCoO}_2$  charakteristischen Banden bei Raman-Verschiebungen von  $486\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) und  $595\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). Anhand der sich erst oberhalb 450°C ausbildenden  $E_g$ -Bande wird analog zu den Ergebnissen der Röntgenbeugung der spät einsetzende Kristallisationsprozess verdeutlicht. Die einzelne, sehr stark verbreiterte Bande der unbehandelten Probe hingegen weist ebenfalls auf einen amorphen Schichtaufbau hin.

Dagegen sind bei der mit 10 Pa abgeschiedenen Probe bereits im unbehandelten Zustand einzelne Banden im Raman-Spektrum zu identifizieren (s. Abbildung 4-10 (b)), was auf die

Kristallinität der unbehandelten Schichten hindeutet. Nach einem Tempersschritt auf 400°C treten vier Banden auf, welche den  $2F_g$ ,  $E_g$  und  $A_{1g}$  Moden für kubische Symmetrie ( $Fd3m$ ) entsprechen und somit die Ausbildung einer Spinell-Phase anzeigen [SON00]. Der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von  $Co_3O_4$  in Abbildung 5-4 (a) macht deutlich, dass es sich hierbei um eine Überlagerung der Spektren von HT- $LiCoO_2$  und der Fremdphase  $Co_3O_4$  handeln könnte. Der Anstieg des Intensitätsverhältnisses der  $A_{1g}$ -Bande von  $LiCoO_2$  zur  $A_{1g}$ -Bande von  $Co_3O_4$  mit steigender Tempertemperatur würde dann auf eine Zunahme des relativen Anteils von  $LiCoO_2$  gegenüber der Fremdphase  $Co_3O_4$  schließen lassen. Anhand des Spektrums der bei 600°C getemperten Probe (s. Abbildung 4-10 (b)) kann aber auch die Bildung eines delithiierten Lithium-Kobalt-Oxides nicht ausgeschlossen werden, wie der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von  $Li_{0,6}CoO_2$  in Abbildung 5-4 (b) zeigt.



**Abbildung 5-4** Raman-Spektren von (a)  $Co_3O_4$  nach [HAD88] und (b)  $Li_{0,6}CoO_2$  nach [GRA03]

Durch das Anlegen einer geringen HF-Substratvorspannung von -15 V bei 10 Pa Prozessgasdruck wird diese Ausbildung von  $Co_3O_4$  bzw.  $Li_xCoO_2$  unterdrückt (s. Abbildung 4-11 (b)). Nach der Wärmebehandlung bei 600°C ergibt sich wieder das charakteristische Spektrum von HT- $LiCoO_2$  mit zwei Banden bei 486  $cm^{-1}$  ( $E_g$ ) und 596  $cm^{-1}$  ( $A_{1g}$ ). Wird die Probe nur bei 400°C wärmebehandelt, so ist die Lage der Banden zwar mit der von HT- $LiCoO_2$  identisch, die  $E_g$ -Bande ist aber schwächer ausgeprägt, die  $A_{1g}$ -Bande gegenüber HT- $LiCoO_2$  verbreitert. Aus den Raman-Spektren können auch weitere Informationen, beispielsweise über die Ordnung der Kationen, gewonnen werden. Von Julien et al. wurden Raman-Analysen an Pulvern mit ungeordneter Kationenverteilung durchgeführt [JUL03]. Dabei konnte beobachtet werden, dass die  $E_g$ -Bande der ungeordneten Probe im Vergleich zu ideal schichtstrukturiertem HT- $LiCoO_2$  weniger stark ausgeprägt ist, während gleichzeitig die  $A_{1g}$ -Bande stark verbreitert erscheint. Das Schwingungsspektrum, das in erster Näherung als Superposition der Beiträge lokaler atomarer Baugruppen, z.B.  $CoO_6$ -Oktaeder, betrachtet werden kann, ist empfindlich

gegenüber Abweichungen der Sauerstoff-Kationen-Koordinationsgeometrie und Änderungen der Oxidationszustände. Die Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Banden der bei 10 Pa und -15 V abgeschiedenen Probe nach dem Tempern bei 400°C kann somit durch lokale Störungen der idealen Kationenanordnung innerhalb der isoatomaren Kationen-Ebenen erklärt werden.

Ein sehr interessantes Resultat dieser Arbeit zeigt das Raman-Spektrum der bei 0,15 Pa abgeschiedenen Schicht nach der Wärmebehandlung bei 400°C (s. Abbildung 4-14 (a)). Die vier auftretenden Banden bei können eindeutig der Tieftemperaturphase LT-LiCoO<sub>2</sub> (s. Abbildung 2-12) zugeordnet werden [HUA96]. Nach einem weiteren Tempersschritt auf 600°C deuten die beiden dominanten Banden bei 595 cm<sup>-1</sup> bzw. 486 cm<sup>-1</sup> auf eine Phasenumwandlung zur thermodynamisch stabilen Hochtemperaturphase HT-LiCoO<sub>2</sub> mit den charakteristischen Banden A<sub>1g</sub> bzw. E<sub>g</sub> hin. Dieser Umwandlungsprozess, der mit einer Ordnung der Kationen auf den Oktaeder-Zwischengitterplätzen des Sauerstoffgitters verbunden ist und somit durch die veränderte Kationen-Koordination zu einer Verschiebung der Bandenlagen führt, ist jedoch offensichtlich noch nicht vollständig abgeschlossen. Veranschaulicht wird dies durch das Auftreten zweier weiterer Banden bei 452 cm<sup>-1</sup> und 607 cm<sup>-1</sup>. Mögliche Ursachen der Bildung von LT-LiCoO<sub>2</sub> bei tiefem Arbeitsgasdruck werden im folgenden Abschnitt erörtert.

### 5.3 Abscheidung der Tieftemperaturphase LT-LiCoO<sub>2</sub>

Weshalb führt die Abscheidung bei geringem Arbeitsgasdruck zur Ausbildung der Tieftemperaturphase LT-LiCoO<sub>2</sub>? Eine mögliche Antwort gibt ein von McKenzie erstelltes Modell zur Stabilisierung metastabiler Phasen über Druckeigenspannungen. Die kompressiven Eigenspannungen  $\sigma$  werden hierbei über ein biaxiales Spannungsfeld beschrieben, das durch die Anwendung einer Kraft auf die Kanten des Substrates auf die Schicht wirkt. Kräfte in Richtung der Normalen zur Substratoberfläche werden dabei vernachlässigt. Es wird gezeigt, dass diese biaxiale Spannung folgendermaßen in eine hydrostatische Komponente und einer Scher-Komponente aufgetrennt werden kann:

$$\begin{pmatrix} \sigma & & \\ & \sigma & \\ & & 0 \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \begin{pmatrix} \sigma & & \\ & \sigma & \\ & & \sigma \end{pmatrix} + \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \sigma & & \\ & \sigma & \\ & & -2\sigma \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 5-4}$$

Der Tensor auf der linken Seite entspricht einer biaxialen Spannung, während der erste Tensor auf der rechten Seite mit identischen Diagonalelementen und nichtverschwindender Spur einen hydrostatischen Druck darstellt. Der zweite Tensor auf der rechten Seite mit verschwindender Spur beschreibt eine Scherspannung. D.h. einer biaxiale Schichteigenspannung der Größe  $\sigma$  entspricht ein hydrostatischer Druck von  $\frac{2}{3} \cdot \sigma$  [MCK93].

Die durch Druckeigenspannungen induzierte Stabilisierung thermodynamisch instabiler Phasen wird beispielsweise bei der Magnetronzerstäubung von Kohlenstoffschichten unter zusätzlichem Ionenbeschuss beobachtet. Bei hohen Druckeigenspannungen von ~3 GPa beginnt

anstelle der Bildung von Graphit die Abscheidung einer Diamantphase. Ein weiteres bekanntes Beispiel ist die Stabilisierung von kubischem Bornitrid c-BN (diamantähnlich) gegenüber hexagonalem Bornitrid h-BN (graphitähnlich), ebenfalls bei kompressiven Eigenspannungen von  $\sim 3$  GPa [MCK93].

Auch  $\text{LiCoO}_2$  tritt in einer hexagonalen Phase (HT- $\text{LiCoO}_2$ ) und einer kubischen, spinellähnlichen Phase (LT- $\text{LiCoO}_2$ ) auf. Bei hohen Druckeigenspannungen der bei 0,15 Pa abgeschiedenen, unbehandelten Schicht von ca. 1,5 GPa wird im Raman-Spektrum nach einer Wärmehandlung bei  $400^\circ\text{C}$  ebenfalls die kubische Phase nachgewiesen. Aus der Analogie zu den genannten Beispielen der Diamant- bzw. c-BN-Abscheidung wird deshalb ebenfalls auf die Stabilisierung von LT- $\text{LiCoO}_2$  gegenüber der thermodynamisch stabilen Phase HT- $\text{LiCoO}_2$  durch Druckeigenspannungen geschlossen.

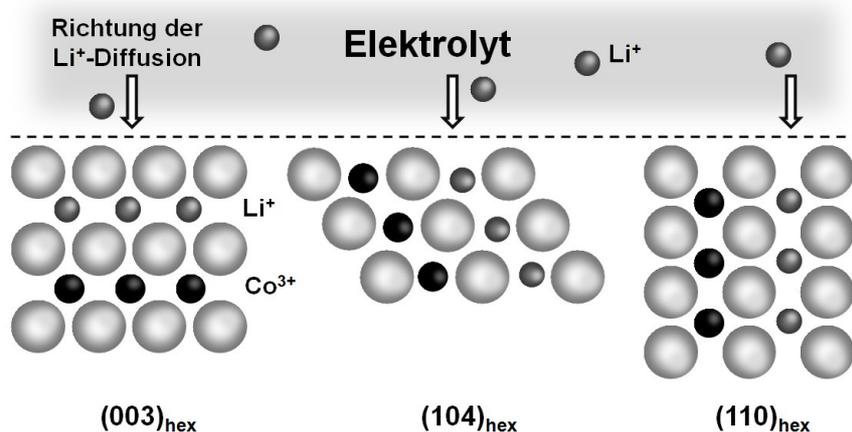
Über ein Gittergas-Modell wurde von Li et al. die Stabilität verschiedener Kristallstrukturen von Lithium-Übergangsmetall-Oxiden untersucht [LI94]. Die Autoren verweisen auf die Möglichkeit eines Phasenüberganges zwischen der kubischen Spinellstruktur und der hexagonalen Schichtstruktur von  $\text{LiCoO}_2$  als Funktion des äußeren Druckes. Beispielsweise ist bekannt, dass auch die Spinellphase von  $\text{LiVO}_2$  nur unter hohem Druck synthetisiert werden kann [WAN05]. Wie bereits erläutert wurde wird angenommen, dass durch die Wärmebehandlung ein Ordnungsprozess der zunächst regellos verteilten Kationen im Sauerstoffgitter induziert wird. Die Anordnung der Kationen in isoatomaren Schichten führt dabei zu einer hexagonalen Verzerrung der Kristallstruktur bei der Bildung der Hochtemperaturphase. Da die Einheitszelle von HT- $\text{LiCoO}_2$  durch diese Verzerrung gegenüber LT- $\text{LiCoO}_2$  ein etwas größeres Volumen aufweist, ist ein Phasenübergang bei Anwendung eines äußeren Druckes, welcher der hexagonalen Verzerrung entgegenwirkt, wahrscheinlich. Die bei 0,15 Pa abgeschiedenen Schichten weisen kubische (440) Orientierung ( $\hat{=} (110)_{\text{hex}}$ ) auf (s. Abbildung 4-7). Bei dieser Orientierung der Kristallstruktur muss die hexagonale Verzerrung jedoch parallel zur Substratoberfläche stattfinden, d.h. die kompressiven Eigenspannungen in der Schicht wirken der Ausdehnung der Kristallstruktur direkt entgegen (vgl. Abbildung 5-5). Derselbe Textureffekt wird auch bei der Abscheidung von kubischem Bornitrid beobachtet [MCK93].

Im Gegensatz zu den übrigen Proben, bei denen für die Abscheidung auf Silizium- bzw. goldbeschichteten Edelstahlsubstraten identische Resultate erzielt wurden, war es nicht möglich, LT- $\text{LiCoO}_2$  auf polierten goldbeschichteten Edelstahlsubstraten mit der Raman-Spektroskopie nachzuweisen (s. Abbildung 4-13 (b)). Dies wird auf die verschiedenen Wachstumsbedingungen auf den Silizium- und Edelstahl-Substraten zurückgeführt. Beispielsweise kann eine gegenüber Silizium erhöhte Substratrauheit oder auch verschiedene Abscheidetemperaturen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der Substrate das Schichtwachstum und somit die Schichteigenschaften, wie z.B. die Eigenspannungen, stark beeinflussen [MCK93].

## 5.4 Textur der Schichten

Wie die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse zeigen, kann sowohl durch Variation des Arbeitsgasdruckes als auch durch das Anlegen einer HF-Substratvorspannung Einfluss auf die

Orientierung der Kristallstruktur bezüglich der Substratoberfläche genommen werden. Schichtstrukturiertes HT-LiCoO<sub>2</sub> ist ein zweidimensionales Wirtsmaterial für die Einlagerung von Lithium, weshalb, wie Abbildung 5-5 intuitiv verdeutlicht, die Kinetik der elektrochemischen Interkalation durch die Orientierung der Lithium-Schichten relativ zum Substrat beeinflusst wird. Bouwman et al. zeigten beispielsweise, dass (104)<sub>hex</sub> orientierte LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten gegenüber einer (003)<sub>hex</sub> Orientierung höhere Diffusionskoeffizienten für den Transport von Lithium-Ionen aufweisen [BOU02], was durch Messungen von Xie et al. bestätigt werden konnte [XIE07]. Auch Bates et al. berichten von verbesserten elektrochemischen Eigenschaften durch eine Texturänderung von (003)<sub>hex</sub> zu (104)<sub>hex</sub> Orientierung [BAT00].



**Abbildung 5-5** Schematische Darstellung des Einflusses der Textur auf die Diffusion der Lithium-Ionen

Die unbehandelten Schichten weisen zwar nach der Abscheidung durch die beobachtete Kationenunordnung noch nicht die ideale Schichtstruktur von HT-LiCoO<sub>2</sub> auf, die Orientierung des Sauerstoffgitters kann jedoch analog zur Abbildung 5-5 betrachtet werden. Bei Arbeitsgasdrücken von mehr als 0,75 Pa sind die Kristallite der Steinsalzphase (111)<sub>spinell</sub> orientiert ( $\cong$  (003)<sub>hex</sub>), d.h. dichtest gepackte Sauerstoffebenen sind parallel zur Substratoberfläche angeordnet, was die Ein- bzw. Auslagerung der Lithium-Ionen erschwert. Ein zusätzlicher Ionenbeschuss während des Schichtwachstums durch Anlegen einer Substratvorspannung führt zu einem Aufrichten der dichtest gepackten Sauerstoffebenen relativ zur Substratoberfläche, wobei sich im Bereich von -5 V bis -20 V (400)<sub>spinell</sub> Orientierung ( $\cong$  (104)<sub>hex</sub>) und bei -60 V eine (440)<sub>spinell</sub> Orientierung ( $\cong$  (110)<sub>hex</sub>) einstellt. Dieser Effekt des Aufrichtens der Lithium-Schichten wird auch bei geringem Arbeitsgasdruck von weniger als 0,3 Pa beobachtet, wobei hier ebenfalls (440)<sub>spinell</sub> Orientierung beobachtet wird.

In der Literatur werden verschiedene Ansätze diskutiert, welche die Ausbildung von Texturen bei der Schichtabscheidung erklären. Beispielsweise wird in TiN-Schichten eine schichtdickenabhängige Änderung der Textur beobachtet. Als treibende Kraft dieses Übergangs wird die Minimierung der Gesamtenergie pro Flächeneinheit  $W_{hkl}$  betrachtet, welche sich aus der Oberflächenenergie  $S_{hkl}$  und der Spannungsenergie pro Flächeneinheit zusammensetzt [SCH03]:

$$W_{hkl} = S_{hkl} + \varepsilon^2(1 - \nu)h \cdot E_{hkl}$$

$S_{hkl}$  bzw.  $W_{hkl}$ : Oberflächenenergie bzw. Gesamtenergie pro Flächeneinheit,  
 $E_{hkl}$ : E-Modul,  $\varepsilon$ : Spannung,  $\nu$ : Poissonzahl,  $h$ : Schichtdicke

Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt hierbei die Spannungsenergie pro Flächeneinheit. Bei geringer Schichtdicke dominiert der Beitrag der Oberflächenenergie, während mechanische Spannungen mit zunehmender Schichtdicke die Vorzugsorientierung der Schicht bestimmen. Dieser Ansatz wurde von Bates et al. auch auf LiCoO<sub>2</sub> Schichten angewandt. Als Konsequenz der Schichtstruktur von HT-LiCoO<sub>2</sub> ist weniger Kraftaufwand notwendig, um das Kristallgitter entlang der c-Achse (s. Abbildung 2-8) zu deformieren als senkrecht dazu. Deshalb ist es bei konstant wirkender Spannung energetisch günstiger, wenn die Körner mit ihrer c-Achse parallel zum Substrat, d.h. mit (110)<sub>hex</sub> Orientierung, wachsen. Dies wurde durch Berechnungen von Spannungsenergiegedichten für verschiedene Orientierungen unterlegt. Bei Schichtdicken < 0,5 µm liegt nach Angaben der Autoren deshalb (003)<sub>hex</sub> Orientierung vor, da die (003)<sub>hex</sub> Ebene die höchste Flächendichte der Sauerstoffatome und somit die geringste Oberflächenenergie aufweist. Bei Schichtdicken > 1 µm dominiert der Beitrag der Spannungsenergie, was zum Aufrichten der c-Achse führt [BAT00].

Diese generelle Schichtdickenabhängigkeit kann in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, da für konstante Schichtdicken von 3 µm abhängig vom Arbeitsgasdruck und von der Substratvorspannung sowohl (003)<sub>hex</sub> als auch (104)<sub>hex</sub> und (110)<sub>hex</sub> Orientierung beobachtet wird. Vielmehr muss der Verlauf der Eigenspannungen berücksichtigt werden. Wie Abbildung 4-19 zeigt, weisen die bei 5 Pa und 10 Pa abgeschiedenen Schichten nur sehr geringe Zug- bzw. Druckeigenspannungen auf. Deshalb ist der Anteil der Spannungsenergie nur von untergeordneter Bedeutung, und die Schichten wachsen unter Minimierung der Oberflächenenergie mit (003)<sub>hex</sub> Orientierung, d.h. mit den dichtest gepackten Sauerstoffebenen parallel zur Substratoberfläche. Hingegen liegen bei einem Arbeitsgasdruck von 0,15 Pa hohe Druckeigenspannungen in den Schichten vor, so dass hier die hohe Spannungsenergie aus den genannten Gründen zur (110)<sub>hex</sub> Orientierung führt.

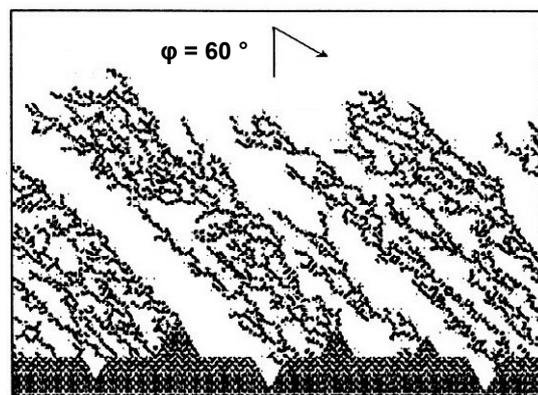
Unter dem Einfluss einer Substratvorspannung ändert sich die Textur ebenfalls. Auch hier kann die (110)<sub>hex</sub> Orientierung bei -60 V Substratvorspannung über die hohen Druckeigenspannungen erklärt werden. Die Änderung von (003)<sub>hex</sub> auf (104)<sub>hex</sub> Orientierung, die schon bei geringer Substratvorspannung von -5 V auftritt, kann jedoch auf diese Weise nicht gedeutet werden, da hier, wie in Abbildung 4-19 dargestellt, keine merkliche Änderung der Eigenspannung auftritt. Zwei Mechanismen werden zur Erklärung dieses Phänomens diskutiert. Bradley et al. erklären in ihrem Modell die Ausbildung der Textur unter zusätzlichem Ionenbeschuss mit dem Vorzugszerstäuben dicht besetzter Gitterebenen gegenüber Ebenen mit geringerer atomarer Flächendichte [BRA86],[BRA87]. Dieser Effekt wird aber aufgrund von Simulationsrechnungen als vernachlässigbar eingeschätzt [DON99]. Von Van Wyk et al. wird die Texturänderung dadurch beschrieben, dass Körner, deren Kristallorientierung ein einfaches Eindrin-

gen der Ionen in das Kristallgitter ermöglichen (sogenanntes „channeling“), weniger durch den Ionenbeschuss geschädigt werden als diejenigen, welche ein Eindringen der Ionen behindern [WYK80]. Sie erklären außerdem, dass die weniger beschädigten Körner dann durch den Energieeintrag beim Ionenbeschuss in einem Rekristallisationsprozess in ihre stärker beschädigte Umgebung wachsen können. Wie Abbildung 5-5 zeigt, sind es die  $(003)_{\text{hex}}$  orientierten Körner, die aufgrund der Ausbildung dichtest gepackter Sauerstoffebenen parallel zur Substratoberfläche entsprechend dieses Modells am stärksten Schaden nehmen, während die  $(104)_{\text{hex}}$  orientierten Körner ein einfacheres Eindringen der Ionen in die Kristallstruktur ermöglichen. Anhand der REM-Aufnahmen der bei 10 Pa ohne bzw. mit einer Substratvorspannung von -15 V gewachsenen Schichten (s. Abbildung 4-14) ist zu erkennen, dass sich unter Ionenbeschuss anstelle des Wachstums kolumnarer Körner ein Gefüge aus relativ großen, nicht-orientierten Körnern einstellt, so dass in den im Modell von Van Wyk beschriebenen Vorgängen wahrscheinlich auch die Ursache der Texturänderung der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit anlegen einer Substratvorspannung zu finden ist.

## 5.5 Einfluss der Prozessparameter auf Mikrostruktur und Schichteigenschaften

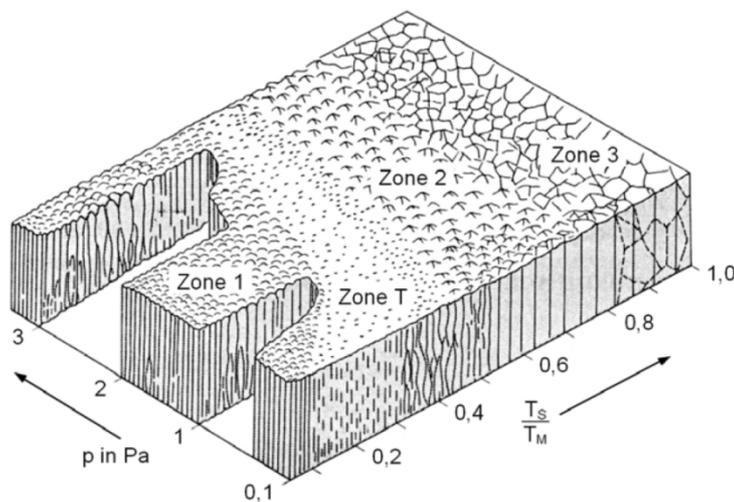
Wie kaum ein anderer Faktor wirkt sich die Mikrostruktur auf die Eigenschaften dünner Schichten aus [OHR02]. Dabei sind die Mechanismen der Schichtbildung und des Schichtwachstums über die Wahl der Prozessparameter beim Magnetronzerstäuben direkt beeinflussbar. Diese Zusammenhänge gelten sehr allgemein in den verschiedensten Materialsystemen und sollen hier exemplarisch für die im Materialsystem Li-Co-O hergestellten Schichten untersucht werden.

Steigt beispielsweise der Prozessgasdruck, so verlieren die zerstäubten Teilchen durch Kollisionen mit Arbeitsgasatomen an kinetischer Energie. Aufgrund der dadurch verringerte Mobilität der Teilchen auf der Schichtoberfläche kann das unterdrückte Wachstum in geometrisch abgeschatteten Bereichen einer rauen Substratoberfläche nicht durch Diffusionsprozesse ausgeglichen werden, so dass, wie eine Computersimulation in Abbildung 5-6 zeigt, kolumnare Körner mit offenen Korngrenzen entstehen [BLA74]. Durch weitere Anlagerung von schichtbildenden Teilchen können sich diese Körner mit zunehmender Höhe konisch verbreitern. Dieses Wachstum wird beispielsweise für die bei 10 Pa abgeschiedene Probe beobachtet (s. Abbildung 4-14 (d)). Die durch Spalte und Hohlräume deutlich zu erkennenden offenen Korngrenzen tragen einerseits zu einer erhöhten Porosität bei, wodurch der starke Rückgang der Dichte (s. Abbildung 4-17) erklärbar wird, ande-



**Abbildung 5-6** Computersimulation zum Wachstum kolumnarer Körner auf einer rauen Substratoberfläche. Die schichtbildenden Teilchen treffen unter dem Winkel  $\varphi = 60^\circ$  auf die Oberfläche [SHA07]

rerseits werden die Übergangswiderstände erhöht, weshalb die elektrische Leitfähigkeit ebenfalls abnimmt (s. Abbildung 4-20). Da jedoch die Körner unmittelbar an der Grenzfläche zum Substrat noch relativ dicht nebeneinander wachsen, wird bei der Röntgen-Reflektometrie für die 100 nm dicken Schichten eine höhere Dichte ermittelt (s. Abbildung 4-17). Bei geringerem Prozessgasdruck wird zum einen durch das ansteigende Plasmapotential (s. Abbildung 5-1) der Beschuss der wachsenden Schicht mit energiereichen Ionen verstärkt, zum anderen erhöht sich durch die verringerte Zahl an Stößen im Prozessgas die kinetische Energie der schichtbildenden Teilchen und somit auch deren Mobilität auf der Schichtoberfläche. Beide Effekte tragen zu einer Verdichtung der Schicht und zum Abbau der Spalte und Hohlräume bei, was zu dem kompakten, feinkörnigen Bruchkantengefüge der bei 0,15 Pa abgeschiedenen Probe führt. Entsprechend nimmt die elektrische Leitfähigkeit zu kleineren Abscheidedrücken hin stark zu. Die diesem Bild widersprechende Abnahme der Dichte zwischen 0,5 Pa und 0,15 Pa kann auf den deutlichen Rückgang des Kobaltanteils in der Schicht von 27,1 atom -% auf 22 atom -% (s. Abbildung 4-5), also auf eine Stöchiometrieänderung, zurückgeführt werden. Soweit decken sich die Ergebnisse mit dem von Thornton aufgestellten Strukturzonenmodell [THO74], dass in Abbildung 5-7 dargestellt ist.



**Abbildung 5-7** Strukturzonenmodell nach Thornton in Abhängigkeit des Arbeitsgasdruckes und des Verhältnisses von Abscheidetemperatur zu Schmelztemperatur  $T_s/T_M$  [THO74]

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Abscheidung ohne Substratheizung ausgeführt wurde ( $T_s < 100^\circ\text{C}$ ), und dass der Schmelzpunkt von  $\text{LiCoO}_2$  sehr hoch liegt ( $T_M \approx 1130^\circ\text{C}$ ), müssen alle gezeigten Fälle in den Zonen 1 und T liegen. Die poröse Struktur der bei 10 Pa bzw. die kompakte Struktur der bei 0,15 Pa abgeschiedenen Schichten findet sich in der Zone 1 bzw. Zone T wieder. Nicht mit dem Strukturzonenmodell deckt sich das Bruchkantengefüge der bei sehr hohem Druck von 25 Pa abgeschiedenen Probe. Wegen der sehr geringen kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen wird das Schichtwachstum mit dem eines Aufdampfprozesses vergleichbar. Die Mobilität der Adatome ist so stark reduziert, dass durch kontinuierliche Keimbildung und anschließendes Kornwachstum zunächst ein granulares Gefüge entsteht. Die Bildung größerer, sich in der Höhe stark verbreitender Körner im Bereich der

Oberfläche wird dadurch erklärt, dass die niederenergetischen Teilchen, die bei diesem hohen Druck auf die Oberfläche treffen, das Substrat und die Schicht während der Abscheidung nur sehr langsam erwärmen, so dass während des Beschichtungsvorganges erst nach einer gewissen Zeit die Temperatur für eine erhöhte Oberflächendiffusion und somit für die Wachstum größerer Körner ausreichend ist. Die poröse granulare Struktur erklärt auch hier die beobachtete geringe Dichte der Probe (s. Abbildung 4-17).

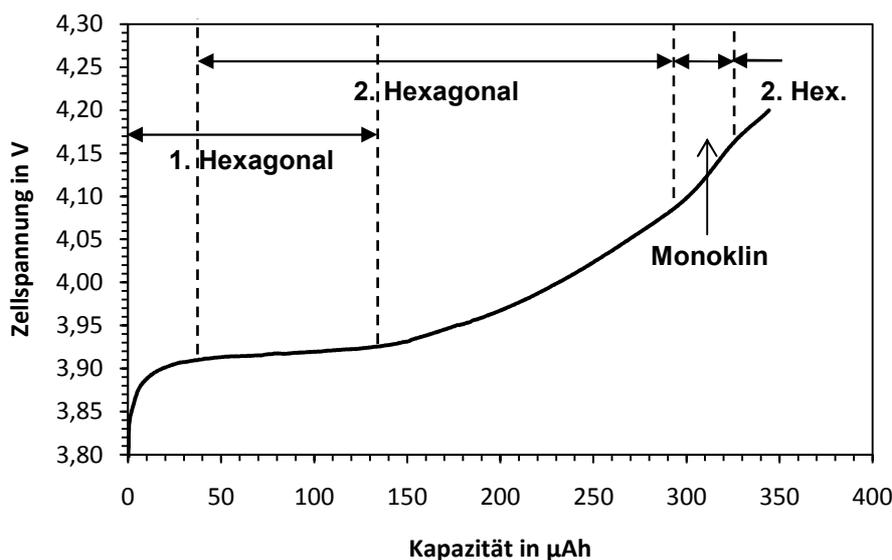
Das Anlegen einer negativen Substratvorspannung führt zu einem verstärkten Ionenbeschuss der Schicht während des Wachstums mit folgenden Auswirkungen [CAV92]: (i) Erhöhung der Keimdichte durch Oberflächendefekte, (ii) Zerstörung der kolumnaren Wachstumsstruktur und Glättung der Oberfläche durch Erosion von Wachstumsspitzen und (iii) Erhöhung der Adatom-Mobilität. Die Erhöhung der Adatom-Mobilität ist einerseits die Folge der Erhöhung der Substrattemperatur aufgrund des Ionenbeschusses und andererseits des Energie- und Impulsübertrages zwischen den einfallenden energiereichen Teilchen und den Adatomen oder Atomen der Schicht. So können die Adatome auf der Oberfläche den Abschattungseffekt überwinden, wodurch die kolumnare Struktur aufgehoben wird. Bei geringer negativer Vorspannung kann der zusätzliche Energieeintrag zudem zu einem verstärkten Kornwachstum führen. Diese beiden Effekte zeigen sehr anschaulich die bei 10 Pa und -15 V Vorspannung abgeschiedene Schichten (s. Abbildung 4-14 (e)). Auch eine Glättung der Oberfläche durch Erosionseffekte gegenüber der bei 10 Pa ohne Vorspannung abgeschiedenen Probe (s. Abbildung 4-16 (d)) wird anhand der Abnahme des Mittenrauwertes beobachtet. Durch die mit hoher Energie auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen werden die schichtbildenden Teilchen weiter in den Kristall gedrängt, wo sie Mikro- und Nanohohlräume auffüllen und so zu einer Verdichtung beitragen. Mit weiter steigender negativer Vorspannung wird die Keimdichte durch die Entstehung von Oberflächendefekten erhöht, wodurch ein sehr kompaktes, feinkörniges Gefüge entsteht, vergleichbar mit dem der bei sehr tiefem Druck abgeschiedenen Schichten. Die Dichte erreicht somit bei -60 V Vorspannung beinahe den theoretischen Wert von stöchiometrischem HT-LiCoO<sub>2</sub> von 5,06 g/cm<sup>3</sup>. Auch der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit mit zunehmender Substratvorspannung ist wiederum durch die verringerten Übergangswiderstände im kompakten Material erklärbar.

In den Schichten wurden sowohl Druck- als auch Zugeigenspannungen beobachtet. Die Änderung von kompressiven zu tensilen Spannungen mit den Prozessparametern Druck und Substratvorspannung steht im Kontext mit dem Effekt dieser Parameter auf den Fluss und die Energie der auf die wachsende Schicht auftreffenden Teilchen [WIN91]. Mit der Zunahme dieser Größen ist die Änderung von einer porösen Mikrostruktur (Zone 1) zu einer dichteren (Zone T) verbunden, die begleitet ist von einer Änderung von Zugeigenspannungen zu Druckeigenspannungen. Dies wird einerseits mit abnehmendem Druck beobachtet (s. Abbildung 4-19 (a)), da hier wie bereits beschrieben die Energie aber vor allem auch der Fluss der Teilchen zunimmt, andererseits tritt der gleiche Effekt bei zunehmender Substratvorspannung auf (s. Abbildung 4-19 (b)), wodurch die Energie der auf die Schicht treffenden positiven Ionen erhöht wird. Wie Untersuchungen an ZrO<sub>2</sub>-Schichten zeigen, liegt als Ursache für die Entstehung von Druckeigenspannungen weniger die Implantation von Argon-Atomen in die Kristallgitter als die Erhöhung der Defektdichte (Punktdefekte und Versetzungen) durch den Teil-

chenbeschuss zugrunde [KNO84]. Auch die Verbreiterung der Röntgenbeugungsreflexe sowohl der bei 0,15 Pa als auch der bei 10 Pa und -60 V abgeschiedenen Schichten (s. Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8) über die durch die Korngröße erwartete Verbreiterung hinaus weist auf eine hohe Defektdichte hin.

## 5.6 Elektrochemisches Verhalten in Lade- und Entladeversuchen

Der durch die Kristallstruktur und elektronische Struktur bedingte, für jedes Kathodenmaterial charakteristische Verlauf der Lade- bzw. Entladekurve hat sich bei der Untersuchung des Be- und Entladeverhaltens der Lithium-Kobalt-Oxid-Kathoden in einer Testzelle als wesentliches Hilfsmittel zur strukturellen Charakterisierung der Proben neben der Röntgenbeugungs- und Raman-Analyse erwiesen. In Abbildung 5-8 ist dies anhand der Ladekurve der bei 10 Pa und -15 V Substratvorspannung abgeschiedenen, sowie bei 600°C getemperten Kathode verdeutlicht. Das für ein Zweiphasen-Gebiet charakteristische flache Plateau bei ~3,91 V lässt auf die für HT-LiCoO<sub>2</sub> bekannte Koexistenz zweier hexagonaler Phasen in diesem Bereich schließen. Die sich bei ~4,08 V und ~4,17 V andeutenden Plateaus werden Ordnungs-Unordnungs-Übergängen zwischen Lithium-Ionen und Leerstellen innerhalb der Li-Ebenen zugeordnet, verbunden mit einer Änderung der Kristallstruktur von hexagonaler zu monokliner Symmetrie [REI92]. Diese Merkmale charakterisieren das Kathodenmaterial eindeutig als HT-LiCoO<sub>2</sub>. Gleiches gilt für die Ladekurve der bei 10 Pa ohne Substratvorspannung hergestellten sowie bei 600°C wärmebehandelten Kathode in Abbildung 4-24 (a).

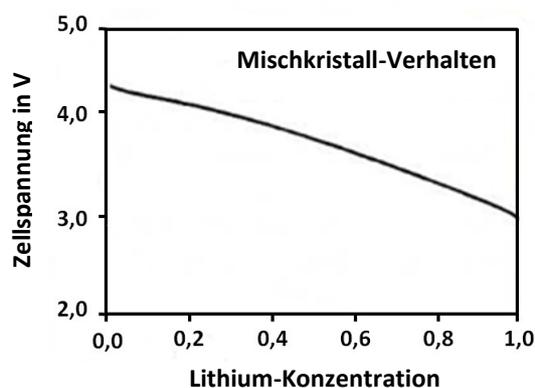


**Abbildung 5-8** Phasenanalyse anhand der Ladekurve einer bei 10 Pa Arbeitsgasdruck und -15 V Substratvorspannung abgeschiedenen sowie bei 600°C getemperten Lithium-Kobalt-Oxid-Kathode

Im Vergleich dazu deutet zwar das im Falle der mit 10 Pa und -15 V abgeschiedenen Probe nach dem Tempersschritt auf 400°C ausgebildete „Knie“ in der Ladekurve bei ~ 3,9 V den Beginn eines mit der Expansion der Kristallstruktur entlang der c-Achse verbundenen Phasen-

überganges erster Ordnung von  $\text{LiCoO}_2$  zu  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x < 1$ ) an, die beiden weiteren durch den Ordnungs-Unordnungs-Übergang hervorgerufenen Plateaus bei  $\sim 4,1$  V treten jedoch nicht auf (s. Abbildung 4-25 (b)). Somit kann in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Raman-Analyse (vgl. Abschnitt 5.2.2) nicht von der idealen Schichtstruktur der Hochtemperaturphase ausgegangen werden. Es wird angenommen, dass der Ordnungs-Unordnungs-Übergang und die damit verbundene monokline Verzerrung des Gitters aufgrund von Fehlbesetzungen, z.B. durch Kobalt-Ionen innerhalb der Lithium-Ebenen des schichtstrukturierten  $\text{LiCoO}_2$ , unterdrückt werden. Dieses Verhalten ist von der zu HT- $\text{LiCoO}_2$  strukturgleichen Verbindung  $\text{LiNiO}_2$  bekannt, verursacht durch die Migration einzelner Nickel-Ionen auf Lithium-Plätze [DEL99].

Ist dieselbe Probe nicht wärmebehandelt, so lässt der monotone Anstieg der Zellspannung ohne Andeutung eines Plateaus in Abbildung 4-25 (a) darauf schließen, dass keine Phasenübergänge als Funktion der Li-Konzentration während des Ladevorganges im Kathodenmaterial auftreten. Das bedeutet aber, dass für diese Li-Konzentrationen eine einzelne Mischkristallphase vorliegt. Den beobachteten Verlauf der Lade- bzw. Entladekurve sagen theoretische Berechnungen für kristallines Lithium-Kobalt-Oxid mit regelloser Kationenanordnung voraus (s. Abbildung 5-9), so dass sich dieses Resultat ebenfalls mit der in der Röntgenanalyse beobachteten Steinsalz-Phase deckt [WOL99].



**Abbildung 5-9** theoretisch berechnete Entladekurve von  $\text{LiCoO}_2$  mit regelloser Kationenanordnung [WOL99]

Auch für bei 1 Pa hergestellte Probe ist nach der Wärmebehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  die ideale Schichtstruktur nicht nachzuweisen, da hier ebenfalls die für HT- $\text{LiCoO}_2$  charakteristischen Merkmale der Ladekurve nicht vollständig ausgeprägt sind. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungs- und Raman-Spektroskopie bestätigt dies, dass für diesen Prozessgasdruck die Kristallisation zu HT- $\text{LiCoO}_2$  erst bei Temperaturen von mehr als  $700^\circ\text{C}$  vollständig abgeschlossen ist.

Einen von den übrigen Proben abweichenden Verlauf der Ladekurve zeigt die bei 0,15 Pa abgeschiedene Kathode. Sowohl nach dem Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  als auch bei  $600^\circ\text{C}$  wird nicht nur die monokline Verzerrung der Kristallstruktur unterdrückt, sondern auch das zu dem Zweiphasengebiet gehörende Plateau bei  $\sim 3,9$  V ist nicht mehr zu identifizieren. Die Ladekurve steigt vielmehr linear mit der Zellspannung zwischen 3,9 V und 4,2 V. Es gibt somit keine Anhaltspunkte auf ein Mehrphasengebiet im untersuchten Spannungsbereich, d.h. es muss davon ausgegangen werden, dass im gesamten Bereich eine Mischkristallphase vorliegt. Ein monotoner Anstieg der Zellspannung mit der Kapazität ist bekannt von dotierten HT- $\text{LiCoO}_2$ -Verbindungen, z.B.  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$  oder  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ , die durch Substitution von Kobalt-Ionen innerhalb der Kobalt-Ebenen durch andere Metallionen entstehen [JUL03]. Ebenso wurde dieses Mischkristallverhalten auch bei nichtstöchiometrischen Lithium-Kobalt-Oxiden mit Lithium-Überschuss  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x > 1$ ) beobachtet (s. Abbildung 2-17), wobei hier überschüssige Lithium-Ionen ebenfalls Kobalt-Plätze besetzen [LEV00],[ANT04]. Wie auch die Ergebnisse der Ra-

man-Spektroskopie zeigen (s. Abbildung 4-13), kann für die Schichtabscheidung bei 0,15 Pa auf den für die Batterietests verwendeten goldbeschichteten Edelstahlsubstraten nach dem Tempern bei 400°C im Gegensatz zur Abscheidung auf Silizium-Substraten nicht eindeutig auf die Ausbildung der Tieftemperaturphase LT-LiCoO<sub>2</sub> geschlossen werden. In der chemische Zusammensetzung bei 0,15 Pa fällt ein deutlicher Lithium-Überschuss auf (s. Abbildung 4-5). Daraus wird geschlossen, dass auch nach der Wärmebehandlung noch ein überhöhter Anteil an Lithium in der Struktur auftritt und somit sowohl für die bei 400°C getemperte als auch für die bei 600°C wärmebehandelte Kathode ein Lithium-Kobalt-Oxid Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> mit überstöchiometrischem Lithium-Anteil  $x > 1$  vorliegt.

Neben den strukturellen Informationen, die sich aus dem Verlauf der Lade- bzw. Entladekurve ergeben, sind die aus den Lade- und Entladeversuchen ermittelten elektrochemischen Kenngrößen von Interesse. Im Falle der bei 10 Pa und -15 V Substratvorspannung abgeschiedenen Proben steigt mit zunehmender Temperatur beim Tempern der Kathoden die Kapazität deutlich an (s. Abbildung 4-25). Die äußerst geringe Kapazität der unbehandelten Probe wird auf eine kleine Zahl zugänglicher Li<sup>+</sup>-Plätze im Wirtsmaterial zurückgeführt. Durch eine regellose Verteilung der Kationen in der Steinsalz-Phase sind, im Gegensatz zur idealen Schichtstruktur, die Diffusionspfade für Lithium-Ionen durch Kobalt-Ionen verschlossen, so dass durch die verringerte Diffusionsfähigkeit Lithium-Ionen nur im Oberflächenbereich an der Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche ein- bzw. ausgelagert werden. Mit der Einstellung der Schichtstruktur bei 600°C ist die Diffusion über längere Wegstrecken im Kathodenmaterial möglich, verbunden mit einem starken Anstieg der Kapazität. Trotzdem weist die bei 600°C getemperte Probe einen Verlust der Entladekapazität von ca. 35 % während der ersten 25 Zyklen auf (bei  $\sim C/100$ ), wobei eine Reduktion des aktiven Kathodenvolumens aufgrund von Degradationseffekten, z.B. durch Scherspannungen induzierte Schäden im Kathodenmaterial bei der wiederholten Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen, angenommen wird. Dieselbe Probe zeigt hingegen nach dem Tempern bei 400°C bei gleicher Zyklenzahl nur einen geringen Entladekapazitätsverlust von ca. 4 %. Offensichtlich wirken sich hier die Degradationseffekte weniger stark aus, beispielsweise wird die monokline Verzerrung und die damit verbundene mechanische Belastung des Kathodenmaterials nicht beobachtet. Eine weitere mögliche Ursache, die zur schnelleren Alterung des bei 600°C getemperten Kathodenmaterials beitragen kann, ist die im Rasterelektronenmikroskop zu erkennende Rissbildung und die Kontaktverluste der Schichten zum Edelstahlsubstrat (s. Abbildung 4-15), die bei der Wärmebehandlung bei sehr hohen Temperaturen entstehen, und die sich durch das „Atmen“ der Kristallstruktur während der De-/Interkalation von Lithium-Ionen noch verstärken können.

Die Erhöhung des Entladestroms führt zu einer starken Reduktion der Entladekapazität, wie Abbildung 4-27 veranschaulicht. Dieser Effekt wird auf die begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen zurückgeführt. Die gleichzeitige Abnahme der Zellspannung ist durch den steigenden Innenwiderstand der Zelle verursacht.

Ein ungewöhnlicher Anstieg der Entladekapazität mit steigender Zyklenzahl zeigt die bei 0,15 Pa abgeschiedene und bei 400°C getemperte Kathode. Während der ersten 15 Zyklen nimmt diese um 72% zu. Eine mögliche Erklärung hierfür sind irreversible Strukturmodifikationen während des De-/Interkalationsprozesses, beispielsweise durch die Kristallisation even-

tuell vorhandener amorpher Restgefügebestandteile oder aufgrund von Ordnungsvorgängen zwischen den Kationen. Wenn dadurch Diffusionspfade für Lithium-Ionen geöffnet und mehr  $\text{Li}^+$ -Plätze zugänglich gemacht werden, steigt entsprechend die Kapazität. Möglicherweise entstehen aber auch durch das „Atmen“ der Kristallstruktur bei der Ein- und Auslagerung von Lithium-Ionen feine Risse in dem bei diesem Abscheidedruck sehr dichten Material (s. Abbildung 4-14 (a)), so dass die Kontaktfläche zum Elektrolyten und somit die Kapazität erhöht wird.

Trotz höherer Temperatur nimmt die Entladekapazität der bei 0,15 Pa abgeschiedenen Kathode nach dem Tempersschritt von  $400^\circ\text{C}$  auf  $600^\circ\text{C}$  merklich ab, beim zweiten Entladen der Zelle beispielsweise von 92 auf 19  $\mu\text{Ah}$  (s. Abbildung 4-22). Dies ist möglicherweise wiederum darin begründet, dass die Kristallstruktur aufgrund von Kationen-Störstellen die Lithium-Diffusion im Gitter behindert. Da insbesondere die bei tiefem Druck mit hohen Eigenspannungen abgeschiedenen Schichten während der Wärmebehandlung bei erhöhten Temperaturen zu Delamination neigten, kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass das aktive Volumen des Kathodenmaterials bei  $600^\circ\text{C}$  durch das teilweise Ablösen der Schicht vom Substrat, d.h. aufgrund von Kontaktverlusten zum Stromsammler, verringert ist.

Insgesamt folgt aus den Untersuchungen der elektrochemischen Eigenschaften eine starke Abhängigkeit der Kapazität der Kathoden von der Kristallstruktur, hierbei insbesondere von der Anordnung der Lithium- und Kobalt-Ionen innerhalb des Sauerstoffgitters. Treten Störungen im Gitter auf, welche die Lithium-Diffusion behindern, so sinkt die Kapazität aufgrund der verringerten Anzahl zugänglicher  $\text{Li}^+$ -Plätze im Wirtsmaterial. Dieser Effekt zeigt sich sehr anschaulich im Anstieg der Kapazität aufgrund des mittels Röntgenbeugung nachgewiesenen Kationenordnungsprozesses bei der Wärmebehandlung, wie am Beispiel der bei 10 Pa und -15 V Substratvorspannung hergestellten Probe beobachtet werden konnte. In diesem Sinne erklärt sich auch der tendenzielle Anstieg der Kapazität mit höherem Arbeitsgasdruck der bei  $600^\circ\text{C}$  getemperten Proben. Die höchsten Kapazitäten werden für die bei 10 Pa abgeschiedenen Schichten erzielt, welche, wie aus den Raman- und Röntgenbeugungsexperimenten sowie aus dem Verlauf der Lade- und Entladekurven folgt, die hexagonale Schichtstruktur  $\text{HT-LiCoO}_2$  und somit ideale Bedingungen für die  $\text{Li}^+$ -Diffusion aufweisen.

Eine Korrelation der im vorherigen Kapitel diskutierten Schichteigenschaften mit der elektrochemischen Leistungsfähigkeit der Kathoden ist jedoch nur sehr bedingt möglich. Abgesehen von der in Abschnitt 5.3. getroffenen Annahme, dass sich die Eigenspannungen der Schichten auf die Ausbildung der Kristallstruktur und somit direkt auf das elektrochemische Verhalten auswirken, sind die Einflüsse von Korngröße, Dichte und Porosität, Leitfähigkeit oder Schichttextur über Be- und Entladeexperimente kaum voneinander zu trennen. Beispielsweise weichen die Entladekapazitäten der bei 0,15 Pa bzw. 10 Pa und -15 V Substratvorspannung nach dem Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  im 15 Zyklus nur um 5% voneinander ab, trotz der deutlich unterschiedlichen Mikrostruktur dieser Proben. Auch darüber, ob die Differenz von ca. 40  $\mu\text{Ah}$  in der Entladekapazität der bei 10 Pa mit -15 V Vorspannung bzw. ohne Vorspannung abgeschiedenen Proben nach dem Tempern bei  $600^\circ\text{C}$  (s. Abbildung 4-24 (a) und 4-25 (c)) auf die Texturänderung oder auf die Änderung im Gefüge zurückzuführen ist, kann nur spekuliert werden. Um solche Einflüsse gezielt zu untersuchen, ist die Anwendung weiterführender Analysemethoden, z.B. der Impedanzspektroskopie, notwendig.

## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung sowie die Charakterisierung des Aufbaus und der Eigenschaften magnetronzerstäubter Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten. Um den Einfluss der Prozessparameter auf das Schichtwachstum besser zu verstehen, wurden diese durch Doppelsondenmessungen auf die zugrunde liegenden plasmaphysikalischen Kenngrößen wie Plasmapotential und Elektronentemperatur und Ionensättigungsstromdichte zurückgeführt.

Durch systematische Variation des Arbeitsgasdruckes konnten bei Drücken kleiner als 0,3 Pa und insbesondere im Bereich zwischen 5 Pa und 10 Pa Prozessfenster gefunden werden, in denen die Abscheidung nanokristalliner Schichten möglich ist. In diesen Bereichen nähert sich die Konstitution der Schichten der stöchiometrischen Zusammensetzung am stärksten. Für die nanokristallinen Schichten wird eine Steinsalz-Struktur mit regellos verteilten Lithium- und Kobalt-Kationen auf den Oktaeder-Zwischengitterplätzen eines kubisch flächenzentrierten Sauerstoffgitters angenommen. Diese Steinsalz-Phasen sind metastabil. Ausgelöst durch die Wärmebehandlung wird die Umwandlung in energetisch stabilere Phasen über einen Kationenordnungsprozess beobachtet, der zur Ausbildung der zwei in der Literatur bekannten Überstrukturen der Steinsalz-Zelle, der Hoch- und der Tieftemperaturphase von  $\text{LiCoO}_2$ , führt.

Die bei 10 Pa mit bzw. ohne eine Substratvorspannung von -15 V hergestellten Proben weisen nach dem Tempern bei  $600^\circ\text{C}$  die Kristallstruktur der Hochtemperaturphase HT- $\text{LiCoO}_2$  auf, was sowohl durch die Röntgenbeugungsuntersuchungen als auch mittels Raman-Spektroskopie und anhand des Verlaufes der Ladekurve in Batterietests bestätigt werden konnte. Mit der Raman-Spektroskopie konnte die Tieftemperaturphase LT- $\text{LiCoO}_2$  für die bei 0,15 Pa auf Silizium abgeschiedene und bei  $400^\circ\text{C}$  getemperte Probe nachgewiesen werden. Die Ausbildung der thermodynamisch nicht stabilen Tieftemperaturphase wurde auf ein Modell von McKenzie zur eigenspannungsinduzierten Phasentransformation zurückgeführt.

Durch die Wahl der Prozessparameter kann Einfluss auf die Textur der Schichten genommen werden. Die Abscheidung bei tiefem Druck bzw. bei 10 Pa und zusätzlicher Substratvorspannung führt zu einem Aufrichten dichtest gepackter Sauerstoffebenen bezüglich der Substratoberfläche, so dass die Diffusionspfade für Lithium-Ionen direkt an der Kathoden/Elektrolyt-Grenzfläche münden. Aus der Literatur ist die sich daraus ergebende Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens bekannt.

Die Einflüsse der Prozessparameter Arbeitsgasdruck und Substratvorspannung auf die Morphologie und Oberflächentopographie sowie auf die Eigenschaften der Lithium-Kobalt-Oxid-Schichten konnten auf allgemeine Modelle zur Beschreibung der Schichtabscheidung mittels Magnetronzerstäubung zurückgeführt werden.

In Lade- und Entladeversuchen wurden die Proben erfolgreich auf ihre elektrochemischen Eigenschaften als Kathodenmaterial getestet. Insgesamt ergab sich eine starke Abhängigkeit der Entladekapazitäten von der Kristallstruktur der Proben. Höchste Kapazitäten erzielten Kathoden, für welche schichtstrukturiertes HT- $\text{LiCoO}_2$  nachgewiesen werden konnte.

## Literaturverzeichnis

- [AMA96a] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein: "CoO<sub>2</sub>, The End Member of the Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> Solid Solution" *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1114
- [AMA96b] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein: "Cobalt dissolution in LiCoO<sub>2</sub>-based non-aqueous rechargeable batteries" *Solid State Ionics* **83** (1996) 167
- [ANT94] M. Antaya, K. Cearns, J. S. Preston, J. N. Reimers, J. R. Dahn "In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO<sub>2</sub> by laser ablation deposition" *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 2799
- [ANT04] E. Antolini: "LiCoO<sub>2</sub>: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behavior and transport properties" *Solid State Ionics* **170** (2004) 159
- [BAK00] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell, S. Sugihara: "Properties of the Electrode Material Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>" *Ionics* **6** (2000) 92
- [BAN98] H. Benqlilou-Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier, A. Levasseur: "Amorphous lithium cobalt and nickel oxides thin films: preparation and characterization by RBS and PIGE" *Thin Solid Films* **333** (1998) 16
- [BAN05] B. Banov, A. Momchilov, C. Julien: "Positive electrode design for advanced rechargeable lithium batteries" *Proceedings of the International Workshop "Portable and Emergency Energy Sources – from Materials to Systems"*, 16 – 22 Sept. 2005, Primorsko, Bulgaria
- [BAT00] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, S. A. Hackney: "Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO<sub>2</sub> Films" *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 59

- [BLA79] R. D. Bland, G. J. Kominiak, D. M. Mattox: „Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits“ *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 671
- [BOR03] C. Borchard-Tuch: “Lithium-Ionen-Akkus” *Chem. unserer Zeit* 37 (2003) 436
- [BOU02] 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 LiCoO<sub>2</sub> Electrodes” *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A699
- [BRA86] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, D. A. Smith: “Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition” *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 4160
- [BRA87] R. M. Bradley, J. M. E. Harper, D. A. Smith: “Summary Abstract: Theory of thin-film orientation by ion bombardment during deposition” *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 1792
- [BRO99] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon: “Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries” *Electrochim. Acta* 45 (1999) 3
- [BRU97] P. G. Bruce: “Solid-State chemistry of lithium power sources” *Chem. Commun.* 19 (1997) 1817
- [CAV92] A. Cavaleiro, M. T. Vieira: “Influence of deposition conditions on the morphology of sputtered W-C-(Co) films” *Thin Solid Films* 213 (1992) 6
- [CHE82] B. E. Cherrington: “The Use of Electrostatic Probes for Plasma Diagnostics – A Review” *Plasma Chem. Plasma Process.* 2 (1982) 113
- [CHE01] R. V. Chebiam, A. M. Kannan, F. Prado, A. Manthiram: “Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries” *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 624

- [CHI03] 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" *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A503
- [DEL99] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, S. Levasseur, J. P. Pérès, C. Poullier, G. Prado, L. Fournès, F. Weill: "Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry" *International Journal of Inorganic Materials* 1 (1999) 11
- [DEM02] V.I. Demidov, S.V. Ratynskaia, K. Rypdal: "Electric probes for plasmas: The link between theory and instrument" *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 3409
- [DES90] J. Desilvestro, O. Haas: "Metal Oxide Cathode Materials for Electrochemical Energy Storage: A Review" *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 5C
- [DON99] L. Dong, D. J. Srolovitz: "Mechanism of texture development in ion-beam-assisted deposition" *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 584
- [EIC90] G. Eichinger, G. Semrau: „Lithiumbatterien I: Chemische Grundlagen“ *Chem. Unserer Zeit* 24 (1990) 32
- [FER03] I. Fergen: „Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung weichmagnetischer Dünnschichten für Hochfrequenz-Anwendungen“ Dissertation Universität Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6796 (2003)
- [FON99] C. N. Polo da Fonseca, J. Davalos, M. Kleinke, M. C. A. Fantini, A. Gorenstein: "Studies of LiCoO<sub>x</sub> thin film cathodes produced by r.f. sputtering" *J. Power Sources* 81-82 (1999) 575
- [FRA96] P. Fragnaud, T. Brousse, D.M. Schleich: "Characterization of sprayed and sputter deposited LiCoO<sub>2</sub> thin films for rechargeable microbatteries" *J. Power Sources* 63 (1996) 187
- [FRA04] G. Franz: "Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik" Springer, Berlin, 3. Auflage 2004

- [GAR97] B. Garcia, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos: "Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized  $\text{LiCoO}_2$ " *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1179
- [GER94] H. Gerischer, F. Decker and B. Scrosati: "The Electronic and the Ionic Contribution to the Free Energy of Alkali Metals in Intercalation Compounds" *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2297
- [GOO07] J. B. Goodenough: "Cathode materials: A personal perspective" *J. Power Sources* 174 (2007) 996
- [GRA03] J. Graetz, C. Julien, R. Yazami: "Raman evidence of spinel formation in delithiated cobalt oxide" *Abs. 371, 204th Meeting* (2003), The Electrochemical Society, Inc.
- [GUM92] R. J. Gummov, M. M. Thackeray, W. I. F. David, S. Hull: "Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at  $400^\circ\text{C}$ " *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 327
- [GUM93] R.J. Gummov, D. C. Liles, M. M. Thackeray: "Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesized at  $400^\circ\text{C}$ " *Mater. Res. Bull.* 28 (1993) 235
- [HAD88] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, I. V. Vergilov: "The Raman spectra of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ " *J. Phys. C: Solid State Phys.* 21 (1988) L199
- [HED07] R. Hedderich: "Energieversorgung sichern durch elektronische Energiespeicher – auch mit Nanomaterialien" *AT-Fachverlag 1* (2007)
- [HUA96] W. Huang, R. French: "Vibration spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Ni or Ti)" *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 395
- [JAC66] R.J. Jaccodine, W.A. Schlegel: "Measurement of Strains at Si-SiO<sub>2</sub> Interface" *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 2429
- [JUL00] C. Julien: "Local cationic environment in lithium nickel-cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries" *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 887

- [JUL03] C. Julien: "Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds" *Solid State Ionics* 157 (2003) 57
- [JUL06] C. Julien: Skript zum Seminar "Vibrational spectroscopy of electrode materials for rechargeable lithium batteries" Université Pierre et Marie Curie, Paris (2006)
- [JIA06] C. Jiang, E. Hosono, H. Zhou: "Nanomaterials for lithium ion batteries" *Nano Today* 1 (2006) 28
- [JOH49] E. O. Johnson, L. Malter: „Double-Probe Method for Determination of Electron Temperatures in Steady and Time-Varying Gas Discharges" *Phys. Rev.* 76 (1949) 1411
- [JOH58] W. D. Johnston, R. R. Haikes, D. Sestrich: "The preparation, crystallography, and magnetic properties of the  $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$  system" *J. Phys. Chem. Solids* 7 (1958) 1
- [KIM04] W. S. Kim: "Characteristics of  $\text{LiCoO}_2$  thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process" *J. Power Sources* 134 (2004) 103
- [KNO84] R. W. Knoll, E. R. Bradley: "Correlation between the stress and microstructure in bias-sputtered  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  films" *Thin Solid Films* 117 (1984) 201
- [KRA99] A. Kratzsch, S. Ulrich, H. Leiste, M. Stüber, H. Holleck: "Influence of the process gas, gas pressure, r.f. power and geometrical arrangement on the magnetron plasma parameters for various thin film materials of the systems Ti-N and B-C-N" *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 949
- [KUS04] K. Kushida, K. Kuriyama: "Mott-type hopping conduction in the ordered and disordered phases of  $\text{LiCoO}_2$ ", *Solid State Commun.* 129 (2004), 525
- [LEV00] S. Levasseur, M. Ménétrier, E. Suard, C. Delmas: "Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT- $\text{LiCoO}_2$ : electrochemical, electronic properties and  $^7\text{Li}$  NMR studies" *Solid State Ionics* 128 (2000) 11

- [LI94] W. Li, J. N. Reimers, J. R. Dahn: "Lattice-gas-model approach to understanding the structures of lithium transition-metal oxides  $\text{LiMO}_2$ " *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 49 (1994) 826
- [LI06] C. Li, H. P. Zjang, L. J. Fu, H. Liu, Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Q. Wu: "Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries" *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3872
- [LIA07] C. L. Liao, Y. H. Lee, K. Z. Fung: "The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered  $\text{LiCoO}_2$  thin films" *J. Alloys Compd.* 436 (2007) 303
- [LIU06] H. K. Liu, G. X. Wang, Z. Guo, J. Wang, K. Konstantinov: "Nanomaterials for Lithium-ion Rechargeable Batteries" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 1
- [LIN02] D. Linden, T. B. Reddy: „Handbook of Batteries“ McGraw-Hill, New York, 3. Auflage 2002
- [MCK93] D. R. McKenzie: "Generation and applications of compressive stress induced by low energy ion beam bombardment" *J. Vac. Sci. Technol. B* 11 (1993) 1928
- [MEN99] M. Ménétrier, I. S. Saadoun, S. Levasseur, C. Delmas: "The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from  $\text{LiCoO}_2$ : electronic properties and  $^7\text{Li}$  NMR studies" *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 1135
- [MUN95] M. Z. A. Munshi: "Handbook of Solid State Batteries and Capacitors" World Scientific Publishing Co., Singapore, 1. Auflage 1995
- [NAZ01] L. F. Nazar, G. Goward, F. Leroux, M. Duncan, H. Huang, T. Kerr, J. Gaubicher: "Nanostructured materials for energy storage" *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 191
- [OHR02] M. Ohring: "Materials Science of Thin Films" Academic Press, San Diego, 2. Auflage 2002

- [OHZ94] T. Ohzuku, A. Ueda: "Why transition (di)oxides are the most attractive materials for batteries" *Solid State Ionics* 69 (1994) 201
- [OHZ07] T. Ohzuku, R. J. Brodd: "An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries" *J. Power Sources* 174 (2007) 449
- [PAR05] H. Y. Park, S. R. Lee, Y. J. Lee, B. W. Cho, W. I. Cho: "Bias sputtering and characterization of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes for thin film microbattery" *Mater. Chem. and Phys.* 93 (2005) 70
- [PAR06] H. Y. Park, S. C. Nam, Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, H. Park, S. B. Cho: "Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO<sub>2</sub> thin film cathode post-annealed at 400°C" *Korean J. Chem. Eng.* 23 (2006) 832
- [PAT08] A. Patil, V. Patil, D.W.Shin: "Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries" *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1913
- [PER77] D.S. Perloff: "Four-point sheet resistance correction factors for thin rectangular samples" *Solid-State Electron.* 20 (1977) 681
- [POL99] C. N. Polo da Fonseca, J. Davalos, M. Kleinke, M.C.A. Fantini, A. Gorenstein: "Studies of LiCoO<sub>x</sub> thin film cathodes produced by r.f. sputtering" *J. Power Sources* 81-82 (1999) 575
- [REI92] J. N. Reimers, J. R. Dahn: "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>" *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2091
- [ROS93] E. Rossen, J. N. Reimers, J. R. Dahn, "Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO<sub>2</sub>" *Solid State Ionics* 62 (1993) 53
- [SCH03] N. Schell, J. H. Petersen, J. Böttiger, A. Mücklich, J. Chevallier, K. P. Andersen, F. Eichhorn: "On the development of texture during growth of magnetron-sputtered CrN" *Thin Solid Films* 426 (2003) 100

- [SHA07] M. G. Shahraki, H. Savaloni: "Thin-film-growth characteristics by computer simulation: Nanostructural changes as a function of deposition conditions" *Phys. Stat. Sol. (b)* 244 (2007) 3115
- [SHI03] Z. Shi, L. Lü, G. Ceder: "Solid State Thin Film Lithium Microbatteries" Singapore-MIT Alliance Technical Report: Advanced Materials for Micro- and Nano-Systems Collection (2003)
- [SHU00] R. J. Shul, S. J. Pearton: "Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques" Springer, Berlin, 1. Auflage 2000
- [SON00] S. W. Song, K. S. Han, M. Yoshimura: "Effect of 20°-200°C Fabrication Temperature on Microstructure of Hydrothermally Prepared LiCoO<sub>2</sub> Films" *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2839
- [SPI05] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert: "Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker" Teuber, Wiesbaden, 1. Auflage 2005
- [STU06] E. Stura, C. Nicolini: "New nanomaterials for light weight lithium batteries" *Anal. Chim. Acta* 568 (2006) 57
- [TAK04] T. Takeuchi, T. Kondo, T. Takami, H. Takahashi, H. Ikuta, U. Mizutani, K. Soda, R. Funahashi, M. Shikano, M. Mikami: "Contributions of electronic structure to the large thermoelectric power in layered cobalt oxides" *Phys. Rev. B* 69 (2004) 125410
- [THO74] J. A. Thornton: "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topology of thick sputtered coatings" *J. Vac. Sci. Technol.* 11 (1974) 666
- [TON04] D. Tonti, C. Pettenkofer, W. Jaegermann: "Origin of the Electrochemical Potential in Intercalation Electrodes: Experimental Estimation of the Electronic and Ionic Contributions for Na Intercalated into TiS<sub>2</sub>" *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 16093

- [ULR03] S. Ulrich, H. Holleck, J. Ye, H. Leiste, R. Loos, M. Stüber, P. Pesch, S. Sattel: "Influence of low energy ion implantation on mechanical properties of magnetron sputtered metastable (Cr,Al)N thin films" *Thin Solid Films* 437 (2003) 164
- [ULR06] S. Ulrich: Skript zur Vorlesung "Superharte Dünnschichtmaterialien" Wintersemester 2006, Universität Karlsruhe
- [VEN98] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, J. Hafner: "First-principles investigation of phase stability in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ " *Phys. Rev. B* 58 (1998) 2975
- [VET05] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrend, C. Vogler, A. Hammouche: "Aging mechanisms in lithium-ion batteries" *J. Power Sources* 147 (2005) 269
- [WAN96] B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson: "Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes", *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3203
- [WAN05] M. Wang, A. Navrotsky: " $\text{LiMO}_2$  (M = Mn, Fe, and Co): Energetics, polymorphism and phase transition" *J. Sol. State Chem.* 178 (2005) 1230
- [WAK98] M. Wakihara, O. Yamamoto: "Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance", WILEY-VCH, Weinheim, 1. Auflage 1998
- [WEN99] H. Wendt, G. Kreysa: "Electrochemical Engineering: Science and Technology in Chemical and Other Industries", Springer, Berlin, 1. Auflage 1999
- [WIN91] H. Windischmann: "Intrinsic stress in sputtered thin films" *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991) 2431
- [WIN99] M. Winter, J.O. Besenhard: "Wiederaufladbare Batterien Teil II: Akkumulatoren mit nichtwässriger Elektrolytlösung" *Chem.unserer Zeit* 33 (1999) 320

- [WIN05] M. Winter, K. C. Möller: Skript zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie "Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien" Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe, TU Graz (2005)
- [WOL98] C. Wolverton, A. Zunger: "Cation and vacancy ordering in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ " *Phys. Rev. B* 57 (1998) 2242
- [WOL99] C. Wolverton, A. Zunger: "First-principles theory of cation and intercalation ordering in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ " *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 680
- [WU98] E. J. Wu, P. D. Tapesch, G. Ceder: „Size and charge effects on the structural stability of  $\text{LiMO}_2$  (M = transition metal) compounds" *Philos. Mag. B* 77 (1998) 1039
- [WUC88] A. Wucher: "Plasma studies on the Leybold-Heraeus INA3 secondary neutral mass spectrometry system" *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 2293
- [WYK80] G.N. Van Wyk, H.J. Smith: "Crystalline reorientation due to ion bombardment" *Nucl. Instrum. Methods* 170 (1980) 443
- [XIE07] J. Xie, N. Imanishi, A. Hirano, M. Matsumura, Y. Takeda, O. Yamamoto: "Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented  $\text{LiCoO}_2$  thin film prepared by RF magnetron sputtering" *Solid States Ionics* 178 (2007) 1218
- [ZHI06] Y. Zhimin, X. Guangjian, Y. Jian, M. Changhui, D. Jun: "Effect of annealing temperature on structure and electrochemical properties of  $\text{LiCoO}_2$  cathode thin films" *Rare Metals* 25 (2006) 189