



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 7499

**Charakterisierung von SnO<sub>2</sub>  
als Anodendünnschichtmaterial  
für Lithium-Ionen Batterien**

**Characterisation of SnO<sub>2</sub> as  
Thin Film Anode Material for  
Lithium-Ion Batteries**

**M. Hagen, C. Ziebert, S. Ulrich,  
K.-H. Zum Gahr, D. Möst**

**Institut für Materialforschung I**

**Oktober 2009**

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

In der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7499

Charakterisierung von SnO<sub>2</sub>  
als Anodendünnschichtmaterial  
für Lithium-Ionen Batterien

Characterisation of SnO<sub>2</sub>  
as Thin Film Anode Material  
for Lithium-Ion Batteries

M. Hagen, C. Ziebert, S. Ulrich, K.-H. Zum Gahr, D. Möst

Institut für Materialforschung I

Forschungszentrum 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:0005-074998



## Abstract

Lithium-ion batteries are used in countless portable electronic devices owing to their high operating voltage and high specific energy density. A further application could be the power supply in electric vehicles. In addition to the high requirements to be fulfilled for the utilization in cars, there is a great need to boost capacities of the batteries to enlarge the cars range. The best way to do so for the negative electrode is, to focus on superior materials, to substitute the graphite. Therefore SnO<sub>2</sub> is a long known promising choice.

Films of tin-oxide prepared by r.f. magnetron sputtering of a SnO<sub>2</sub> target, were systematically deposited by variation of working gas pressure, working gas composition, substrate bias and heat treatment. The films structure, morphology, surface and composition were examined by the use of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Furthermore, properties like intrinsic stress and density were determined by wafer bending method and X-ray reflectivity measurements.

It could be discovered that the production of nanocrystalline films is constrained by the composition of the film and consequently dependent on the working gas composition and the gas pressure. With the use of a substrate bias crystallinity could be increased. Heat treatment in vacuum didn't influence the structure but led to damage to the films at certain working gas compositions.

To increase the electrode surface and even more important, to absorb mechanical stress, some films were structured using an excimer laser source.

The cycle performance of the as grown and laser structured films was studied. The capacities declined linearly. The loose of contact between film and substrate due to high mechanical stress was regarded as a possible reason for that behavior.

Finally, resource constraints are discussed and deposition methods with focus on tin-oxide are evaluated.

## Kurzfassung

Lithium-Ionen Batterien werden wegen ihrer hohen Zellspannungen und Energiedichten in zahlreichen portablen elektronischen Geräten eingesetzt. Insbesondere für den Einsatz in Automobilen müssen hohe Anforderungen erfüllt werden. Neben dem bisher als Anode eingesetzten Graphit gibt es Materialien mit weit höheren Kapazitäten. Das in dieser Arbeit untersuchte SnO<sub>2</sub> gilt als aussichtsreich, die bisher eingesetzten Graphitanoden mittelfristig zu ersetzen.

Die SnO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurden mittels HF-Magnetronzerstäuben eines SnO<sub>2</sub>-Targets unter systematischer Variation der Parameter Atmosphärensauerstoffgehalt, Arbeitsgasdruck, HF-Substratvorspannung und anschließender Wärmebehandlung hergestellt.

Die Kristallstruktur wurde durch Einsatz von Röntgenbeugung (XRD), Raman-Spektroskopie und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) ermittelt. Durch Rasterkraft- (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) konnte die Schichtoberfläche und Morphologie charakterisiert werden. Desweiteren wurden die Schichtdicke mittels Oberflächenprofilometrie, die Eigenspannungen über die Durchbiegung eines Si-Balkens und Dichte der Schichten durch Einsatz von Röntgenreflektometrie (XRR) ermittelt.

Schichten, die bei 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas mit einem Arbeitsgasdruck zwischen 0,26 Pa und 2,0 Pa abgeschieden wurden, waren nanokristallin. Bei konstantem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa und einem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas zwischen 0,3 % und 10,0 % ließen sich ebenfalls nanokristalline Schichten herstellen. Die nanokristallinen Filme wuchsen bei einer elementaren Zusammensetzung, die nahe an der stöchiometrischen von SnO<sub>2</sub> liegt, auf. Mit Anlegen einer negativen HF-Substratvorspannung von - 40 V konnte die Kristallinität erhöht werden. Bei der Wärmebehandlung im Vakuum änderte sich die Mikrostruktur nicht, jedoch führten Temperaturen ab 400 °C zur Beschädigung der Schicht. Um die theoretisch zu erwartende Volumenexpansion bei den Lade- und Entladevorgängen bis zu Faktor 3,5 abzufedern und um die Anodenoberfläche zu vergrößern, wurden die SnO<sub>2</sub> Schichten mit einem Excimerlaser strukturiert.

Das Zyklenverhalten wurde bei den ursprünglichen und den laserstrukturierten Schichten unter extremer Belastung durch einen gewählten Spannungsbereich von 0,02 V bis 2,8 V untersucht. Es konnte bei jeder getesteten Schicht, unabhängig ob strukturiert oder unstrukturiert ein linearer Abfall der Lade- und Entladekapazitäten festgestellt werden, der auf Kontaktverlust der Schicht mit dem Substrat auf Grund mechanischer Spannungen zurückzuführen sein könnte.

In einem abschließenden Wirtschaftlichkeitsvergleich wird auf die Ressourcenproblematik bei der Elektrodenwahl eingegangen und eine systematische Bewertung möglicher Herstellungsverfahren zur Batterieproduktion mit dem Schwerpunkt auf SnO<sub>2</sub>-Schichten durchgeführt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>V</b>
<b>Abkürzungen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Formelzeichen</b> .....	<b>XI</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 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 .....	3
2.2 Aufbau und Funktionsprinzip der Li-Ionen Batterie .....	5
2.3 Anodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien .....	6
2.3.1 Klassifikation von Anodenmaterialien und aktuelle Forschungsansätze .....	6
2.3.2 Das Materialsystem Sn-O .....	9
2.3.3 SnO <sub>2</sub> als Anodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien .....	13
2.4 Degradationsmechanismen von Anodenmaterialien .....	13
2.5 PVD-Beschichtungsverfahren .....	14
2.5.1 Plasmaphysikalische Grundlagen .....	14
2.5.2 Festkörperzerstäubung .....	17
2.5.3 Prinzip des Magnetronzerstäubens .....	17
2.6 Laserphysikalische Grundlagen .....	18
<b>3 Versuchsdurchführung und experimentelle Methoden</b> .....	<b>21</b>
3.1 Schichtabscheidung .....	21
3.2 Plasmadiagnostik .....	22
3.2.1 Doppelsonde .....	22
3.3 Laserstrukturierung .....	23
3.4 Analyse der Schichtkonstitution .....	24
3.4.1 Bestimmung der elementaren Schichtzusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse .....	24
3.4.2 Bestimmung der elementaren Schichtzusammensetzung mittels Röntgen- Photoelektronenspektroskopie .....	24
3.5 Analyse der Mikrostruktur der Schichten .....	25
3.5.1 Ermittlung der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung .....	25

3.5.2	Phasenanalyse mittels Raman-Spektroskopie .....	26
3.5.3	Phasenanalyse mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	26
3.6	Charakterisierung von Schichtoberfläche und Morphologie .....	27
3.6.1	Charakterisierung der Oberflächentopographie mittels Rasterkraftmikroskopie .....	27
3.6.2	Analyse der laserstrukturierten Schichten und der Schichtmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie .....	28
3.7	Messung der Schichteigenschaften .....	28
3.7.1	Schichtdickenbestimmung mittels Oberflächenprofilometrie .....	28
3.7.2	Bestimmung der Eigenspannungen über die Durchbiegung eines Silizium- Streifens.....	28
3.7.3	Bestimmung der Laserabtragstiefe mittels Weißlichtprofilometrie .....	30
3.7.4	Dichtebestimmung mittels Röntgen-Reflektometrie.....	30
3.8	Wärmebehandlung.....	32
3.9	Lade- und Entladeversuche in einer Testzelle .....	32
<b>4</b>	<b>Versuchsergebnisse .....</b>	<b>34</b>
4.1	Parameter des Beschichtungsprozesses.....	34
4.1.1	Plasmakenngrößen.....	34
4.1.2	Aufwachsraten .....	37
4.2	Elementare Zusammensetzung der Schichten .....	39
4.2.1	Elektronenstrahlmikroanalyse.....	39
4.2.2	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie.....	40
4.3	Charakterisierung der Mikrostruktur.....	43
4.3.1	Einfluss der Gaszusammensetzung $O_2/Ar$ auf die Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse der unbehandelten Schichten.....	43
4.3.2	Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse der unbehandelten Schichten .....	44
4.3.3	Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse der für die Batterietests eingesetzten Schichten .....	45
4.3.4	Einfluss des Restgasdrucks beim Beschichtungsprozess auf die Kristallstruktur .....	48
4.3.5	Untersuchung der Kristallstruktur der wärmebehandelten Schichten.....	49
4.3.6	Strukturelle Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie .....	50
4.4	Oberflächentopographie der Schichten und Mikrostruktur.....	51
4.4.1	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Oberflächentopographie.....	51
4.4.2	Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Oberflächentopographie .....	52
4.4.3	Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Oberflächentopographie.....	53
4.4.4	Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Mikrostruktur.....	53
4.4.5	Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Mikrostruktur.....	55
4.5	Laserstrukturierung .....	55
4.5.1	Abtragsrate und Topographieänderungen .....	55
4.6	Eigenschaften der Schichten .....	58
4.6.1	Dichte.....	58

---

4.6.2	Eigenspannungen .....	60
4.7	Elektrochemische Charakterisierung der SnO <sub>2</sub> -Dünnschichten als Anode in Lade- und Entladeversuchen .....	61
<b>5</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>68</b>
5.1	Kenngößen des Beschichtungsprozesses .....	68
5.2	Phasenanalyse und Strukturbestimmung .....	70
5.2.1	Elementare Zusammensetzung .....	70
5.2.2	Röntgenbeugungsuntersuchungen .....	72
5.2.3	Phasenanalyse mit Hilfe der Raman-Spektroskopie .....	73
5.2.4	Phasenanalyse mit Hilfe der FTIR .....	74
5.3	Einfluss der Prozessparameter auf Mikrostruktur und Schichteigenschaften .....	75
5.4	Abtragsschwelle und effektiver Absorptionsindex .....	80
5.5	Elektrochemisches Verhalten in Lade- und Entladeversuchen .....	81
5.6	Kritische Diskussion und Ausblick .....	87
<b>6</b>	<b>Wirtschaftliche Diskussion .....</b>	<b>89</b>
6.1	Marktanalyse für Lithium-Ionen Batterien .....	89
6.2	Kohlendioxid Problematik .....	90
6.3	Hersteller von Lithium-Ionen Batterien für Automobile .....	91
6.4	Zellsicherheit .....	92
6.5	Alternativen zu Li-Ionen Batterien .....	92
6.6	Verfügbarkeit von Rohstoffen .....	93
6.6.1	Lithium .....	93
6.6.2	Lithiumbedarf abhängig vom Elektrodenmaterial .....	95
6.6.3	Zinn .....	96
6.6.4	Silizium .....	97
6.7	Vorteile von Dünnschichtbatterien .....	97
6.8	Verfahrensvergleich bei der Schichtherstellung .....	98
6.8.1	Physikalische Gasphasenabscheidung .....	98
6.8.2	Chemische Verfahren .....	99
6.8.3	Chemische Gasphasenabscheidung .....	100
6.8.4	Sprühverfahren .....	100
6.8.5	Beschichtungsverfahren mit integrierter Strukturierung .....	101
6.8.6	Verfahrensbewertung .....	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>106</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>108</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>123</b>
9.1	Berechnung der Laderaten für SnO <sub>2</sub> -Dünnschichtanoden .....	123
9.2	Berechnung des effektiven Absorptionsindex und der Schwellenenergiedichte .....	124

---

9.3 Röntgenbeugungsdiagramme bei 1,0 Pa, mit und ohne HF-Substratvorspannung, bei 0 %, 3,5 % und 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas auf Edelstahlsubstraten	126
9.4 Literatur zu magnetronzerstäubten SnO <sub>2</sub> -Schichten.....	127
9.5 Literatur zu elektrochemisch untersuchten SnO <sub>2</sub> -Schichten (teilweise mit Additiven) .....	129

## Abkürzungen

10 x 10	Bezeichnung für die Laserstrukturierung: 10 µm breite Stege und 10 µm breite Kanäle
20 x 10	Bezeichnung für die Laserstrukturierung: 20 µm breite Stege und 10 µm breite Kanäle
AFM	Atomic force microscope, Rasterkraftmikroskop
Ar	Argon
Ar <sup>+</sup>	Argonionen
C	Kohlenstoff
CAD	Computer aided design
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
HF(-Targetleistung)	Hochfrequenz(-Targetleistung)
KrF	Kryptonfluorid
Li	Lithium
LiAl	Lithiumaluminium
LIB	Lithium-Ionen Batterie
LiC <sub>6</sub>	Lithiumcarbid
LiCoO <sub>2</sub>	Lithiumkobaltoxid
LiMnO <sub>2</sub>	Lithiummanganoxid
LiPF <sub>6</sub>	Lithiumhexafluorophosphat
Li <sub>3</sub> Sb	Lithiumantimon
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	Lithiumsilizium
Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	Lithiumzinn
LiWO <sub>2</sub>	Lithiumwolframoxid
N	Stickstoff
Ni	Nickel
O <sub>2</sub>	Sauerstoff(molekül)
O	Sauerstoff
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup>	Sauerstoffionen
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	Solid-Electrolyt-Interface (Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt)

## Abkürzungen

---

Si	Silizium
Sn	Zinn
SnO <sub>2</sub>	Zinn(IV)-oxid
SnO	Zinn(II)-oxid
Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zinn(II, IV)-oxid
Sn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Zinn(II, IV)-oxid
Vgl.	Vergleiche
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung
XRR	X-ray reflection, Röntgenreflektometrie



## Formelzeichen

$A$	[m <sup>2</sup> ]	Plasmabegrenzende Fläche
$A_{1(2)}$	[m <sup>2</sup> ]	Sondenfläche 1 (2)
$\alpha_{\text{eff}}$	[1/m]	Effektiver Absorptionsgrad
$\alpha_i$		Bohm-Faktor, in Niederdruckplasmen zwischen 0,6 und 1
$\alpha$		Ionisierungsgrad
$C/2$	[A]	Ladestrom, mit dem eine gegebene Ladung in 2 h erreicht wird
$C/20$	[A]	Ladestrom, mit dem eine gegebene Ladung in 20 h erreicht wird
$d$	[m]	Gitterebenenabstand
$d_{\text{Sch}}$	[m]	Schichtdicke
$d_{\text{Sub}}$	[m]	Substratdicke
$\varepsilon$	[J/m <sup>2</sup> ]	Energiedichte
$e_0$	[As]	Elementarladung
$\varepsilon_0$	[J/m <sup>2</sup> ]	Schwellenenergiedichte
$\varepsilon_L$	[J/m <sup>2</sup> ]	Charakteristische Laserenergiedichte
$\epsilon_0$	[As/Vm]	Dielektrizitätskonstante
$E_0$	[V/m]	Elektrische Feldstärke
$E_{\text{Ion}}$	[eV]	Ionenenergie
$E_{\text{Sn-O}}$	[eV]	Energie der Sn-O Beschichtungsteilchen
$E_g$	[Wh/kg]	Gravimetrischer Energieinhalt
$E_s$	[GPa]	Elastizitätsmodul des Substrats
$E_{\text{SB}}$	[eV]	Oberflächenbindungsenergie
$E_v$	[Wh/dm <sup>3</sup> ]	Volumetrischer Energieinhalt
$f$	[1/s]	Frequenz
$F$	[As/mol]	Faraday-Konstante
$h$	[m]	Abtragtiefe pro Laserpuls

$h_P$	[Js]	Planck-Konstante
H	[m]	Durchbiegehöhe
$I_i^s$	[A]	Ionensättigungsstrom
$I_d$	[A]	Gemessener Strom
$j_e^s$	[A/m <sup>2</sup> ]	Elektronensättigungsdichte
$j_i^s$	[A/m <sup>2</sup> ]	Ionensättigungsstromdichte
$j_e^a$	[A/m <sup>2</sup> ]	Elektronenanlaufstromdichte
$k_B$	[J/K]	Boltzmann-Konstante
L	[m]	Scanlänge
$L_G$	[Ah/kg]	Gravimetrischer Ladungsinhalt
$L_V$	[Ah/dm <sup>3</sup> ]	Volumetrischer Ladungsinhalt
$\lambda$	[m]	Wellenlänge
$\lambda_D$	[m]	Debyelänge
M	[g/mol]	Molare Masse
$M_{SnO_2}$	[g/mol]	Molare Masse von SnO <sub>2</sub>
$m_e$	[kg]	Elektronenmasse
$m_i$	[kg]	Ionenmasse
$m_{SnO_2}$	[kg]	Masse der SnO <sub>2</sub> -Schicht
n		Anzahl der bei einer Reaktion umgesetzten Elektronen
$n_e$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Elektronendichte
$n_i$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Ionendichte
$\dot{n}_i$	[1/s·cm <sup>3</sup> ]	Rate an Atomen pro Flächeneinheit, die unter die Schichtoberfläche subplantiert werden
$n_l$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Ladungsträgerdichte
$\dot{n}_R$	[1/s·cm <sup>2</sup> ]	Rate an subplantierten Atomen pro Flächeneinheit, die zurück zur Schichtoberfläche relaxieren
$n_{SnO_2}$	[mol]	Stoffmenge einer SnO <sub>2</sub> -Schicht
$n_0$	[1/cm <sup>3</sup> ]	Neutralteilchendichte
N		Pulsanzahl
$N_A$	[mol <sup>-1</sup> ]	Avogadro-Konstante
$P_{HF}$	[W]	Hochfrequenztargetleistung

Q	[As]	Ladung
$r_0$	[m]	Bohrscher Radius
R	[m]	Schichtkrümmungsradius
$R_q$	[m]	Mittenrauwert
$R_{Sub}$	[m]	Krümmungsradius des Substrats vor dem Beschichten
$T_0$	[K]	Neutralteilchentemperatur
$T_i$	[K]	Ionentemperatur
$T_e$	[K]	Elektronentemperatur
$\Theta$	[°]	Braggwinkel
U	[V]	Zellspannung
$U_d$	[V]	Angelegte Spannung
$U_{HF}$	[V]	Hochfrequenzspannung
$U_{Pl-W}$	[V]	Potentialdifferenz zwischen Plasma und Rezipientenwand
$U_{T,SB}$	[V]	Targetspannung bzw. „Self-Bias“
$U_{S,SB}$	[V]	Substratvorspannung bzw. „Self-Bias“
$\nu$		Poissonzahl, Querkontraktionszahl
Y	[N/m <sup>2</sup> ]	Young Modulus
$Y_{tot}$		Totale Zerstäubungsrate
$\rho$	[g/cm <sup>3</sup> ]	Dichte
$\Phi_i$	[A/cm <sup>2</sup> ]	Ionenstromdichte
$\Phi_e$	[A/cm <sup>2</sup> ]	Elektronenstromdichte
$\Phi_{Sn-O}$	[A/cm <sup>2</sup> ]	Beschichtungsteilchenstromdichte
$\gamma$		Beschreibt Stöße im Plasma
“		Zoll = 2,54 cm



# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die immer weiter fortschreitende Entwicklung im Bereich der Mikroelektronik führte in den vergangenen Jahren zur Entwicklung einer Vielzahl von handlichen Geräten mit großer elektrischer Leistungsfähigkeit. Um diese netzunabhängig verwenden zu können, werden Batterien eingesetzt.

Auch wenn die Grundlagen für Batterien bereits im 19. Jahrhundert geschaffen wurden, sind unsere heutigen Akkumulatoren eine Entwicklung, die Mitte des 20. Jahrhunderts an Bedeutung gewann.

Erst der Einsatz von nichtwässrigen Elektrolyten und negativen Elektroden aus Lithium oder Natrium führte zum Siegeszug der Batterien, die heute unsere Digitalkameras, Mobiltelefone oder Notebooks mit Energie versorgen. Neben den steigenden Anforderungen der Elektronikindustrie an Leistungsfähigkeit und Miniaturisierungsgrad kommt neuerdings das große Interesse der Energiewirtschaft und Automobilhersteller an der elektrochemischen Speicherung von Energie hinzu. Strengere Gesetze und das steigende Bewusstsein in Hinblick auf den Klimawandel zwingen die Unternehmen, die Energieeffizienz zu steigern und Abgase zu vermeiden. Als Reaktion auf diese Herausforderungen setzt die Industrie auf Hybrid- oder Elektrofahrzeuge.

All diese Entwicklungen sorgen weltweit für intensive Forschungsanstrengungen, um immer leistungsfähigere Batterien herstellen zu können.

Lithium ist durch sein stark negatives Potential, seine niedrige molare Masse und der damit verbundenen hohen spezifischen Ladung von besonderem Interesse.

Die ersten Lithiumbatterien basierten auf einer hochreaktiven Lithiummetallelektrode. Diese wurde durch eine Passivschicht aus Produkten der Reaktion Anode-Elektrolytlösung kinetisch stabilisiert. Insbesondere bei Sekundärzellen bilden sich durch andauernde Lade- und Entladvorgänge dendritische Abscheidungen, die zur gegenüberliegenden Kathode durchwachsen und einen Kurzschluss verursachen konnten **[BES86]**.

Dieses Sicherheitsrisiko wurde schließlich durch Lithium-Ionen Batterien (LIB), die auf Elektroden aus reinem Lithium verzichten, entschärft.

Im Fokus des Interesses steht seitdem die Optimierung der Elektroden und Elektrolyten. Dabei spielt die Materialwissenschaft bei der Suche nach einem möglichst perfekten Gesamtsystem eine entscheidende Rolle. Neben der Materialwirtschaft sind insbesondere auch die Herstellungsmethoden von entscheidender Bedeutung.

Da die Geschwindigkeit der Ein- und Auslagerung von Lithiumionen durch den langsamen Transport in den Festkörperelektroden begrenzt ist, setzt man große Hoffnungen in die Dünnschichttechnologie. Neben den für die Lithium-Ionen kurzen Wegen in das Elektrodenmaterial

besteht auch die Möglichkeit, den Elektrolyt als sehr dünne Festkörperschicht auszulegen. Diese Eigenschaft erweist sich als günstig, da der Elektrolyt nur als Transportmedium benötigt wird und nicht an den Lade- und Entladereaktionen teilnimmt **[WIN05]**.

Mit dem in dieser Diplomarbeit gewählten Verfahren der Magnetronzerstäubung ist es möglich, nanokristalline Dünnschichten mit maßgeschneiderten Schichteigenschaften herzustellen. Dadurch ist das Verfahren interessant für die Batterieforschung.

Weiterhin soll diese Arbeit an die vorhandenen Forschungsergebnisse zum Materialsystem Li-Co-O, dass als Dünnschichtkathodenmaterial in Lithium-Ionen Batterien Verwendung findet, anknüpfen **[KET08]**. Mit dem sich in Entwicklung befindlichen Festelektrolyten und dem in dieser Arbeit thematisierten SnO<sub>2</sub> als Anodenmaterial wird das Institut für Materialforschung I (IMF I) mittelfristig eine funktionstüchtige Hochleistungsdünnschichtbatterie entwickeln können.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von Dünnschichtanodenmaterialien auf SnO<sub>2</sub> Basis mittels Magnetronzerstäubung. Die Schichten sollen laserstrukturiert und wärmenachbehandelt werden. Weitere Schwerpunkte liegen auf der Charakterisierung der Schichten und auf einer anschließenden wirtschaftlichen Analyse von Produktionsverfahren und Ressourcenrestriktionen. Bei der Schichtcharakterisierung sollen Struktur, Konstitution, Oberfläche, Morphologie und Schichteigenschaften untersucht werden. Bei ausgewählten Schichten soll geprüft werden, ob eine Laserstrukturierung möglich ist. Batterietests sollen Aufschluss geben, welche Herstellungsparameter optimal sind und ob eine Laserstrukturierung im Materialsystem Sn-O Vorteile bringt.

In der wirtschaftlichen Analyse werden Produktionsverfahren gegenübergestellt, mit denen sich SnO<sub>2</sub> Schichten herstellen lassen. Die Verfahren werden anhand ihrer Eignung zur Elektrodenherstellung für Batterien bewertet. Weiterhin soll sowohl über die Triebkräfte diskutiert werden, die den Einsatz von Lithium-Ionen Batterien forciert haben, als auch über das Potenzial der neuen Batterien den Straßenverkehr zu revolutionieren. Letztendlich sind bei der Wahl des Elektrodenmaterials materialwirtschaftliche Bedingungen von entscheidender Bedeutung. Es soll daher auch diskutiert werden, ob SnO<sub>2</sub> in der Lage ist, den herkömmlich als Anode verwendeten Graphit zu substituieren.

## 2 Grundlagen und Literaturübersicht

Gegenstand dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung dünner  $\text{SnO}_2$ -Schichten, die als Anodenmaterialien in Lithium-Ionen Batterien eingesetzt werden sollen. Zum besseren Verständnis soll sowohl das Material  $\text{SnO}_2$  beschrieben als auch auf die generelle Funktionsweise und Leistungsparameter von Batterien eingegangen werden. Von besonderem Interesse ist auch die Klärung der Anforderungen an Anodenmaterialien, um maßgeschneiderte Schichtkonzepte entwickeln zu können.

### 2.1 Elektrochemische Energiespeicher

Die Funktion von Batterien basiert auf elektrochemischen Reaktionen von Werkstoffen. Die erzeugte Energie ist direkt von der eingesetzten Quantität der Materialien abhängig. Es ist daher leicht nachzuvollziehen, warum eine Miniaturisierung von Batterien nicht möglich ist. Im Gegensatz zu Mikrochips ist eine Verkleinerung von Batterien mit gleichzeitig erhöhter Leistung nur schwer zu realisieren. Die Optimierung der Energiedichte erfolgt hauptsächlich über Auswahl und Kombination der Elektrodenmaterialien. LIB bestechen im Gegensatz zu herkömmlichen Blei- oder Nickelmetallhydridakkumulatoren durch geringeres Gewicht und höhere Energiedichten und stellen somit einen Meilenstein in der Batteriegeschichte dar.

Im folgenden Abschnitt soll kurz auf Batteriekenngrößen, Leistungsparameter, Aufbau und Funktionsweise von LIB eingegangen werden.

#### 2.1.1 Galvanische Elemente und Batterien

Eine Kombination zweier verschiedener Metalle in einer elektrolytischen Lösung nennt man Galvanisches Element. Mit einem solchen Element kann chemische in elektrische Energie umgewandelt werden. In einer Galvanischen Zelle läuft räumlich getrennt eine Oxidation parallel zu einer Reduktion ab, die gemeinsam eine Redoxreaktion bilden. Zwischen beiden Elektroden fließen ein Ionen- und ein Elektronenstrom. Eine Batterie besteht aus mehreren zusammengeschalteten Galvanischen Zellen [GER74].

#### 2.1.2 Batteriekenngrößen und Leistungsparameter

Die Menge der gespeicherten Energie hängt zum einen davon ab, wie viel chemische Energie in dem vorgegebenen Volumen gespeichert werden kann und zum anderen, wie viel Energie bei der chemischen Umwandlung abgegeben werden kann [EIC90]. Gibt man die Energie abhängig vom Gewicht der Batterie an, so spricht man vom gravimetrischen Energieinhalt:

$$E_G [Wh \cdot kg^{-1}] = \frac{U [V]}{\frac{1}{L_{G,a} [Ah \cdot kg^{-1}]} + \frac{1}{L_{G,k} [Ah \cdot kg^{-1}]}} \quad (2.1)$$

Analog wird die Energie, bezogen auf das Volumen, als volumetrischer Energieinhalt oder Energiedichte bezeichnet:

$$E_V [Wh \cdot dm^{-3}] = \frac{U [V]}{\frac{1}{L_{V,a} [Ah \cdot dm^{-3}]} + \frac{1}{L_{V,k} [Ah \cdot dm^{-3}]}} \quad (2.2)$$

$E_G$ : Gravimetrischer Energieinhalt,  $E_V$ : Volumetrischer Energieinhalt,  $U$ : Zellspannung,  $L_{G,a}$ : Theoretischer Ladungsinhalt der Anode bezogen aufs Gewicht,  $L_{G,k}$ : Theoretischer Ladungsinhalt Kathode bezogen aufs Gewicht,  $L_{V,a}$ : Theoretischer Ladungsinhalt der Anode bezogen auf das Volumen,  $L_{V,k}$ : Theoretischer Ladungsinhalt der Kathode bezogen auf das Volumen

Um einen hohen Energieinhalt zu erreichen, benötigt man folglich Elektrodenmaterialien mit großer spezifischer Ladung bzw. Ladungsdichte und hoher Zellspannung.

Der Ladungsinhalt wird auch als Speicherfähigkeit oder „Kapazität“ bezeichnet. Als gravimetrischen Ladungsinhalt bezeichnet man die Anzahl an freigesetzten oder aufgenommenen Elektronen an den Elektroden pro Masseneinheit.

$$L_G [Ah \cdot kg^{-1}] = \frac{n \cdot F \left[ \frac{A \cdot h}{mol} \right]}{M \left[ \frac{kg}{mol} \right]} \cdot 10^3 = \frac{n \cdot 26,8}{M} \cdot 10^3 \quad (2.3)$$

Analog versteht man unter dem volumetrischen Ladungsinhalt die Anzahl an freigesetzten oder aufgenommenen Elektronen an den Elektroden pro Volumeneinheit.

$$L_V [Ah \cdot dm^{-3}] = \frac{n \cdot F \left[ \frac{A \cdot h}{mol} \right] \cdot d \left[ \frac{kg}{dm^3} \right]}{M \left[ \frac{kg}{mol} \right]} \cdot 10^3 = \frac{n \cdot 26,8 \cdot d}{M} \cdot 10^3 \quad (2.4)$$

$L_G$ : Gravimetrischer Ladungsinhalt,  $L_V$ : Volumetrischer Ladungsinhalt,  $n$ : Anzahl der bei der Reaktion umgesetzten Elektronen bzw. Wertigkeit des Elements,  $F$ : Faraday Konstante,  $M$ : Molare Masse des Elektrodenmaterials,  $d$ : Dichte des Elektrodenmaterials



## Zyklenstabilität

Die Zyklenstabilität beschreibt das mögliche Wiederaufladevolumen der Elektrode beim Laden und Entladen in Prozent. Ein Zyklus entspricht einem Lade- und anschließenden Entladevorgang. Es wird eine möglichst hohe Wiederherstellung des Ladungsinhalts gefordert, um eine stabile Batterieleistung während des Einsatzes zu ermöglichen.

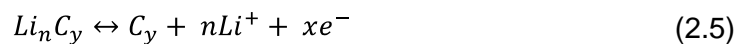
## 2.2 Aufbau und Funktionsprinzip der Li-Ionen Batterie

Batterien sind elektrochemische Energiespeicher, die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln. Bei Akkumulatoren (Sekundärzellen) lässt sich dieser Prozess umkehren. Mit elektrischer Energie lassen sich die chemischen Ausgangsprodukte reversibel wieder herstellen [EIC90].

Es muss hervorgehoben werden, dass der Ausdruck „Lithium-Ionen Batterie“ nur der Sammelbegriff für Akkumulatoren mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialkombinationen ist. Grund für die Vielfalt ist das unterschiedliche Abschneiden der Elektrodenmaterialien im Spannungsfeld der Anforderungen „Sicherheit, Kosten, Langzeitstabilität, Kapazität, Umweltverträglichkeit, Produktion, Ressourcen, Ladegeschwindigkeit und Entladegeschwindigkeit“. Die Auswahl des Elektrodenmaterials, insbesondere im Kathodenbereich, ist daher immer ein Kompromiss. Eine Elektrodenmaterialkombination die in allen Anforderungsbereichen dominiert, gibt es nicht.

Abbildung 2-1 illustriert den Ionentransfer in einer wiederaufladbaren, sekundären Lithium-Ionen Batterie am Beispiel einer Kohlenstoffanode und einer Metalloxidkathode. Entladen wird die Batterie über den Transport von  $\text{Li}^+$  aus der  $\text{Li}_x\text{C}_y$  Anode zur  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  Kathode. M steht dabei für ein Übergangsmetall. Die Ladungen fließen in die entgegengesetzte Richtung. Die Aufgabe des Elektrolyts besteht im Transport der Lithiumionen [BES95], [WIN99].

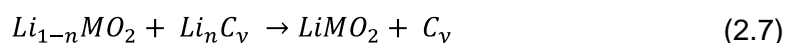
Beim Entladen der Anode läuft Reaktionsgleichung (2.5) ab:

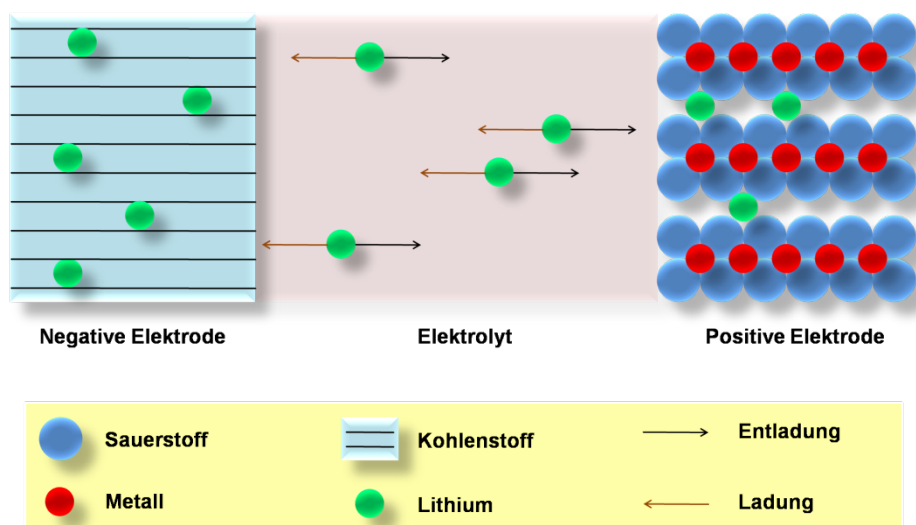


Beim Entladen der Kathode läuft Reaktionsgleichung (2.6) ab:



Aus den Gleichungen (2.5) und (2.6) ergibt sich die Zellreaktion (2.7):





**Abbildung 2-1:** Prinzip der Lade- und Entladereaktion in einer Lithium-Ionen Batterie

## 2.3 Anodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien

Die Entwicklung der Anodenmaterialien begann mit dem Einsatz metallischen Lithiums. Dieses wurde aus Sicherheitsgründen durch Kohlenstoff ersetzt. Momentan stellen diese Graphitanoden bei Lithium-Ionen Batterien den Standard dar. Es gibt jedoch Materialsysteme mit deutlich höherer Speicherkapazität. Nachfolgendes Kapitel beschreibt interessante Anodenmaterialien, aktuelle Forschungsansätze und behandelt das Materialsystem Sn-O.

### 2.3.1 Klassifikation von Anodenmaterialien und aktuelle Forschungsansätze

Aus den Formeln des Ladungsinhalts, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, geht deutlich hervor, warum Lithium so interessante Eigenschaften für Batterien hat. Lithium ist das leichteste Metall und hat eine niedrige molare Masse. Deshalb haben Lithium-Elektroden die höchsten gravimetrischen Ladungsinhalte. Weiterhin besitzt Lithium ein hohes Normalpotential, sodass in Kombination mit der Kathode Spannungen von bis zu 3 V erzeugt werden können.

Volumetrisch gesehen muss Lithium jedoch nicht die beste Wahl sein. Dies liegt unter anderem an der niedrigen Dichte und an der Eigenschaft, dass Lithium bei der Entladung nur ein Elektron umsetzen kann. Es lohnt sich daher andere Anodenmaterialien (vgl. Tabelle 2-2) in die Überlegung mit einzubeziehen. Doch auch hier ist eine Entscheidung für eine Alternative zu Lithium nicht leicht zu treffen. So bildet Aluminium, welches den höchsten volumetrischen Ladungsinhalt hat, sehr stabile Oxidschichten aus, die für die Ionen nicht zu durchdringen sind. Versucht man diese Oxidschichten mittels basischer Elektrolyten zu vermeiden, kommt es zur Selbstentladung der Anode. Im Gegensatz dazu bleibt Lithium trotz seines Schutzfilms elektrochemisch aktiv [EIC90].

Der kommerzielle Erfolg setzte jedoch erst mit dem Verzicht auf eine metallische Lithiumelektrode ein. Die Gefahr, dass sich bei Lithium-Akkumulatoren dendritisches Lithium bildet, zur Kathode wächst und einen Kurzschluss verursacht, wurde als zu hoch eingestuft. Durch die hohe Reaktivität und den niedrigen Schmelzpunkt des Lithiums kann sich mit den Elektrolyten schnell ein explosives Gemisch bilden. Mit der Entwicklung von Anodenmaterialien aus Kohlenstoff konnten Sicherheitsbedenken weitgehend ausgeräumt werden.

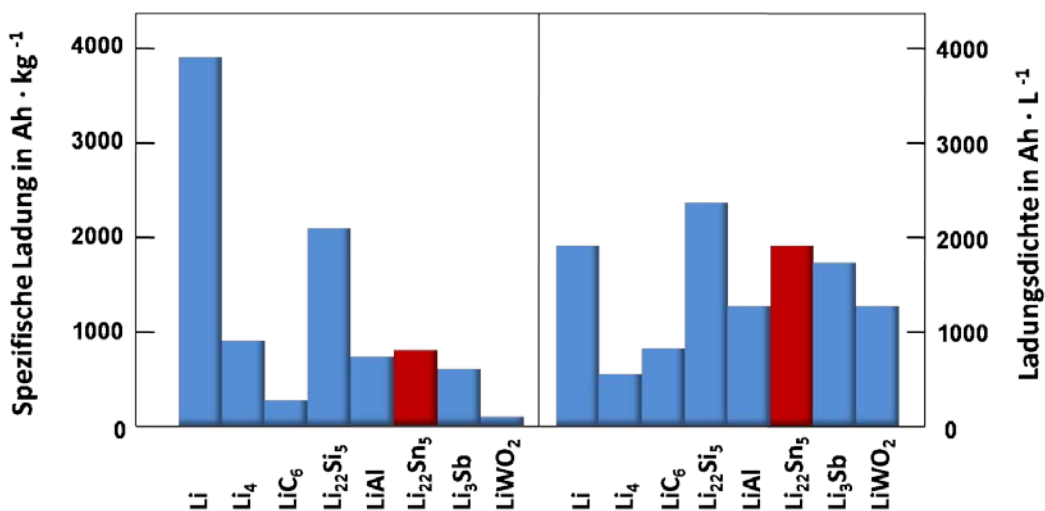
Material	Atomgewicht	Standardpotential bei 25 °C [V]	Dichte [g·cm <sup>-3</sup> ]	Schmelzpunkt [°C]	Valenzwechsel	elektrochemisches Äquivalent		
						[Ah·g <sup>-1</sup> ]	[g·Ah <sup>-1</sup> ]	[Ah·cm <sup>-3</sup> ]
Lithium	6,94	-3,05	0,54	180	1	3,86	0,259	2,08
Natrium	23,0	-2,7	0,97	97,8	1	1,16	0,858	1,12
Magnesium	24,3	-2,4	1,74	650	2	2,20	0,454	3,8
Aluminium	26,9	-1,7	2,7	659	3	2,98	0,335	8,1
Calcium	40,1	-2,87	1,54	851	2	1,34	0,748	2,06
Eisen	55,8	-0,44	7,85	1528	2	0,96	1,04	7,5
Zink	65,4	-0,76	7,1	419	2	0,82	1,22	5,8
Cadmium	112	-0,40	6,65	321	2	0,48	2,10	4,1
Blei	207	-0,13	11,3	327	2	0,26	3,87	2,9

**Tabelle 2-1:** Kennzahlen von Anodenmaterialien [EIC90]

Heutige Li<sup>+</sup>-Speichermaterialien müssen in der Lage sein, Li<sup>+</sup> reversibel aufzunehmen oder abzugeben. Die positiven Li<sup>+</sup>-Ionenladungen werden durch Elektronenaufnahme des Wirtsmaterials neutralisiert.

Als Beispiele für Li<sup>+</sup>-Speichermaterialien gelten lamellare Kohlenstoffe, Übergangsmetalloxide oder Lithium-Metalllegierungen.

Die Verwendung eines nichtaktiven Wirtsmaterials führt im Vergleich zu einer Lithium-Metallelektrode zu einem deutlichen Absinken der theoretischen Ladungsdichte. Lithium-Ionen sind jedoch wesentlich kleiner als Lithium-Atome. Wie in Abbildung 2-2 ersichtlich, ist es möglich Packungsdichten zu erreichen, die vergleichbar zu reinem Lithium sind und damit auch ähnliche Ladungsdichten aufweisen. Weiterhin ist zu beachten, dass reine Lithium-Elektroden für akzeptable Zyklenzahlen wegen einer Ladungseffizienz unter 100 % eine vielfache Überdimensionierung benötigen, um mittelfristig ein festgesetztes Kapazitätsniveau halten zu können [WIN99].



**Abbildung 2-2:** Spezifische Ladungen und Ladungsdichten von Aktivmassen für Lithium-Zellen. Li<sub>4</sub> bezeichnet einen vierfachen Überschuss an Li-Metall, welches für eine ausreichende Zyklenzahl benötigt wird [WIN99].

Besonders interessant für Batterien sind demnach die Lithiumlegierungen Li<sub>22</sub>Si<sub>6</sub> und Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>, die wesentlich höhere Ladungsdichten aufweisen als Li<sub>4</sub> und LiC<sub>6</sub>.

Das Speichern von Lithium-Ionen bei diesen Legierungen führt jedoch zu starken Volumenschwankungen. Daraus resultierten große mechanische Beanspruchungen, die die Zyklenzahl drastisch reduzieren. Daher ist ein Einsatz dieser Materialien nicht ohne weiteres möglich [WAN07], [XIE05].

Tabelle 2-2 verdeutlicht, welche großen Volumenunterschiede bei Lithium-Verbindungen zwischen geladenem und ungeladenem Zustand vorliegen können. Steigt in Graphitanoden das Volumen bei der Lithiuminterkalation um zehn Prozent, so verzeichnet man bei Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> 259 Prozent Volumenzunahme.

Verbindung	Spezifische Kapazität (Ah/g)	Volumetrische Kapazität (Ah/cm <sup>3</sup> )	Volumen im geladenen Zustand (m <sup>3</sup> /Ah)	Volumen im entladenen Zustand (cm <sup>3</sup> /Ah)	Volumenänderung (%)
Li	3,861	2,06	0,485	-	-
Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	0,790	2,023	0,494	0,138	259
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	2,012	2,374	0,421	0,102	312
Li <sub>3</sub> Sb	0,564	1,788	0,559	0,227	147
Li <sub>3</sub> As	0,840	2,041	0,490	0,163	201
LiAl	0,790	1,383	0,723	0,373	94
LiC <sub>6</sub>	0,339	0,760	1,316	1,195	10

**Tabelle 2-2:** Vergleich von Lithium-Verbindungen [BRO04]

Um das Problem der Volumenexpansion zu kontrollieren, werden folgende Überlegungen angestellt:

Mit dem Einsatz von nanokristallinen Werkstoffen sinkt die absolute Volumenausdehnung und die Diffusionslänge beim Ein- und Ausbau von Lithium-Ionen [WIN99b]. Es wird daher davon ausgegangen, dass nanokristalline Werkstoffe eine bessere Zyklenstabilität und durch die größere Oberfläche zusätzlich eine bessere katalytische Aktivität der Anoden haben [XIE05]. So konnte gezeigt werden, dass mit abnehmender Teilchengröße das Zyklenverhalten deutlich verbessert werden kann. Umgekehrt steigt mit zunehmender Oberfläche der irreversible Verbrauch von Lithium zur Bildung einer Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt (engl.: Solid Electrolyte Interface, SEI). Dennoch ist das Zyklenverhalten von nanokristallinem Zinn erheblich besser als das von porösem Zinn [WIN99b].

Neben möglichst kleinen Teilchen wird auch eine einheitliche Teilchenverteilung angestrebt. Je geordneter die Verteilung, desto moderater ändert sich bei der Ein- und Auslagerung das Volumen. Daher geht man von einer stabileren Mikrostruktur und verbesserten Leistungsfähigkeit aus [WAN05].

Weiterhin werden zu Materialien, die aktiv Lithium speichern können, inaktive Materialien hinzugefügt, die eine inaktive Matrix bilden. Diese sollen dazu dienen, die Volumenexpansion abzufedern. Es existieren auch Ansätze, binäre Phasen aus zwei aktiven Materialien mit unterschiedlicher Volumenausdehnung zu kombinieren, um mechanische Spannungen beim Laden und Entladen zu reduzieren [WAC01], [WIN99b].

Weitere Forschungsansätze sind die Generierung von porösen, durchlässigen Matrizen aus Nanokohlenstoffröhren oder -drähten, die mit aktiven Materialien beschichtet oder kombiniert werden [WAN05], [WAN08], [WAN03]. Es gibt allerdings auch vielversprechende Ansätze auf den Kohlenstoffverbund zu verzichten und direkt aktive Speichermaterialien aus Nanodrähten aufzubauen [YIN05a], [YIN05b].

Dünnschichten führen ebenfalls zu einer besseren Zyklenstabilität durch abgefederte Volumenexpansion [NAM99].

Es existieren ebenfalls Ansätze, die oben genannten Methoden zu kombinieren.

Literaturergebnisse zu magnetronzerstäubten SnO<sub>2</sub>-Schichten können dem Anhang 9.4 entnommen werden. Magnetronzerstäubte SnO<sub>2</sub> Schichten wurden primär für Gassensoren hergestellt. Ergebnisse zu magnetronzerstäubten SnO<sub>2</sub>-Dünnschichten für Lithium-Ionen Batterien lagen von Lee et al. [LEE01] Song et al. [SON09] und Nam et al. vor [NAM01].

Literaturergebnisse zu elektrochemisch getesteten SnO<sub>2</sub>-Schichten können dem Anhang 9.5 entnommen werden.

### 2.3.2 Das Materialsystem Sn-O

#### SnO<sub>2</sub>:

Zinndioxid ist eine der Formen, in denen Zinn in der Natur vorkommen kann. Es ist schwer löslich und sublimiert oberhalb von 1800 °C [MUE81]. SnO<sub>2</sub> besitzt eine molare Masse von

150,689 g/mol und eine Dichte von  $6,95 \text{ g/cm}^3$ . Weiterhin ist  $\text{SnO}_2$  ein n-Halbleiter mit Sauerstoffleerstellen und einer Bandlücke von 3,6 eV. Wie in Abbildung 2-3 a) veranschaulicht, kristallisiert  $\text{SnO}_2$  in der rutilen Struktur mit Raumgruppe  $P 4_2/mnm$  [KAT71], Punktgruppe  $D_{4h}^{14}$  [GEU84] und hat eine tetragonale Einheitszelle. Die Gitterparameter von tetragonalen  $\text{SnO}_2$  betragen  $a = b = 0,47374 \text{ nm}$  und  $c = 0,31864 \text{ nm}$  [BAT05].  $\text{SnO}_2$  ist das thermodynamisch stabilste Zinnoxid.

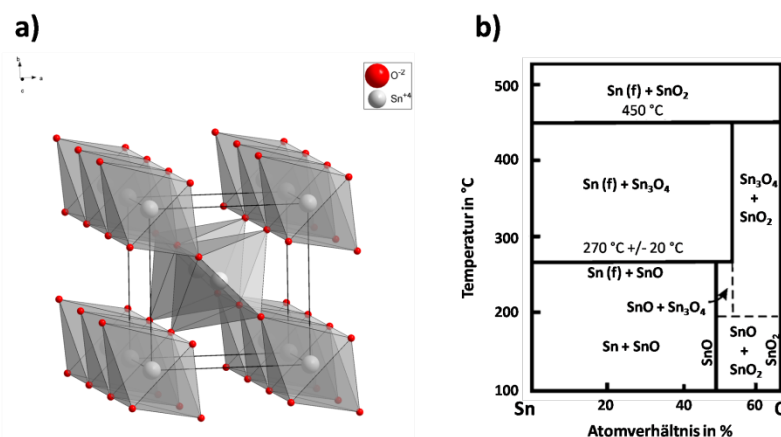


Abbildung 2-3: a) Rutiler Struktur des  $\text{SnO}_2$  und b) Sn-O Phasendiagramm bei Atmosphärendruck [BAT05]

### SnO:

Da Sn zwei Oxidationsstadien besitzt, existiert neben Zinn(IV)-oxid auch Zinn(II)-oxid. Die Bandlücke liegt bei  $\text{SnO}$  zwischen 2,5 und 3 eV und ist damit deutlich niedriger als bei  $\text{SnO}_2$ . Die Dichte von  $\text{SnO}$  beträgt  $6,45 \text{ g/cm}^3$ . Abhängig von den Beschichtungsparametern kann  $\text{SnO}$  in der tetragonalen Lithargestruktur (vgl. Abbildung 2-4), mit Raumgruppe  $P4/nmm$ , oder in der orthorombischen Struktur kristallisieren. Die Gitterparameter betragen  $a = b = 0,38029 \text{ nm}$  und  $c = 0,48382 \text{ nm}$  [PAN80]. Anhand des Phasendiagramms in Abbildung 2-3 b) lässt sich feststellen, dass es Zwischenphasen von Sn(IV) und Sn(II) gibt, die in der Literatur mit  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  angegeben werden. Diese Mischphase kann bei der Wärmebehandlung von unterstöchiometrischem  $\text{SnO}_x$  ( $x < 2$ ) in Sauerstoffatmosphäre entstehen, wenn sich der Gitterebenenabstand von  $\text{SnO}$  und  $\text{SnO}_2$  unterscheidet. Ist der Gitterebenenabstand fast identisch, so findet ein direkter Übergang von  $\text{SnO}$  zu  $\text{SnO}_2$  statt [CHO97].

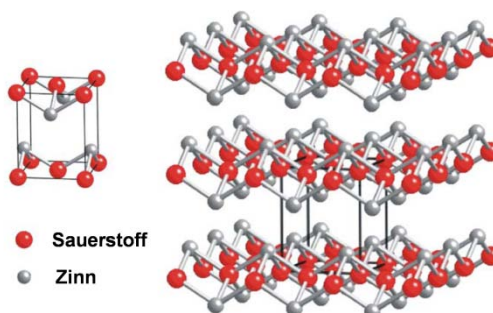


Abbildung 2-4: a) Litharge-Struktur des  $\text{SnO}$  [BAT05]

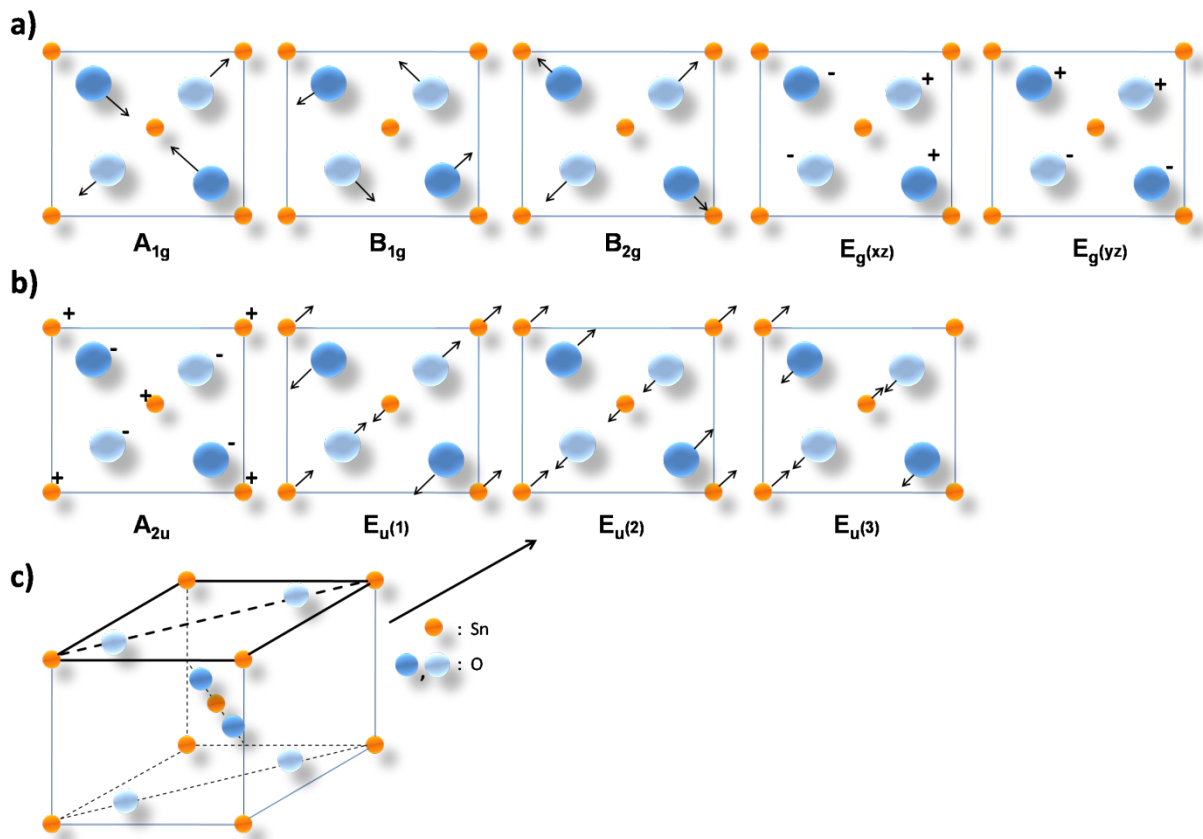
## Phononenmodell von SnO und SnO<sub>2</sub>:

### SnO<sub>2</sub>:

Mit Hilfe der Raman- (Kapitel 3.5.2) oder Infrarotspektroskopie (Kapitel 3.5.3) ist es möglich, zwischen SnO und SnO<sub>2</sub> zu differenzieren. Für SnO<sub>2</sub> gibt es 18 Vibrationsmoden, die in (2.8) unter dem Symmetrietypen  $\Gamma$  beschrieben werden. Von diesen 18 Moden sind zwei infrarotaktiv ( $A_{2u}$  und die dreifach degenerierte  $E_u$ ) und liegen im Frequenzbereich 250-600 cm<sup>-1</sup>. Die vier Raman-aktiven Moden ( $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  und die doppelt degenerierte  $E_g$ ) sind im Frequenzbereich 100-800 cm<sup>-1</sup> zu finden [BAT05], [GEU84].

$$\Gamma = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + 2B_{1u} + 4E_u \quad (2.8)$$

Die atomaren Verschiebungen für die Raman- und infrarotaktiven Moden für SnO<sub>2</sub> werden in Abbildung 2-5 gezeigt.



**Abbildung 2-5:** Schematische Darstellung der Atomverschiebung in SnO<sub>2</sub>: a) Raman-aktive Moden [MER80], b) IR-aktive Moden [BAT05], c) Tetragonale Einheitszelle von SnO<sub>2</sub>

Tabelle 2-3 beschreibt zusammenfassend gemessene und berechnete (mit \* gekennzeichnet) Schwingungsmoden von SnO<sub>2</sub>.

Ref.	A <sub>1g</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	B <sub>2g</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	B <sub>1g</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>2g</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>g</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>2u</sub> (TO) [cm <sup>-1</sup> ]	A <sub>2u</sub> (LO) [cm <sup>-1</sup> ]	B <sub>1u</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>u</sub> (TO) [cm <sup>-1</sup> ]	E <sub>u</sub> (LO) [cm <sup>-1</sup> ]
[KAT71]	638	782	100 *	398 *	476	477	705	140 *	244	276
								505 *	293	366
									618	710
[SUM68]						465	704		243	273
									284	368
									605	757
[PEE73]	776	123		475						

Tabelle 2-3: Schwingungsmoden von SnO<sub>2</sub> [BAT05]

**SnO:**

Über die Gruppentheorie ist es möglich, die folgenden Schwingungsmoden mit den zugehörigen Atomverschiebungen von SnO zu bestimmen (2.9) [GEU84]. Abbildung 2-6 zeigt die zugehörigen Atomverschiebungen für die drei Raman-aktiven Moden (A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub> und die doppelt degenerierte E<sub>g</sub>) und die zwei IR (A<sub>2u</sub>, E<sub>u</sub>) (b) aktiven Moden.

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + A_{2u} + E_u + 3 \text{ akustische Moden} \quad (2.9)$$

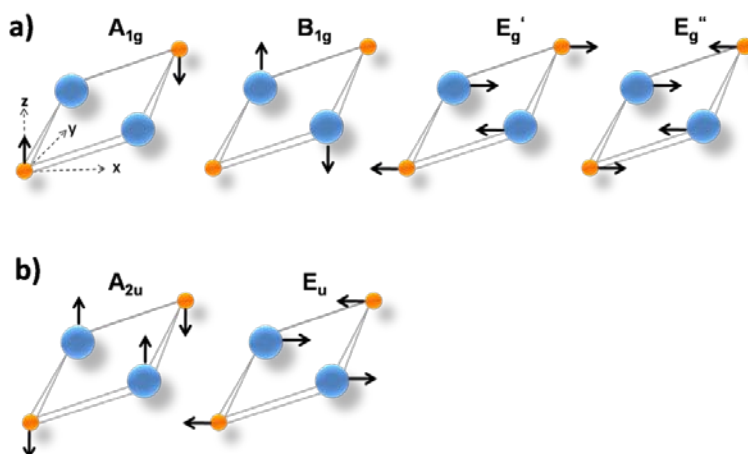


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Atomverschiebung in SnO: a) Raman-aktive Moden, b) IR-aktive Moden [GEU84]

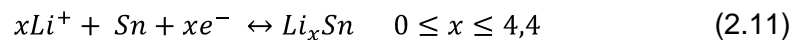
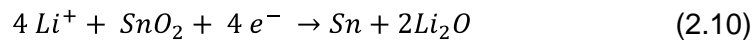
SnO Ramanaktive Moden wurden bei einer Wellenzahl von 113 cm<sup>-1</sup> (B<sub>1g</sub>), 211 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>), 143 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) und 494 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>) identifiziert. Infrarotaktive Moden konnten bei Wellenzahlen von 296 cm<sup>-1</sup> (E<sub>u</sub>) und 396 cm<sup>-1</sup> (A<sub>2u</sub>) ermittelt werden [GEU84], [PEL93].



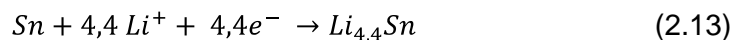
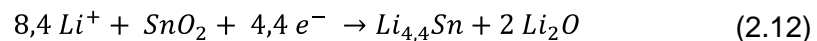
### 2.3.3 SnO<sub>2</sub> als Anodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien

Elektrochemisch kann der Einbau von Lithiumionen in Zinnoxidanoden in zwei Schritten beschrieben werden.

Nach Xie et al. wird Zinnoxid in einer ersten Reaktion irreversibel in metallisches Zinn reduziert (2.10). In einer folgenden Reaktion wird Lithium und Zinn reversibel legiert bzw. entlegiert (2.11) [XIE05].



Zaghib et al. postulieren eine etwas abweichende Reaktion nach (2.12) und (2.13) [ZAG03].



Im Ergebnis können anfangs durch Kombination der reversiblen und irreversiblen Reaktion 8,4 Lithiumionen gebunden werden, was zu anfänglichen Entladekapazitäten von bis zu 1220 Ah·kg<sup>-1</sup> [TIR03] oder 1491 Ah·kg<sup>-1</sup> [AHN04] führt. In den folgenden Zyklen können durch die reversible Reaktion nur noch 4,4 Lithiumionen gebunden oder abgegeben werden. Folglich reduziert sich die Entladekapazität auf einen in der Literatur beobachteten Wert zwischen 600 Ah·kg<sup>-1</sup> und theoretisch möglichen 781 Ah·kg<sup>-1</sup> [TIR03].

## 2.4 Degradationsmechanismen von Anodenmaterialien

LIB sind komplexe Systeme mit einer Vielzahl voneinander abhängiger Prozesse. Diese Abhängigkeiten und Beziehungen machen es schwierig, die Gründe für ein Sinken der Kapazität oder einen Leistungsverlust nachzuvollziehen, da eine unabhängige Untersuchung der Prozesse nicht möglich ist.

Folgende Degradationsmechanismen werden in Kohlenstoffanoden angenommen [VET05]:

Das Ausbilden einer Schicht zwischen Elektrode und Elektrolyt (engl.: Solid electrolyte interphase, SEI) führt zu einem Anstieg der Impedanz und folglich zu einem Leistungsverlust. Zusätzlich ergibt sich ein Kontaktverlust im Anodenverbund, der ebenfalls die Impedanz erhöht. Neben dem Wachstum des SEI findet eine Korrosion des Lithiums innerhalb des aktiven Kohlenstoffs statt. Die resultierende geringere Menge an Lithium führt zu Kapazitätsverlust und

Selbstentladung. Bei geringeren Temperaturen kann es zur Abscheidung von Lithiummetall an der Elektrode kommen, welches mit dem Elektrolyt reagiert und den Alterungsprozess beschleunigt. Außerdem unterscheidet sich die Alterungsrate jeder einzelnen Zellenkomponente.

Die Erforschung der Degradationsmechanismen von Alternativmaterialien zu Kohlenstoff lag bislang nicht im Fokus der Wissenschaft. Die Forschung konzentriert sich hauptsächlich auf das aktive Material selbst, dessen Nanostruktur und dessen Volumenänderung bei der Reaktion mit Lithium. Eben diese Volumenänderung wird als Hauptursache für Alterungsmechanismen angenommen.

Im Rahmen des Programms NanoMikro am Forschungszentrum Karlsruhe findet der Aufbau von in-situ Messmethoden (XRD, REM, Raman) statt, mit deren Hilfe Aussagen über das Alterungsverhalten von Lithium-Ionen Batterien getroffen werden können.

## 2.5 PVD-Beschichtungsverfahren

In diesem Kapitel werden Grundlagen, Gleichungen und Abhängigkeiten eines HF-Niederdruckplasmas behandelt, um den Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Eigenschaften der Schichten besser beschreiben zu können. Anschließend wird das Prinzip, der in dieser Arbeit verwendeten Magnetronzerstäubung erläutert, welches auf der Zerstäubung von Festkörpern durch energiereiche Ionen beruht.

### 2.5.1 Plasmaphysikalische Grundlagen

Ein Plasma ist ein teilweise oder vollständig ionisiertes Gas, das sich aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen zusammensetzt. Im Plasma entspricht die Ionendichte im Mittel der Elektronendichte. Daher wird auch von der Quasineutralität des Plasmas gesprochen.

Unter dem in Gleichung (2.14) beschriebenen Ionisierungsgrad  $\alpha$  eines Plasmas wird das Verhältnis von Ionendichte und Summe aus Ionendichte und Neutralteilchendichte verstanden.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_0} \quad (2.14)$$

$\alpha$ : Ionisierungsgrad,  $n_i$ : Ionendichte,  $n_0$ : Neutralteilchendichte

Für Niederdruckplasmen liegt der Ionisierungsgrad im Druckbereich von  $10^{-3}$  mbar bis  $10^{-2}$  mbar bei  $10^{-3}$ - $10^{-4}$ . Die Debye-Länge in Gleichung (2-15) ist ein Maß für die Reichweite der Coulombkräfte im Plasma. In einem Plasmavolumen mit größerem Kugelradius als die Debye-Länge herrscht Quasineutralität.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T_e}{e_0^2 \cdot n_e}} \quad (2.15)$$

$\lambda_D$ : Debye-Länge in m,  $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante =  $8,85 \cdot 10^{-12}$  As/Vm,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante =  $1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K,  $T_e$ : Elektronentemperatur in K,  $e_0$ : Elementarladung =  $1,602177 \cdot 10^{-19}$  C,  $n_e$ : Elektronendichte in  $1/\text{cm}^3$

Eine weitere wichtige Größe zur Charakterisierung eines Plasmas ist die Elektronentemperatur. Bei den eingesetzten Hochfrequenz-Niederdruckplasmen besteht kein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen, Ionen und Neutralteilchen und die Elektronentemperatur ist wesentlich größer als die Ionen- und Neutralteilchentemperatur. Da die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Plasma einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung angenähert werden kann, ist es möglich, den Plasmateilchen eine Temperatur zuzuordnen:

$$T_e \gg T_i, T_0 \quad \text{und} \quad T_i > T_0 \quad (2.16)$$

$T_e$ : Elektronentemperatur in K,  $T_i$ : Ionentemperatur in K,  $T_0$ : Neutralteilchentemperatur in K

Aufgrund der hohen Massenunterschiede zwischen Ionen und Elektronen und einem vernachlässigbar kleinem Energietransfer durch elastische Stöße wird die Energie des Plasmas fast ausschließlich auf die Elektronen übertragen. Typischerweise liegt die Elektronentemperatur  $T_e$  zwischen  $10^4 - 10^5$  K und die Ionentemperatur  $T_i$  bei  $10^2 - 10^3$  K. In höheren Druckbereichen gleichen sich beide Temperaturen an **[ULR06]**, **[LAT04]**.

Aus einem Plasma fließen aufgrund der Beweglichkeit der Ladungsträger kontinuierlich Ströme auf die Begrenzungsflächen. Dies wird durch die Ionen- und Elektronensättigungsstromdichte unter Annahme einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung in den Gleichungen (2-17) und (2-18) beschrieben.

$$j_e^s = e_0 \cdot n_e \sqrt{\frac{k_B \cdot T_e}{2\pi \cdot m_e}} \quad (2.17)$$

$$j_i^s = \alpha_i \cdot e_0 \cdot n_e \sqrt{\frac{k_B \cdot T_e}{m_i}} \quad (2.18)$$

$j_e^s$ : Elektronensättigungsstromdichte in  $\text{A}/\text{m}^2$ ,  $j_i^s$ : Ionensättigungsstromdichte in  $\text{A}/\text{m}^2$ ,  $n_e$ : Elektronendichte,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante =  $1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K,  $T_e$ : Elektronentemperatur in K,  $m_e$ : Elektronenmasse,  $m_i$ : Ionenmasse,  $\alpha_i$ : Bohm-Faktor =  $0,6 - 1$  (druckabhängig)

Wegen der geringeren Elektronenmasse  $m_e$  ist der Elektronensättigungsstrom wesentlich größer als der Ionensättigungsstrom. Aufgrund der Quasineutralitätsbedingung befindet sich das Plasma auf einem positiven Potential  $U_{Pl-W}$  („Self-Bias“) (2.19) gegenüber den umgebenden Wänden. Die Elektronen in der sich ausbildenden negativen Raumladungsschicht werden abgebremst. Es fließt folglich nur ein dem Ionensättigungsstrom betragsmäßig gleich großer Elektronenanlaufstrom  $j_e^a$  (2.20) auf die Plasmawände.

$$U_{Pl-W} = \frac{k_B \cdot T_e}{2e_0} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi \cdot m_e \cdot \alpha_i^2}\right) \quad (2.19)$$

$$j_e^a = j_e^s \exp\left(\frac{e_0 \cdot U_{Pl-W}}{k_B \cdot T_e}\right) \quad (2.20)$$

$U_{Pl-W}$ : Potentialdifferenz zwischen Plasma und Rezipientenwand in V,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante =  $1,380658 \cdot 10^{-23}$  J/K,  $T_e$ : Elektronentemperatur in K,  $\alpha_i$ : Faktor, charakterisiert den Potentialabfall in Niederdruckplasmen von der Plasmamitte bis zur Plasmawand,  $e_0$ : Elementarladung =  $1,602177 \cdot 10^{-19}$  C,  $m_i$ : Ionenmasse,  $m_e$ : Elektronenmasse,  $j_e^a$ : Elektronenanlaufstromdichte in  $A/m^2$ ,  $j_e^s$ : Elektronensättigungsstromdichte in  $A/m^2$

Bedingt durch die Potentialdifferenz zwischen Plasma und Wand bildet sich eine positive Raumladungsschicht mit der Dicke  $d_{RS}$  :

$$d_{RS} = \frac{2}{3} U_{Pl-W}^{3/4} \left[ \frac{2 \cdot \epsilon_0}{\alpha \cdot n \sqrt{k \cdot T_e}} \right]^{1/2} \quad (2.21)$$

$d_{RS}$ : Plasmarandschichtdicke,  $\epsilon_0$ : Dielektrizitätskonstante =  $8,854 \cdot 10^{-12}$

Wird eine hochfrequenzführende Elektrode in ein Plasma gebracht, so liegt diese aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen auf einem negativen Potential. Der Potentialunterschied zwischen Plasma und Hochfrequenzelektrode wird dabei hauptsächlich durch die Amplitude der angelegten Hochfrequenzspannung  $U_{HF}$  bestimmt. Die an der Randschicht abfallende „Self-Bias“  $U_{SB}$  (2.22) kann die Plasmawandspannung  $U_{Pl-W}$  (2.19) weit übersteigen, wodurch ein hochenergetischer Ionenbeschuss der Wand erreicht wird. Für diese Gleichspannung gilt:

$$U_{SB} = U_{HF} + U_{Pl-W} = U_{HF} + \frac{k_B \cdot T_e}{2e_0} \ln\left(\frac{m_i}{2\pi \cdot m_e \cdot \alpha_p^2}\right) \quad (2.22)$$

Die Dicke der Plasmagrenzschicht, die vor der Elektrode entsteht, oszilliert mit der Frequenz der überlagerten Hochfrequenzspannung. Ist bei letzterer die Periodendauer eines Hochfrequenzzyklus wesentlich kleiner als die Ionenlaufzeiten in der Plasmagrenzschicht, so lässt sich die Elektrode mit einem konstant fließenden und äquinergetischen Ionenstrom bombardieren [LAT04].

## 2.5.2 Festkörperzerstäubung

Beim Magnetronzerstäuben wird ein festes Targetmaterial durch Beschuss mit energiereichen Ionen zerstäubt, wodurch Teilchen aus dem Material geschlagen werden. Für Energien zwischen 100 eV bis zu einigen 10 keV kann der Zerstäubungsprozess durch die Theorie der linearen, binären Stoßkaskade beschrieben werden. Die totale Zerstäubungsrate  $Y_{tot}$  (2.23) ist dabei von der Masse der zerstäubten Atome  $m_a$  und der Masse der zerstäubenden Ionen  $m_i$  und deren Ionenenergie  $E_{Ion}$  abhängig.

$$Y_{tot} = \frac{3}{4\pi^2} \frac{E_{Ion}}{E_{SB}} \frac{4 \cdot m_i \cdot m_a}{(m_i + m_a)^2} \alpha \cdot \left(\frac{m_a}{m_i}\right) \quad (2.23)$$

mit der Funktion

$$\alpha \cdot \left(\frac{m_a}{m_i}\right) = 0,08 + 0,164 \cdot \left(\frac{m_a}{m_i}\right)^{0,4} + 0,0145 \cdot \left(\frac{m_a}{m_i}\right)^{1,29} \quad (2.24)$$

$Y_{tot}$ : totale Zerstäubungsrate,  $E_{Ion}$ : Ionenenergie in eV,  $E_{SB}$ : Oberflächenbindungsenergie in eV,  $m_i$ : Ionenmasse in kg,  $m_a$ : Atommasse in kg

Die Zerstäubungsrate ist die bestimmende Größe für die Aufwachsrate. Um die Aufwachsrate konstant zu halten, muss die Gasentladung stabil sein und eine konstante Zahl von Ladungsträgern aufrecht gehalten werden. Somit ist eine permanente Energiezufuhr durch kapazitive oder induktive Leistungseinkopplung notwendig [LAT04].

## 2.5.3 Prinzip des Magnetronzerstäubens

Beim Kathodenzerstäuben (engl.: sputter) wird ein Ausgangsmaterial (hier ein keramisches Target aus  $\text{SnO}_2$ ) mit energiereichen Ionen beschossen. Das Target wird dazu als Kathode geschaltet und die Substrathalterung dient als Anode. Der auf Hochvakuum evakuierte Rezipient wird mit dem Arbeitsgas bis zu einem Druck von 0,1 bis 10 Pa befüllt. Eine Gleichspannung bei leitfähigen und eine HF-Spannung bei nicht leitfähigen Targetmaterialien zwischen den Elektroden beschleunigt die im Gasvolumen vorhandenen Elektronen zur Anode hin. Durch Stöße werden die Gasatome ionisiert. Die positiven Gasionen erfahren eine Beschleunigung zum Target (Kathode). Deren kinetische Energie wird in Stoßprozessen auf die Targetatome übertragen. Durch partielle Impulsumkehr werden oberflächennahe Atome und Moleküle herausgeschlagen, die sich infolge des Vakuums auf dem zu beschichtenden Substrat und der Kammerwand des Rezipienten kondensieren.

Beim Magnetronzerstäuben wird das elektrische Feld mit einem Magnetfeld überlagert. Dazu wird hinter dem Target ein Permanentmagnet eingebaut. Die Elektronen bewegen sich nicht mehr parallel zu den elektrischen Feldlinien, sondern werden durch die Lorentzkraft beeinflusst. Letztlich erfolgt eine Konzentration der im Plasma vorhandenen Elektronen und Ionen im sich ausbildenden Torus vor der Targetoberfläche. Damit ergibt sich dort eine größere Ionisationsrate des Arbeitsgases und eine höhere Ionensättigungsstromdichte, woraus eine höhere Zerstäubungsrate am Target resultiert. Das Prinzip des Magnetronzerstäubens wird in Abbildung 2-7 dargestellt [STÜ97].

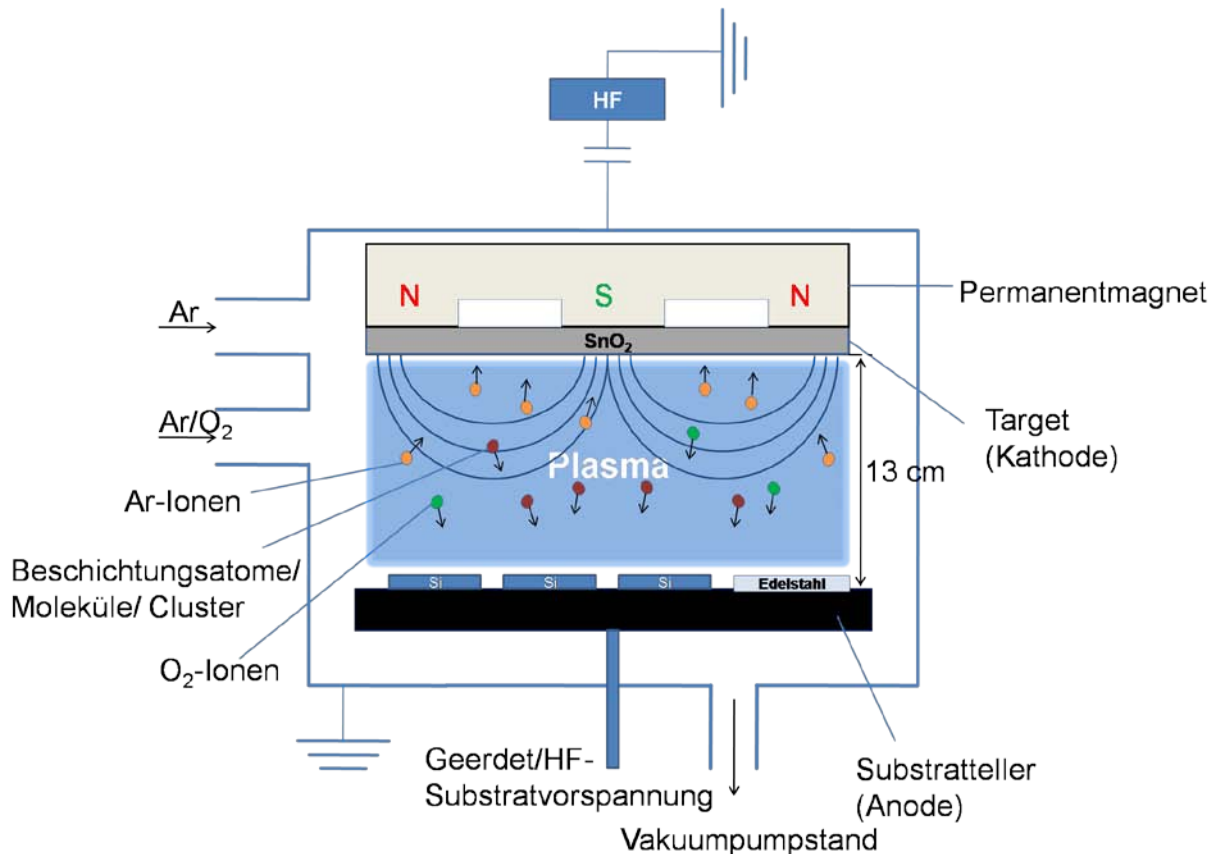


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung des Magnetronputterns

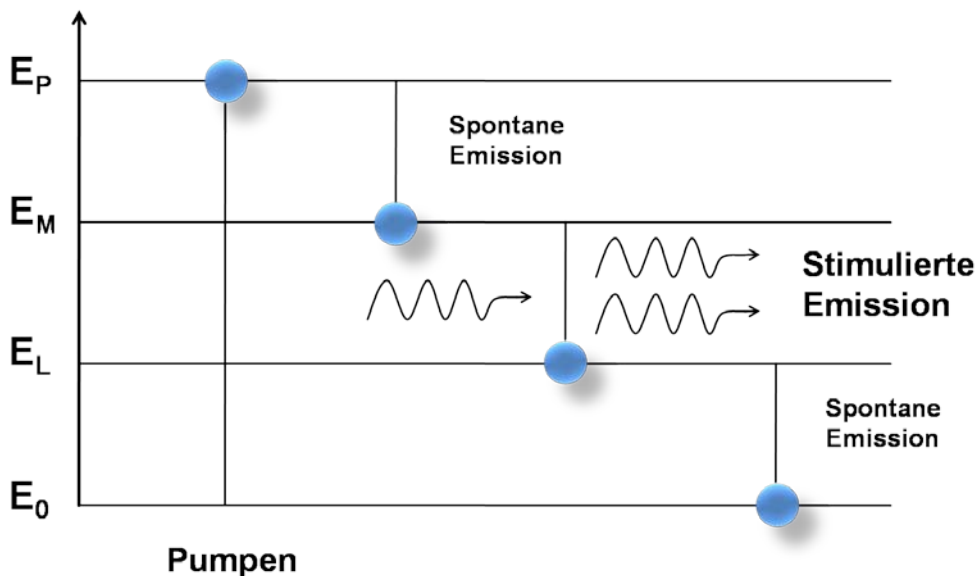
## 2.6 Laserphysikalische Grundlagen

Laser sind Strahlquellen, die auf dem Prinzip der stimulierten Emission (Abbildung 2-8) beruhen. Atome des aktiven Mediums werden durch "optisches Pumpen" angeregt, indem deren Schalelektronen vom Grundzustand  $E_0$  auf das Energieniveau  $E_P$  angehoben werden. Die dazu benötigte Energie wird von außen beispielsweise durch eine Blitzlampe oder einen Diodenlaser (Halbleiterlaser) zugeführt.

Durch spontane Emission fallen die Elektronen auf das metastabile Niveau  $E_M$ , können aber aus quantenmechanischen Gründen nicht sofort auf den energetischen niedrigeren Zustand  $E_L$  abfallen. Durch Einstrahlung von Photonen passender Energie kann ein weiteres Photon glei-

cher Wellenlänge, Frequenz und Energie emittiert werden. Dabei fällt das Atom von  $E_M$  auf den niedrigeren Energiezustand  $E_L$  zurück. Treffen die Photonen auf weitere Atome im metastabilen Zustand, so wiederholt sich der Vorgang.

Laser erhalten ihren Namen in der Regel durch ein aktives Medium, in dem die Besetzungsinversion induziert werden kann. Besetzungsinversion bedeutet, dass sich mehr Atome im energetisch höheren Zustand als im niedrigeren befinden. Das aktive Medium wird an einem Ende von einem teildurchlässigen und auf der anderen Seite von einem undurchlässigen Spiegel begrenzt. Zwischen den Spiegeln bewegt sich der Laserstrahl, der durch stimulierte Emission von Durchlauf zu Durchlauf verstärkt wird. Über den teildurchlässigen Spiegel wird ein Teil des Laserstrahls ausgekoppelt.



**Abbildung 2-8:** Schematische Darstellung des Prinzips der stimulierten Emission

Die Voraussetzung für die Bearbeitung von Werkstücken mit Laserstrahlung ist die effektive Übertragung von Strahlungsenergie auf das Material. Die Energie des einfallenden Laserstrahls wird zum Teil an der Materialoberfläche reflektiert und zum Teil transmittiert oder absorbiert. Die absorbierte Energie wird überwiegend durch Elektronen oder Phononen aufgenommen. Der vorherrschende Absorptionsprozess wird als die inverse Bremsstrahlung bezeichnet, bei der im elektrischen Feld oszillierende Elektronen mit Ionen kollidieren und daraus Phononenschwingungen resultieren. Die Dauer der Übertragung der Energie vom Elektronensystem zum Phononensystem liegt im ps-Bereich (10 ps). Der Dampfdruck treibt anschließend das aufgeschmolzene oder verdampfte Material aus der Wechselwirkungszone. Teilweise wird dieser Prozess durch einen koaxial zum Laser geführten Gasstrahl unterstützt. Werden Festkörper mit intensiver Laserstrahlung bearbeitet, so wird der Werkstoff lokal verdampft und es entsteht ein Materialdampfplasma [WEI06].

Die Abtragsrate  $h$  eines Laserpulses ist in Gleichung (2.25) als Funktion der Energiedichte an der Materialoberfläche dargestellt **[DYE03]**. Die Laserstrahlintensität nimmt mit zunehmender Weglänge im Material ab, was wiederum durch den effektiven Absorptionsindex beschrieben wird.

$$h = \alpha_{\text{eff}}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \quad (2.25)$$

$\alpha_{\text{eff}}^{-1}$ : effektiver Absorptionsindex,  $\varepsilon_0$ : Schwellenenergiedichte,  $\varepsilon$ : Energiedichte des Laserstrahls

Die Schwellenenergiedichte  $\varepsilon_0$  bzw. Abtragsschwelle bezeichnet die Energiedichte, ab der der Abtragsprozess einsetzt. Das Materialdampfplasma breitet sich mit Überschallgeschwindigkeit aus und ist bei hohem Ionisationsgrad in der Lage, den Laserstrahl während eines Pulses um mehr als 70 % abzuschwächen **[WEI06]**. Analog kann auch das Materialdampfplasma in der Zeit zwischen zwei Laserpulsen bei hohen Repetitionsraten den Laserstrahl absorbieren oder abschirmen. Daraus folgt ein Absinken der Effizienz mit zunehmenden Energiedichten. Abhängig von Prozessgas und Laserparametern kann sich dieses Material wieder auf der Oberfläche ablagern („Debris“). In Spezialfällen kann es in Folge der Debrisbildung oder eines selektiven Materialabtrags zur Ausbildung von säulenartigen Strukturen („Cones“) im laserbestrahlten Bereich kommen. Dieser Effekt kann beispielsweise bei Polymeren im Bereich der Abtragsschwelle beobachtet werden oder bei der Strukturierung von nanokristallinem  $\text{LiCoO}_2$  **[KOH09]**.

Nachdem das Wachstum von Cones bei  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtelektroden mittels Excimerlaserstrahlung nachgewiesen werden konnte, soll in dieser Arbeit getestet werden, ob eine Oberflächenstrukturierung von  $\text{SnO}_2$  Schichten ebenfalls durch Cone-Bildung möglich ist, oder ob hier die Methode der direkten Oberflächenstrukturierung („Ablation“) mittels Maskentechniken oder Direktschreibverfahren erfolgsversprechender ist. Die zuletzt genannte Methode ermöglicht die flexible Einstellung von Oberflächenmustern im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Für die Laserstrukturierung der  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurde ein KrF Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 248 nm eingesetzt. Die Kenndaten des Excimerlasers werden in Kapitel 3.3 aufgeführt.

Ziel der Laserstrukturierung der  $\text{SnO}_2$ -Dünnschichtelektroden ist zum einem die Vergrößerung der aktiven Oberfläche und zum anderem sollen Volumenschwankungen, welche zur starken Degradation der Elektrode führen, durch Erzeugung von Grabenstrukturen aufgefangen werden.



## 3 Versuchsdurchführung und experimentelle Methoden

### 3.1 Schichtabscheidung

Zur Herstellung der Schichten wurde eine PVD-CVD Hybridbeschichtungsanlage verwendet, bei der es sich um eine im Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelte Versuchsanlage handelt. Als Target kam eine 6 mm dicke und 99,9 % reine SnO<sub>2</sub> Scheibe der Firma Kurt J. Lesker zum Einsatz. Der Durchmesser des Targets betrug 7,5 cm. Die Schichtabscheidung erfolgte mit HF-Spannung am Target sowohl im reaktiven, als auch im nichtreaktiven Modus.

Der Abstand Target-Substrat betrug 13 cm. Vor dem Beschichtungsvorgang wurden Si-Substrate bei geschlossener Targetblende fünf Minuten und Edelstahlsubstrate zehn Minuten mit Argonionen beschossen und gereinigt. Anschließend wurde das Substrat geerdet und die Targetleistung schrittweise alle 2 Minuten um 20 W bis zur Einsatzleistung von 100 W erhöht. Danach wurde die Targetblende geöffnet und die Targetleistung während der Beschichtung auf 100 W begrenzt, um eine Schädigung des spröden Targets zu verhindern. Um zu vermeiden, dass Schichtfragmente während des Beschichtungsvorgangs vom Substratteller abplatzen und auf den Substraten landen, wurde der Substratteller vor jedem Beschichtungsvorgang mit einem Sandstrahler gereinigt. Vor dem Beschichtungsvorgang wurden die Substrate im Ultraschallbad 15 Minuten in Isopropanol und anschließend 15 Minuten in Aceton gereinigt.

Die Substrattemperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen und lag während des Beschichtens zwischen 40 und 60 °C. Wurde eine HF-Substratvorspannung von -40 V angelegt, konnten auch Temperaturwerte von bis zu 82 °C erreicht werden.

Das Restvakuum im Rezipienten lag vor dem Beschichten bei Werten zwischen  $1,1 \cdot 10^{-6}$  mbar und  $3,6 \cdot 10^{-6}$  mbar.

Es wurden Schichten mit folgenden Prozessparametern hergestellt:

- Prozessgasdruck  $p = 0,55$  Pa,  
Variation der Arbeitsgaszusammensetzung: O<sub>2</sub> = 0 – 10 % und Ar = 100 – 90 %,   
angestrebte Schichtdicke: 1 µm
- Variation des Prozessgasdrucks: 0,072 Pa - 8,0 Pa,   
konstante Arbeitsgaszusammensetzung: O<sub>2</sub> = 3,5 % und Ar = 96,5 %,   
angestrebte Schichtdicke: 1 µm
- **Schichten für die Batterietests:**  
Prozessgasdruck  $p = 1,0$  Pa,   
Arbeitsgaszusammensetzung: O<sub>2</sub> = 0 %, 3,5 %, 10,0 %   
HF-Substratvorspannung: 0 V und – 40 V   
angestrebte Schichtdicke: 3 µm

## 3.2 Plasmadiagnostik

### 3.2.1 Doppelsonde

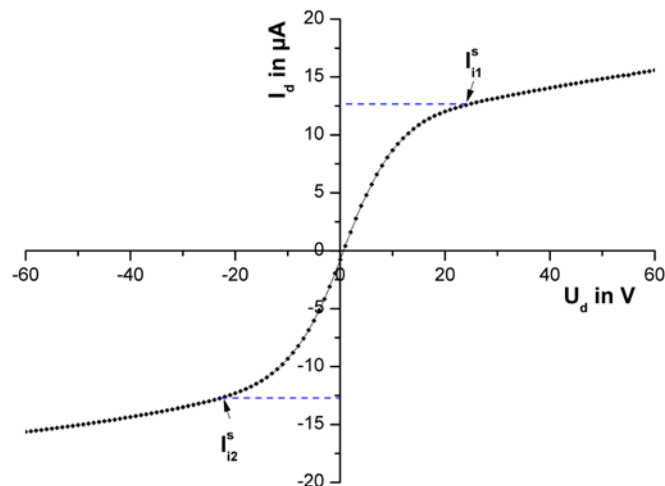
Mit einer Doppelsonde lässt sich in einem Plasma die Elektronentemperatur bestimmen. Ausgehend von der Quasineutralität des Plasmas lässt sich daraus die Elektronendichte bestimmen. Die Doppelsonde besteht aus zwei Langmuir-Einzelsonden und wird auf dem geerdeten Substrathalter montiert.

Die identischen, kreisrunden Graphitelektroden sind auf einer Teflonscheibe aufgebracht und haben einen Durchmesser von 21 mm. Der Abstand der beiden Langmuir Einzelsonden beträgt 35 mm. Die auf dem geerdeten Substrathalter aufliegende Teflonscheibe wird von einem kreisrunden Graphitteller mit 116 mm Durchmesser abgedeckt. Zwei konische Bohrungen oberhalb der Elektroden bestimmen die Sondenfläche  $A = 380 \text{ mm}^2$ . Der Aufbau wird in Abbildung 3-1 verdeutlicht.



**Abbildung 3-1:** Aufbau einer Doppelsonde

Durch Anlegen einer variablen Spannung lässt sich die Strom-Spannungskennlinie ermitteln. Eine experimentelle Strom-Spannungskennlinie ist in Abbildung 3-2 dargestellt.



**Abbildung 3-2:** Typische Strom ( $I_d$ ) – Spannungskennlinie ( $U_d$ ) einer Doppelsondenmessung,  $I_{i1,2}^s$  = Ionensättigungsstrom auf Sonde 1 bzw. 2 (Prozessparameter: 7,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 0,55 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

Bei einer Spannung von  $U_d = 0 \text{ V}$  fließt idealerweise kein Strom  $I_d$ , wenn die Plasmabedingungen an beiden Sondenorten identisch und die Sondenflächen gleich groß sind. Die symmetrische Schaltung bedingt, dass der Elektronenstrom an einer Sonde dem Ionenstrom der ande-

ren Sonde entspricht. Die Ströme werden dabei vom Ionensättigungsstrom  $I_{i1(2)}^s$  begrenzt. In einem isotropen Plasma und gleich aufgebauten und beschaffenen Sonden sind die Ionenströme der Sonden identisch **[KON92]**.

Aus der Kennlinie lassen sich die Ionensättigungsströme  $I_{i1(2)}^s$  ablesen. Mit der von Johnson und Malter beschriebenen Beziehung **[JOH49]** lässt sich daraus die Elektronentemperatur bestimmen (3.1), (3.2), (3.3).

$$\Gamma = \frac{|I_{i2}^s| + |I_{i1}^s|}{|I_{i2}^s - I_d|} - 1 = \frac{A_2}{A_1} e^{-\frac{e_0 \cdot U_d}{k_B \cdot T_e}} \quad (3.1)$$

$$\ln \Gamma = \text{const} - \frac{e_0 \cdot U_d}{k_B \cdot T_e} \quad (3.2)$$

Trägt man  $\ln \Gamma$  über  $U_d$  auf, so lässt sich aus der Steigung der Geraden die Elektronentemperatur  $T_e$  berechnen (2.21).

$$T_e = \frac{e_0}{k_B \cdot \frac{d \ln \Gamma}{d U_d}} \quad (3.3)$$

$I_{i1(2)}^s$ : Ionensättigungsstrom auf die Sonde 1 bzw. 2,  $I_d$ : gemessener Strom,  $A_{1(2)}$ : Sondenfläche,  $T_e$ : Elektronentemperatur,  $e_0$ : Elementarladung =  $1,602177 \cdot 10^{-19}$  C,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante =  $1,380658 \cdot 10^{-23}$  J / K,

Der Fehler bei der Doppelsondenmessung wurde mit zehn Prozent angenommen. Er setzt sich aus dem Messfehler, Schwankungen bei der Targetleistung, Gaszufuhr, Arbeitsgasdruck, Rückwärtsleistung und möglichen Plasmainhomogenitäten zusammen.

### 3.3 Laserstrukturierung

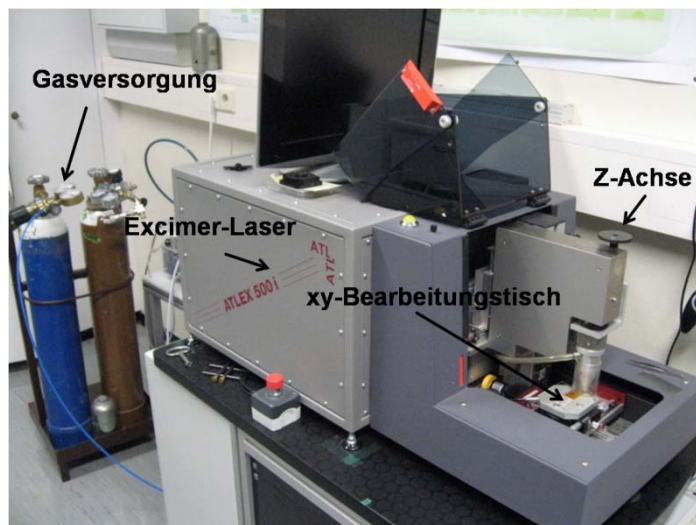
Für die Laserstrukturierung wurde ein KrF-Excimerlaser des Typs ATLEX-500i der Firma ATL Lasertechnik GmbH mit den in Tabelle 3-1 aufgeführten Kenndaten eingesetzt.

Abbildung 3-3 verdeutlicht den Aufbau der Strukturierungsanlage mit integrierter Strahlquelle. Großflächige Probenstrukturierungen wurden über CAD-Zeichnungen vorbereitet und anschließend in Maschinencode konvertiert.

Lasermedium	KrF
Wellenlänge [nm]	248
Max. Pulsenergie [mJ]	20
Pulslänge [ns]	4 - 6
Strahlprofil [mm x mm]	(3 - 4) x 6
Divergenz (vertikal x horizontal) [mrad]	2 x 1

**Tabelle 3-1:** Kenndaten des Excimerlasers ATLEX-500i

Die Laserstrukturierung wurde im Scan-Mode durchgeführt. Dabei wurde eine motorisierte Maske im Strahlengang verwendet und der Probenstisch während der Laserbestrahlung bewegt, während der Laser pulst. Als Prozessgas wurde He verwendet.



**Abbildung 3-3:** Excimer-Laser (ATLEX-500i) mit Mikrostrukturierungsanlage (Promaster, Optec s.a.)

## 3.4 Analyse der Schichtkonstitution

### 3.4.1 Bestimmung der elementaren Schichtzusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurde mit dem Verfahren der Elektronenstrahlmikroanalyse (Mikrosonde) durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird ein Elektronenstrahl auf die Probe gerichtet und die emittierte Röntgenstrahlung wellenlängendispersiv untersucht. Dazu wird die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung auf Kristalle gelenkt, die als Bragg'sche Gitter dienen und die Strahlung spektral zerlegen. Die Aufnahme der Spektren erfolgt anschließend sequentiell für die einzelnen charakteristischen Röntgenspektrallinien.

Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls definiert auch die Informationstiefe und beträgt ungefähr  $1 \mu\text{m}$ . Für die Elektronenstrahlmikroanalyse wurde ein Camebax-Microbeam der Firma Cameca verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug  $10 \text{ kV}$  und der Probenstrom  $100 \text{ nA}$ .

### 3.4.2 Bestimmung der elementaren Schichtzusammensetzung mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Eine weitere Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Die physikalische Grundlage des Verfahrens liegt in der Ermittlung der Bindungsenergie von Rumpfelektronen, die charakteristisch für jede Atomsorte ist. Dazu wird eine Probe mit Röntgenstrahlen be-

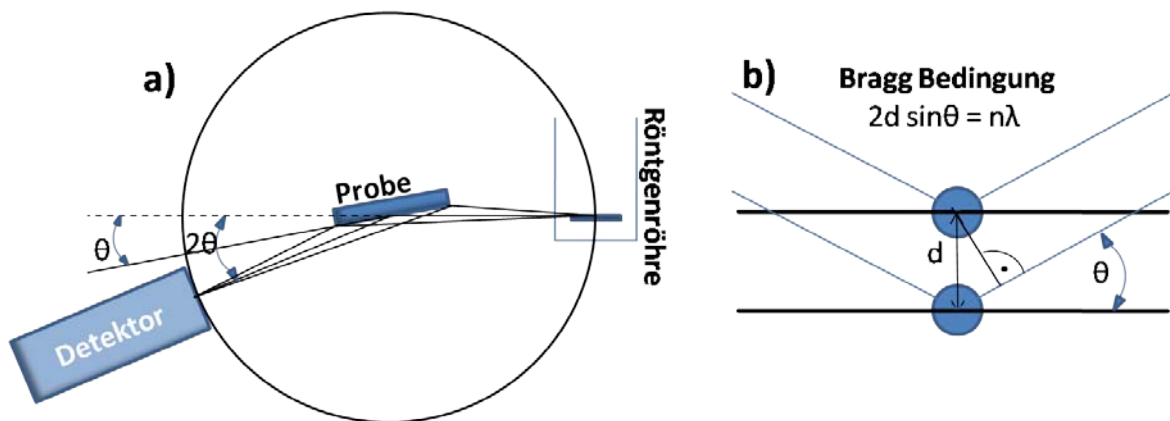
schossen, wodurch Photoelektronen oberflächennaher Schichten emittiert werden [THI08]. Diese werden mit einem hemisphärischen Elektronen-Energieanalysator nachgewiesen. Neben den vorhandenen Elementen lassen sich unterschiedliche Oxidationsstufen eines Elements über die sogenannte *Chemische Verschiebung* ermitteln, die auf der unterschiedlichen Abschirmung der Kernladung basieren und somit im vorliegenden System SnO und SnO<sub>2</sub> anhand der gemessenen Intensität quantitativ unterscheiden. Die Informationstiefe beträgt aufgrund der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Festkörper 6 nm bis 10 nm.

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde an einem K-Alpha XPS-Spektrometer der Firma ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK, mit monochromatischer Al K-alpha Anregung durchgeführt und dabei die Spektrometer Software Avantage verwendet. Sämtliche XPS Spektren sind auf den Kontaminationskohlenstoff C 1s bei einer Bindungsenergie von 285,0 eV referenziert.

### 3.5 Analyse der Mikrostruktur der Schichten

#### 3.5.1 Ermittlung der Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung

Um die Schichtstruktur zu untersuchen, wurden Röntgenbeugungsexperimente (XRD) in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Bei dieser Anordnung befinden sich Röhrenfokus, Probe und Detektorspalt auf einem Fokussierkreis (Abbildung 3-4 a). Wird der auf die Probe einfallende Röntgenstrahl unter dem gleichen Winkel auf den Detektor reflektiert, so tritt mit der Erfüllung der Bragg'schen Gleichung (siehe Abbildung 3-4 b) ein Intensitätsmaximum auf. Die Beugungsbedingung wird nur von Kristalliten erfüllt, deren Netzebenen parallel zur Oberfläche liegen [SPI05].



**Abbildung 3-4:** a) XRD-Messung in Bragg-Brentano-Geometrie und b) Bragg Bedingung mit  $d$ : Gitterebenenabstand,  $\lambda$ : Wellenlänge,  $\Theta$ : Braggwinkel

Die Röntgenbeugungsdiagramme der SnO<sub>2</sub>-Schichten wurden mit einem Diffraktometer des Typs Seiffert PAD II mittels Cu K<sub>α1</sub>-Strahlung aufgenommen. Über einen Sekundärmonochromator gelangt die unter der Bragg'schen Bedingung reflektierte Strahlung zu einem Szintillationszähler. Die beschichteten Proben wurden in einem Winkelbereich von  $18^\circ < 2\Theta < 92^\circ$  im  $\Theta$ ,  $2\Theta$ -Modus bei einer Messzeit von 3s pro Schritt untersucht. Die Schrittweite betrug  $0,02^\circ$ .

Auftretende Phasen konnten durch den Vergleich von gemessenen Signalpositionen mit Literaturwerten (JCPDS) bestimmt werden.

### 3.5.2 Phasenanalyse mittels Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Laserlicht bestrahlt. Neben den Frequenzen des eingestrahlt Lichts lassen sich im Spektrum der Probe weitere Spektrallinien erkennen, die gegenüber den Erregerlinien um eine gewisse Frequenz verschoben sind. Dieser Effekt wird als Raman-Effekt bezeichnet und mit Gleichung 3.4 formal beschrieben:

$$\nu_0 \pm \left( \frac{E^* - E_0}{h_p} \right) \quad (3.4)$$

$\nu_0$ : emittierte Streufrequenz,  $E^*$ : energetisch angeregter Zustand,  $E_0$ : energetischer Ausgangszustand,  $h_p$ : Planck Konstante =  $4,136 \cdot 10^{-15}$  eVs

Abhängig davon, ob die Linien länger- bzw. kurzwelliger werden, spricht man von Stokes- oder Anti-Stokes-Linien. Bei den Stokes-Linien fällt das durch einen Lichtquant angeregte Molekül auf einen gegenüber dem Ausgangszustand energetisch höher liegenden Zustand zurück. Bei den selteneren Anti-Stokes-Linien ist das streuende Molekül bereits angeregt und emittiert ein zusätzliches Lichtquant. Anhand der Zahl, Lage und Intensität dieser verschobenen Linien lassen sich charakteristische Eigenschaften der Probe wie Kristallinität, Orientierung und Zusammensetzung bestimmen [HEN70],[SNE80].

Die Raman-Messungen wurden am konfokalen Raman Mikroskop Senterra der Firma Bruker Optics GmbH mit Wellenlängen von 535 nm und 785 nm durchgeführt.

### 3.5.3 Phasenanalyse mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist ein Verfahren zur Aufklärung der polaren Bindungszustände neuer oder unbekannter Verbindungen von Stoffen. Die zu untersuchende Substanz absorbiert elektromagnetische Strahlung im infraroten Spektralbereich durch Schwingungen von Atomen, Molekülen, Kristallgittern oder im Falle von Halbleitern durch Elektronenübergänge. Anzahl, Form und Frequenz der Schwingungen sind durch Anordnung und Masse der Atome und die zwischen ihnen wirkenden Kräfte bestimmt. Hat das elektrische Feld einer eingestrahlt Lichtwelle die gleiche Frequenz, so kann die Schwingung zur Resonanz angeregt werden. Die im Molekül zur Anregung der Schwingung verbrauchte Energie wird dem Strahlungsfeld entzogen. Somit wird ein Lichtstrahl in seiner Intensität geschwächt oder vollständig absorbiert, wenn seine Frequenz mit den Schwingungsfrequenzen der zu untersuchenden Substanz übereinstimmt oder zumindest ähnlich ist [KEM69], [VOL72]. Bei der verwendeten Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) wird der von der Quelle emittierte Strahl durch einen Strahlteiler aufgespalten. Ein Teilstrahl trifft auf einen beweglichen Spiegel, der andere auf einen fest montierten Spiegel und die Probe. Anschließend werden die Teilstrahlen wieder

zusammengeführt. Abhängig von der Stellung des beweglichen Spiegels und der Strahlfrequenz interferieren beide Strahlen. Das erhaltene Interferogramm wird über Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt. Gegenüber der Infrarotspektroskopie besitzt die FTIR die Vorteile deutlich schnellerer Messzeiten, höherer Genauigkeit und eines größeren Signal-Rausch-Verhältnisses.

Die sieben infrarotaktiven Bereiche von  $\text{SnO}_2$  liegen im Frequenzbereich von  $250\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  [GEU84].

Die Infrarotspektroskopie wurde bei Raumtemperatur an einem Spectrum GX FTIR System des Herstellers Perkin Elmer durchgeführt. Zur Auswertung diente das Programm SPECTRUM v 5.3.1.

## 3.6 Charakterisierung von Schichtoberfläche und Morphologie

### 3.6.1 Charakterisierung der Oberflächentopographie mittels Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope) werden Oberflächen mit einer Messspitze aus Si mechanisch abgetastet und atomare Kräfte im Nanometerbereich gemessen. Die Messspitze befindet sich auf einem biegsamen Arm (engl.: cantilever) und wird in geringem Abstand über die Oberfläche der zu untersuchenden Probe mittels eines Piezoscaners bewegt. Das Höhenprofil wird durch die vertikale Auslenkung der Si-Spitze über die Längenänderung dieses Piezos ermittelt.

Die Aufnahmen wurden im intermittierenden Modus („tapping Mode“) erstellt. Die Messspitze steht hier nicht im ständigen Kontakt mit der Oberfläche der Probe, sondern oszilliert, so dass sie diese immer nur kurz berührt. Dabei wird der Cantilever mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz angeregt. Wechselwirkungen zwischen Probe und Messspitze verändern diese Frequenz und damit die Schwingungsamplitude und Phase. Gemessen wird diese Änderung über einen Laserstrahl, der vom Cantilever auf eine Photodiode reflektiert wird.

Die AFM-Untersuchungen wurden an einem NanoScope Rasterkraftmikroskop des Herstellers Digital Instruments mit non-contact Silizium Cantilevern (MikroMasch NSC15/AIBS) durchgeführt. Zur Auswertung der Oberflächenrauheit diente das Computerprogramm NanoScope III 5.12r3. Der ermittelte Mittenrauwert  $R_q$  (3.5) ist als der quadratische Mittelwert aller Profilwerte  $Z(x)$  des Rauheitsprofils definiert. Zur Bestimmung von  $R_q$  wurden bei drei Aufnahmen mit einem Scanbereich von  $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$  und vertikalen Abstand von  $20\text{ }\mu\text{m}$  der Mittenrauwert bestimmt und anschließend gemittelt.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (3.5)$$

$R_q$  : Mittenrauwert,  $l$ : Bezugsstrecke =  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $Z(x)$ : Profilwerte des Rauheitsprofils

### **3.6.2 Analyse der laserstrukturierten Schichten und der Schichtmorphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie**

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) lassen sich im Vergleich zum Lichtmikroskop Oberflächenstrukturen unmittelbar und mit weit größerer Schärfentiefe und Vergrößerung abbilden, insofern das Objekt vakuumbeständig und elektrisch leitend ist.

Dazu wird ein (Primär-)elektronenstrahl über ein elektrisches Feld auf die Probenoberfläche beschleunigt und mittels Magnetspulen fokussiert. Der Elektronenstrahl wird zeilenweise über die Oberfläche gerastert, das Signal detektiert und in Bildinformationen umgewandelt.

Beim Eindringen der Primärelektronen in die Probe treten elastische und unelastische Streuprozesse auf. Bei der unelastischen Streuung werden langsame oberflächennahe Sekundärelektronen mit Energien kleiner als 50 eV erzeugt, die als meistgenutzte Informationsquelle detektiert werden. Diese sind ausschließlich für die Hochauflösung des REM verantwortlich. Ihr Austrittsgebiet ist durch die geringe Eindringtiefe von einigen Nanometern und den Durchmesser des Primärelektronenstrahls bestimmt. Da die Sekundärelektronen aus oberflächennahen Schichten kommen, können mit ihnen Rückschlüsse auf die Topographie gewonnen werden **[REI73]**.

REM Aufnahmen wurden zur Untersuchung von Bruchkanten und zur Profilanalyse der laserstrukturierten Schichten durchgeführt. In dieser Arbeit wurden ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Jeol JSM-840 Scanning Microscope verwendet.

## **3.7 Messung der Schichteigenschaften**

### **3.7.1 Schichtdickenbestimmung mittels Oberflächenprofilometrie**

Die Schichtdicke wurde mit einem Oberflächenprofilometer vom Typ *TENCOR P-10* ermittelt (vgl. Abbildung 3-6 a). Beim Beschichten wurde ein Teil der Oberfläche durch einen Si-Balken abgedeckt. Dieser wurde an Stelle des Substrats beschichtet. Mit Entfernen des Si-Balken wurde das unbeschichtete Substrat freigelegt. Das Stufenprofil Schicht-Substrat-Schicht wurde mit einer Diamantspitze abgefahren und dadurch die Profilhöhe ermittelt.

### **3.7.2 Bestimmung der Eigenspannungen über die Durchbiegung eines Silizium-Streifens**

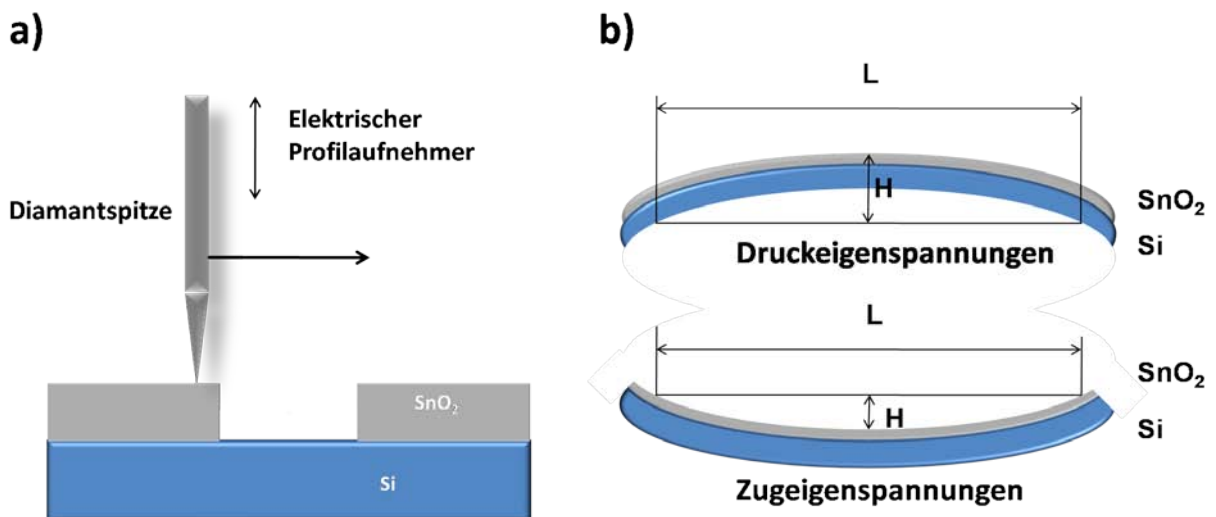
Durch mechanisches Abtasten mit dem Oberflächenprofilometer TENCOR P-10 lässt sich die Durchbiegehöhe des Substrats bestimmen (vgl. Abbildung 3-5). Mit Hilfe der Jaccodine-Beziehung und der Schichtdicke lassen sich daraus die Eigenspannungen, normiert auf die Scanlänge, wie folgt berechnen **[JAC66]**:



$$R = \frac{L}{4} \left( \frac{L}{2H} + \frac{2H}{L} \right) \approx \frac{L^2}{8H} \quad (3.6)$$

$$\sigma = \frac{E_S}{1-\nu} \frac{d_{Sub}^2}{6d_{Sch}} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_{Sub}} \right) \quad (3.7)$$

$E_S$ : Elastizitätsmodul des Substrats = 130,2 GPa,  $d_{sub}$ : Dicke des Substrats = 0,375 mm,  $d_{Sch}$ : Schichtdicke,  $\nu$ : Poissonzahl = 0,279,  $L$ : Scanlänge = 10 mm,  $H$ : Durchbiegehöhe auf der Scanlänge,  $R$ : Schichtkrümmungsradius des beschichteten Substrats,  $R_{Sub}$ : Krümmungsradius des Substrats vor dem Beschichten



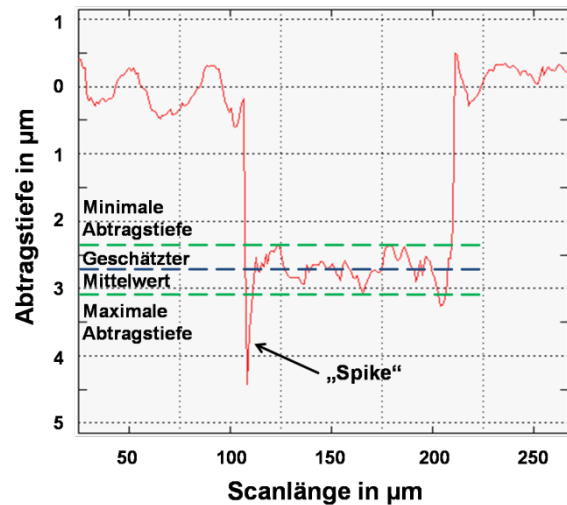
**Abbildung 3-5:** (a) Verfahrensprinzip zur Messung der Schichtdicke und zur (b) Ermittlung der Eigenspannungen aus der Durchbiegung eines beschichteten Si-Substrats

Es wurden einkristalline (100)-orientierte Silizium-Substrate mit den Abmessungen 3 mm x 12 mm x 0,375 mm verwendet. Der Fehler bei der Messung der Druckeigenspannungen wurde mit 10 % angenommen.

### 3.7.3 Bestimmung der Laserabtragstiefe mittels Weißlichtprofilometrie

Um die Topographie der laserstrukturierten SnO<sub>2</sub>-Proben zu bestimmen, wurden ein Weißlichtprofilometer der Firma Fries Research & Technology GmbH verwendet.

Das Funktionsprinzip der Weißlichtprofilometrie ist die chromatische Abstandsmessung. Weißes Licht wird durch einen Messkopf mit stark wellenlängenabhängiger Brennweite auf die Oberfläche fokussiert. Für verschiedene Wellenlängen des Lichts variieren die Brechungsindizes des zu untersuchenden Materials. Daraus resultiert ein Abbildungsfehler, durch den mehrere getrennte Fokuspunkte entstehen. Aus dem Spektrum des an der Probenoberfläche gestreuten Lichtes lässt sich die Entfernung zur Probe bestimmen.



**Abbildung 3-6:** Experimentelle Weißlichtprofilometrie-Messkurve eines Laser-Abtrags

Mit Hilfe der Weißlichtprofilometrie konnte die Laser-Abtragstiefe bei definierter Pulszahl und Energiedichte bestimmt werden (vgl. Abbildung 3-6). Um die Messergebnisse besser auswerten zu können und Reflektionen zu reduzieren, wurde die Probe mit einem nanometerdicken Goldfilm beschichtet. Die Messungen wurden mit dem Programm FRT Acquire durchgeführt und die Bilder mit dem Programm FRT Mark III analysiert. Der Fehlerbalken in der Abtragskurve (vgl. Abbildung 4-26) setzt sich aus dem Betragsunterschied der maximalen Abtragstiefe zu der minimalen Abtragstiefe zusammen. Der Messwert in der Abtragskurve wurde durch Mittelwertbildung der minimalen- und maximalen Abtragstiefe und des geschätzten Mittelwerts gebildet. Unter einem Spike versteht man das starke Abweichen der Abtragstiefe eines Punktes vom benachbarten Punkt. „Spikes“ sind auf optische Messfehler zurückzuführen und treten insbesondere durch Interpolation der Messwerte an senkrechten Rändern des Laserabtrags auf.

### 3.7.4 Dichtebestimmung mittels Röntgen-Reflektometrie

Bei der Röntgen-Reflektometrie trifft ein Röntgenstrahl unter einem Winkel zwischen 0° und 2° auf die Probenoberfläche. Durch Unterschiede in der Elektronendichte von Festkörpern wird der Röntgenstrahl an den Grenzflächen von benachbarten Schichten reflektiert. Festkörper weisen für Wellenlängen im Bereich der Röntgenstrahlung Brechungsindizes kleiner als eins auf und werden an der Probenoberfläche reflektiert, wenn der Einfallswinkel kleiner als der materialabhängige kritische Winkel  $\theta_C$  ist.

Mittels des Snelliusschen Brechungsgesetzes kann folgender Zusammenhang für den Totalreflexionswinkel  $\theta_C$  ermittelt werden [SPI05]:

$$1 - \sigma = \cos\theta_c \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad (3.8)$$

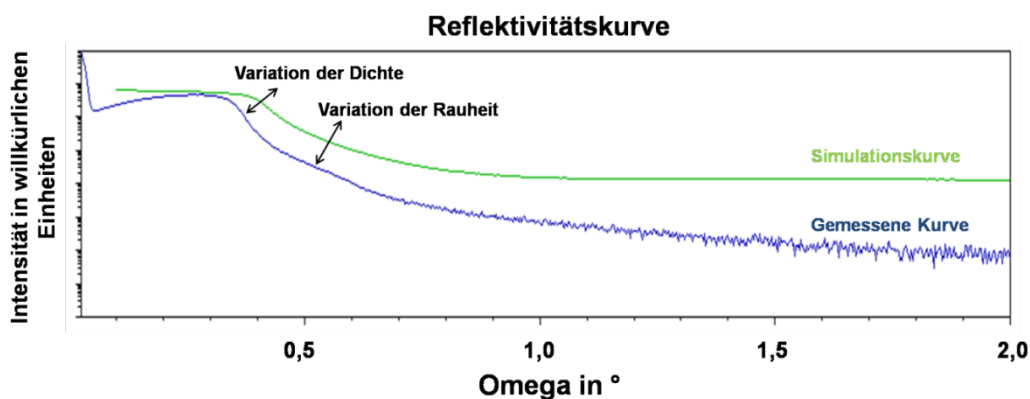
$$\theta_c \approx \sqrt{2\sigma} \quad (3.9)$$

Die Zusammenhang zwischen Dispersion  $\sigma$  und Dichte  $\rho$  lässt sich über die Betrachtung der Kopplung der Schalelektronen mit den unvollständigen hochfrequenten Anregungserscheinungen der Röntgenstrahlung erklären und führt zu Gleichung (3.10) [SPI05].

$$\rho \approx \frac{2\pi \cdot M \cdot \sigma}{r_0 \cdot N_A \cdot Z \cdot \lambda} \quad (3.10)$$

$\sigma$ : Dispersion,  $\theta_c$ : Totalreflexionswinkel,  $\rho$ : Dichte,  $M$ : Molmasse,  $r_0$ : Bohrscher Radius,  $r_0$ : 0,0529 nm,  $N_A$ : Avogadro Konstante  $N_A$ :  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $Z$ : Ordnungszahl,  $\lambda$ : Wellenlänge

Die gemessenen Intensitätsverteilungen im Röntgenreflektogramm wurden durch eine Simulationskurve angefüttet. Dabei wurde eine theoretische Reflektionskurve an die gemessene Reflektionskurve durch Variation der Parameter Dichte, Dicke und Rauheit angenähert, bis Deckungsgleichheit bestand. Die Dichte beeinflusst dabei den kritischen Winkel für Totalreflektion und die Grenzflächenrauheit den Intensitätsabfall. Abbildung 3-7 verdeutlicht das Vorgehen.



**Abbildung 3-7:** Aufnahme einer gemessenen Reflektionskurve (blau) im Programm Analyze. Durch Variation der Dichte und Rauheit kann die grüne Simulationskurve der gemessenen Kurve angenähert werden. Stimmen beide Kurven überein, können Dichte und Rauheit für die gemessene Probe abgelesen werden.

Die Messung der Röntgenreflektivität wurde mittels eines Zählrohrdiffraktometers vom Typ Seifert XRD 3003 HR durchgeführt (Cu-K $\alpha$ -Strahlung, Messbereich: 0,2° bis 4°, Schrittweite: 0,02°, Messzeit pro Schritt: 5 s). Als Auswertprogramm wurde Analyze von der Firma Rayflex verwendet.

Da die Messung primär für Schichtdicken unterhalb 200 nm konzipiert ist, muss bei den gemessenen Dichtewerten ein Fehler von +/- 0,1 g/cm<sup>3</sup> angenommen werden.

### 3.8 Wärmebehandlung



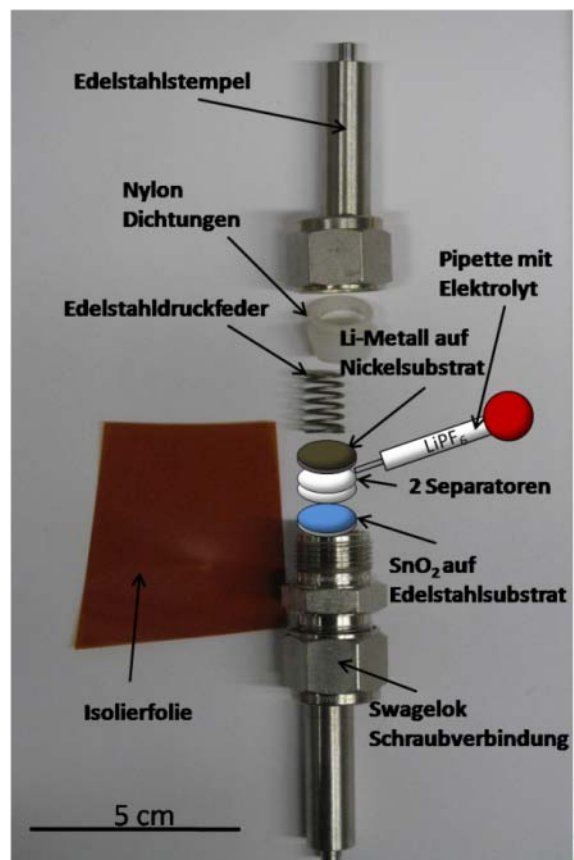
**Abbildung 3-8:** Temperofen mit Vakuumpumpensystem

Bis zum Erreichen der Einsatztemperatur wurde die Temperatur alle 15 Minuten um 100°C erhöht. Nach einer Haltephase von zwei Stunden erfolgte die Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur und anschließend das Belüften des Quarzrohrs mit Sauerstoff.

### 3.9 Lade- und Entladeversuche in einer Testzelle

Durch Lade- und Entladeversuche bei Umgebungstemperatur wurde das Zyklenverhalten der hergestellten Schichten analysiert.

Für diese Versuche wurden polierte Edelstahlsubstrate von 12 mm Durchmesser und 0,5 mm Dicke mit  $\text{SnO}_2$  beschichtet. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich mit Excimer-Laserstrahlung großflächig strukturiert. Die strukturierten oder unstrukturierten Substrate wurden anschließend in einer GloveBox vom Typ UNIlab der Firma MBraun, wie in Abbildung 3-9 beschrieben, zusammengesetzt. Dazu wurden Schraubverbindungen und Nylondichtungen der Firma Swagelok verwendet. Als Referenzelektrode diente eine kreisrunde, 0,2 mm dicke Scheibe aus metallischem Lithium mit 10 mm Durchmesser. Um einen Kurzschluss zu vermeiden, wurden zwischen die Elektroden zwei mit Standardelektrolyt getränkte, kreisrunde Glasfaserfilter-Separatoren mit 12 mm Durchmesser und 0,675 mm Dicke der Firma Schleicher & Schuell gepackt.



**Abbildung 3-9:** Schematischer Aufbau der für die Batterietests eingesetzten Swagelokzellen

Der Standardelektrolyt bestand aus Dimethylcarbonat ( $C_3H_6O_3$ ), in dem 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat ( $LiPF_6$ ) gelöst wurde und Ethylencarbonat ( $C_3H_4O_3$ ) im Verhältnis 1:1. Die Ermittlung der Lade- und Entladekurven erfolgte mit einem Galvanostat vom Typ VMP3 des Herstellers Biologic und einem Galvanostat vom Typ BT2000 des Hersteller Arbin Instruments. Die Batterie wurden automatisch innerhalb eines vorgegebenen Spannungsbereichs von 0,02 V bis 2,8 V mit konstantem Strom geladen und entladen.

Für die elektrochemische Untersuchung der  $SnO_2$ -Schichten als Anode wurden die Beschichtungsparameter (vgl. Kapitel 3.1) so gewählt, dass Tests sowohl an amorphen Schichten als auch kristallinen Schichten mit unterschiedlichen Dichten durchgeführt werden konnten.

Um für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu sorgen, wurde die Stromstärke abhängig von der  $SnO_2$  Schichtmasse gewählt und damit eine gleiche Laderate für alle Proben garantiert. Die Berechnung der C-Rate wird im Anhang (9.1) gezeigt. Alle Versuche wurden mit konstanter C/20 Rate durchgeführt. Dies entspricht einem vollständigen Lade- und Entladevorgang von jeweils ungefähr 20 Stunden. Für die laserstrukturierten Schichten wurde zusätzlich eine Testreihe bei C/2 gefahren, was einem vollständigen Lade- und Entladevorgang von jeweils ungefähr 2 Stunden entspricht.

## 4 Versuchsergebnisse

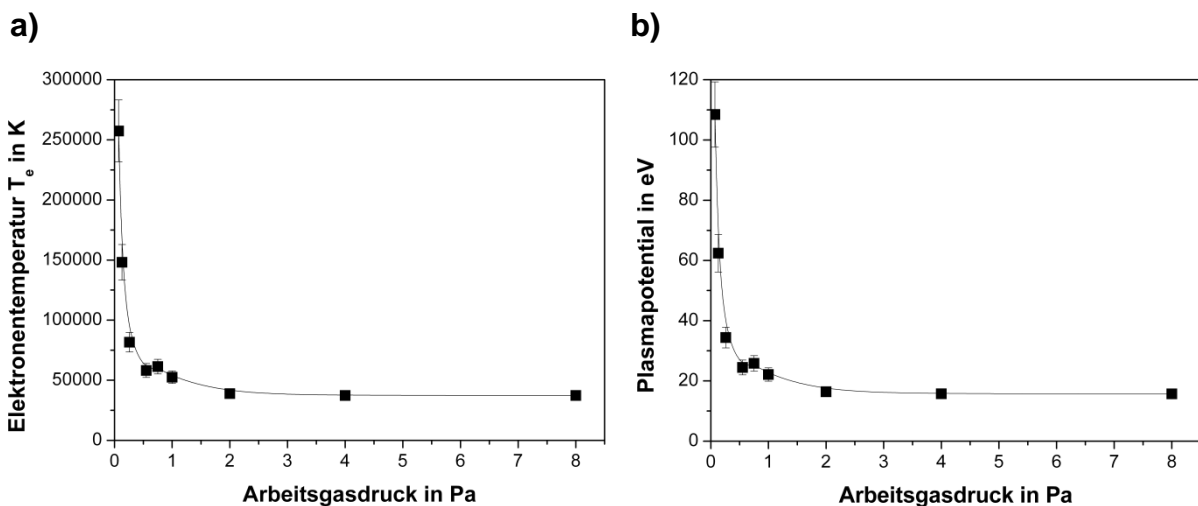
### 4.1 Parameter des Beschichtungsprozesses

Alle  $\text{SnO}_2$ -Schichten wurden durch HF-Magnetronzerstäuben eines  $\text{SnO}_2$ -Targets bei konstanter HF-Leistung von 100 W hergestellt. Es wurde sowohl in reiner Argon-Atmosphäre als auch mit variablem Sauerstoffgehalt im Argon-Arbeitsgas beschichtet. Eine systematische Variation des Arbeitsgasdrucks über einen Bereich von 0,072 Pa bis 8 Pa zeigt dessen Einfluss auf den Aufbau und die Eigenschaften der Schichten. Verbindungslinien zwischen den Messpunkten wurden zur Führung des Auges eingezeichnet.

#### 4.1.1 Plasmakenngößen

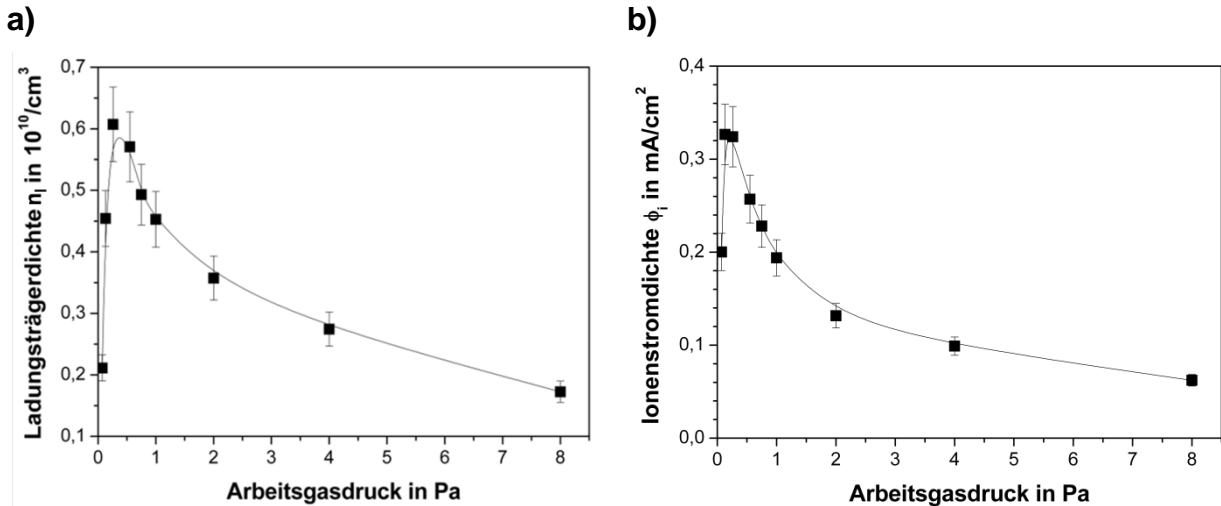
Aus den Doppelsondenmessungen wurde der Einfluss des Prozessgasdrucks, der Gaszusammensetzung und der HF-Targetleistung auf Elektronentemperatur, Ladungsträgerdichte, Plasmapotential, sowie Ionen- und Elektronenstromdichte untersucht.

Abbildung 4-1 zeigt die Elektronentemperatur und das Plasmapotential als Funktion des Arbeitsgasdrucks. Mit zunehmendem Druck sinken die Elektronentemperatur und das Plasmapotential kontinuierlich. Dabei nimmt die Elektronentemperatur Werte zwischen 40000 K und 270000 K und das Plasmapotential Werte zwischen 20 eV und 110 eV an.



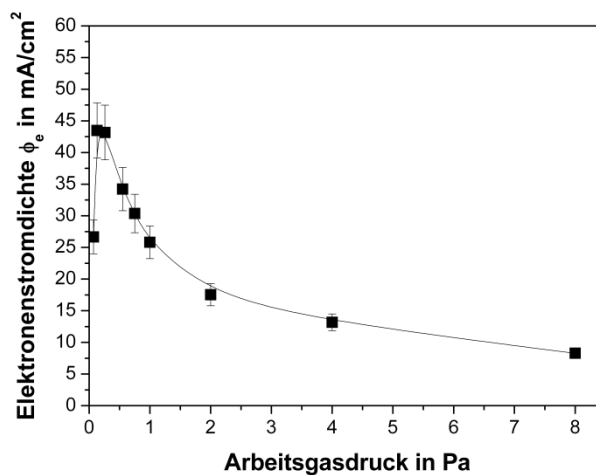
**Abbildung 4-1:** a) Elektronentemperatur und b) Plasmapotential als Funktion des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer HF-Leistung von 100 W und 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas

Abbildung 4-2 zeigt die Ladungsträger- und Ionenstromdichte in Abhängigkeit des Arbeitsgasdrucks. Bis zu einem Prozessgasdruck von 0,26 Pa steigen beide Kurven an. Mit weiter steigendem Druck kann ein kontinuierlicher Abfall der Ladungsträger- und Ionenstromdichte festgestellt werden.



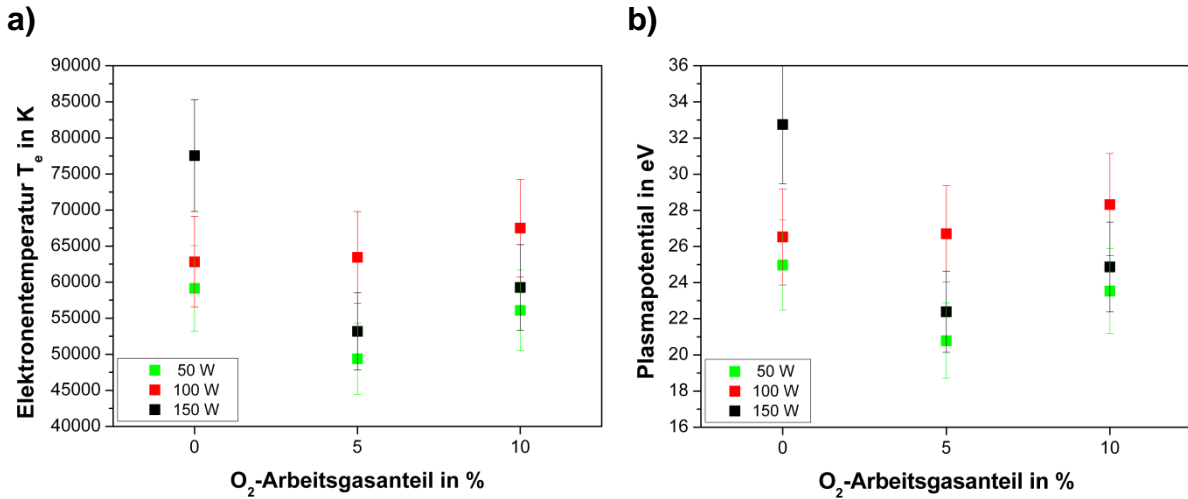
**Abbildung 4-2:** a) Ladungsträgerdichte und b) Ionenstromdichte als Funktion des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer HF-Leistung von 100 W und 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas, 3" SnO<sub>2</sub>-Target

Abbildung 4-3 beschreibt den Verlauf der Elektronenstromdichte als Funktion des Arbeitsgasdrucks. Analog zur Ladungsträger- und Ionenstromdichte kann von 0,072 Pa bis 0,26 Pa ein Anstieg der Elektronenstromdichte ermittelt werden. Mit weiter steigendem Prozessgasdruck nimmt die Elektronenstromdichte kontinuierlich ab. Die maximal erreichbare Elektronenstromdichte beträgt 43 mA/cm<sup>2</sup> bei einem Druck von 0,26 Pa und einer HF-Targetleistung von 100 W.



**Abbildung 4-3:** a) Elektronenstromdichte als Funktion des Argon-Arbeitsgasdrucks bei einer HF-Leistung von 100 W und 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas, 3" SnO<sub>2</sub>-Target

Abbildung 4-4 verdeutlicht den Einfluss unterschiedlicher HF-Targetleistungen bei variablem Sauerstoffgehalt in der Gasphase auf die Elektronentemperatur und das Plasmapotential. Bei 0 % Sauerstoff und 150 W sind die Elektronentemperatur und das Plasmapotential maximal und größer als bei 100 W. Bei 5,0 % und 10,0 % Sauerstoffgehalt wurden jedoch für 100 W größere Werte gemessen. Die Elektronentemperatur und das Plasmapotential bei 50 W sind bei allen Messwerten geringer als bei 100 W und 150 W.



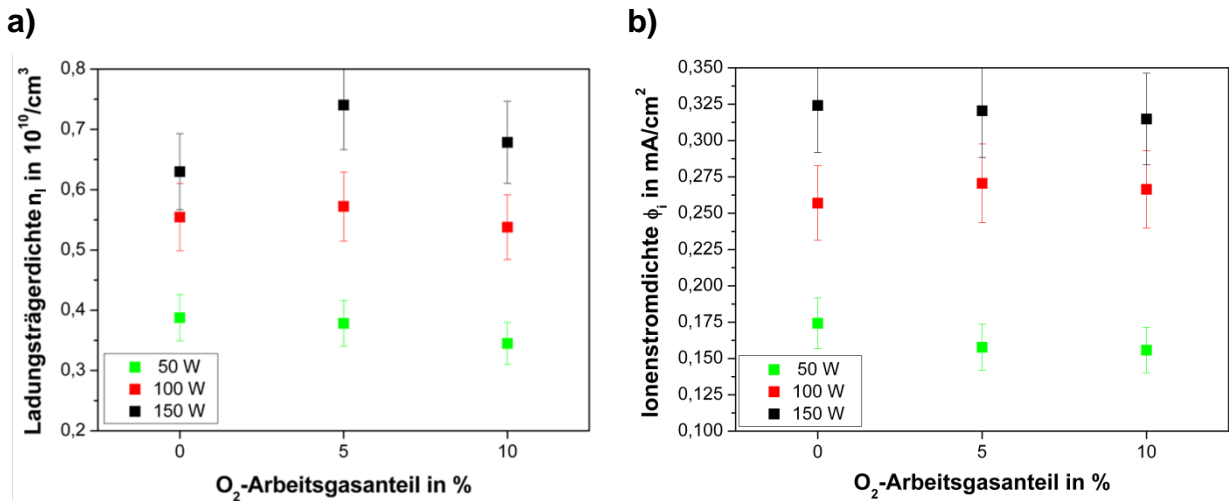
**Abbildung 4-4:** a) Elektronentemperatur und b) Plasmapotential bei variabler HF-Targetleistung und Arbeitsgaszusammensetzung bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck, 3'' SnO<sub>2</sub>-Target

Die Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 beschreiben den Zusammenhang zwischen Ladungsträgerdichte  $n_1$ , Ionenstromdichte  $\phi_i$  und Elektronenstromdichte  $\phi_e$  bei variabler HF-Targetleistung und variablem Arbeitsgasgemisch. Sowohl bei der Ladungsträger-, bei der Ionenstrom- als auch bei der Elektronenstromdichte konnte unabhängig von der HF-Targetleistung ein konstanter Verlauf ermittelt werden. Weiterhin gilt für die gemessenen Werte:

$$n_{1,50\text{ W}} < n_{1,100\text{ W}} < n_{1,150\text{ W}}$$

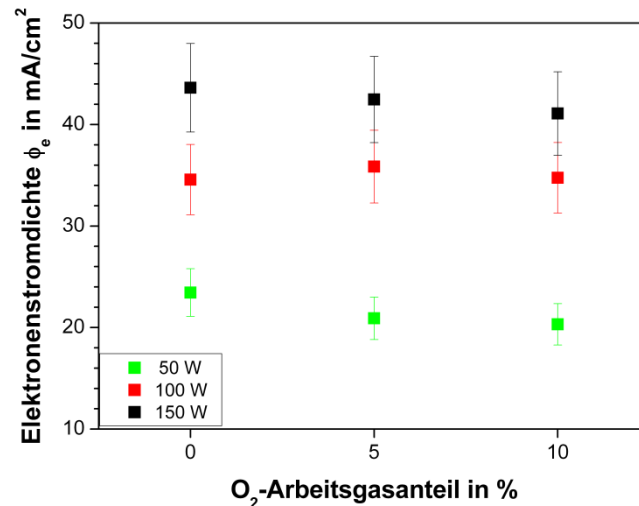
$$\phi_{i,50\text{ W}} < \phi_{i,100\text{ W}} < \phi_{i,150\text{ W}}$$

$$\phi_{e,50\text{ W}} < \phi_{e,100\text{ W}} < \phi_{e,150\text{ W}}$$



**Abbildung 4-5:** a) Ladungsträgerdichte und b) Ionenstromdichte bei variabler HF-Targetleistung und Arbeitsgaszusammensetzung bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck 3'' SnO<sub>2</sub>-Target





**Abbildung 4-6:** a) Elektronenstromdichte bei variabler HF-Targetleistung und Arbeitsgaszusammensetzung bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck, 3“ SnO<sub>2</sub>-Target

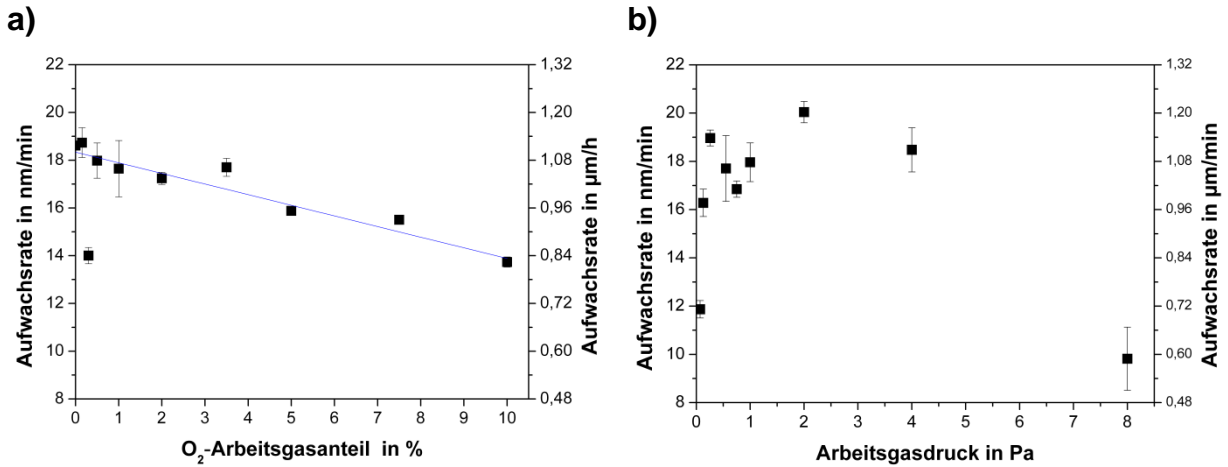
## 4.1.2 Aufwachsrate

### 4.1.2.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Aufwachsrate

Für die Aufwachsrate der SnO<sub>2</sub> Schichten ergeben sich die in Abbildung 4-7 a aufgezeigten Zusammenhänge für die Arbeitsgaszusammensetzung. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas fällt tendenziell die Aufwachsrate. Sie liegt bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % bei 18,6 nm/min und bei 10,0 % bei 13,6 nm/min. Ausnahmen für diesen Verlauf liegen bei 0,3 % und 3,5 % Sauerstoff. Im ersten Fall ist die Aufwachsrate mit 14 nm/min deutlich niedriger als bei den umliegenden Messpunkten. Im zweiten Fall findet ein Anstieg der Aufwachsrate von 17,2 nm bei einem Sauerstoffgehalt von 2,0 % auf 17,7 nm/min statt.

### 4.1.2.2 Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Aufwachsrate

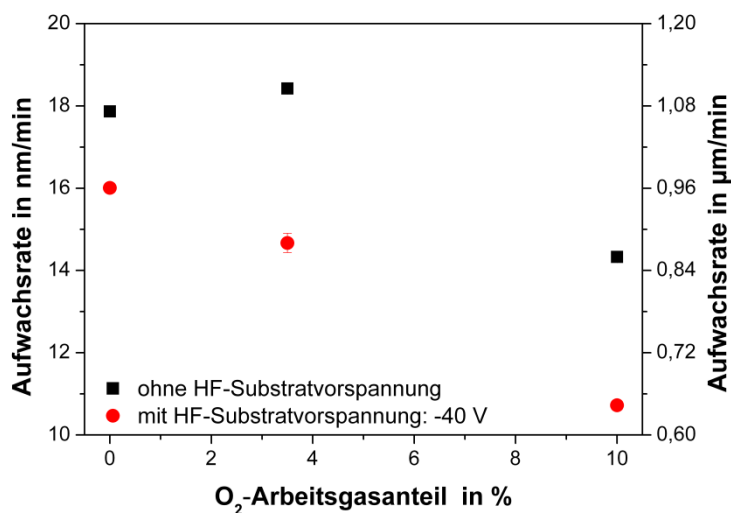
Mit steigendem Arbeitsgasdruck erhöht sich die Aufwachsrate bis zu einem Maximum von 20 nm/min bei einem Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa (vgl. Abbildung 4-7 b). Bei Arbeitsgasdrücken von 0,55 Pa, 0,75 Pa und 1,0 Pa liegt die Aufwachsrate bei 17,7 nm/min, 16,9 nm/min und 18 nm/min. Steigt der Arbeitsgasdruck über 2,0 Pa sinkt die Aufwachsrate stark und erreicht bei 8,0 Pa schließlich mit 9,8 nm/min ihr globales Minimum.



**Abbildung 4-7:** Aufwachsrate der  $\text{SnO}_2$  Schichten in Abhängigkeit von (a) Arbeitsgaszusammensetzung bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung und (b) von Arbeitsgasdruck bei konstantem Sauerstoffgehalt von 3,5 % und einer Targetleistung von 100 W

#### 4.1.2.3 Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Aufwachsrate

In Abbildung 4-8 wurden die Aufwachsrate von Schichten mit und ohne HF-Substratvorspannung bei Sauerstoffgehalten von 0 %, 3,5 % und 10,0 % verglichen. Die Schichten, die mit einer HF-Substratvorspannung von -40 V hergestellt wurden, sind durch deutlich niedrigere Aufwachsrate gekennzeichnet. So liegt die Aufwachsrate der Schichten mit HF-Substratvorspannung bei 0 % Sauerstoffgehalt im Gas bei 16 nm/min und ohne HF-Substratvorspannung bei 17,9 nm/min.



**Abbildung 4-8:** Aufwachsrate in Abhängigkeit von der Arbeitsgaszusammensetzung bei 1,0 Pa Argon-Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung, mit und ohne HF-Substratvorspannung

## 4.2 Elementare Zusammensetzung der Schichten

Die elementare Zusammensetzung der Schichten wurde sowohl mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (Informationstiefe  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) als auch mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie bestimmt (Informationstiefe 1-10 nm).

### 4.2.1 Elektronenstrahlmikroanalyse

Mit der Elektronenstrahlmikroanalyse wurden der Einfluss der Arbeitsgaszusammensetzung mit und ohne HF-Substratvorspannung und der Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Schichtzusammensetzung untersucht. Dabei wurden für die Variation der Arbeitsgaszusammensetzung Proben verwendet, die bei 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung hergestellt wurden. Für die Messungen mit variablem Arbeitsgasdruck wurden Proben mit 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas und ebenfalls 100 W Targetleistung verwendet. Da sich auf den Proben automatisch dünne  $\text{CH}_x$ -Adsorptionsfilme bilden, die sich direkt aus der Luft ablagern, wurde aus dem Ergebnis eine 5 nm dicke  $\text{CH}_x$ -Schicht herausgerechnet.

Wie aus Tabelle 4-1 ersichtlich ändert sich die chemische Zusammensetzung der  $\text{SnO}_2$ -Schichten mit dem Sauerstoffanteil im Arbeitsgas. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas kann auch ein Anstieg des Sauerstoffgehalts in der Schicht festgestellt werden. So liegt der Sauerstoffgehalt bei 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas bei 63,46 Atomprozent und bei 10,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas bei 66,24 Atomprozent. Da der Sauerstoffanteil in der Schicht zwischen 3,5 % und 10,0 % weitgehend konstant bleibt, kann von einer Sättigung ausgegangen werden. Durch Anlegen einer HF-Substratvorspannung sinkt der Sauerstoffanteil bei 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas von 63,46 auf 62,12 Atomprozent, nimmt jedoch bei 3,5 % von 66,13 auf 66,93 Atomprozent zu. Der Ar-Anteil in der Schicht erhöht sich durch die HF-Substratvorspannung leicht. So wurden bei 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas ohne HF-Substratvorspannung kein Ar gemessen, mit -40 V HF-Substratvorspannung aber 0,12 Atomprozent detektiert. Kohlenstoff- und Stickstoffverunreinigungen wurden nicht identifiziert. Silizium aus dem Si-Substrat wurde ebenfalls nicht detektiert.

Beschichtungsparameter				Elementare Zusammensetzung in Atomprozent					
Sauerstoffanteil im Arbeitsgas	Arbeitsgasdruck	Targetleistung	HF-Substratvorspannung	C	N	O	Si	Ar	Sn
0%	1 Pa	100 W	nein	0	0	63,46	0	0,25	36,28
0%	1 Pa	100 W	- 40 V	0	0	62,12	0	1,53	36,35
3,50%	1 Pa	100 W	nein	0	0	66,13	0	0	33,87
3,50%	1 Pa	100 W	- 40 V	0	0	66,93	0	0,12	32,94
10,00%	1 Pa	100 W	nein	0,02	0	66,24	0	0	33,74
10,00%	1 Pa	100 W	- 40 V	0	0	66,92	0	0,08	33

**Tabelle 4-1:** Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse abhängig vom Sauerstoffanteil im Arbeitsgas und von der angelegten HF-Substratvorspannung. (Beschichtungsparameter: 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung, Si-Substrat)

Die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung vom Arbeitsgasdruck wird in Tabelle 4-2 angegeben. Tendenziell ist der Sauerstoffgehalt in den Schichten bei niedrigen Drucken größer als bei hohen Drucken. So werden bei 0,072 Pa 67,85 Atomprozent Sauerstoff gemessen und bei 8,0 Pa 66,63 Atomprozent. Insgesamt schwankt der Sauerstoffgehalt bei variablem Arbeitsgasdruck um +/- 1,3 Atomprozent um den stöchiometrischen Wert von SnO<sub>2</sub>, der bei 66,6 Atomprozent Sauerstoff liegt.

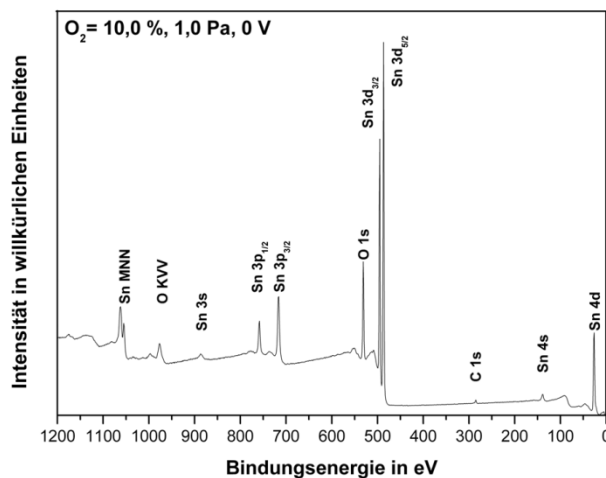
Beschichtungsparameter			Elementare Zusammensetzung in Atomprozent					
Arbeitsgasdruck	Sauerstoffanteil im Arbeitsgas	Targetleistung	C	N	O	Si	Ar	Sn
0,072 Pa	3,50%	100 W	0	0	67,85	0	0,1	32,05
0,26 Pa	3,50%	100 W	0	0	67,68	0	0,05	32,27
0,55 Pa	3,50%	100 W	0,01	0	68,02	0	0,03	31,94
1,0 Pa	3,50%	100 W	0	0	66,13	0	0	33,87
4,0 Pa	3,50%	100 W	0	0	65,66	0	0,01	34,33
8,0 Pa	3,50%	100 W	0,01	0	66,63	0	0,01	33,35

**Tabelle 4-2:** Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse abhängig vom Arbeitsgasdruck (Beschichtungsparameter: 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 100 W Targetleistung, Si-Substrat)

### 4.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

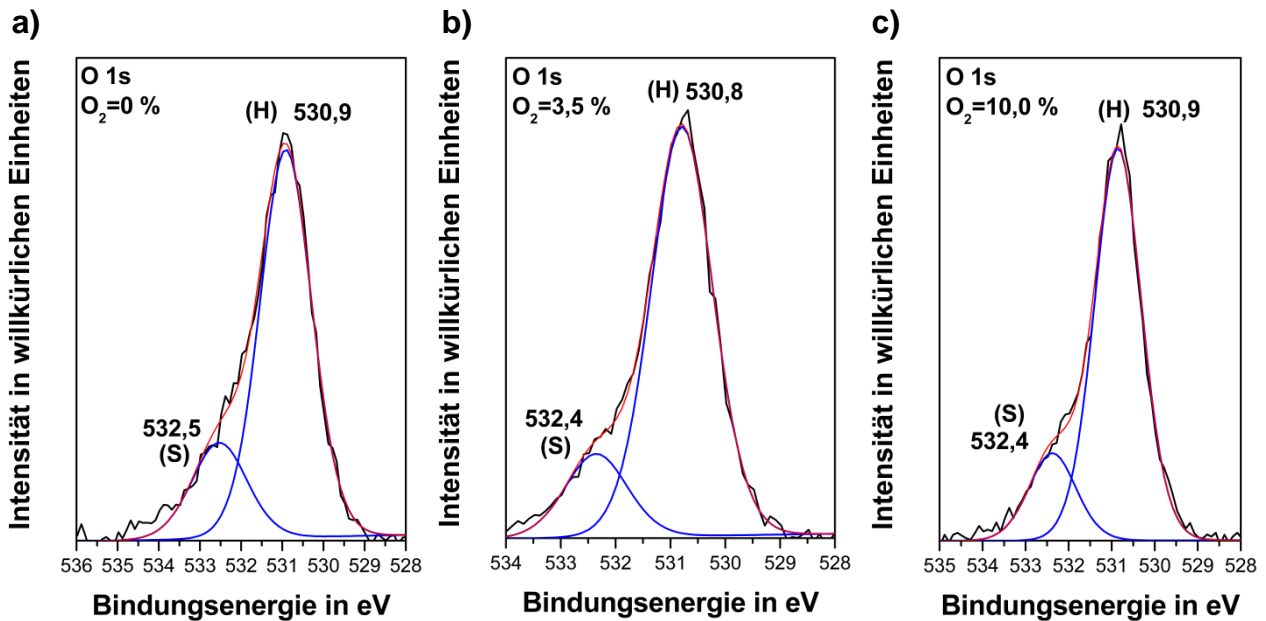
Mittels XPS wurde der Einfluss eines variablen Sauerstoffgehalts im Arbeitsgas auf die chemische Zusammensetzung der Schichtoberfläche untersucht. Dazu wurden Proben verwendet, die bei 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung hergestellt wurden.

Abbildung 4-9 zeigt das XPS-Übersichtsspektrum bei 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas. Neben Zinn und Sauerstoff konnte lediglich Kontaminationskohlenstoff bei einer Bindungsenergie von C 1s = 285,0 eV nachgewiesen werden.



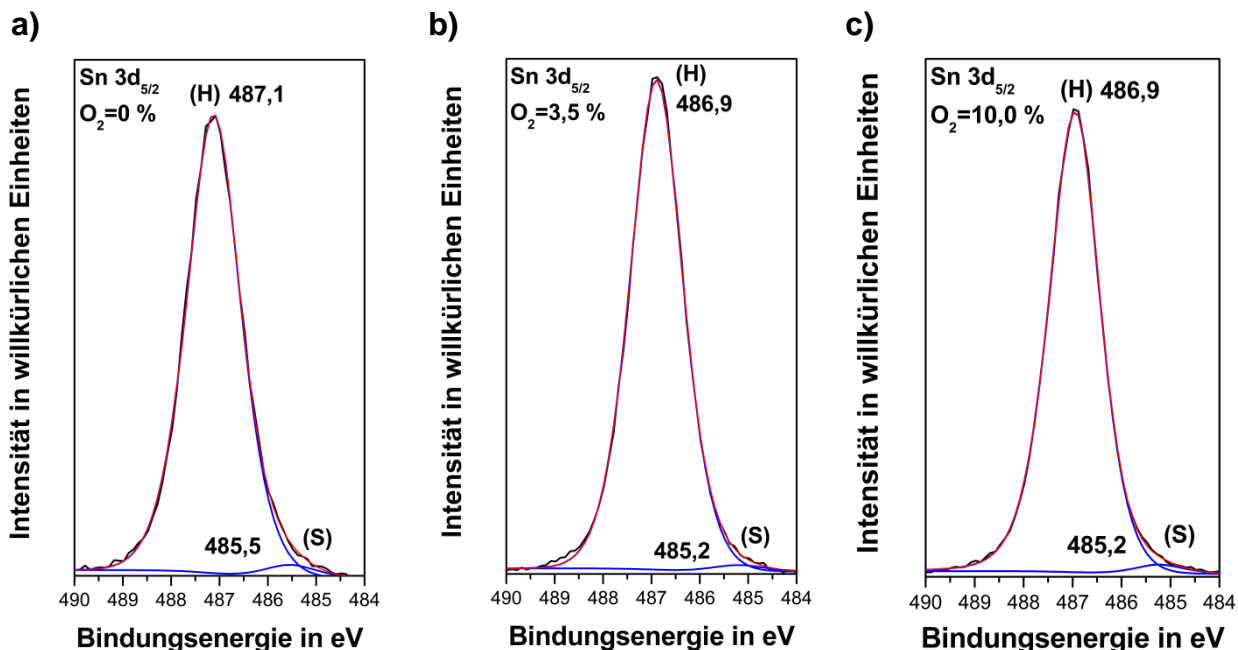
**Abbildung 4-9:** XPS-Übersichtsspektrum einer magnetrongesputterten SnO<sub>2</sub> Schicht (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

Darüber hinaus wurden im Bereich der O 1s und der Sn 3d<sub>5/2</sub> Photoelektronenlinie Elementfelder mit höherer Energieauflösung gemessen. Das O 1s Signal setzt sich aus einer Hauptkomponente (H) und einer Schulterkomponente (S) zusammen (vgl. Abbildung 4-10). Die Hauptkomponente liegt bei einer Bindungsenergie von 530,9 eV bei 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas, von 530,8 eV bei 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas und von 530,9 eV bei 10 % Sauerstoff im Arbeitsgas. Für die Schulterkomponente konnte eine Bindungsenergie von 532,5 eV bei 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas, von 532,4 eV bei 3,5 % Sauerstoff und von 532,4 eV bei 10 % Sauerstoff ermittelt werden.



**Abbildung 4-10:** XPS Spektren im Bereich der O 1s-Photoelektronenlinie an magnetrongesputterten SnO<sub>2</sub> Schichten auf Edelstahlsubstraten mit a) 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas b) 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas c) 10,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas (Beschichtungsparameter: 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

Das Sn 3d<sub>5/2</sub>-Signal setzt sich ebenfalls aus einer Hauptkomponente (H) und einer Schulterkomponente (S) zusammen (vgl. Abbildung 4-11). Die Hauptkomponente konnte bei einer Bindungsenergie von 487,1 eV bei 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas, von 486,9 eV bei 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas und von 486,9 eV bei 10 % Sauerstoff im Arbeitsgas ermittelt werden. Die Sn 3d<sub>5/2</sub> Bindungsenergie der Schulterkomponente beträgt bei 0 % Sauerstoff 485,5 eV, bei 3,5 % Sauerstoff 485,2 eV und bei 10 % Sauerstoff 485,2 eV.



**Abbildung 4-11:** XPS Spektren im Bereich der Sn 3d<sub>5/2</sub>-Photoelektronenlinie an magnetronzerstäubten SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Edelstahlsubstraten hergestellt mit a) 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas b) 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas c) 10,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas (Beschichtungsparameter: 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

Tabelle 4-3 zeigt die Verteilung der aus XPS bestimmten chemischen Zusammensetzung der SnO<sub>2</sub>-Schichten abhängig vom Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas. Das Verhältnis Sauerstoff zu Zinn beträgt bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas 1,54, bei 3,5 % 1,58 und bei 10,0 % ebenfalls 1,58. Weiterhin wurden bei allen Arbeitsgaszusammensetzungen ein signifikanter Anteil an Kohlenstoff in den oberflächennahen Schichten identifiziert, der bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas den Höchstwert von 17,06 Atomprozent erreicht.

Beschichtungsparameter				Elementare Zusammensetzung in Atomprozent					O / Sn
Sauerstoffanteil im Arbeitsgas	Arbeitsgasdruck	Targetleistung	HF-Substratvorspannung	C1s A	O1s A	O1s B	Sn3d5 A	Sn3d5 B	
0%	1 Pa	100 W	nein	17,06	39,83	10,51	31,69	0,9	1,54
3,50%	1 Pa	100 W	nein	8,5	46,56	9,5	35,1	0,35	1,58
10,00%	1 Pa	100 W	nein	2,52	48,79	10,89	37,09	0,71	1,58

**Tabelle 4-3:** Ergebnisse der XPS abhängig vom Sauerstoffanteil im Arbeitsgas (Beschichtungsparameter: 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung, Edelstahlsubstrat)

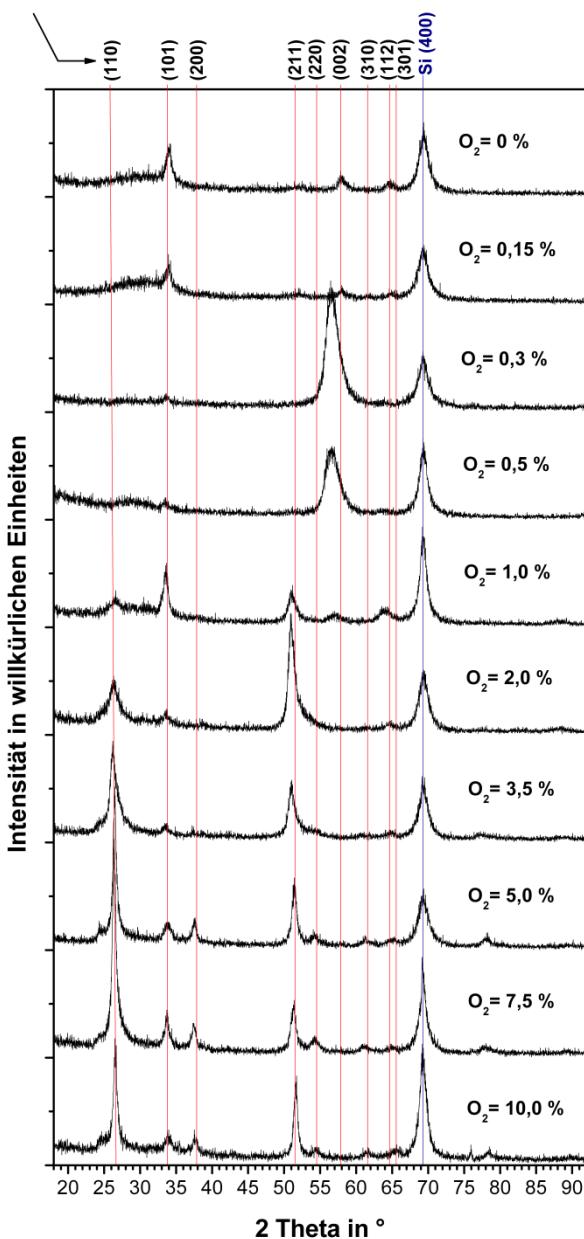
### 4.3 Charakterisierung der Mikrostruktur

#### 4.3.1 Einfluss der Gaszusammensetzung $O_2/Ar$ auf die Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse der unbehandelten Schichten

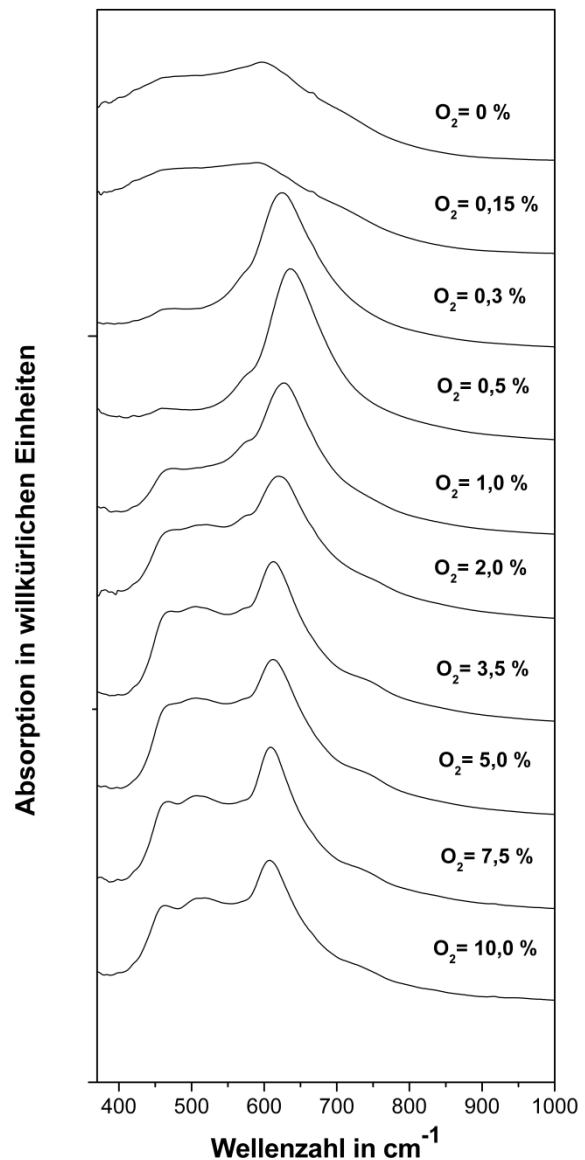
Um die Auswirkungen der Gaszusammensetzung auf die sich ausbildenden Kristallstrukturen der  $SnO_2$ -Schichten zu untersuchen, wurde der Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas bei 0,55 Pa von 0 % bis 10 % systematisch variiert. Die zugehörigen Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 4-12 a dargestellt.

a)

$SnO_2$  (tetragonal)



b)



**Abbildung 4-12:** a) Röntgenbeugungsdiagramme bzw. b) FTIR-Spektren von  $SnO_2$ -Schichten auf Si-Substraten in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung

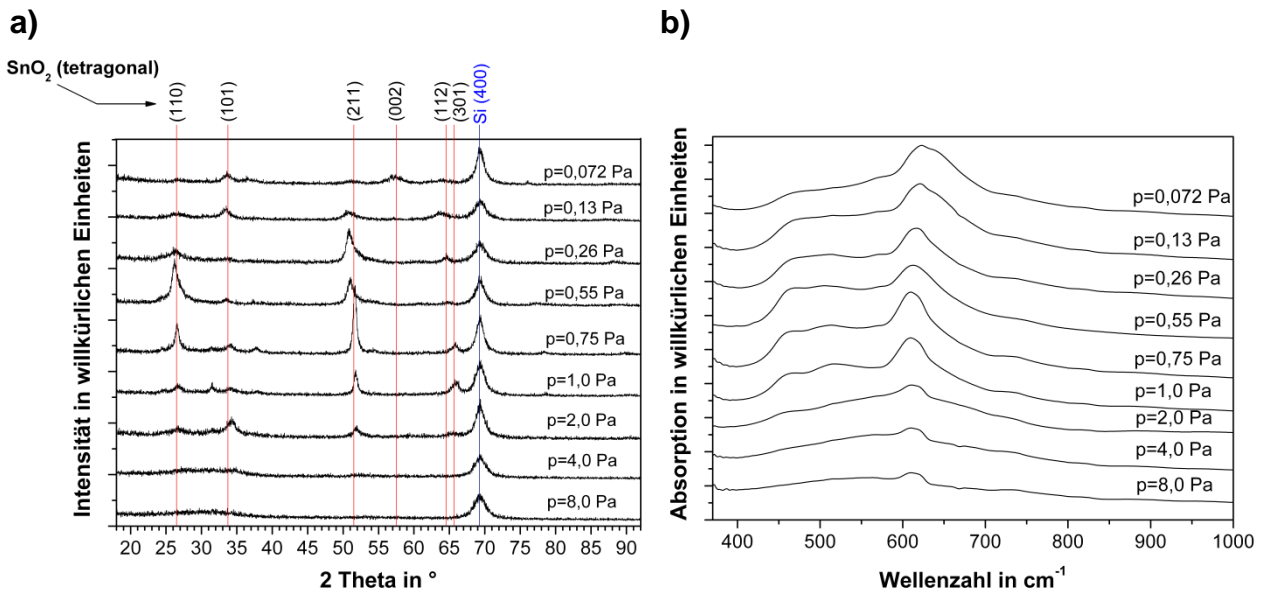
Alle Reflexe lassen sich der tetragonalen SnO<sub>2</sub> Struktur zuordnen. Oberhalb eines Sauerstoffgehalts von 1 % tritt der (110) Reflex bei  $2\theta \approx 26,6^\circ$  auf, dessen Intensität mit steigendem Sauerstoffgehalt zunimmt. Bei  $2\theta \approx 33,9^\circ$  befindet sich bei sämtlichen Sauerstoffgehalten ein Reflex mit unterschiedlich starker Ausprägung, der (101) Kristallorientierung zugeordnet werden kann. Bei 5,0 % und 10,0 % Sauerstoffgehalt lassen sich der (200) Reflex bei  $2\theta \approx 37,9^\circ$  und der (220) Reflex bei  $2\theta \approx 54,8^\circ$  identifizieren. Ab einem Sauerstoffgehalt von 1,0 % tritt der (211) Reflex bei  $2\theta \approx 51,8^\circ$  auf. Bei einem Sauerstoffgehalt zwischen 0,3 % und 1,0 % erkennt man einen Reflex bei  $2\theta \approx 56^\circ$ , dessen Intensität abnimmt und der möglicherweise der (002) Kristallorientierung zugeordnet werden kann. Der Reflex bei  $2\theta \approx 69,1^\circ$  tritt durch das verwendete Si (100) Substrat auf.

Abbildung 4-12 b zeigt die FTIR-Absorptionsspektren der entsprechenden SnO<sub>2</sub> Schichten bei variabler Gaszusammensetzung, konstantem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa und konstanter HF-Targetleistung von 100 W. Bei sämtlichen Messungen liegt bei einer Wellenzahl von 625 cm<sup>-1</sup> auch das Maximum der Absorption vor. Mit steigenden Wellenzahlen sinkt die Absorption ebenfalls bei jeder Messung. Ist der Absorptionsbereich bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % und 0,15 % von 370 cm<sup>-1</sup> bis 625 cm<sup>-1</sup> breit gefächert, so bildet sich ab einem Sauerstoffgehalt von 0,3 % ein deutlich sichtbares Absorptionsmaximum bei 625 cm<sup>-1</sup>, welches bis zu 10 % deutlich erkennbar ist. Zusätzlich bildet sich ab einem Sauerstoffgehalt von 0,3 % zwischen 425 cm<sup>-1</sup> und 600 cm<sup>-1</sup> ein Plateau, welches mit steigendem Sauerstoffgehalt immer höhere Absorptionswerte erreicht. Von 2,0 % bis 10,0 % Sauerstoffgehalt ist zusätzlich in diesem Plateau ein lokales Absorptionsmaximum bei 520 cm<sup>-1</sup> erkennbar.

#### **4.3.2 Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse der unbehandelten Schichten**

Um die Auswirkungen des Arbeitsgasdrucks auf die Kristallstruktur zu untersuchen, wurde bei einem Sauerstoffanteil von 3,5 % im Prozessgas der Druck von 0,072 Pa bis 8,0 Pa variiert. Abbildung 4-13 a zeigt die zugehörigen Röntgenbeugungsdiagramme. Die identifizierten Reflexe lassen sich alle der tetragonalen Kristallstruktur zuordnen. So bildet sich zwischen 0,26 Pa und 2,0 Pa der (110) Reflex bei  $2\theta \approx 26,6^\circ$  heraus, der bei 0,55 Pa sein Intensitätsmaximum erreicht. Der (101) Reflex ist mit geringen Intensitäten von 0,072 Pa bis 2,0 Pa bei  $2\theta \approx 33,9^\circ$  erkennbar. Im Bereich  $2\theta = 51^\circ$ - $52^\circ$  kann der (211) Reflex identifiziert werden, der bei 0,75 Pa maximal ist und der sich in Richtung steigenden Drucks zu höheren  $2\theta$ -Werten verschiebt. Bei  $2\theta \approx 64,7^\circ$  existiert bei 0,13 Pa und 0,26 Pa ein Reflex mit geringen Intensitäten, welcher auf die (112) Kristallorientierung zurückzuführen ist. Bei  $2\theta \approx 65,3^\circ$  konnte der (301) Reflex bei 0,75 Pa und 1,0 Pa gemessen werden. Bei 4,0 Pa und 8,0 Pa konnten keine Schichtreflexe mehr gefunden werden, sondern nur ein breiter amorpher Buckel zwischen  $2\theta = 25^\circ$  und  $37^\circ$ .





**Abbildung 4-13:** a) Röntgenbeugungsdiagramme b) FTIR-Spektren von  $SnO_2$ -Schichten auf Si-Substraten mit Variation des Arbeitsgasdrucks bei konstanter Arbeitsgaszusammensetzung von 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas und 100 W Targetleistung

Abbildung 4-13 b zeigt die FTIR-Absorptionsspektren der  $SnO_2$ -Schichten bei variablem Arbeitsgasdruck und konstanter Arbeitsgaszusammensetzung mit 3,5 % Sauerstoff bei konstanter Targetleistung von 100 W. Bei sämtlichen Drucken liegt bei  $625\text{ cm}^{-1}$  auch das Maximum der Absorption vor. Der Betrag der Absorption nimmt mit steigenden Drucken ab. In einem Druckbereich von 0,075 Pa und 1,0 Pa existiert ein Absorptionsplateau, das bei  $475\text{ cm}^{-1}$  beginnt und bei  $600\text{ cm}^{-1}$  endet. Ab 2,0 Pa verbreitert sich dieses Plateau bei gleichzeitig sinkender Absorption und ist schließlich ab 4,0 Pa nicht mehr erkennbar. Zwischen 0,25 Pa und 1,0 Pa ist bei  $525\text{ cm}^{-1}$  im Absorptionsplateau ein lokales Maximum erkennbar, welches mit steigendem Druck stärker ausgeprägt ist.

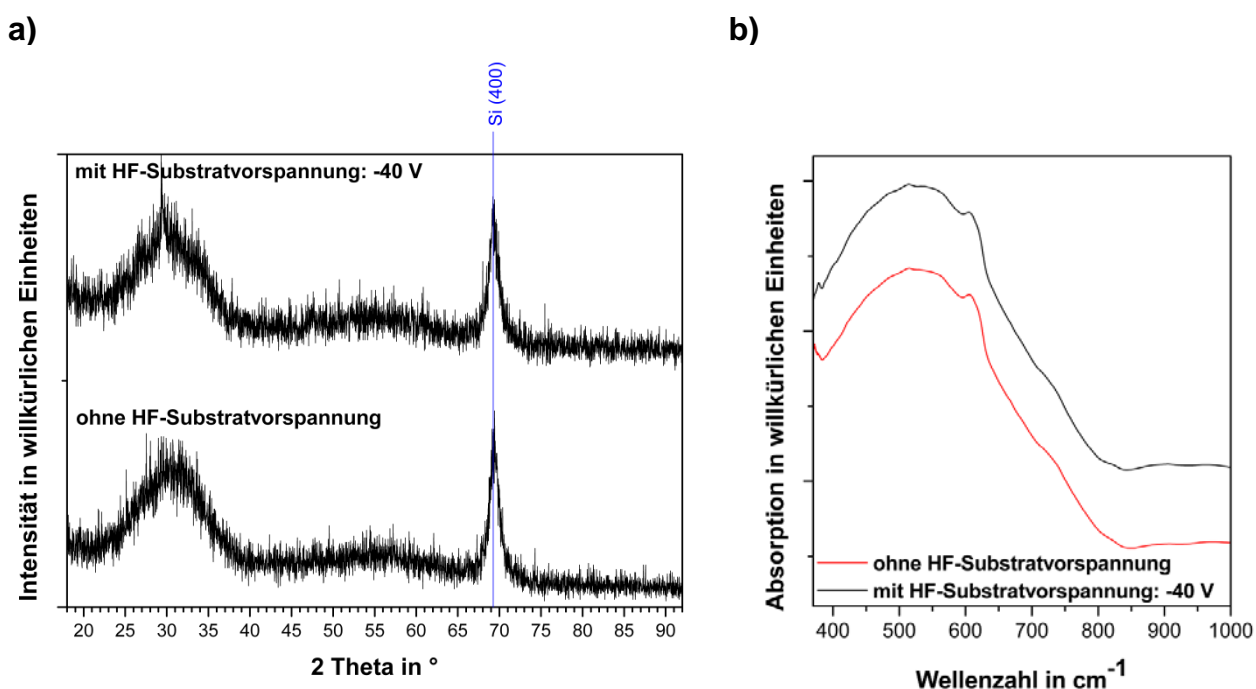
### 4.3.3 Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Mikrostruktur und die Bindungsverhältnisse der für die Batterietests eingesetzten Schichten

Abbildung 4-14, Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16 beschreiben den Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die sich ausbildende Kristallstruktur anhand von Röntgenbeugungsdiagrammen und auf die Bindungsverhältnisse anhand von FTIR-Absorptionsspektren bei konstantem Arbeitsgasdruck von 1,0 Pa, 100 W HF-Targetleistung und Sauerstoffgehalten von 0 %, 3,5 % und 10,0 %. Die nachfolgend beschriebenen Schichten wurden für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet. Für die elektrochemischen Untersuchungen sollten sowohl amorphe Schichten als auch kristalline Schichten mit unterschiedlichen Dichtewerten getestet werden. Die nachfolgend gezeigten Röntgenbeugungsdiagramme wurden unter Verwendung von Si-Substraten aufgezeichnet. Für die Batterietests war es jedoch notwendig, die  $SnO_2$ -Schichten auf Edelstahlsubstraten abzuscheiden. Da sich die Röntgenbeugungsdiagramme der  $SnO_2$ -Schichten auf Si- und Edelstahlsubstrat von den Reflexlagen und Kristallorientierungen nicht unterscheiden, werden die Ergebnisse auf Edelstahlsubstrat nicht geson-

dert diskutiert und die Röntgenbeugungsdiagramme auf Edelstahlsubstrat im Anhang (9.3) gezeigt.

### Schichtabscheidung bei 0 % Sauerstoffgehalt

Bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % tritt bei den Röntgenbeugungsmessungen neben dem Si-(400) Reflex bei  $2\theta = 69,1^\circ$  ein breiter amorpher Buckel mit geringer Intensität zwischen  $2\theta = 24^\circ$  und  $38^\circ$  auf. Bei der FTIR-Untersuchung liegt das Absorptionsmaximum bei einer Wellenzahl von  $540\text{ cm}^{-1}$ . Mit steigenden Wellenzahlen sinkt der Grad der Absorption deutlich und verläuft ab  $800\text{ cm}^{-1}$  konstant. Auffällig ist ein kleines Plateau bei  $625\text{ cm}^{-1}$ . Sowohl die XRD als auch die FTIR Spektren verlaufen unabhängig von der angelegten HF-Substratvorspannung nahezu identisch.

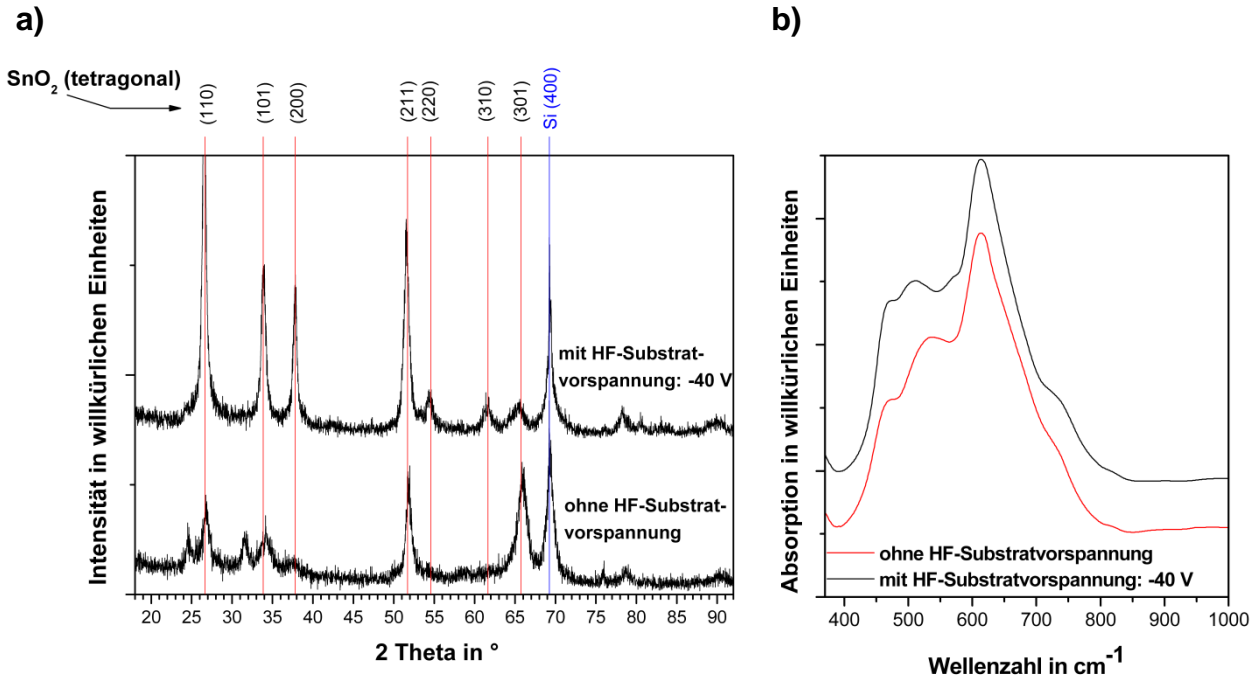


**Abbildung 4-14:** (a) Röntgenbeugungsdiagramme bzw. (b) FTIR-Spektren von  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Si-Substraten bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, Arbeitsgasdruck  $p=1,0\text{ Pa}$ ,  $100\text{ W}$  Targetleistung, mit und ohne HF-Substratvorspannung von  $-40\text{ V}$

### Schichtabscheidung bei 3,5 % Sauerstoffgehalt

Bei einem Sauerstoffgehalt von 3,5 % können bei den Röntgenbeugungsmessungen neben dem Si-(400) Reflex bei  $2\theta = 69,1^\circ$  alle Reflexe der tetragonalen Kristallstruktur zugeordnet werden. Der (110)-Reflex bei  $2\theta = 26,9^\circ$  mit wesentlich höheren Intensitäten bei angelegter HF-Substratvorspannung auf. Die Intensitäten des (101)-Reflex bei  $2\theta = 33,9^\circ$  und des (211)-Reflex bei  $2\theta = 51,8^\circ$  sind mit HF-Substratvorspannung ebenfalls deutlich größer. Für den (301)-Reflex bei  $2\theta = 65,9^\circ$  ist umgekehrt die Intensität bei der Probe ohne HF Substratvorspannung größer. Der (200)-Reflex bei  $2\theta = 37,9^\circ$ , der (220)-Reflex bei  $2\theta = 54,5^\circ$  und der (310)-Reflex bei  $2\theta = 61,9^\circ$  können nur bei der Probe mit HF-Substratvorspannung identifiziert

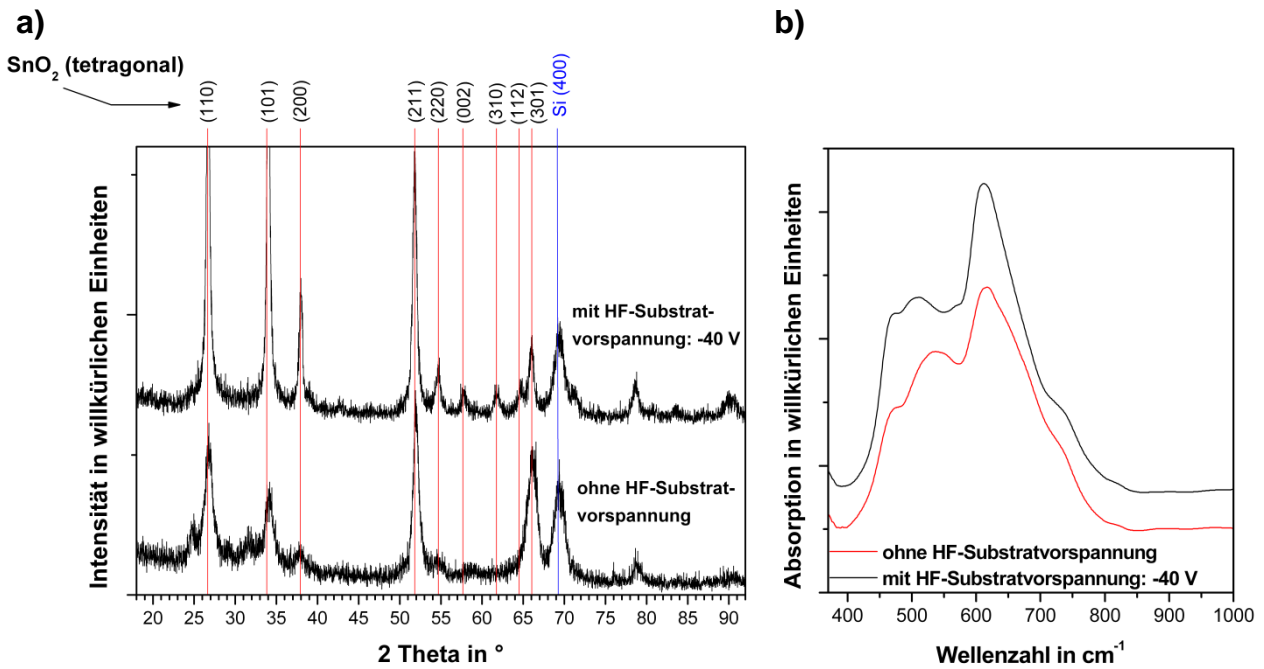
werden. Bei den FTIR-Untersuchungen tritt das Absorptionsmaximum sowohl mit als auch ohne Substratspannung bei  $625\text{ cm}^{-1}$  auf. Ein lokales Absorptionsmaximum liegt mit Substratspannung bei  $510\text{ cm}^{-1}$  und ohne bei  $520\text{ cm}^{-1}$ . Das Plateau vor diesen lokalen Maxima bei  $475\text{ cm}^{-1}$  liegt bei der Probe mit Substratspannung bei etwas höheren Absorptionswerten.



**Abbildung 4-15:** (a) Röntgenbeugungsdiagramme bzw. (b) FTIR-Spektren von SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Si-Substraten bei 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, Arbeitsgasdruck  $p=1,0\text{ Pa}$ , 100 W Targetleistung mit und ohne HF-Substratspannung von  $-40\text{ V}$

### Schichtabscheidung bei 10,0 % Sauerstoffgehalt

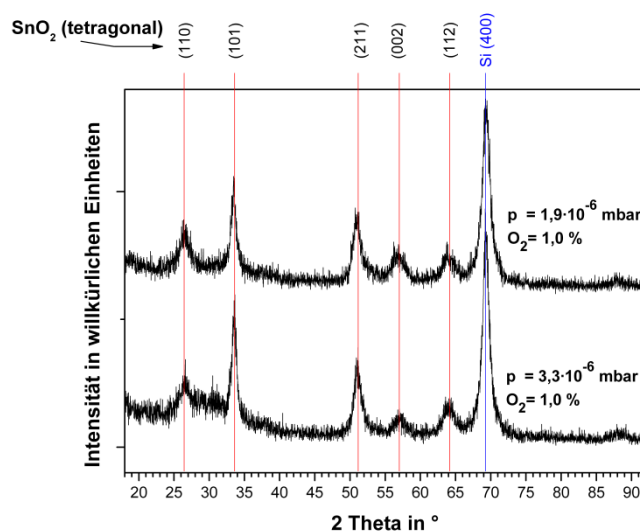
Bei einem Sauerstoffgehalt von 10 % im Arbeitsgas konnten bei den Röntgenbeugungsmessungen analog zu der Probe mit 3,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas alle Reflexe der tetragonalen Struktur zugeordnet und höhere Intensitäten für den (110)-Reflex, den (101)-Reflex und den (211)-Reflex ermittelt werden. Die Intensität des (301) Reflex bei  $2\theta = 65,9^\circ$  ist bei der Probe ohne HF-Substratspannung größer. Der (200)-Reflex bei  $2\theta = 37,9^\circ$ , der (220)-Reflex bei  $2\theta = 54,5^\circ$ , der (002)-Reflex bei  $2\theta = 57,7^\circ$  und der (310)-Reflex bei  $2\theta = 61,9^\circ$  können nur bei der Probe mit HF-Substratspannung identifiziert werden. Die Ergebnisse der FTIR Untersuchungen der Schichten mit 10 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas zeigen keinen Unterschied im Vergleich zu der Probe mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas.



**Abbildung 4-16:** (a) Röntgenbeugungsdiagramme bzw. (b) FTIR-Spektren von SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Si-Substraten bei 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, Arbeitsgasdruck  $p=1,0$  Pa, 100 W Targetleistung, mit und ohne HF-Substratvorspannung von  $-40$  V

### 4.3.4 Einfluss des Restgasdrucks beim Beschichtungsvorgang auf die Kristallstruktur

Um die Auswirkungen des Vakuums im Rezipienten beim Beschichten auf die Kristallstrukturen zu untersuchen, wurden zwei Beschichtungsvorgänge mit konstanter Gaszusammensetzung von O<sub>2</sub> = 1,0 % und konstantem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa, aber unterschiedlichen Restgasdrucken von  $1,9 \cdot 10^{-6}$  mbar und  $3,3 \cdot 10^{-6}$  mbar durchgeführt. Die zugehörigen Röntgenbeugungsdiagramme sind in Abbildung 4-17 dargestellt.



**Abbildung 4-17:** Röntgenbeugungsdiagramme bei 1,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 0,55 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung auf Si-Substraten in Abhängigkeit des Restgasdruck

Es treten bei beiden Diffraktogrammen die gleichen, auf die tetragonale Kristallstruktur zurückführbaren Reflexe mit Kristallorientierung (110) bei  $2\theta \approx 26,6^\circ$ , mit Kristallorientierung (101) bei  $2\theta \approx 33,7^\circ$ , mit Kristallorientierung (211) bei  $2\theta \approx 51,2^\circ$ , mit Kristallorientierung (002) bei  $2\theta \approx 57,1^\circ$  und mit Kristallorientierung (112) bei  $2\theta \approx 64,3^\circ$  auf. Die Intensitäten der Reflexe sind für übereinstimmende Kristallorientierungen, unabhängig vom Restgasdruck ebenfalls vergleichbar. Da sich die Kristallstruktur abhängig von den gewählten Restgasdrücken nicht unterschied, konnten die Abpumpzeiten reduziert werden und somit zwei Beschichtungsvorgänge am Tag durchgeführt werden. Die Restgasdrucke lagen während sämtlicher Beschichtungsvorgängen zwischen  $1,1 \cdot 10^{-6}$  mbar und  $3,6 \cdot 10^{-6}$  mbar.

#### **4.3.5 Untersuchung der Kristallstruktur der wärmebehandelten Schichten**

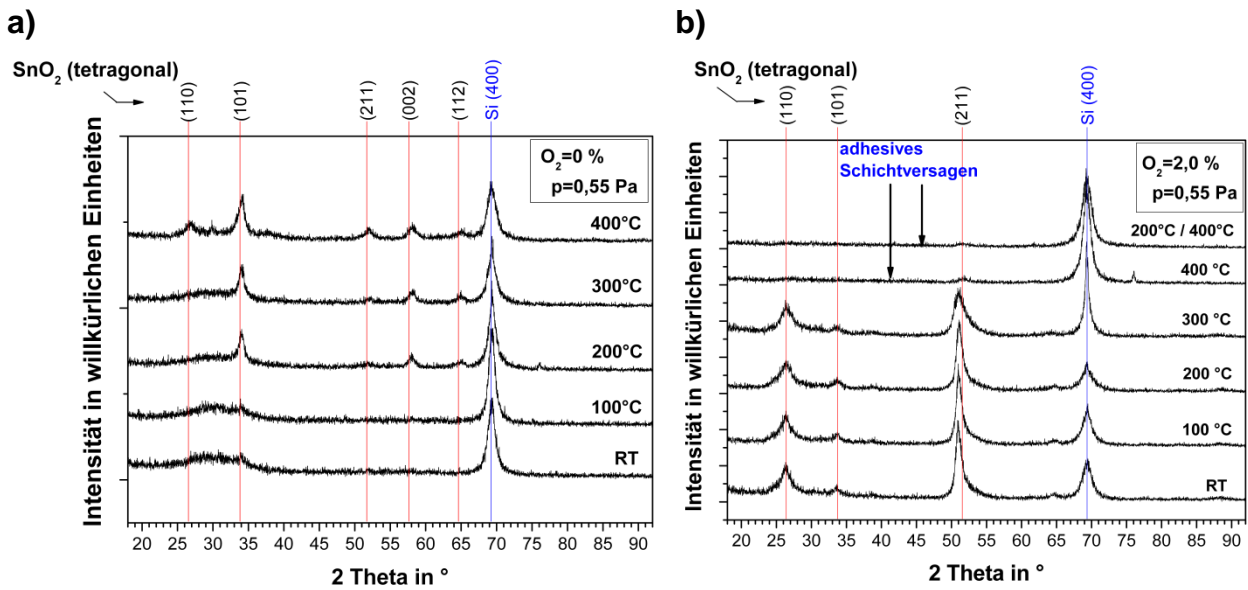
Mittels Röntgenbeugung wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung nach dem Beschichtungsvorgang untersucht. Dazu wurden mit 0 %, 0,15 %, 0,3 %, 0,5 %, 1,0 % und 2,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas und bei einem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa hergestellte Proben jeweils zwei Stunden im Vakuum bei  $3,0 \cdot 10^{-7} \pm 0,2 \cdot 10^{-7}$  mbar in 100 °C Schritten wärmebehandelt (vgl. Abbildung 4-18). Die Reflexe ließen sich gut auf die tetragonale Struktur zurückführen. Die Ergebnisse der Proben mit 0 % und 2,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas werden nachfolgend gezeigt.

##### **Sauerstoffgehalt von 0 % im Arbeitsgas**

Bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % im Arbeitsgas bilden sich ab einer Temperatur von 200 °C bei  $2\theta \approx 33,9^\circ$ ,  $57,7^\circ$  und  $65^\circ$  der (101)-, der (002) und der (112)-Reflex heraus. Ab 400 °C bildet sich der (110)-Reflex bei  $2\theta \approx 26,9^\circ$  und der (211)-Reflex bei  $2\theta \approx 51,8^\circ$  heraus. Bei der unbehandelten Probe (RT) und nach Tempern bei 100 °C sind keine Reflexe erkennbar.

##### **Sauerstoffgehalt von 2,0 % im Arbeitsgas**

Vergleicht man die wärmebehandelten Proben mit der unbehandelten Probe (RT) bei 2,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas mittels Röntgenbeugung, so lassen sich zwischen RT und 300 °C Reflexe bei  $2\theta \approx 26,6^\circ$ ,  $33,9^\circ$  und  $51,2^\circ$  mit den zugehörigen Kristallorientierungen (110), (101), und (211) erkennen. Ab 400 °C sind bis auf den Si-(400)-Reflex keine weiteren Reflexe feststellbar. Es konnte ab 400 °C bereits mit bloßem Auge eine Schädigung der Schicht erkannt werden. Deshalb wurde ein weiterer Tempervorgang durchgeführt, bei dem der Ofen erst für 2 h auf 200 °C erhitzt und anschließend weitere 2 h bei 400 °C geheizt wurde. Anhand der XRD Röntgenbeugungsdiagramme ließ sich jedoch kein Unterschied zu der Probe feststellen, die direkt auf 400 °C aufgeheizt wurde.

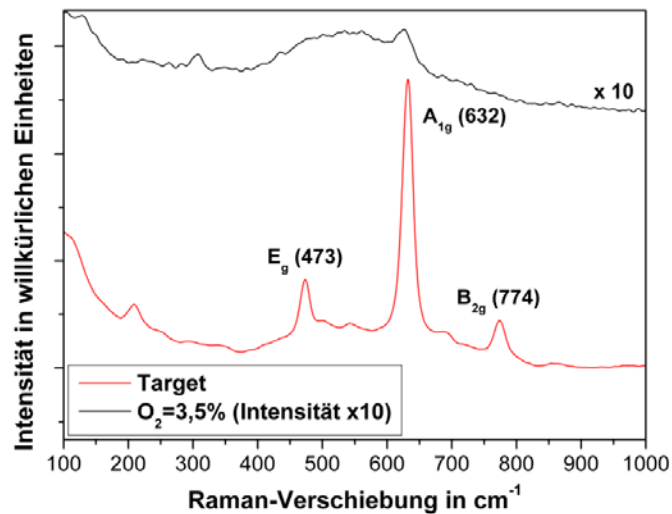


**Abbildung 4-18:** Röntgenbeugungsdiagramme wärmebehandelter und un behandelter SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Si-Substraten mit 0,55 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung bei einem Restgasdruck von  $3,0 \times 10^{-7} \pm 0,2 \times 10^{-7}$  mbar (a) 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas und (b) 2,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas

#### 4.3.6 Strukturelle Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie

Um den Einfluss der Arbeitsgaszusammensetzung, des Arbeitsgasdrucks und der HF-Substratvorspannung auf die Phasenbildung zu untersuchen, wurden die Proben mit Hilfe der Raman-Spektroskopie analysiert.

Alle untersuchten SnO<sub>2</sub>-Schichten zeigten eine geringe Ramanintensität. Es ließen sich bei keiner Probe charakteristische Banden mit nennenswerten Intensitäten identifizieren. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abbildung 4-19 das Raman-Spektrum einer ausgewählten Probe und des Targets dargestellt. Beim Target und ansatzweise bei der Probe zeigt sich die A<sub>1g</sub>-Bande bei einer Wellenzahl von 632 cm<sup>-1</sup>, die SnO<sub>2</sub> zugeordnet werden kann. Weiterhin lassen sich am Target bei 473 cm<sup>-1</sup> ein Signal erkennen, der auf die SnO<sub>2</sub> E<sub>g</sub>-Bande zurückzuführen ist. Ein weiteres Signal bei 774 cm<sup>-1</sup> konnte nicht genau identifiziert werden, jedoch existiert nach Literaturangaben (s. Kapitel 2.3.1.1) bei 782 cm<sup>-1</sup> eine SnO<sub>2</sub> B<sub>2g</sub>-Bande, mit der eine Übereinstimmung möglich wäre.



**Abbildung 4-19:** Raman-Spektrum des Targets und einer magnetronzerstäubten  $\text{SnO}_2$ -Schicht (3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung, Edelstahlsubstrat). Die Intensität der magnetronzerstäubten Probe wurde mit dem Faktor 10 multipliziert.

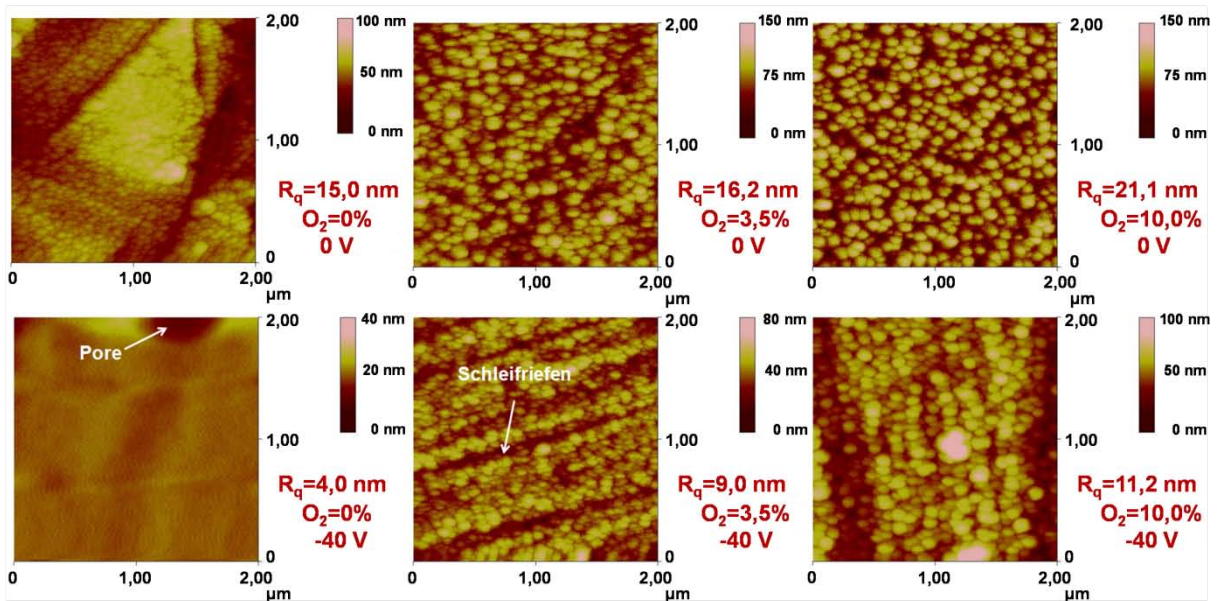
## 4.4 Oberflächentopographie und Morphologie der Schichten

Zur Charakterisierung der Oberflächentopographie wurden Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Für die Analyse der Morphologie wurden beschichtete Si-Substrate auf der Unterseite mit einem Laser angeritzt und von Hand gebrochen. Die Bruchkanten wurden anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

### 4.4.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Oberflächentopographie

Um den Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Oberflächentopographie der  $\text{SnO}_2$ -Schichten zu ermitteln, wurden Rasterkraftmikroskopaufnahmen von beschichteten Edelstahlsubstraten durchgeführt, die bei einem konstanten Druck von 1,0 Pa und einer Targetleistung von 100 W hergestellt wurden. Die zugehörigen Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Proben werden in Abbildung 4-20 in der oberen Reihe gezeigt. Diese Proben wurden als Ausgangsmaterial für Anoden auch elektrochemisch untersucht (siehe Kapitel 4.7). In den Aufnahmen sind teilweise Kratzer der geschliffenen Edelstahlsubstrate zu erkennen, die sich an der Oberfläche der  $\text{SnO}_2$  Schicht abgebildet haben. An den Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass die Partikelgröße und der quadratische Mittenrauwert  $R_q$  mit steigendem Sauerstoffgehalt zunehmen. So beträgt der quadratische Mittenrauwert der mit 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellten Probe 15,0 nm, der mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellten Probe 16,2 nm und der mit 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellten Probe 21,1 nm. Die Partikelgröße liegt bei der mit 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellten Probe zwischen 30 nm und 100 nm, bei der mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellten Probe zwischen 80 nm und 150 nm und bei der mit 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellten Probe zwischen 80 nm und 150 nm. Die Körner haben bei allen drei Proben eine globulare bzw. ellipsenartige Form.



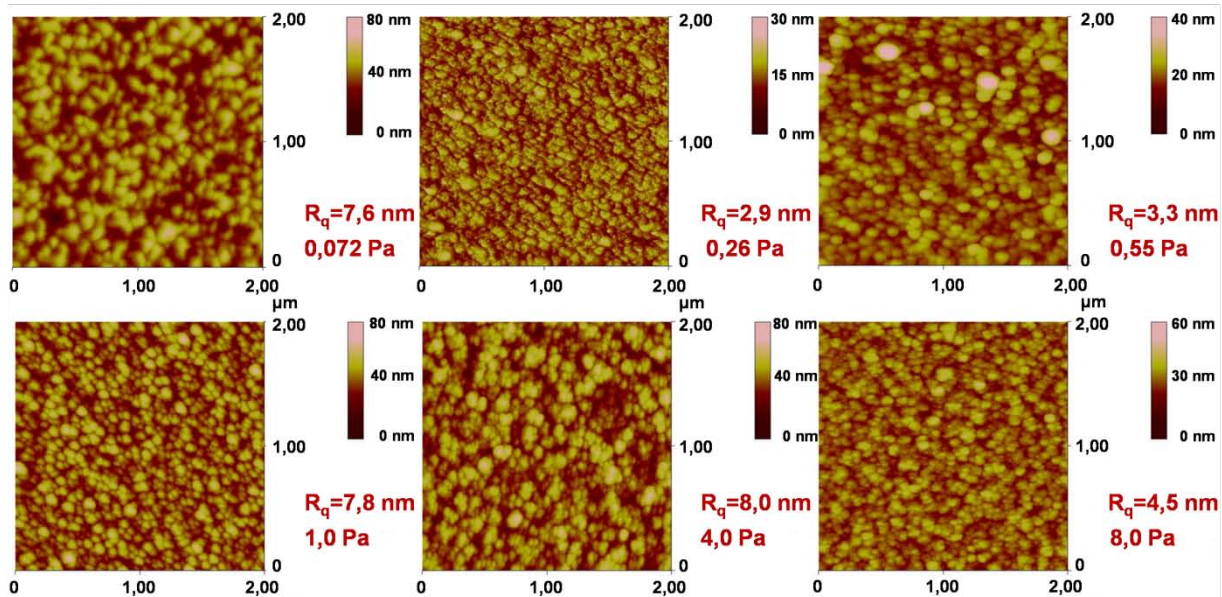


**Abbildung 4-20:** Rasterkraftmikroskopaufnahmen von  $SnO_2$ -Schichten auf Edelstahlsubstraten in Höhendarstellung mit variablem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas bei 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung. Obere Reihe ohne HF-Substratvorspannung, untere Reihe mit -40 V HF-Substratvorspannung

#### 4.4.2 Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Oberflächentopographie

Um den Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Oberflächentopographie zu ermitteln, wurden Rasterkraftmikroskopaufnahmen von beschichteten Si-Substraten durchgeführt, die in Abbildung 4-21 gezeigt werden. Bei einem Arbeitsgasdruck von 0,072 Pa sind nicht orientierte globulare und ellipsenförmige Körner in einer Größenordnung von 100-150 nm zu erkennen. Bei 0,26 Pa sind die ellipsenförmigen 50-100 nm langen Körner ansatzweise orientiert. Mit zunehmendem Druck sinkt die Korngröße der nun globularen Körner von 50-100 nm bei 0,55 Pa auf 40-75 nm bei 1,0 Pa. Bei 4,0 Pa und 8,0 Pa bilden sich aus den globularen Körnern von 10 bis 75 nm Agglomerate, die bei 4,0 Pa bis zu 200 nm erreichen, bei 8,0 Pa jedoch deutlich kleiner und feiner verteilt sind. Der quadratische Mittenrauwert liegt bei allen Proben zwischen 2,9 nm und 8,0 nm.





**Abbildung 4-21:** Rasterkraftmikroskopaufnahmen von  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Si-Substraten in Höhen-darstellung bei variablem Arbeitsgasdruck mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas und 100 W Target-leistung

#### 4.4.3 Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Oberflächentopographie

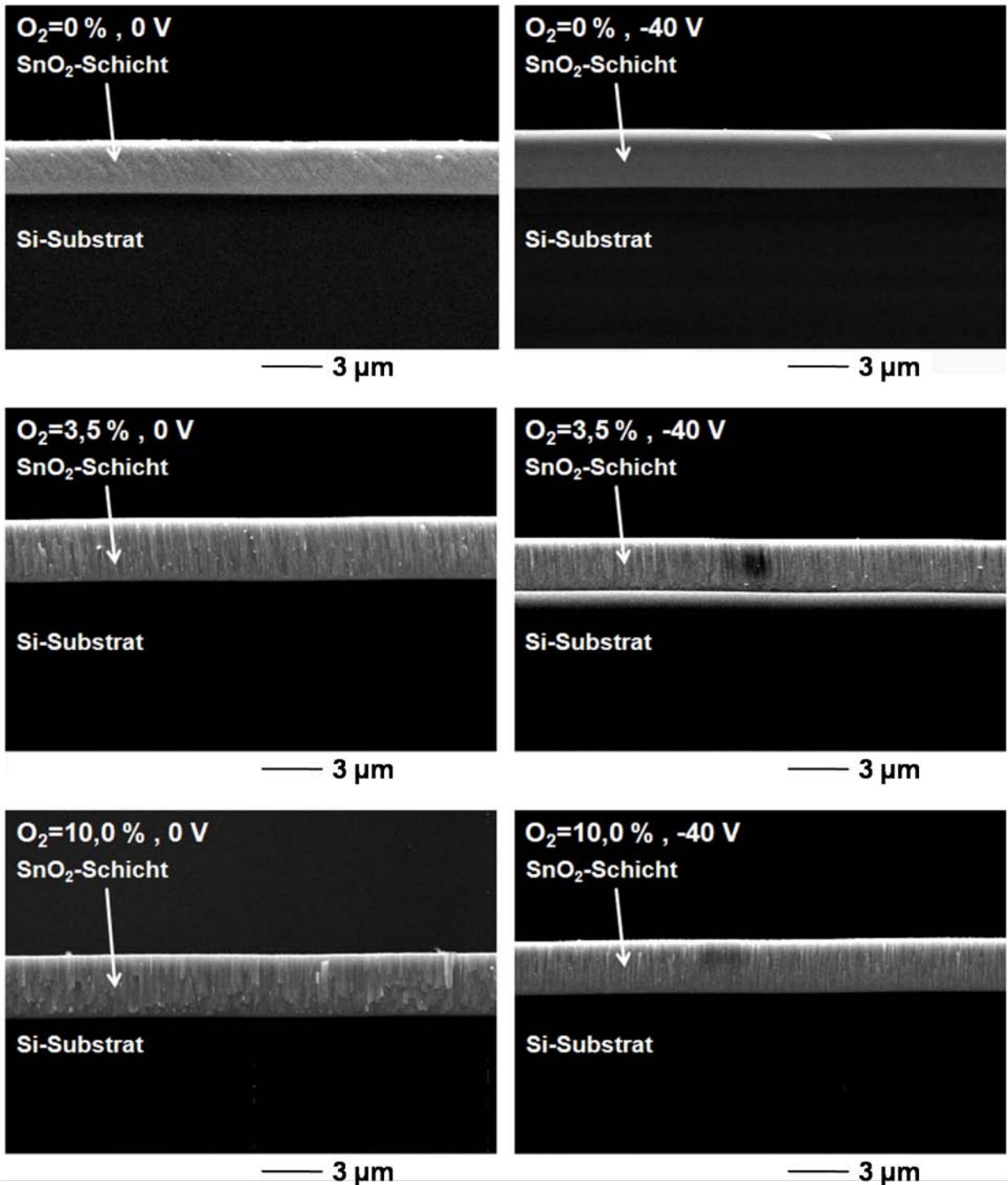
Um den Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Oberflächentopographie der  $\text{SnO}_2$ -Schichten zu ermitteln, wurden Rasterkraftmikroskopaufnahmen von beschichteten Edelstahlsubstraten durchgeführt, die bei einem konstanten Druck von 1,0 Pa hergestellt wurden. Die HF-Substratvorspannung hatte bei allen Proben einen konstanten Wert von -40 V. Die zugehörigen Rasterkraftmikroskopaufnahmen der Proben werden in Abbildung 4-20 in der unteren Reihe gezeigt. Diese Proben wurden als Anode auch elektrochemisch untersucht (siehe Kapitel 4.7).

Mit dem Anlegen einer HF-Substratvorspannung lässt sich die Partikelgröße reduzieren (vgl. Abbildung 4-20 obere und untere Reihe). So ist die Partikelgröße bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas so klein, dass sie mit dem Auge nicht mehr zu erkennen ist. Bei einem Sauerstoffgehalt von 3,5 % im Arbeitsgas liegt die Partikelgröße zwischen 50 nm und 100 nm und bei einem Sauerstoffgehalt von 10,0 % im Arbeitsgas zwischen 80 nm und 120 nm. Zusätzlich findet eine Glättung der Oberfläche statt, die durch Abnahme des Rauwertes  $R_q$  verdeutlicht wird. So sinkt  $R_q$  bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % durch Anlegen einer Substratvorspannung von 15 nm auf 4 nm, bei einem Sauerstoffgehalt von 3,5 % von 16,2 nm auf 9,0 nm und bei einem Sauerstoffgehalt von 10,0 % von 21,1 nm auf 11,2 nm. Genau wie bei den Proben ohne HF-Substratvorspannung sind die Körner globular bis ellipsenartig geformt.

#### 4.4.4 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Morphologie

Um das Schichtwachstum und die Morphologie bei variabler Arbeitsgaszusammensetzung zu untersuchen, wurden REM-Aufnahmen des Bruchkanten der  $\text{SnO}_2$  Schichten erstellt. Die zugehörigen Bilder sind in Abbildung 4-22 in der linken Spalte dargestellt. Die Proben wurden

auch elektrochemisch als Anode getestet (siehe Kapitel 4.7). Es bilden sich bei allen Proben säulenförmige Kristallite. Mit steigendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas nimmt die Säulenbreite zu. Bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas sind keine Kristallite zu erkennen. Das Röntgenbeugungsdiagramm dieser Schicht in Abbildung 4-14 a zeigt ein amorphes Netzwerk.



**Abbildung 4-22:** REM-Aufnahmen der Bruchkantentopographie der SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Si-Substraten bei variablen Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, linke Spalte ohne HF-Substratvorspannung, rechte Spalte mit HF-Substratvorspannung. (Beschichtungsparameter 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung)

#### 4.4.5 Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Morphologie

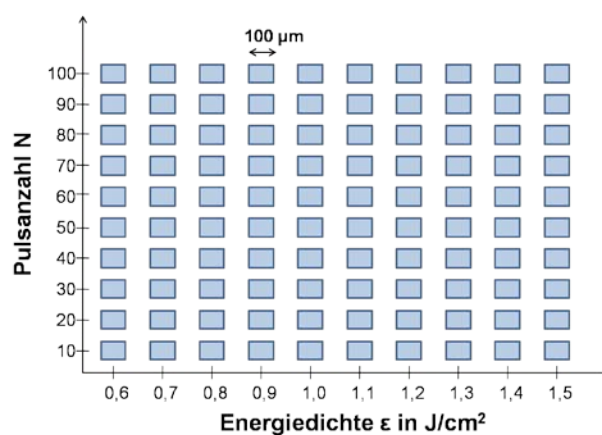
In der rechten Spalte in Abbildung 4-22 wird der Einfluss einer konstanten HF-Substratvorspannung von -40 V auf Schichtwachstum und Morphologie aufgezeigt. Die Proben wurden auch elektrochemisch als Anode getestet (siehe Kapitel 4.7). Genau wie bei den Proben ohne HF-Substratvorspannung können mit HF-Substratvorspannung säulenförmige Kristallite erkannt werden. Die Säulenbreite ist jedoch mit HF-Substratvorspannung kleiner. Bei der Probe mit 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas sind genau wie bei der zugehörigen Rasterkraftmikroskopaufnahme in Abbildung 4-20 keine Säulenformen zu erkennen. Das Röntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 4-14 a zeigt, dass die entsprechenden Schicht amorph ist.

### 4.5 Laserstrukturierung

#### 4.5.1 Abtragsrate und Topographieänderungen

SnO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurden unter verschiedenen Beschichtungsparametern auf Edelstahlsubstraten abgeschieden. Für die Laserstrukturierung wurde eine Beschichtung ausgewählt, die bei einem Arbeitsgasdruck von 1,0 Pa, einem Arbeitsgasgemisch mit 10 % Sauerstoffgehalt und -40 V Substratvorspannung magnetronzerstäubt wurde. Die Auswahlkriterien waren niedrige Eigenspannungen (vgl. Abbildung 4-32), Kristallinität (vgl. Abbildung 4-16) und eine Dichte, die nahe an der theoretischen Dichte von SnO<sub>2</sub> liegen sollte (vgl. Abbildung 4-30)

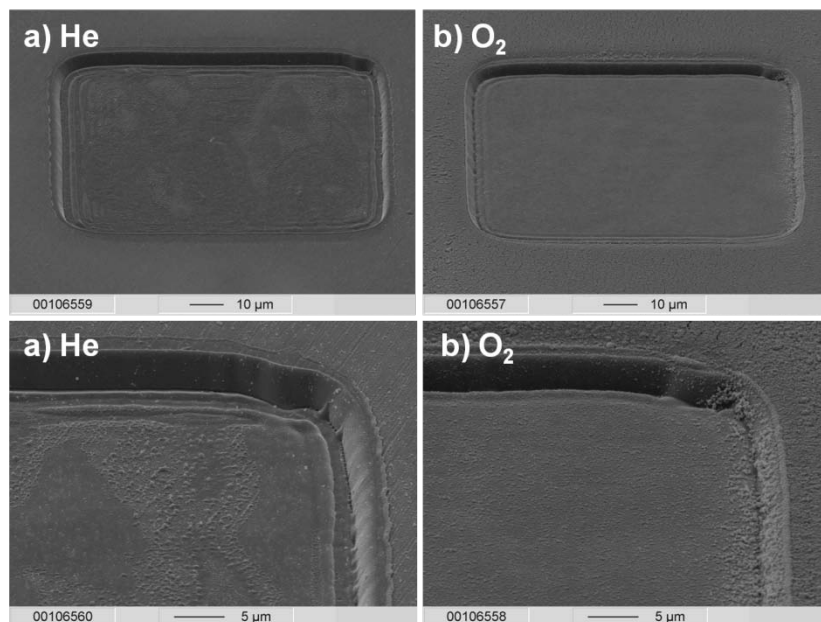
Der Strukturierungsprozess wurde mittels Excimer-Laserstrahlung der Wellenlänge  $\lambda = 248$  nm im Scan-Mode durchgeführt. Zur systematischen Untersuchung von Topographie, Abtragsrate und Rauwerten wurde auf der Schicht ein Abtragsfeld (Abbildung 4-23), unter systematischer Variation der Laserpulsanzahl  $N$  und der Laserenergiedichte  $\epsilon$  erstellt. Anschließend wurde das Abtragsfeld am Rasterelektronenmikroskop auf entstandene Strukturen untersucht.



**Abbildung 4-23:** Schematische Darstellung der Abtragsmatrix mit Variation der Pulsanzahl  $N$  und der Energiedichte  $\epsilon$

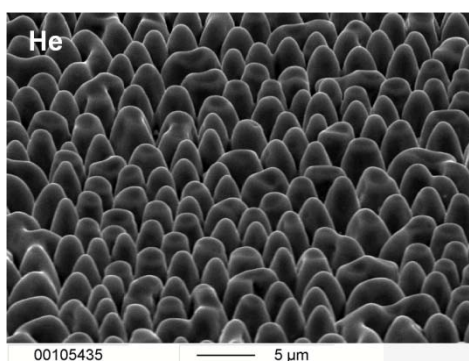
Im Gegensatz zu LiCoO<sub>2</sub>-Schichten konnte bei den laserbehandelten SnO<sub>2</sub>-Schichten am Rasterelektronenmikroskop unabhängig vom Prozessgas (He, O<sub>2</sub>) die Ausbildung von Cone-Strukturen nicht beobachtet werden. Dies wird in Abbildung 4-24 mit einem Beispiel veran-

schaulich. Innerhalb des Abtrags hat die Oberflächentopographie Rauwerte im Nanometerbereich. Mikrometergroße Strukturen sind nicht zu erkennen. Es lassen sich daher sowohl mit He als auch mit O<sub>2</sub> als Prozessgas bei den mit den angegebenen Beschichtungsparametern hergestellten Schichten keine Cone-Strukturen erzeugen.



**Abbildung 4-24:** REM-Aufnahmen eines Laserabtrags bei einer Energiedichte von  $1,0 \text{ J/cm}^2$ , 80 Pulsen und einer Pulsfrequenz von 100 Hz, a) He als Prozessgas und b) O<sub>2</sub> als Prozessgas. (Beschichtungsparameter: 10 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und -40 V HF-Substratvorspannung)

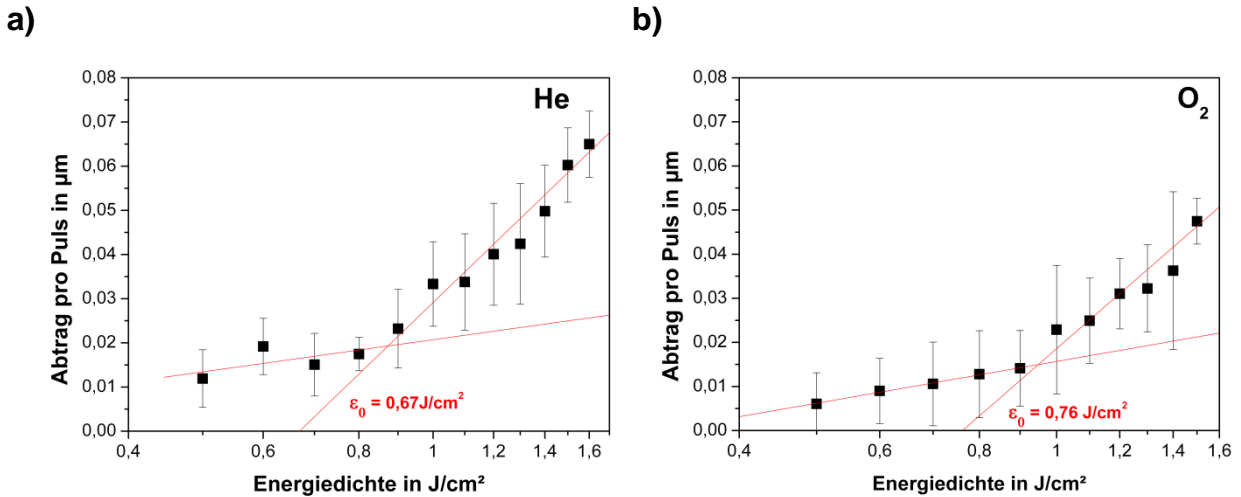
Zum Vergleich wird in Abbildung 4-25 ein Laserabtrag von LiCoO<sub>2</sub> gezeigt, bei dem eine Cone-Strukturierung möglich war.



**Abbildung 4-25:** REM-Aufnahme einer laserstrukturierten LiCoO<sub>2</sub>-Schicht mit Cone-Struktur bei einer Energiedichte von  $1,0 \text{ J/cm}^2$ , 80 Pulsen und einer Pulsfrequenz von 100 Hz [KOH09]

Im Gegensatz zum debrisfreien Abtrag mit He wird bei Verwendung von Sauerstoff aktives Material abgetragen, das sich nachfolgend auf der Schichtoberfläche als Debris ablagert. Weiterhin lässt sich über das Abtragsfeld und mit der im Kapitel 3.7.3 beschriebenen Weißlichtprofilometrie die Abtragsrate als Funktion der Energiedichte bestimmen (Abbildung 4-26).

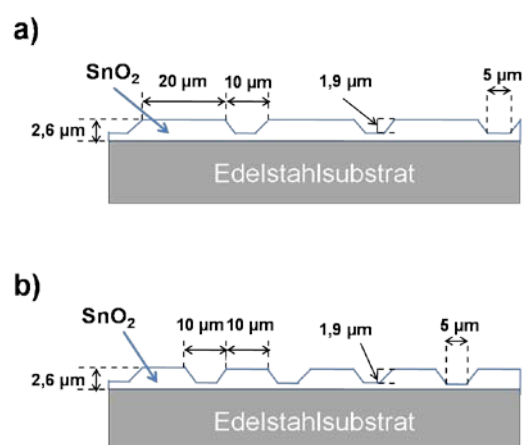




**Abbildung 4-26:** Abtragskurve bei 100 Hz mit Prozessgas a) Helium und b) Sauerstoff. (Beschichtungsparameter: 10 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und -40 V HF-Substratvorspannung)

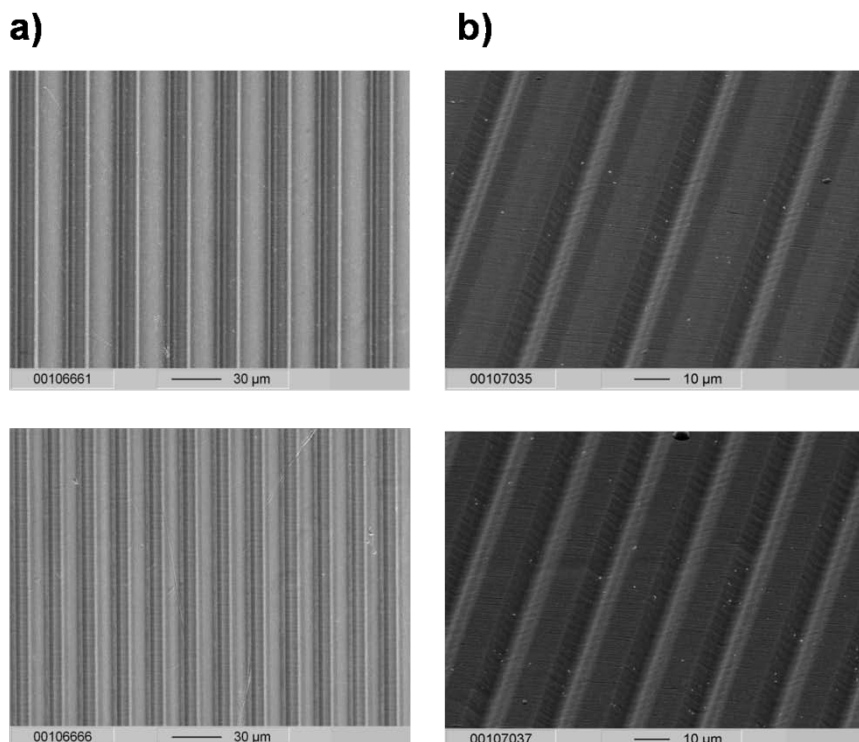
Mit Hilfe von Abbildung 4-26 lässt sich die Abtragtiefe pro Puls bei variabler Energiedichte bestimmen (s. Gleichung 2.25). Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Abträge mit Helium als Prozessgas tiefer sind als die mit Sauerstoff. So erreicht man bei einer Energiedichte von  $1,0 \text{ J/cm}^2$  mit He einen Abtrag von  $0,033 \text{ µm/Puls}$  und mit  $\text{O}_2$  nur  $0,023 \text{ µm/Puls}$ . Als Alternative zu den Cone-Strukturen wurden Kanäle in die  $\text{SnO}_2$ -Schicht strukturiert, die wie Dehnungsfugen die mechanischen Spannungen bei Volumenschwankungen des  $\text{SnO}_2$  abfedern sollten. Dabei wurde bei einer Probe eine Stegbreite von  $20 \text{ µm}$  und bei einer anderen  $10 \text{ µm}$  gewählt. Die Kanaltiefe sollte bei beiden Proben  $1,6 \text{ µm}$  betragen. Als Energiedichte für den Laserabtrag der Kanäle wurde  $1,0 \text{ J/cm}^2$  gewählt. Bei der angestrebten Profiltiefe von  $1,6 \text{ µm}$  ergibt sich mit Abbildung 4-26 eine Pulszahl von 50.

Abbildung 4-27 zeigt schematisch die durch Laserstrukturierung erzielten Querschnittsgeometrien, die anhand von REM- und Lichtmikroskopaufnahmen sowie von Oberflächenprofilometrie ermittelt wurden. Die aktive Masse der strukturierten Schichten wurde für die Batterietests nach diesen Ergebnissen berechnet. Die Kanaltiefe der laserstrukturierten Schichten wurde mit dem Oberflächenprofilometer Tencor P10 bestimmt. Um zu gewährleisten, dass die  $5 \text{ µm}$  breite Spitze des Profilometers auch den Kanalboden erreicht, wurden  $30$  und  $40 \text{ µm}$  breite Kanäle mit den gleichen Laserparametern strukturiert. Es wurde eine Kanaltiefe von  $1,9 \text{ µm}$  gemessen, die näherungsweise auf die laserstrukturierten Proben mit  $10 \text{ µm}$  Kanalbreite übertragen werden kann.



**Abbildung 4-27:** Schematische Zeichnung der erzielten Strukturgeometrien nach der Laserstrukturierung a)  $20 \text{ µm}$  breite Stege b)  $10 \text{ µm}$  breite Stege

Abbildung 4-28 zeigt REM-Aufnahmen der laserstrukturierten Schichten. In der oberen Bildreihe sind 20 µm breite Stege bei 10 µm breiten Kanälen zu sehen und in der unteren Bildreihe 10 µm breite Stege bei 10 µm breiten Kanälen. Anhand der Draufsicht lässt sich erkennen, dass Kanal- und Stegbreite gut mit den eingestellten Strukturabmessungen übereinstimmen. Mit Hilfe der Schrägansicht kann ermittelt werden, dass die Kanalwand nicht senkrecht abfällt, sondern eine wannenförmige Struktur hergestellt wurde.



**Abbildung 4-28:** REM-Aufnahmen der laserstrukturierten SnO<sub>2</sub>-Schichten bei einer Energiedichte von 1,0 J/cm<sup>2</sup> mit 50 Pulsen und einer Frequenz von 300 Hz. a) Draufsicht, b) Schrägansicht. (Beschichtungsparameter: 10 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und -40 V HF-Substratvorspannung)

## 4.6 Eigenschaften der Schichten

### 4.6.1 Dichte

Die Dichte der Proben wurde, wie in Kapitel 3.7.4 erläutert, mittels Röntgenreflektivität bestimmt.

#### 4.6.1.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Dichte

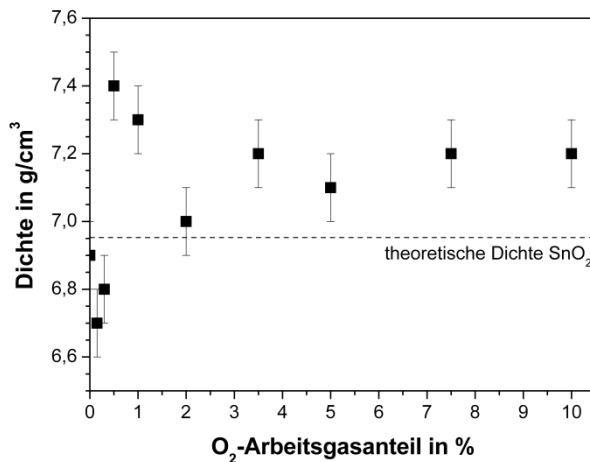
Abbildung 4-29 a beschreibt den Verlauf der Dichte bei variabler Arbeitsgaszusammensetzung und konstantem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa. Bis zu einem Sauerstoffgehalt von 2,0 % im Arbeitsgas lässt sich ein steigender Verlauf der Dichte feststellen. So liegt die Dichte bei Sauerstoffgehalten von 0 – 0,3 % noch unter dem theoretischen Wert von 6,95 g/cm<sup>3</sup>, übersteigt diesen aber ab 0,5 % Sauerstoff im Arbeitsgas um bis zu 0,4 g/cm<sup>3</sup>. Bei 2,0 % Sauer-

stoffgehalt kann ein Abfall der Dichte auf  $7,0 \text{ g/cm}^3$  beobachtet werden. Zwischen einem Sauerstoffgehalt von 3,5 % und 10,0 % erreichen die Dichtewerte mit  $7,1 \text{ g/cm}^3$  bis  $7,2 \text{ g/cm}^3$  eine Sättigung.

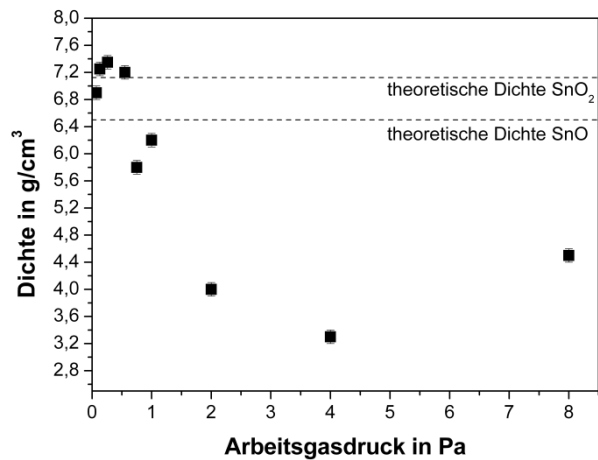
#### 4.6.1.2 Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Dichte

Die Dichte in Abhängigkeit des Arbeitsgasdrucks wird in Abbildung 4-29 b aufgezeigt. Zu erkennen ist eine Zunahme der Dichte von  $6,9 \text{ g/cm}^3$  bei  $0,072 \text{ Pa}$  auf  $7,35 \text{ g/cm}^3$  bei  $0,26 \text{ Pa}$ . Mit höherem Arbeitsgasdruck nimmt die Dichte ab und erreicht bei  $4,0 \text{ Pa}$  mit  $3,3 \text{ g/cm}^3$  ihr Minimum. Bei  $8,0 \text{ Pa}$  erreicht die Dichte mit  $4,5 \text{ g/cm}^3$  wieder einen höheren Wert.

a)



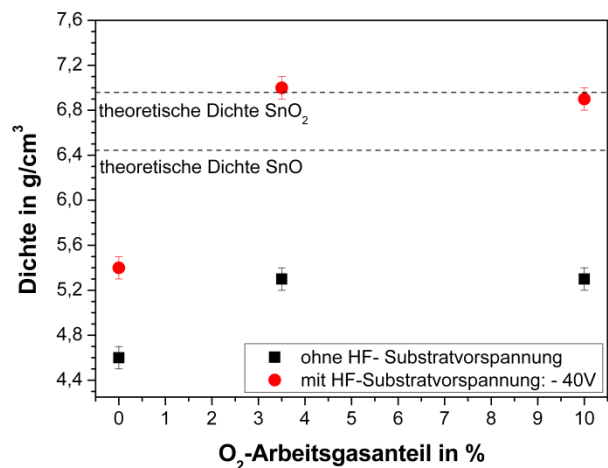
b)



**Abbildung 4-29:** Dichte in Abhängigkeit der a) Arbeitsgaszusammensetzung bei  $0,55 \text{ Pa}$  Arbeitsgasdruck und b) in Abhängigkeit des Arbeitsgasdrucks bei  $3,5 \%$  Sauerstoffgehalt und  $100 \text{ W}$  Targetleistung

#### 4.6.1.3 Einfluss einer HF-Substratvorspannung auf die Dichte

Durch Anlegen einer HF-Substratvorspannung kann, wie in Abbildung 4-30 gezeigt, die Dichte einer Schicht teilweise deutlich erhöht werden. So liegt die Dichte bei Schichten, die ohne HF-Substratvorspannung bei  $1,0 \text{ Pa}$  Arbeitsgasdruck hergestellt wurden, deutlich unter der theoretischen Dichte. Mit HF-Substratvorspannung kann die Dichte bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % im Arbeitsgas um  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , bei 3,5 % um  $1,7 \text{ g/cm}^3$ , bei 10,0 % um  $1,6 \text{ g/cm}^3$  gesteigert werden.



**Abbildung 4-30:** Vergleich der Dichte mit und ohne HF-Substratvorspannung in Abhängigkeit von der Arbeitsgaszusammensetzung bei  $1,0 \text{ Pa}$  Arbeitsgasdruck und  $100 \text{ W}$  Targetleistung

## 4.6.2 Eigenspannungen

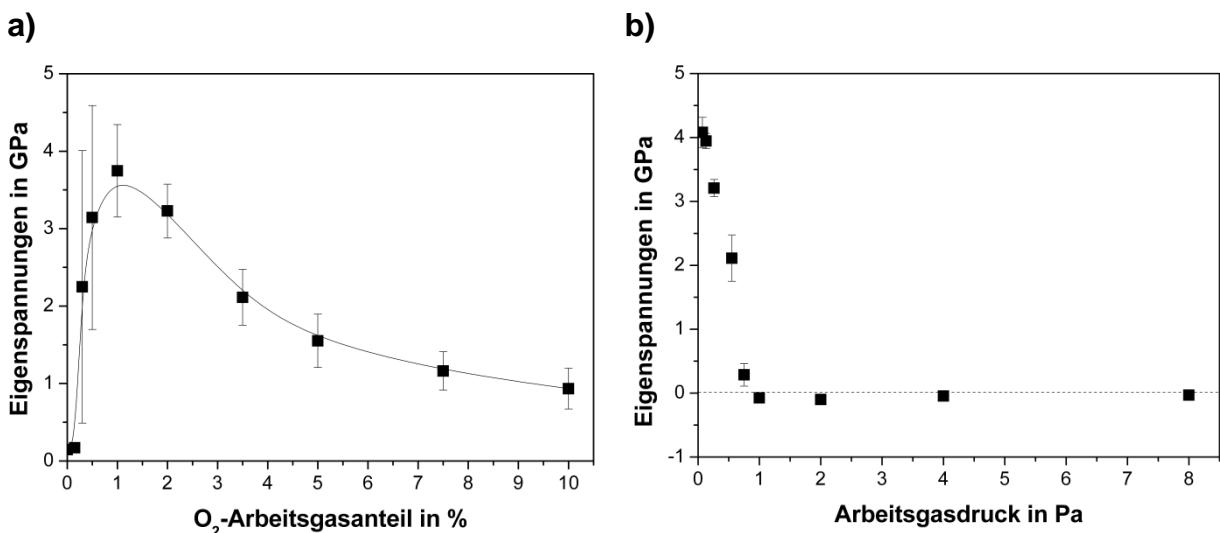
### 4.6.2.1 Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Eigenspannungen

Aus der Messung der Durchbiegung der Si-Substrate vor und nach der Beschichtung wurden die Eigenspannungen in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung bei konstantem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa und 100 W Targetleistung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-31 a dargestellt.

Bei allen Schichten liegen unabhängig von der Gaszusammensetzung Druckeigenspannungen vor. Sind die Eigenspannungen bei einem Sauerstoffgehalt von 0 % und 0,15 % mit 0,15 GPa bzw. 0,17 GPa noch gering, findet zwischen 0,15 und 1,0 % Sauerstoffgehalt ein starker Anstieg der Eigenspannungen statt. Die Eigenspannungen erreichen bei 1,0 % Sauerstoffgehalt mit 3,75 GPa ihr Maximum und fallen mit steigendem Sauerstoffgehalt sukzessive auf 0,93 GPa bei 10,0 % Sauerstoffgehalt. Der Abfall der Eigenspannungen verlangsamt sich dabei zwischen einem Sauerstoffgehalt von 3,5 % und 5,0 % und sinkt nach 5,0 % annähernd linear.

### 4.6.2.2 Einfluss des Arbeitsgasdrucks auf die Eigenspannungen

Analog wie bei der Gaszusammensetzung wurden die Eigenspannungen bei konstantem Sauerstoffgehalt von 3,5 %, einer Targetleistung von 100 W und einem variablen Arbeitsgasdruck zwischen 0,075 und 8 Pa bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-31 b gezeigt.



**Abbildung 4-31:** Eigenspannungen bei 100 W Targetleistung a) in Abhängigkeit von der Arbeitsgaszusammensetzung bei konstantem Arbeitsgasdruck von 0,55 Pa und b) in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck bei konstantem Sauerstoffgehalt von 3,5 %

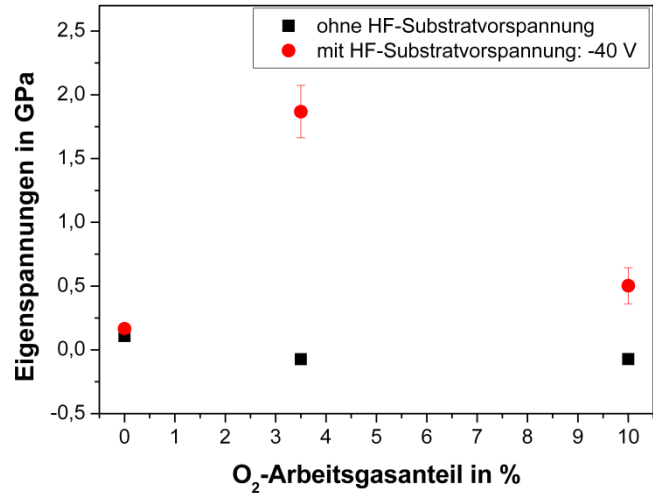
Während zwischen 0,072 Pa und 0,75 Pa Arbeitsgasdruck Druckeigenspannungen vorliegen, sind ab 1,0 Pa bis 8,0 Pa geringe Zugeigenspannungen vorhanden. Die Druckeigenspannungen sind bei 0,072 Pa mit 4,08 GPa maximal, fallen jedoch bei höheren Drucken schnell ab und erreichen bei 0,75 Pa schließlich 0,29 GPa. Ab 1,0 Pa liegen Zugeigenspannungen vor, die ihr Maximum von -0,1 GPa bei einem Arbeitsgasdruck von 2,0 Pa erreichen, jedoch mit



steigendem Gasdruck sukzessive abfallen. So können bei einem Arbeitsgasdruck von 8,0 Pa nahezu eigenspannungsfreie Schichten hergestellt werden.

#### 4.6.2.3 Einfluss einer Substratvorspannung auf die Eigenspannungen

Weiterhin wurden die Eigenspannungen bei konstantem Arbeitsgasdruck von 1,0 Pa und 100 W Targetleistung bei variablem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas ohne und mit HF-Substratvorspannung von -40 V gemessen. Es handelt sich bei diesen Schichten um die Proben, die auch elektrochemisch untersucht wurden (vgl. Kapitel 4.7). Die Ergebnisse werden in Abbildung 4-32 dargestellt. So erhöhen sich mit Anlegen einer HF-Substratvorspannung die Eigenspannungen bei 0 % Sauerstoffgehalt von 0,11 GPa auf 0,17 GPa, bei 3,5 % von -0,07 GPa auf 1,87 GPa und bei 10,0 % von -0,07 GPa auf 0,50 GPa.



**Abbildung 4-32:** Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Arbeitsgaszusammensetzung bei konstantem Arbeitsgasdruck von 1,0 Pa und 100 W Targetleistung mit und ohne HF-Substratvorspannung von -40 V

## 4.7 Elektrochemische Charakterisierung der SnO<sub>2</sub>-Dünnschichten als Anode in Lade- und Entladeversuchen

Um die elektrochemischen Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-Schichten zu analysieren, wurden Lade- und Entladekurven der unstrukturierten Schichten bei konstanten Laderaten von C/20 in einem Spannungsbereich von 0,02 V bis 2,8 V aufgenommen. In diesem Spannungsbereich bilden sich LiSn-Legierungen mit den größten Volumenänderungen zu Sn (vgl. Kapitel 5.5). Die zyklischen mechanischen Belastungen während des Ladens und Entladens sind somit maximal. Die Beschichtungsparameter der hierfür verwendeten Proben sind in Tabelle 4-4 aufgeführt. Als Substratmaterial wurde Edelstahl verwendet.

Sauerstoffanteil im Arbeitsgas	Arbeitsgasdruck	Targetleistung	HF-Substratvorspannung	Laderate
0%	1 Pa	100 W	nein	C/20
0%	1 Pa	100 W	- 40 V	C/20
3,5%	1 Pa	100 W	nein	C/20
3,5%	1 Pa	100 W	- 40 V	C/20

**Tabelle 4-4:** Beschichtungsparameter und Laderaten der für die Batterietests ausgewählten Schichten (Edelstahlsubstrate)

Um den Einfluss der Laserstrukturierung zu untersuchen, wurden bei den in Tabelle 4-5 aufgeführten Schichten ebenfalls Lade- und Entladekurven bei konstanten Laderaten von C/2 und C/20 in einem Spannungsbereich von 0,02 V bis 2,8 V aufgezeichnet. Als Substratmaterial kam ebenfalls Edelstahl zum Einsatz.

Sauerstoffanteil im Arbeitsgas	Arbeitsgasdruck	Targetleistung	HF-Substratvorspannung	Laserstruktur	Laderate
10,0%	1 Pa	100 W	- 40 V	unstrukturiert	C/2
10,0%	1 Pa	100 W	- 40 V	10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	C/2
10,0%	1 Pa	100 W	- 40 V	20 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	C/2
10,0%	1 Pa	100 W	- 40 V	unstrukturiert	C/20
10,0%	1 Pa	100 W	- 40 V	10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	C/20
10,0%	1 Pa	100 W	- 40 V	20 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$	C/20

**Tabelle 4-5:** Beschichtungsparameter und Laderaten der für die Batterietests ausgewählten unstrukturierten und laserstrukturierten Schichten (Edelstahlsubstrate)

#### Vergleich der unstrukturierten Schichten mit 0 % und 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas mit und ohne HF-Substratvorspannung bei C/20:

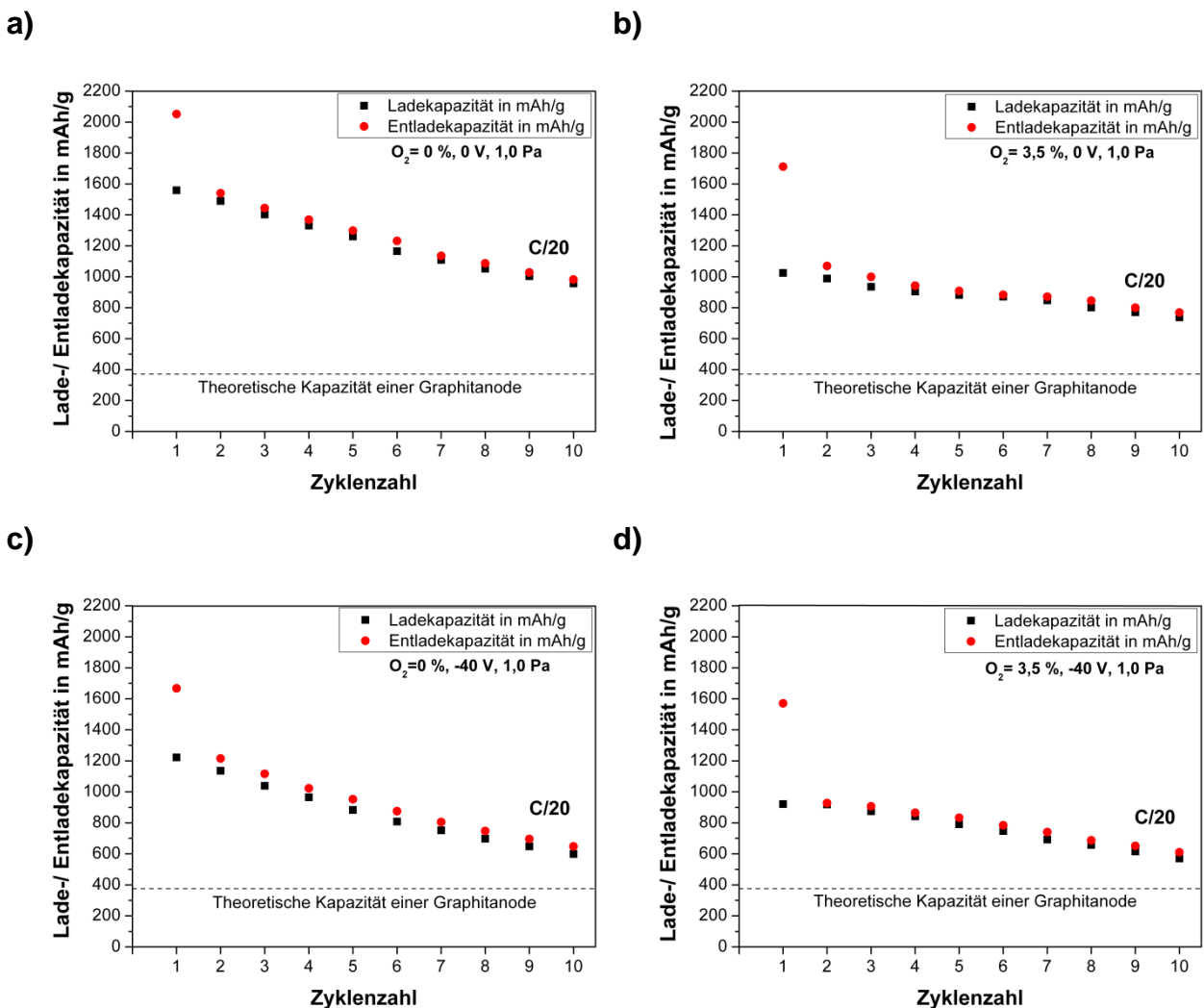
Die Lade- und Entladekurven für die Schichten, die bei 1,0 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung bei variablem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas mit und ohne HF-Substratvorspannung abgeschieden wurden, sind in Abbildung 4-33 zu sehen.

Bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas ohne HF-Substratvorspannung (vgl. Abbildung 4-33 a) ergaben sich eine initiale Entladekapazität von 2052 mAh/g und eine initiale Ladekapazität von 1552 mAh/g sowie ein linearer Abfall beider Kapazitäten mit der Zyklenzahl. Im finalen zehnten Zyklus konnte noch eine Entladekapazität von 982 mAh/g und eine Ladekapazität von 957 mAh/g gemessen werden.

Im Vergleich wurden für die Probe mit HF-Substratvorspannung und 0 % Sauerstoff im Arbeitsgas eine niedrigere initiale Entladekapazität von 1667 mAh/g und eine niedrigere initiale Ladekapazität von 1222 mAh/g gemessen. Ab dem zweiten Zyklus nahm die Lade- und Entladekapazität linear bis zum zehnten Zyklus ab, in dem noch Kapazitäten von 648 mAh/g bzw. 599 mAh/g beobachtet wurden. Der Kapazitätsabfall über die Zyklenzahl ist für die Probe mit und ohne HF-Substratvorspannung vergleichbar.

Für die Probe mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, die ohne HF-Substratvorspannung abgeschieden wurde (vgl. Abbildung 4-33 b), ergab sich im ersten Zyklus eine Entladekapazität von 1711 mAh/g und eine Ladekapazität von 1024 mAh/g. Auffällig ist ein Plateau zwischen dem fünften und achten Zyklus, bei dem die Kapazitäten deutlich schwächer abfallen und bei dem die Ladekapazitäten wie zum Beispiel im sechsten Zyklus mit 871 mAh/g nahe an der Entladekapazität mit 883 mAh/g liegen.

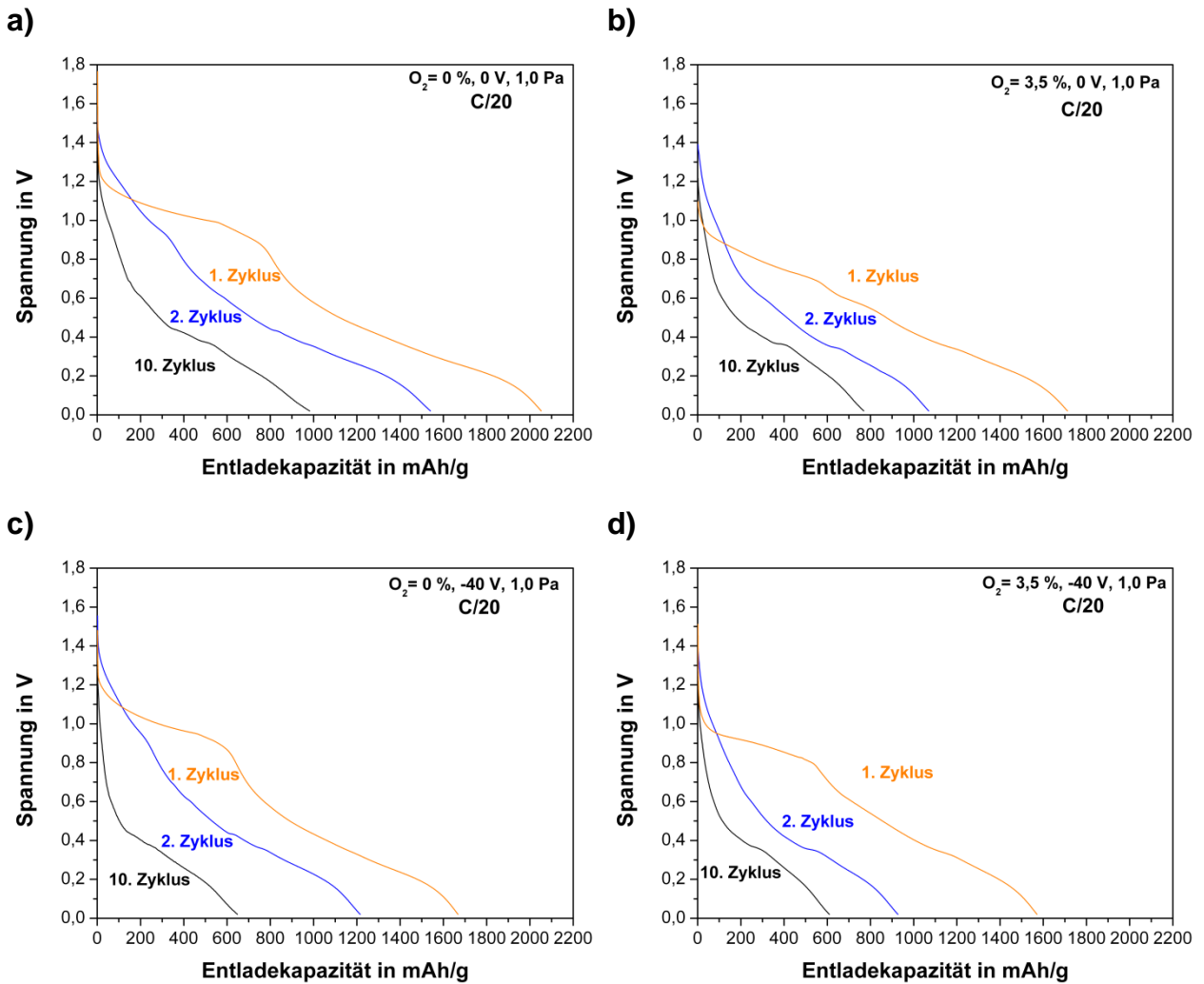
Die Entladekapazität der Probe mit HF-Substratvorspannung (vgl. Abbildung 4-33) betrug im ersten Zyklus 1571 mAh/g und die Ladekapazität wies 921 mAh/g auf. Im zweiten Zyklus blieb die Ladekapazität mit 918 mAh/g nahezu konstant. Ab dem dritten Zyklus konnte eine lineare Abnahme der Lade- und Entladekapazität festgestellt werden, die sich bis zum zehnten Zyklus fortsetzte. Im zehnten Zyklus wurden noch 610 mAh/g für die Entladekapazität und 570 mAh/g für die Ladekapazität ermittelt. Der Kapazitätsabfall über die Zyklenzahl ist für die Probe mit und ohne HF-Substratvorspannung vergleichbar. Stellt man die Kapazitäten der Proben mit 0 % und 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas gegenüber, so erkennt man höhere initiale Kapazitäten bei der Probe mit 0 % Sauerstoffgehalt. Der betragsmäßige Kapazitätsabfall über die Zyklenzahl ist jedoch für die Probe mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas geringer.



**Abbildung 4-33:** Lade- und Entladekapazität über die Zyklenzahl bei C/20 mit folgendem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas a) 0 %, b) 3,5 %. Obere Reihe ohne HF-Substratvorspannung, untere Reihe mit -40 V HF-Substratvorspannung (Beschichtungsparameter: 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

Abbildung 4-34 zeigt den Spannungsverlauf über der Entladekapazität. Im ersten Zyklus kann bei 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas ein Spannungsplateau oberhalb von 1,0 V beobachtet werden, das bis zu einer Entladekapazität zwischen 600 mAh/g und 800 mAh/g reicht. Bei den Proben mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas tritt dieses Spannungsplateau unterhalb von

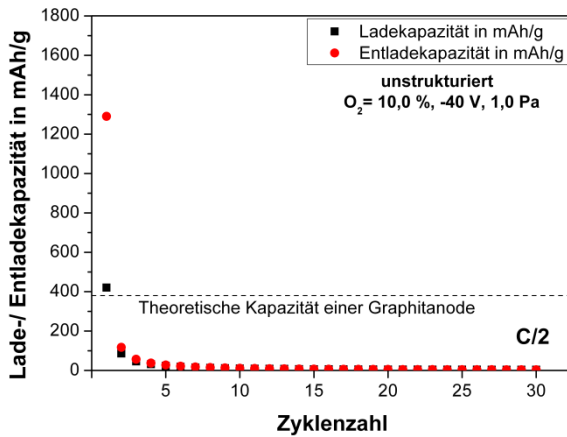
1,0 V auf und reicht bis zu einer Entladekapazität von 600 mAh/g. Mit Erreichen dieser Entladekapazität fällt die Spannung in einem Bereich von 100 mAh/g bis 200 mAh/g von 1,0 V auf ungefähr 0,6 V ab. Im Bereich um 0,3 V bildet sich bei allen Schichten ein weiteres aber weniger markantes Plateau kurz vor der maximalen Entladekapazität. Nach diesem Plateau wird wieder ein kurzer und steiler Abfall der Spannung bis 0 V beobachtet, der mit der maximal gemessenen Entladekapazität endet. Mit steigender Zyklenzahl fällt die Spannung über der Entladekapazität immer steiler ab. Das Spannungsplateau bei 1,0 V ist noch ansatzweise im zweiten Zyklus zu erkennen, tritt jedoch im zehnten Zyklus nicht mehr auf. Der größte Teil der Entladekapazität wird im zweiten und zehnten Zyklus unterhalb von 0,4 V generiert. Mit -40 V HF-Substratvorspannung und 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas ist die Entladekapazität am Ende des Spannungsplateaus oberhalb von 1,0 V um ca. 200 mAh/g geringer als bei der Probe ohne HF-Substratvorspannung. Vergleicht man den Einfluss einer HF-Substratvorspannung bei den Proben mit 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, so lässt sich erkennen, dass das Spannungsplateau zwischen 100 mAh/g und 600 mAh/g bei der Probe ohne HF-Substratvorspannung weniger ausgeprägt ist.



**Abbildung 4-34:** Spannungsverlauf über die Entladekapazität C/20 mit folgendem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas a) und c) 0 %, b) und d) 3,5 %. Obere Reihe ohne HF-Substratvorspannung, untere Reihe mit -40 V HF-Substratvorspannung (Beschichtungsparameter: 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

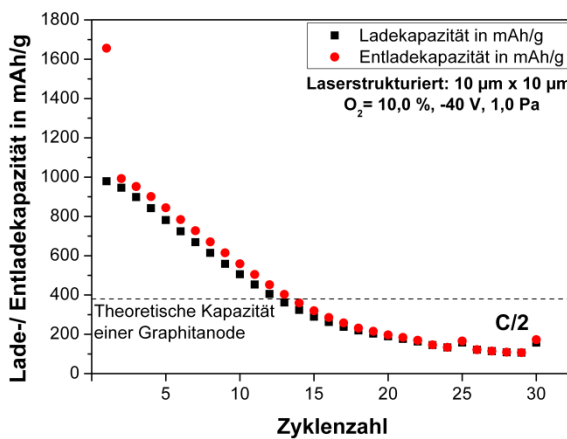
## Vergleich der unstrukturierten Schichten mit 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas und -40 V HF-Substratvorspannung mit den laserstrukturierten Schichten bei C/2:

a)



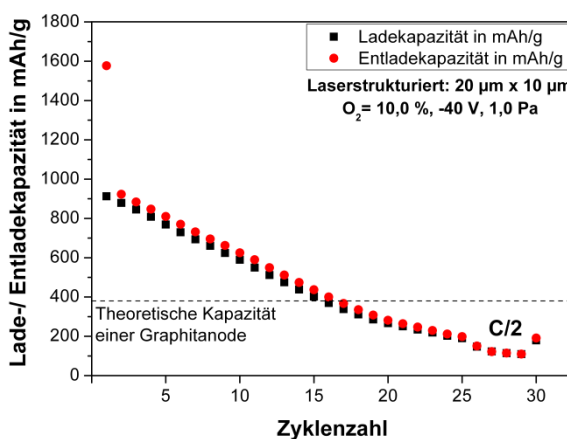
Um vergleichen zu können, wie sich unstrukturierte Schichten gegenüber strukturierten bei hohen Ladeströmen verhalten, wurden Messungen mit C/2 durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4-35 gezeigt werden. Bei der unstrukturierten Schicht kann im ersten Zyklus ein sehr starker Abfall der Ladekapazität im Vergleich zur Entladekapazität beobachtet werden. So beträgt die Entladekapazität 1290 mAh/g und die Ladekapazität 420 mAh/g. Im zweiten Zyklus sinkt die Entladekapazität auf 117 mAh/g und die Ladekapazität auf 86 mAh/g. Bereits im fünften Zyklus unterschreitet die Kapazität die 30 mAh/g Grenze. Mit dem 30. Zyklus wird nur noch eine Lade-/Entladekapazität von 3 mAh/g erreicht.

b)



Der Abfall der Entladekapazität bei den laserstrukturierten Schichten ist dagegen deutlich geringer. So werden bei der 10 x 10 Schicht im ersten Zyklus 1656 mAh/g im Zweiten 992 mAh/g und im Fünften noch 844 mAh/g gemessen. Ab dem 15. Zyklus mit 320 mAh/g verlangsamt sich das Absinken der Kapazität. Beim 25. Und 30. Zyklus kann ein Anstieg der Kapazität von 133 auf 166 mAh/g und von 106 auf 172 mAh/g beobachtet werden. Bei der 20 x 10 Schicht bildet sich vom 20. Bis zum 25. Zyklus ein kleines Plateau, indem die Kapazität mit geringeren Raten abnimmt. Auch bei dieser Schicht findet ein Anstieg der Entladekapazität im 30. Zyklus von 109 auf 190 mAh/g statt.

c)



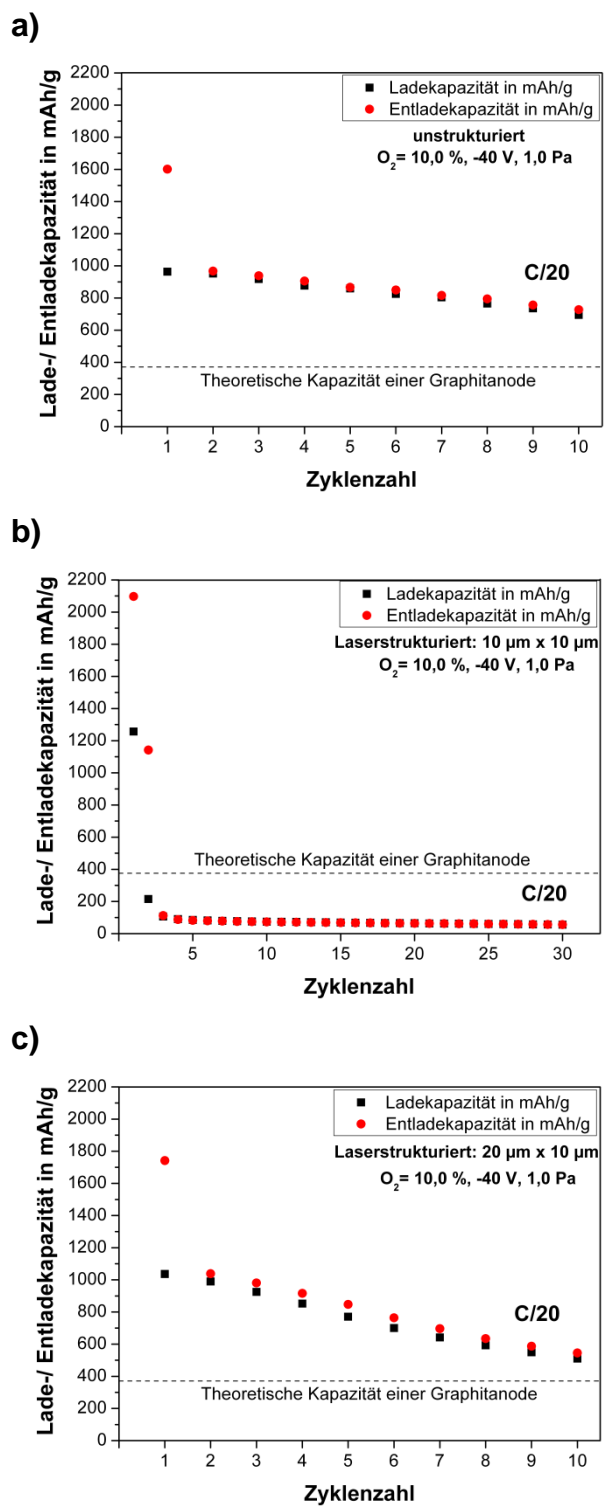
**Abbildung 4-35:** Lade- und Entladekapazität über die Zyklenzahl bei C/2 a) unstrukturiert, b) 10 μm x 10 μm laserstrukturiert, c) 20 μm x 10 μm laserstrukturiert (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, -40 V HF-Substratvorspannung)

**Vergleich der unstrukturierten Schichten mit 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas und -40 V HF-Substratvorspannung mit den laserstrukturierten Schichten bei C/20:**

Abbildung 4-36 zeigt zum Vergleich mit den Kurven bei C/2 das Verhalten der unstrukturierten und laserstrukturierten Schichten bei C/20. Bei der unstrukturierten Schicht fällt die Entladekapazität von 1601 mAh/g im ersten Zyklus auf 967 mAh/g im zweiten Zyklus. Vom zweiten Zyklus sinkt die Entladekapazität bis zum 10. Zyklus weitgehend linear und erreicht dort schließlich 727 mAh/g.

Bei der 10 x 10 laserstrukturierten Schicht fällt die Entladekapazität von 2096 mAh/g im ersten auf 1142 mAh/g im zweiten und erreicht im dritten Zyklus nur noch 112 mAh/g. Von dort aus fällt die Entladekurve linear ab. Beim 30. Zyklus können noch 56 mAh/g gemessen werden. Bei der Ladekapazität kann ebenfalls ein starkes Absinken innerhalb der ersten drei Zyklen beobachtet werden. Sie beträgt im ersten Zyklus 1256 mAh/g, im zweiten Zyklus 215 mAh/g und im dritten Zyklus 106 mAh/g. Beim 30. Zyklus werden noch 55 mAh/g gemessen.

Die 20 x 10 laserstrukturierte Schicht weist im ersten Zyklus eine Entladekapazität von 1741 mAh/g und eine Ladekapazität von 1036 mAh/g auf. Im zweiten und dritten Zyklus fällt die Entladekapazität auf 1038 mAh/g bzw. 980 mAh/g ab. Die Ladekapazität erreicht für den zweiten und dritten Zyklus jeweils 990 mAh/g und 924 mAh/g. Im Gegensatz zur unstrukturierten Schicht kann zwischen dem dritten und siebten Zyklus eine Abweichung der Entlade- von der Ladekapazität bemerkt werden, welche im fünften Zyklus 76 mAh/g beträgt. Ab dem siebten Zyklus gleichen sich Lade- und Entladekapazität wieder an. Im zehnten. Zyklus wird für die Entladekapazität noch 544 mAh/g und für die Ladekapazität noch 509 mAh/g gemessen.



**Abbildung 4-36:** Lade- und Entladekapazität über die Zykluszahl bei C/20 a) unstrukturiert, b)  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  laserstrukturiert, c)  $20 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  laserstrukturiert (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, -40 V HF-Substratvorspannung)

Vergleicht man den Verlauf der Kapazitäten bei einer Laderate von  $C/2$  (Abbildung 4-35) mit einer Laderate von  $C/20$  (Abbildung 4-36), so ist der Kapazitätsverlust innerhalb der ersten zehn Zyklen mit  $C/2$  deutlich größer. Eine Ausnahme bildet die laserstrukturierte Schicht mit  $10\ \mu\text{m}$  breiten Kanälen und  $10\ \mu\text{m}$  breiten Stegen (Abbildung 4-36 b), deren Kapazität bei  $C/20$  wesentlich schneller zusammenbricht. Zusammenfassend konnten die laserstrukturierten Schichten gegenüber der unstrukturierten Schicht bei  $C/2$  einen deutlich geringeren Kapazitätsabfall verzeichnen. Bei einer Laderate von  $C/20$  zeigte jedoch die unstrukturierte Schicht stabilere Kapazitätsverläufe als die laserstrukturierten Schichten.



## 5 Diskussion

Nachfolgend sollen die im vorhergehenden Kapitel präsentierten Resultate diskutiert und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen und erklärt werden. Neben dem Schwerpunkt der Analyse des Einflusses der Prozessparameter auf Aufbau und Eigenschaften der SnO<sub>2</sub>-Schichten wird abschließend die elektrochemische Leistungsfähigkeit der Anoden unter Berücksichtigung der laserstrukturierten Schichten besprochen.

### 5.1 Kenngrößen des Beschichtungsprozesses

#### Plasmakenngrößen

Neben der generellen Bedeutung plasmaphysikalischer Kenngrößen für den Beschichtungsprozess können die Ergebnisse Rückschlüsse auf Schichteigenschaften und -aufbau erlauben und sind somit von genereller Bedeutung.

Mit steigender HF-Targetleistung  $P_{HF}$  wird das Plasma dichter. Die Ladungsträgerdichte  $n_e$  steigt an [WUC88].

$$n_e = \frac{P_{HF}}{\alpha_i \cdot A} \cdot \frac{\sqrt{\frac{m_i}{e_0 \cdot k \cdot T_e}}}{E_i + \left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{m_i}{2 \cdot \pi \cdot m_e \cdot \alpha_i^2}\right)\right) \cdot k \cdot T_e} \quad (5.1)$$

$A$ : Plasmabegrenzende Fläche,  $P_{HF}$ : HF-Targetleistung,  $E_i$ : Ionisierungsenergie,  $m_i$ : Ionenmasse,  $m_e$ : Elektronenmasse,  $e_0$ : Elementarladungszahl =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C

Die Elektronentemperatur steigt mit abnehmender Neutralteilchendichte oder abnehmendem Arbeitsgasdruck in Folge reduzierter Stoßanzahl mit anderen Ladungsträgern.

Für die durchschnittliche absorbierte Energie  $P$  eines Ladungsträgers im elektrischen Wechselfeld gilt folgender Zusammenhang [NGU09]:

$$P = \frac{e_0^2 \cdot E_0^2 \cdot \gamma}{2 \cdot m_{e,i} \cdot (f^2 + \gamma^2)} \quad (5.2)$$

$\gamma$ : beschreibt Stöße im Plasma,  $f$ : Frequenz = 13,56 MHz,  $E_0$ : Elektrische Feldstärke,  $m_{e,i}$ : Elektronen bzw. Ionenmasse,  $e_0$ : Elementarladungszahl =  $1,602 \cdot 10^{-19}$  C

Aus (5-2) folgt, dass die Ladungsträger ohne Stöße ( $\gamma = 0$ ) keine Energie aufnehmen und dass der Betrag der absorbierten Energie für die Elektronen wegen der deutlich geringeren Masse



wesentlich größer ist als die der Ionen. Durch Stöße mit Ar und Ar<sup>+</sup> geben die Elektronen diese Energie, bedingt durch das Massenverhältnis Elektron-Ion, in geringen Maßen ab. Somit ist die Elektronentemperatur immer größer als die Ionentemperatur. Die Temperaturdifferenz ist jedoch für geringe Drucke, in Folge der reduzierten Stoßwahrscheinlichkeit, maximal. Dieser Zusammenhang konnte experimentell in Abbildung 4-1 nachgewiesen werden.

Das Plasmapotential  $e_0 \cdot U_{SB}$  (2-22) ist für geerdete Substrate direkt proportional zur Elektronentemperatur, da  $U_{HF}$  in diesem Fall gegen kleine Werte geht. Damit lässt sich der identische Verlauf des Plasmapotentials zur Elektronentemperatur in Abbildung 4-1 b und Abbildung 4-4 erklären.

Für ein spezifisches Gasmisch und definierten Arbeitsgasdruck gilt nach Kratzsch et al. ein linearer Zusammenhang zwischen der eingekoppelten Leistung und der Ionenstromdichte  $\Phi_i$  [KRA99]:

$$\Phi_i \propto \frac{P_{HF}}{A} \quad (5.3)$$

*$P_{HF}$ : HF-Targetleistung,  $A$ : das Plasma begrenzende Fläche*

Der lineare Zusammenhang konnte experimentell in Abbildung 4-5 b bestätigt werden. Weiterhin steigt die Ionenstromdichte im Experiment wie in (5-3) beschrieben mit steigender HF-Targetleistung.

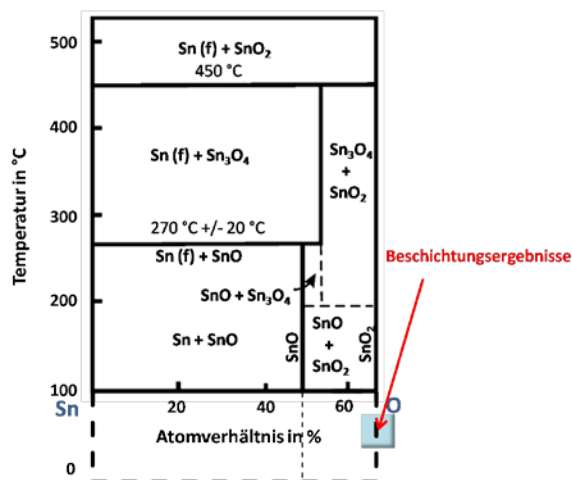
### Aufwachsrate

Die Abscheideraten weisen die für Magnetronzerstäubung typischen Verläufe auf. Mit dem Anlegen einer negativen HF-Substratvorspannung von -40 V werden positive Ionen (Ar<sup>+</sup>) auf das Substrat beschleunigt. Dabei wird die Schicht verdichtet, was zu einer, wie in Abbildung 4-8 gezeigt, reduzierten Aufwachsrate führt. Weiterhin sinkt die Abscheiderate in Richtung tiefer und hoher Arbeitsgasdrucke (vgl. Abbildung 4-7 b). Bei hohem Druck behindert die große Anzahl von Gasatomen und -ionen teilweise, dass abgestäubte Targetatome, -moleküle oder -cluster das Substrat erreichen können. Ein Grund für die fallende Abscheiderate mit steigendem Sauerstoffgehalt (vgl. Abbildung 4-7 a) im Arbeitsgas ist, dass im Verhältnis weniger Argon-Atome zur Ionisierung bereit stehen und die Beschichtungsrate mit Argon höher als die mit Sauerstoff sind [SUN97]. Der bestimmende Faktor ist jedoch, dass sich die Elektronentemperatur und die Ladungsträgerdichte ändern, da das Plasma eine andere Zusammensetzung aufweist.

## 5.2 Phasenanalyse und Strukturbestimmung

### 5.2.1 Elementare Zusammensetzung

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4.2 und Kenntnis der Substrattellertemperatur, die sich beim Magnetronzerstäuben zwischen 40 ° und 82 °C bewegte, lassen sich die Schichten näherungsweise in das Sn-O Phasendiagramm in Abbildung 5-1 einordnen. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass sich die Schichten nicht unbedingt im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und daher zum Phasendiagramm abweichende Phasen auftreten können. Ein Sn-O Phasendiagramm für Temperaturen oberhalb von 500 °C wurde von Cahen et al. erstellt [CAH03].



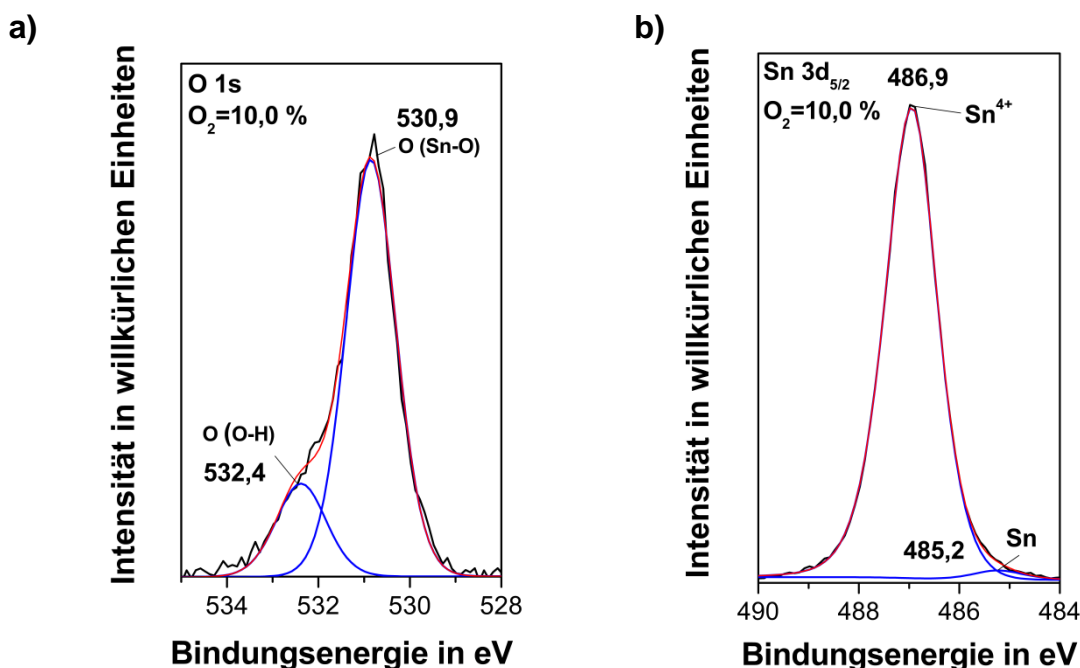
**Abbildung 5-1:** Einordnung der Beschichtungsergebnisse ins Sn-O Phasendiagramm

Aus dem Phasendiagramm und den Mikrosondenmessungen kann geschlossen werden, dass die Schichten, die mit 3,5 % oder höherem Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas hergestellt wurden, aus stöchiometrischen  $\text{SnO}_2$  bestehen. Schichten, die mit reinem Argongas produziert wurden, haben einen Sauerstoffgehalt von 63,46 Atomprozent und sind somit geringfügig unterstöchiometrisch. Es kann daher die Annahme getroffen werden, dass in der Schicht neben  $\text{SnO}_2$  auch geringe Mengen an  $\text{SnO}$  enthalten sein können.

Der Anstieg des Argonanteils in den Schichten mit Anlegen einer HF-Substratvorspannung könnte durch den Beschuss der aufwachsenden Schicht mit energiereicheren  $\text{Ar}^+$ -Ionen erklärt werden, die teilweise in die Schicht eingebaut werden (vgl. Tabelle 4-1). So nimmt der Argonanteil in den Schichten bei 0 % Sauerstoffgehalt von 0,25 % auf 1,53 % zu. Der tendenziell höhere Sauerstoffanteil in der Schicht bei niedrigen Arbeitsgasdrücken kann möglicherweise auf energiereiche negative Sauerstoffionen zurückgeführt werden, die wegen der geringeren Gasteilchenzahl mit hoher Energie auf das Substrat treffen und daraufhin direkt in die Schicht eingebaut werden. So konnten Andersson et al. hochenergetische negative Sauerstoffionen in einem Druckbereich von 0,33 Pa bis 1,13 Pa nachweisen, deren Zahl mit steigendem Arbeitsgasdruck in Folge von Stößen mit Gasteilchen zurückgeht [AND06].

Um die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu analysieren, wurden XPS-Spektren im Bereich der O 1s und der Sn 3d<sub>5/2</sub> Photoelektronenlinie gemessen. Anhand dieser ist eine Aussage über die vorliegenden Oberflächenphasen möglich.

In Abbildung 5-2 ist die Entfaltung der O 1s und der Sn 3d<sub>5/2</sub> Photoelektronenlinie dargestellt. Zu erkennen ist die O 1s Hauptkomponente bei 530,9 eV und die Schulterkomponente bei 532,4 eV. Für die Sn 3d<sub>5/2</sub> Photoelektronenlinie wird die Hauptkomponente bei 486,9 eV gefunden und eine Schulterkomponente mit vergleichsweise geringer Intensität bei 485,2 eV. Die Bindungsenergie der Hauptkomponenten deckt sich gut mit den Bindungsenergien, die für SnO<sub>2</sub> bei 487,2 eV für Sn 3d<sub>5/2</sub> und 530,6 eV für O 1s angegeben werden [TRO07]. Es kann daher gefolgert werden, dass die Sn 3d<sub>5/2</sub> Hauptkomponente auf Sn<sup>4+</sup> zurückzuführen ist und der Sauerstoff der O 1s Hauptkomponente mit Zinn gebunden ist. Die Schulterkomponenten lassen sich nicht auf SnO zurückführen, da für SnO die Bindungsenergie Sn 3d<sub>5/2</sub> bei 486,2 eV und von O 1s bei 530,1 eV bezogen auf C 1s = 285,0 eV angegeben werden [STR93]. Die Sn 3d<sub>5/2</sub> Schulterkomponente ist daher vermutlich auf einen geringen Anteil an metallischem Zinn zurückzuführen, dass in der Literatur mit einer Bindungsenergie von 285,0 eV angegeben wird [THI08]. Bei der ermittelten chemischen Zusammensetzung sollte nach dem Phasendiagramm für thermodynamisch stabile Schichten aber kein Sn enthalten sein, woraus gefolgert werden kann, dass durch das Magnetronzerstäuben eine metastabile Schicht abgeschieden wurde. Die O 1s Schulterkomponente ist auf Hydroxylgruppen zurückzuführen, deren Bindungsenergie bei 532,4 eV liegt [CAF98]. Das ist plausibel, da sich die Oberflächen aufgrund des Atmosphärenkontakts deutlich von Bulk-Zusammensetzungen unterscheiden können. Das deutlich niedrigere Sauerstoff/Zinn Verhältnis in Oberflächennähe gegenüber der tieferen Schicht könnte zudem ein Hinweis auf Sauerstoffleerstellen sein.



**Abbildung 5-2:** Entfaltung der Komponenten des a) O 1s-Rumpfniveaus und des b) Sn 3d<sub>5/2</sub>-Rumpfniveaus (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, Edelstahlsubstrat)

## 5.2.2 Röntgenbeugungsuntersuchungen

Im Gegensatz zu chemischen Verfahren zur Schichtherstellung von  $\text{SnO}_2$  ist es beim Magnetronzerstäuben möglich, ohne anschließende Wärmebehandlung nanokristallines  $\text{SnO}_2$  herzustellen [SIV05]. So lassen sich ab einem Sauerstoffgehalt von 0,3 % im Arbeitsgas und 0,55 Pa Arbeitsgasdruck eindeutig nanokristalline Schichten produzieren. Wählt man einen konstanten Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas von 3,5 %, so eignet sich der Druckbereich von 0,26 Pa bis 2,0 Pa, um kristalline Schichten herzustellen.

Eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung kristalliner Schichten ist die Einstellung einer stöchiometrischen Zusammensetzung. So verhalten sich Proben bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck, deren Prozessgaszusammensetzung weniger als 0,3 % Sauerstoff enthielten, nahezu röntgenamorph. Analog wurde für Proben mit 0 % Sauerstoffgehalt im Prozessgas eine deutlich unterstöchiometrische Zusammensetzung gemessen. Noch deutlicher trat dieser Effekt bei Proben auf, die bei 1,0 Pa Arbeitsgasdruck hergestellt wurden. So ist die Probe mit 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas eindeutig röntgenamorph (vgl. Abbildung 4-14) und unterstöchiometrisch. Für die kristallinen Proben, die mit 3,5 % und 10,0 % Sauerstoff im Arbeitsgas hergestellt wurden, ergab sich im Gegensatz eine stöchiometrische Zusammensetzung und eine sehr gute Übereinstimmung der XRD-Reflexpositionen mit dem rutilen  $\text{SnO}_2$  (vgl. Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16).

Weiterhin hat die Stöchiometrie auch großen Einfluss auf die Reflexpositionen. So konnte zwischen einem Sauerstoffgehalt von 1,0 % und 10,0 % (vgl. Abbildung 4-12) und einem Druckbereich von 0,26 bis 2,0 Pa (vgl. Abbildung 4-13) ein Drift des Reflexes, der für die (211)-Kristallorientierung steht, in Richtung steigender Winkel bemerkt werden. Die Abnahme der Druckeigenstressungen in diesem Bereich hätte eigentlich zu einer Verschiebung in Richtung fallender Winkel führen müssen. Der bei 0,3 % und 0,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas auftretende Reflex bei  $2\theta \approx 57,0^\circ$  kann nicht exakt auf eine bestimmte Kristallorientierung zurückgeführt werden. Vermutlich handelt es sich jedoch um die  $\text{SnO}_2$ -(002) Orientierung, da sich in diesem Winkelbereich keine besser übereinstimmende SnO-Signale befinden. Die Verschiebung in Richtung kleinere Winkel könnte ebenfalls auf Stöchiometrieeffekte zurückzuführen sein.

Durch Anlegen einer HF-Substratvorspannung erhöhte sich die Intensität bereits vorhandener Reflexe gegenüber Schichten ohne HF-Substratvorspannung deutlich [MOH04]. So konnte eine große Zunahme der Intensitäten der (110), (101) und (200) Kristallorientierungen beobachtet werden. Zusätzlich konnten Reflexe an Positionen ermittelt werden, die bei Schichten ohne HF-Substratvorspannung nicht aufgetreten sind, wie zum Beispiel die (310) Orientierung (vgl. Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16). Bei der unterstöchiometrischen Schicht mit 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas konnte jedoch kein Kristallisieren der amorphen Schicht durch die HF-Substratvorspannung beobachtet werden.

### Röntgenbeugungsuntersuchung der wärmebehandelten Schichten:

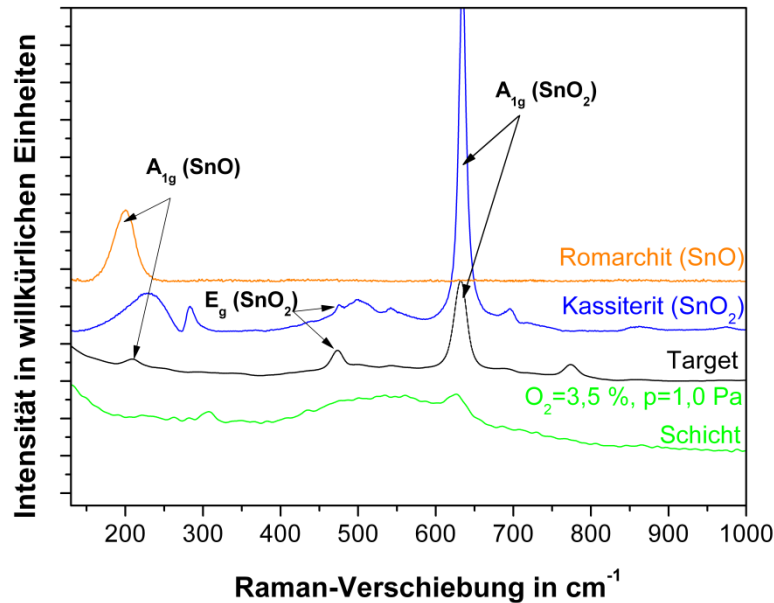
Durch Wärmebehandlung im Vakuum war es möglich, amorphes  $\text{SnO}_2$  ab einer Temperatur von 200 °C zu kristallisieren. Es tritt eine Orientierung der  $\text{SnO}_2$ -Schichten nach (101) und (002) ein. Ab 400 °C lässt sich auch eine Orientierung nach (110) feststellen. Wie in der Literatur kann auch in dieser Arbeit ein kristallisieren in der rutilen Struktur bestätigt werden [SIN65]. Weiterhin lassen sich durch die Wärmebehandlung im Vakuum  $\text{SnO}_2$ -Schichten bei deutlich niedrigeren Temperaturen kristallisieren als ohne Vakuum. Die Kristallstruktur der kristallinen, rutilen  $\text{SnO}_2$ -Schichten ändert sich während der Wärmebehandlung nicht. Diese Tatsache wurde auch in der Literatur beobachtet [GME72]. So wurde trotz Fremdioneneinbau in der Schicht im Röntgenbeugungsbild nur die  $\text{SnO}_2$  Interferenz vom Rutiltyp identifiziert.

Ab Temperaturen von 400 °C bei einem Vakuum von  $3,0 \cdot 10^{-7}$  mbar konnte eine Beschädigung der Schichten festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung liegt in der Reaktion von  $\text{SnO}_2$  mit Si unter Ausbildung von Sn und  $\text{SiO}_2$  ab Temperaturen von 500 K [KUI70], mit dem Ergebnis, dass sich die Schicht zersetzt.

### 5.2.3 Phasenanalyse mit Hilfe der Raman-Spektroskopie

Mit der Röntgenbeugungsdiffraktometrie lässt sich die Kristallinität, Orientierung und Textur von Proben untersuchen. Es ist jedoch schwierig, auftretende Phasen zu identifizieren, wenn sich Beugungsdiagramme wie im Falle  $\text{SnO}_2$  und SnO stark ähneln. Verstärkt wird diese Problematik, wenn die Zusammensetzung der Schichten durch Anlegen einer Substratvorspannung oder Variation des Sauerstoffgehalts im Arbeitsgas von der Stöchiometrie abweicht. Die Raman-Spektroskopie eignet sich generell besser für diesen Zweck, blieb jedoch bei den Untersuchungen hinter den Erwartungen zurück. Die sehr geringen gemessenen Bandenintensitäten lassen sich durch die geringe Kristallitgröße in den Schichten erklären, die zu zahlreichen Korngrenzen führt. Letztere funktionieren als Senken für die erzeugten Phononen und reduzieren somit die Raman-Intensität. Die besseren Messergebnisse des Targets gegenüber den magnetronzerstäubten Proben lassen sich daher eindeutig auf die größeren Körner zurückführen.

In Abbildung 5-3 wurde das Raman-Spektrum des Targets mit Spektren von Kassiterit ( $\text{SnO}_2$ ) und Romarchit (SnO) verglichen. Die in Kapitel 4.3.6. vermutete  $\text{SnO}_2$   $B_{2g}$ -Bande konnte im Kassiterit nicht gefunden werden. Die  $E_g$ -Bande könnte Teil des breiten Signals im Cassiterit bei  $500 \text{ cm}^{-1}$  sein, der auch bei der magnetronzerstäubten Probe in Abbildung 4-19 beobachtet werden konnte. Die  $\text{SnO}_2$   $A_{1g}$ -Bande des Targets stimmt sehr gut mit dem Kassiterit überein und konnte ebenfalls ansatzweise in der magnetronzerstäubten Probe identifiziert werden. Hinweise auf SnO konnten sowohl im Target, als auch in den  $\text{SnO}_2$ -Schichten nicht gefunden werden. Die  $A_{1g}$ -Bande des SnO Romarchits zeigte sich zwar mit geringen Intensitäten im Target, könnte jedoch auch durch nicht näher identifizierbare Schwingungsmoden des  $\text{SnO}_2$  hervorgerufen worden sein, da im Kassiterit-Spektrum ebenfalls ein Signal an dieser Position zu finden war.



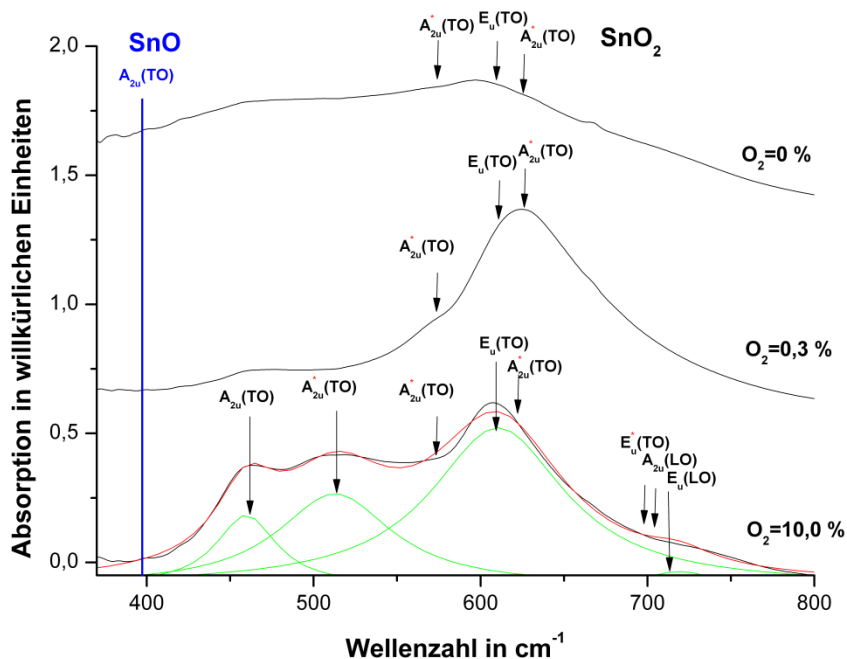
**Abbildung 5-3:** Raman-Spektren des Targets (Messung bei 785 nm), von Kassiterit ( $\text{SnO}_2$ , Messung bei 514 nm) und Romarchit ( $\text{SnO}$ , Messung bei 780 nm) und einer magnetronzerstäubten Probe bei 3,5 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung, Edelstahlsubstrat (Messung bei 785 nm)

Im Ergebnis ließ sich im Target und den Probenschichten eindeutig  $\text{SnO}_2$  identifizieren. Ein Verdacht auf  $\text{SnO}$  ließ sich sowohl im Target als auch in den magnetronzerstäubten Schichten nicht erhärten.

#### 5.2.4 Phasenanalyse mit Hilfe der FTIR

Die FTIR ist ein weiteres Verfahren, mit dem sich Informationen über vorkommende Phasen gewinnen lassen. Wie in Abbildung 5-4 ersichtlich, lassen sich die Absorptionsmaxima sehr gut auf die Schwingungsmoden von  $\text{SnO}_2$  zurückführen. So lassen sich  $A_{2u}(\text{TO})$  bei  $465 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E_u(\text{TO})$  bei  $605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{2u}(\text{LO})$  bei  $705 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_u(\text{LO})$  bei  $711 \text{ cm}^{-1}$  eindeutig identifizieren. Die zur ursprünglichen Position verschobenen Schwingungsmoden  $A_{2u}^*(\text{TO})$  und  $E_u^*(\text{TO})$  können nach Diéguez et al. [DIE96] durch das Vorhandensein unterschiedlicher Partikelmorphologie erklärt werden. So ist  $A_{2u}^*(\text{TO})$  bei  $534 \text{ cm}^{-1}$  auf gestreckte, ellipsenförmige Partikel und bei  $584 \text{ cm}^{-1}$  auf sphärische Partikel zurückzuführen. Analog erklärt lässt sich  $E_u^*(\text{TO})$  bei  $675 \text{ cm}^{-1}$  durch sphärische und ellipsenförmige Partikel erklären. Die Ausbildung eines Absorptionsplateaus zwischen  $450$  und  $575 \text{ cm}^{-1}$  kann mit Hilfe des Röntgenbeugungsdiagramms in Abbildung 4-12 erläutert werden. So sind die Schichten, die bei einem Sauerstoffgehalt von 0,3 und 0,5 % abgeschieden wurden vermutlich nach (002) texturiert. Die  $A_{2u}(\text{TO})$  Schwingungsmoden verläuft jedoch parallel zur c-Achse, wodurch keine Absorptionsmaxima in diesem Bereich detektiert werden können. Im Ergebnis könnte das Absorptionsplateau bei Proben mit ausgeprägter (002)-Orientierung vom Betrag her niedriger ausfallen oder bei starker Texturierung komplett wegfallen.

$\text{SnO}$  konnte durch die FTIR Messungen bei keiner Probe nachgewiesen werden, da keine Absorptionsmaxima bei  $396 \text{ cm}^{-1}$  für die  $A_{2u}$  Schwingungsmoden detektiert werden konnten.



**Abbildung 5-4:** FTIR der  $\text{SnO}_2$  Schichten in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck

### 5.3 Einfluss der Prozessparameter auf Mikrostruktur und Schichteigenschaften

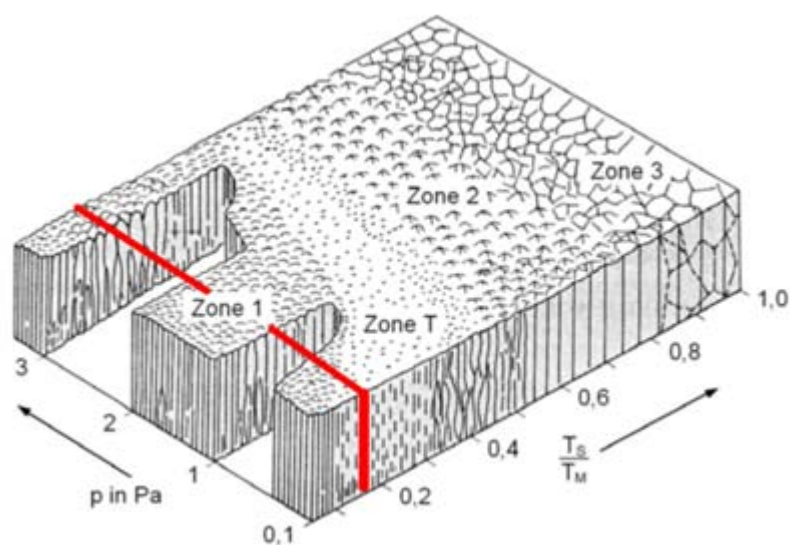
Beim Magnetronzerstäuben lassen sich die Prozessparameter beim Beschichten variieren. Somit kann die Schichtbildung und das Schichtwachstum direkt beeinflusst werden. Die dabei gültigen Gesetzmäßigkeiten sollen nachfolgend am Beispiel des Materialsystems Sn-O untersucht werden.

Die Morphologie einer Dünnschicht ist stark mit der Beweglichkeit der Adatome an der aufwachsenden Schicht verknüpft. Der Zusammenhang zwischen einzelnen Beschichtungsparametern, mit Einfluss auf die Beweglichkeit der Adatome und Morphologie einer Schicht kann durch Strukturzonenmodelle verdeutlicht werden. Die Morphologie von zerstäubten Schichten kann durch das Modell von Thornton abgebildet werden. Thornton unterteilt sein Modell in vier Zonen (vgl. Abbildung 5-5), die abhängig vom Verhältnis Abscheidetemperatur zu Schmelztemperatur und Prozessgasdruck vorliegen. In Zone 1 bilden sich in einer porösen Struktur stängelförmige Kristallite. Zone T ist durch faserförmige, dicht gepackte Kristallite und eine glatte Oberfläche gekennzeichnet. Da sich die Substrattemperatur beim Beschichten zwischen 40 °C und 82 °C bewegte und die Schmelztemperatur von  $\text{SnO}_2$  bei 1630 °C liegt, muss die Morphologie der Proben im Arbeitsgasdruckbereich von 0,1 Pa bis 3,0 Pa denen von Zone 1 oder Zone T gleichen, was durch REM- und Rasterkraftaufnahmen in Kapitel 4.4 bestätigt werden konnte.

$$\frac{T_S}{T_M} = \frac{40 \text{ °C} + 272 \text{ °C}}{1630 \text{ °C} + 272 \text{ °C}} = 0,16 \rightarrow \text{Zone 1 /Zone T} \quad (5.4)$$

$$\frac{T_S}{T_M} = \frac{82 \text{ °C} + 272 \text{ °C}}{1630 \text{ °C} + 272 \text{ °C}} = 0,19 \rightarrow \text{Zone 1 /Zone T} \quad (5.5)$$

$T_S$ : Abscheidetemperatur,  $T_M$ : Schmelztemperatur



**Abbildung 5-5:** Strukturzonenmodell nach Thornton in Abhängigkeit von Arbeitsgasdruck zum Verhältnis Abscheidetemperatur durch Schmelztemperatur  $T_S/T_M$  [THO74]

### Dichte und Eigenspannungen:

Der Verlauf der Dichte und der Eigenspannungen erklärt sich primär durch die Ionensättigungsstromdichte und durch die Energie, mit der Ionen und Beschichtungsteilchen auf die aufwachsende Schicht treffen. Nachfolgend soll daher gemeinsam die Dichte und die Eigenspannungen behandelt werden.

Druckeigenspannungen entstehen, wenn die aufwachsende Schicht mit energetischen Ionen oder Atomen beschossen und Atome an Plätze gedrängt werden, die kleiner als das Atomvolumen sind. Die Eigenspannungen sind proportional zur Energie der Ionen  $E_{Ion}$  multipliziert mit der Ionenstromdichte  $\Phi_{Ion}$  geteilt durch die Beschichtungsteilchenstromdichte  $\Phi_{Sn-o}$  (5.6)

[DAV93]:

$$\sigma \sim E_{Ion} \cdot \frac{\Phi_i}{\Phi_{Sn-o}} \quad , \text{ wenn } E_{Ion} \gg E_{Sn-o} \quad (5.6)$$



Werden die Atome durch den Ionenbeschuss unter die aufwachsende Schicht gedrückt, spricht man von Knock-on Subplantation (5-7).

$$\dot{n}_i \propto \sqrt{E_{Ion}} \cdot \Phi_i \quad (5.7)$$

$\dot{n}_i$ : Rate an Atomen pro Flächeneinheit, die unter Schichtoberfläche subplantiert werden,  
 $E_{Ion}$ : Ionenenergie,  $E_{Ion}$ : Energie der Sn-O Beschichtungsteilchen,  $\Phi_i$ : Ionenstromdichte,  
 $\Phi_{Sn-O}$ : Beschichtungsteilchenstromdichte

Die Druckeigenspannungen führen zu einem Anstieg der freien Enthalpie in der Schicht. Folglich ist ein Spannungsabbau durch Relaxieren der subplantierten Atome zur Schichtoberfläche energetisch begünstigt. Da die Relaxation durch umgebende Atome verhindert wird, befinden sich die subplantierten Atome im metastabilen Zustand, können aber durch Energieaufnahme wieder zurück in die oberflächennahe Schicht wandern. Da ein Teil der Energie durch den Ionenbeschuss zur lokalen und temporären Beweglichkeitserhöhung führt, steht eine gewisse Energie zum Relaxieren bereit. Die Relaxationsrate wird in Gleichung (5.8) dargestellt.

$$\dot{n}_R = 0,016\rho \frac{n}{N} \Phi_i \left(\frac{E_{Ion}}{E_0}\right)^{5/3} \quad (5.8)$$

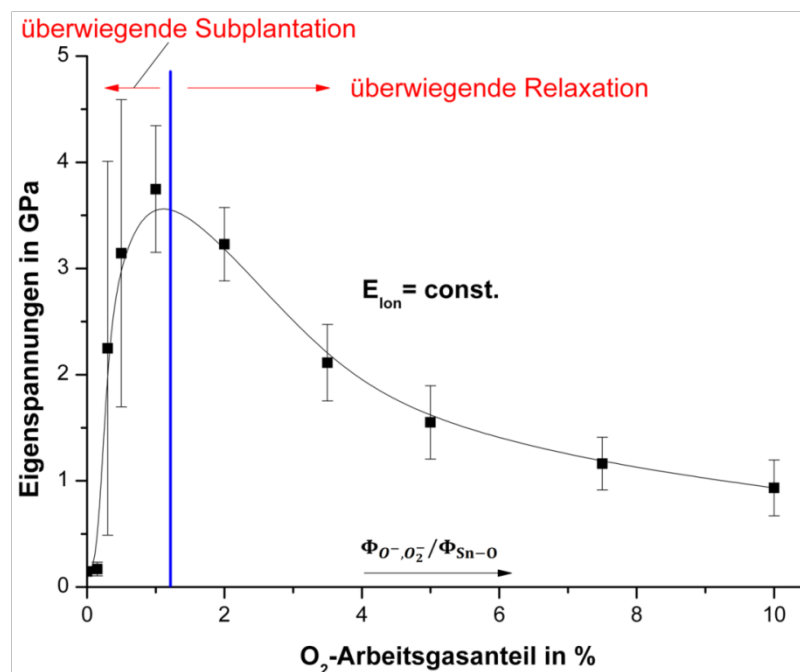
Geht man von einem Gleichgewicht zwischen Subplantation und Relaxation aus, so dass die Dichte der implantierten Atome über die Zeit gleich bleibt, so lassen sich die Eigenspannungen nach (5.9) berechnen [DAV93].

$$\sigma(E_{Ion}) \propto \frac{Y}{1-v} \cdot \frac{E_{Ion}^{1/2}}{\frac{\Phi_{Sn-O}}{\Phi_i} + k E_{Ion}^{5/3}} \quad (5.9)$$

$\dot{n}_R$ : Rate an subplantierten Atomen pro Flächeneinheit, die zurück zur Schichtoberfläche relaxieren,  $\rho$ : Materialkonstante,  $n$ : Anzahl an Atomen, die ausreichend Anregungsenergie zum Relaxieren erhalten  $N$ : Anzahl an Atomen im metastabilen Zustand,  $E_{Ion}$ : Ionenenergie,  $\Phi_i$ : Ionenstromdichte,  $E_0$ : Anregungsenergieschwelle,  $Y$ : Young Modulus,  $v$ : Poissonzahl,  $k = 0,016\rho E_0^{-5/3}$ ,  $\Phi_{Sn-O}$ : Beschichtungsteilchenstromdichte

Die Ionenstrom  $\Phi_{Ion}$  setzt sich aus niederenergetischen  $Ar^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$ -Ionen aus dem Plasma und bei kleinen Drucken zusätzlich aus hochenergetischen  $O^-$  und  $O_2^-$ -Ionen aus dem targetnahen Plasma zusammen [AND06]. Mittels Doppelsondenmessung konnten ausschließlich positive Ionen und damit  $Ar^+$ ,  $O^+$ ,  $O_2^+$  detektiert werden. Negative Ionen konnten nicht von Elektronen unterschieden werden. Aus der Doppelsondenmessung in Abbildung 4-5 ergibt sich, dass die Ionenstromdichte bei variablen Sauerstoffanteil im Arbeitsgas weitgehend kon-

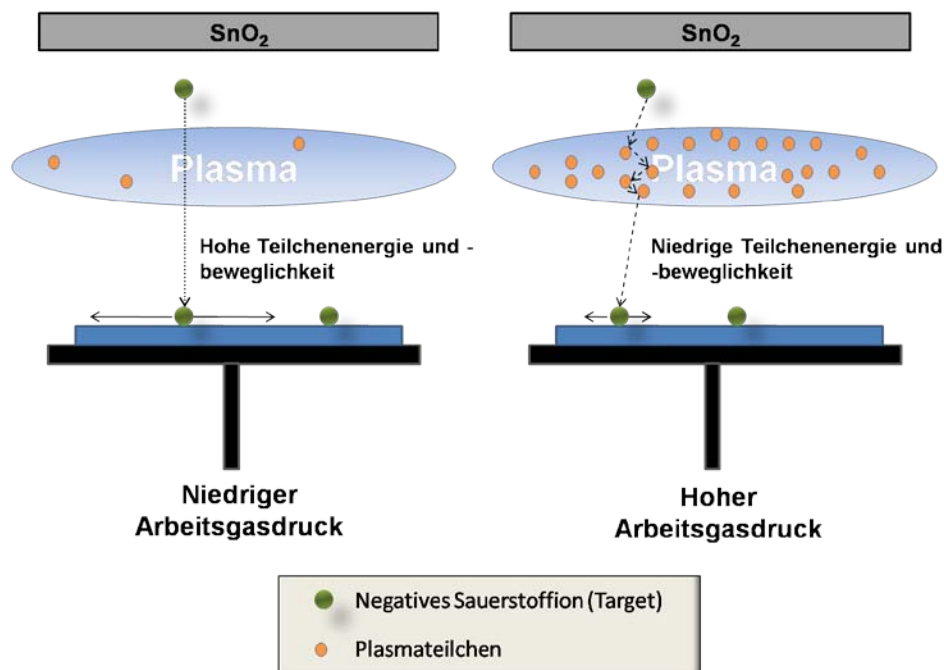
stant bleibt. Da die Ionenenergie  $E_{Ion}$  ebenfalls konstant bleibt, müssen die hochenergetischen negativen Ionen bestimmend für den Verlauf der Eigenspannungen sein. Erhärtet wird diese Annahme durch die verhältnismäßig geringen Eigenspannungen von 0,146 GPa bei reinem Argongas und die weit höheren Eigenspannungen mit steigendem Sauerstoffanteil im Arbeitsgas. Es ist weiterhin davon auszugehen, dass  $\Phi_{O^-,O_2^-}$  mit steigendem Sauerstoffanteil zunimmt, was bei konstanter Energie  $E_{O^-,O_2^-}$  zu einem steigendem Energieeintrag pro Flächeneinheit führt. Zusammenfassend kann der Verlauf der Eigenspannungen bei variabler Arbeitsgaszusammensetzung folgendermaßen erklärt werden (vgl. Abbildung 5-6). Bis zu einem Sauerstoffgehalt um 1,0 % dominiert die Subplantation. Die Eigenspannungen und die Dichte (vgl. Abbildung 4-29 a) steigen an. Mit steigendem Sauerstoffgehalt erhöht sich der Sauerstoffionenstrom  $\Phi_{O^-,O_2^-}$ , wodurch die eingetragene Energie pro Flächeneinheit steigt. Die Eigenspannungen und die Dichte fallen durch die nun dominierende Relaxation wieder ab.



**Abbildung 5-6:** Verlauf der Eigenspannungen bei variablen Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas bei 0,55 Pa Arbeitsgasdruck und 100 W Targetleistung

Bei steigendem Arbeitsgasdruck kann ein Sinken der Dichte (vgl. Abbildung 4-29 b) und der Eigenspannungen (vgl. Abbildung 4-31 b) beobachtet werden. So findet ein Übergang von Zugeigenspannungen bei hohen Arbeitsgasdrücken zu Druckeigenspannungen bei niedrigen Arbeitsgasdrücken statt. Grundlage dafür sind die bei niedrigem Arbeitsgasdruck hohe Teilchenenergie und der hohe Teilchenfluss, mit denen Atome auf die Schicht treffen [MUE87]. Umgekehrt können negative Ionen bei hohem Arbeitsgasdruck nicht mehr direkt mit hoher Energie auf das Substrat treffen, sondern geben diese beim Zusammenstoßen mit Plasmateilchen ab. Beide Vorgänge sind in Abbildung 5-7 schematisch dargestellt. Mit hohem Arbeitsgasdruck sinkt demnach die Beweglichkeit und Energie der Adatome auf der Schicht- bzw. Substratoberfläche. Da ein optimales Ausrichten der Atome auf der Schicht- und Substratoberfläche nicht mehr möglich ist, sinkt die Dichte. Weiterhin sinkt bei geringer Teilchenenergie die

Subplantationsrate (vgl. 5.6, 5.7), was ebenfalls zu sinkenden Druckeigenkspannungen und Dichte fñhrt.



**Abbildung 5-7:** Schematische Darstellung der Teilchenenergie beim Zerstäuben in Abhängigkeit vom Arbeitsgasdruck

Das Anlegen einer negativen HF-Substratvorspannung fñhrt zu einem Beschuss der aufwachsenden Schicht mit Argonionen (vgl. Abbildung 5-8). Negative Sauerstoffionen werden durch das elektrische Gegenfeld abgebremst, wodurch niederenergetische negative Sauerstoffionen aus dem Plasma das Substrat nicht mehr erreichen kñnnen. Die negativen Sauerstoffionen aus dem targetnahen Bereich treffen jedoch weiterhin mit hohen Energien  $E_{0^-}$  auf das Substrat (5.10).

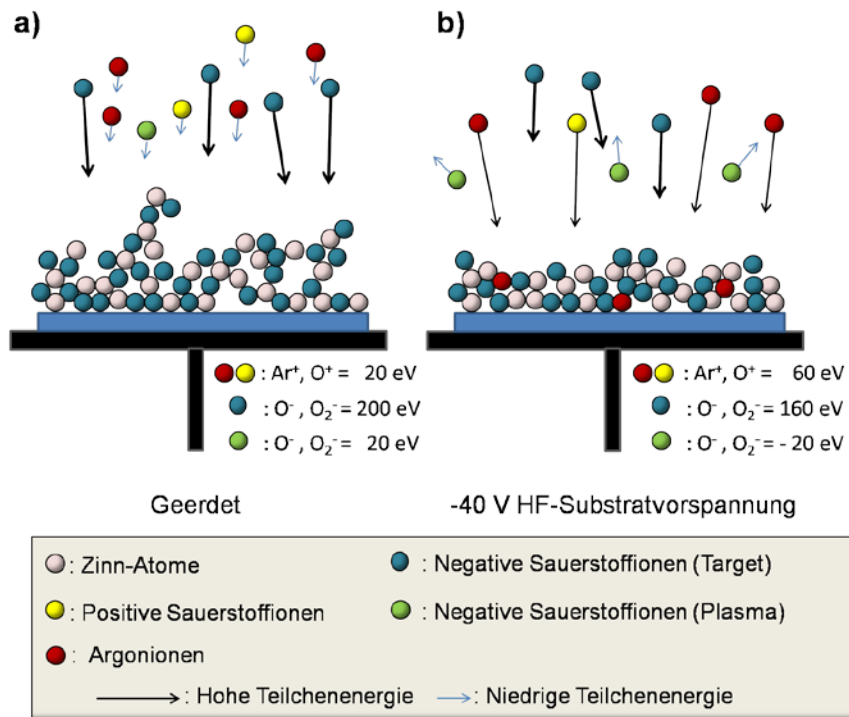
$$E_{0^-} = [e_0 \cdot U_{T,SB}] - [e_0 \cdot U_{S,SB}] \quad (5.10)$$

$E_{0^-}$ : Energie der negativen Sauerstoffionen vom Target,  $U_{T,SB}$ : Targetspannung,  
 $U_{S,SB}$ : Substratvorspannung

Positive Ionen ( $\text{Ar}^+$  und  $\text{O}^+$ ) werden durch die negative HF-Substratvorspannung auf das Substrat beschleunigt.

Neben einem deutlichen Anstieg der Dichte (vgl. Abbildung 4-30) und der Eigenkspannungen (vgl. Abbildung 4-32) bewirkt eine Substratvorspannung eine Glättung der Oberfläche, indem Wachstumsspitzen abgetragen werden. Dies kann in Abbildung 4-20 durch Reduktion des quadratischen Mittenrauwerts bei den Rasterkraftmikroskopaufnahmen bestätigt werden. Die Dichte steigt durch die hñhere Beweglichkeit der Adatome, die aus hñherer Substrattemperatur und Teilchenenergie resultiert. Durch die hñhere Mobilität der Adatome kann der bei rauen

Substraten auftretende Abschattungseffekt, der durch Einfall von Atomen aus einer Vorzugsrichtung hervorgerufen wird, vermieden werden, wodurch die Porosität sinkt [BLA74].



**Abbildung 5-8:** Schematische Darstellung des Schichtwachstums a) ohne HF-Substratvorspannung und b) mit -40 V HF-Substratvorspannung

Zusätzlich steigen Dichte und Eigenspannungen durch die Subplantation von Beschichtungsatomen, die mit Ar-Ionen beschossen werden. Eine negative HF-Substratvorspannung kann weiterhin den direkten Einbau von Ar in die Schicht begünstigen (vgl. Tabelle 4-1). Ein großer Einfluss auf die kompressiven Eigenspannungen wird dem eingebauten Argon aber nicht zugesprochen [KNO84].

### 5.4 Abtragsschwelle und effektiver Absorptionsindex

Die Abtragskurven in Abbildung 4-26 lassen sich in unterschiedliche Regionen einteilen, was sich anhand von Absorptionsprozesse erklärt werden kann. So wird für geringe Energiedichten bis 1 J/cm<sup>2</sup> von linearer Absorption der Laserstrahlintensität gesprochen, was sich durch Beer's Absorptionsgesetz beschreiben lässt (vgl. 2.25). Der Bereich zwischen Energiedichten von 1-2 J/cm<sup>2</sup> wird als gesättigte Laserstrahlabsorption bezeichnet, für den der Abtrag  $h$  näherungsweise durch (5.11) angegeben werden kann [PFL06].

$$h = \alpha_{eff}^{-1} \cdot (\varepsilon - \varepsilon_L) \tag{5.11}$$

$\alpha_{eff}^{-1}$ : Effektiver Absorptionsindex,  $\varepsilon$ : Energiedichte des Laserstrahls,  $\varepsilon_L$ : Charakteristische Laserenergiedichte

Für Energiedichten  $\varepsilon \gg 2 \text{ J/cm}^2$  tritt eine Sättigung des Lasermaterialabtrags ein, welche auf die Abschwächung des Laserstrahls durch das Materialplasma zurückgeführt wird.

Anhand der Abtragskurven in Abbildung 4-26 lassen sich der effektive Absorptionsindex  $\alpha_{\text{eff}}$  und die Schwellenenergiedichte  $\varepsilon_0$  abhängig vom Prozessgas berechnen (vgl. Anhang 9.2). Die Werte für die Schwellenenergiedichte konnten für Helium bei  $0,66 \text{ J/cm}^2$  und für Sauerstoff bei  $0,76 \text{ J/cm}^2$  berechnet werden. Der effektive Absorptionsindex lag für Helium bei  $14,17 \mu\text{m}^{-1}$  und für Sauerstoff bei  $14,62 \mu\text{m}^{-1}$ .

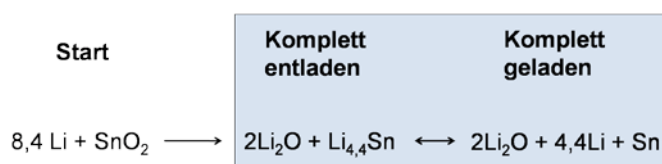
Der allgemein größere Abtrag mit He als Prozessgas gegenüber  $\text{O}_2$  könnte durch eine geringere Absorption des Laserstrahls im Plasma begründet sein. In He-Atmosphäre haben im Vergleich zur  $\text{O}_2$ -Atmosphäre die abgetragenen Cluster und Atome/Ionen eine höhere Geschwindigkeit. Dies führt zu einer stark abgeänderten Ausbildung des Materialdampfplasmas in Abhängigkeit vom Prozessgas und damit auch zu einer abgeänderten Wechselwirkung zwischen Materialdampfplasma und Laserstrahlung.

## 5.5 Elektrochemisches Verhalten in Lade- und Entladeversuchen

Anhand des Lade- und Entladeverhaltens lässt sich ein Abfall der Kapazität über die Zyklendauer, unabhängig von erfolgter Laserstrukturierung oder den Beschichtungsparametern feststellen. Bei den Schichten, die ohne HF-Substratvorspannung abgeschieden wurden, konnten höhere Kapazitäten gemessen werden als bei den Schichten mit HF Substratvorspannung (vgl. Abbildung 4-33). Die laserstrukturierten Schichten zeigten bei hohen Ladeströmen (C/2) eine bessere Zyklenstabilität als die unstrukturierten Schichten (vgl. Abbildung 4-35). Jedoch konnte bei niedrigen Ladeströmen (C/20) ein Versagen der  $10 \times 10$  laserstrukturierten Schicht deutlich vor der unstrukturierten Schicht bemerkt werden (vgl. Abbildung 4-36). Nachfolgend soll die Ursache für dieses Verhalten diskutiert werden.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Graphitanoden, die Lithium-Ionen reversibel ins Atomgitter einlagern, läuft bei  $\text{SnO}_2$ -Anoden eine Festkörperreaktion mit Lithium ab. Im Vergleich zu Graphit, bei dem sechs Kohlenstoffatome ein Lithium-Ion binden können, ist es einem Zinnatom möglich bis zu 4,4 Lithium-Ionen zu binden und damit deutlich höhere Kapazitäten zu erreichen.

Bei der **Festkörperreaktion** von  $\text{SnO}_2$  mit Li bildet sich in einer ersten weitgehend irreversiblen Reaktion  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ . In einer reversiblen Folgereaktion wird das  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  in elementares Lithium und Zinn reduziert. Zusammenfassend wird diese Reaktion in Abhängigkeit des Ladezustand in Abbildung 5-9 angegeben [COU97].

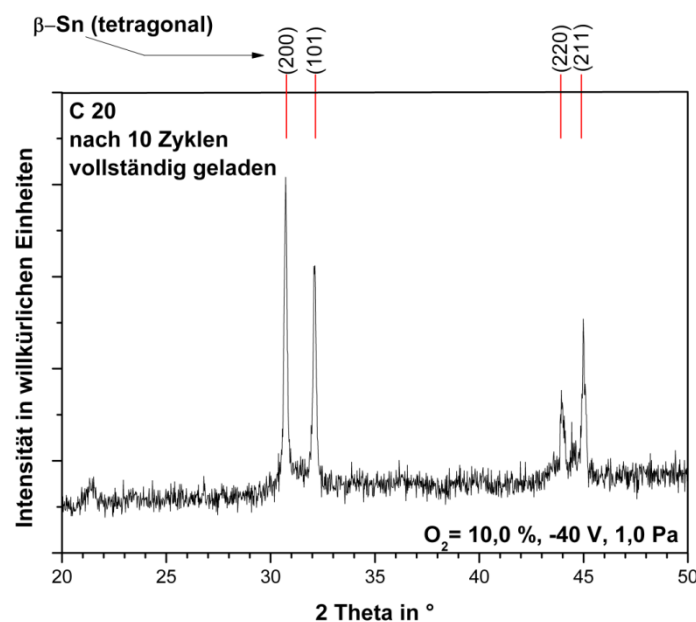


**Abbildung 5-9:** Schematische Darstellung der Reaktion von  $\text{SnO}_2$  mit Li abhängig vom Ladezustand

Im Gegensatz zu reinen Zinnanoden zeigen Zinnoxidanoden ein besseres Zyklenverhalten, das auf die sich ausbildende  $\text{Li}_2\text{O}$ -Matrix zurückgeführt wird. Diese verzögert die Aggregation von Zinnatomen. Haben sich einmal große Regionen aus Zinnatomen gebildet, so führen Volumenunterschiede zu koexistierenden  $\text{LiSn}$ -Phasen zur Rissbildung und Zerbröckeln der Schicht und damit zu Kapazitätsverlust [COU97].

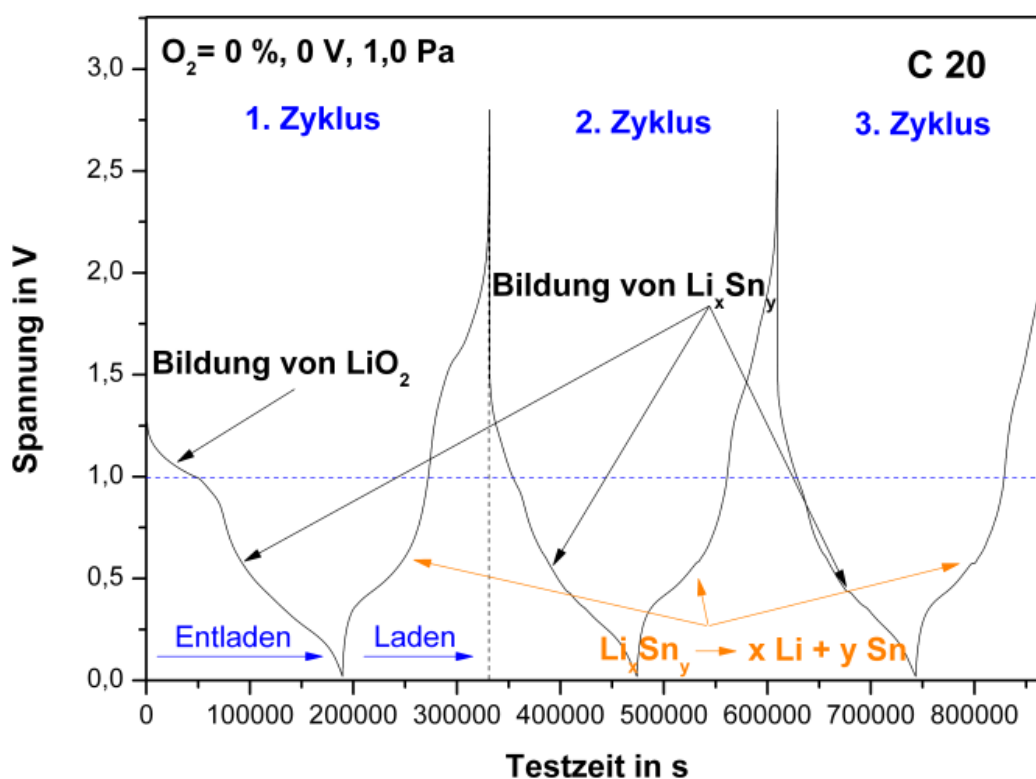
Abbildung 5-9 verdeutlicht, dass  $\text{SnO}_2$  nur zu Beginn der elektrochemischen Reaktion vorliegt und mit dem ersten Entladevorgang vollständig und irreversibel mit Li in  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  umgewandelt wurde. Die hohen initialen Entladekapazitäten lassen sich somit durch den Verbrauch von 8,4 Li im ersten irreversiblen Entladevorgang erklären. Da in den folgenden reversiblen Lade- und Entladevorgängen nur 4,4 Li oxidiert bzw. reduziert werden können, sinkt die Kapazität deutlich. Es muss daher betont werden, dass der hohe Kapazitätsverlust vom ersten Zyklus zum zweiten Zyklus reaktionsbedingt ist und daher nicht vermieden werden kann. Dennoch lassen sich auch ab dem zweiten Zyklus mit  $\text{SnO}_2$ -Schichten wesentlich höhere Kapazitäten erreichen als mit herkömmlichen Graphitanoden. So lag die Entladekapazität einer bei 0 % Sauerstoffgehalt und ohne HF-Substratvorspannung magnetronzerstäubten Schicht noch im zehnten Zyklus bei 982 mAh/g und damit mehr als doppelt so hoch wie die theoretische Kapazität einer Graphitanode mit 371 mAh/g.

Durch XRD Analysen konnte die Gültigkeit der in Abbildung 5-9 gezeigten Reaktionsgleichung nachgewiesen werden. So konnte bei Proben, die im vollständig geladenen Zustand untersucht wurden, Reflexe bei  $2\theta = 30,6^\circ$ , bei  $2\theta = 32,0^\circ$ , bei  $2\theta = 43,9^\circ$  und bei  $2\theta = 44,9^\circ$  identifiziert werden, die eindeutig mit der (200), (101), (220) und (211) Orientierung von  $\beta$ -Zinn übereinstimmen (vgl. Abbildung 5-10). Weiterhin konnten keine Signale identifiziert werden, die auf  $\text{SnO}_2$  in der Schicht schließen lassen. Das  $\text{SnO}_2$  wurde somit während der elektrochemischen Versuche vollständig umgewandelt.



**Abbildung 5-10:** Röntgenbeugungsdiagramm nach Batterietest mit 10 Zyklen bei C/20 im vollständig geladenen Zustand. (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, -40 V HF-Substratvorspannung, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, unstrukturiert, Edelstahlsubstrat)

Weiterhin lassen sich über das Lade- und Entladeverhalten Aussagen über die in der Schicht vorkommenden Phasen treffen. So führen Courtney et al. den Spannungsverlauf unterhalb von 1,0 V auf die Bildung von LiSn-Legierungen zurück. Bei Spannungen über 1,0 V wurde die Bildung und Rückbildung von  $\text{Li}_2\text{O}$  vermutet [COU97]. Anhand von Abbildung 5-11 lässt sich erkennen, dass sich oberhalb von 1,0 V ein Plateau bildet, das insbesondere beim ersten Entladezyklus sehr breit ausgeprägt ist. Mit den folgenden Entladezyklen sinkt die Ausbildungszeit des Plateaus markant ab, woraus folgt, dass der Kapazitätsumfang dieses Bereichs ebenfalls stark zurückgeht. Es kann daher vermutet werden, dass die Ausbildung des Plateaus auf  $\text{Li}_2\text{O}$  zurückzuführen ist, da dieses irreversibel bei der Entladung im ersten Zyklus entsteht und in den reversiblen Folgezyklen nur geringfügig gebildet und zurückgebildet wird. Somit nimmt die Legierung von Sn bzw. Delegierung von LiSn unterhalb von 1,0 V einen immer größeren Anteil an der Gesamtkapazität ein.



**Abbildung 5-11:** Zeitlicher Verlauf der Spannung in den ersten 3 Zyklen bei C/20 (Beschichtungsparameter: 0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, 100 W Targetleistung)

### Auswirkungen der Volumenänderung auf die Kapazität

Der große Kapazitätsverlust im Verlauf der Batterietests wird in der Literatur auf mechanische Beanspruchung der Schicht in Folge von Volumenschwankungen beim reversiblen Auflegieren von Sn in  $\text{Li}_x\text{Sn}_y$  zurückgeführt. So steigt das auf Sn bezogene Volumen abhängig von der gebildeten LiSn-Legierung (vgl. Tabelle 5-1) teilweise um ein Vielfaches. Aus dem Phasendiagramm in Abbildung 5-12 kann gefolgert werden, dass sich bei Raumtemperatur während der Batterietests alle in Tabelle 5-1 genannten Li-Sn Legierungen ausbilden können.



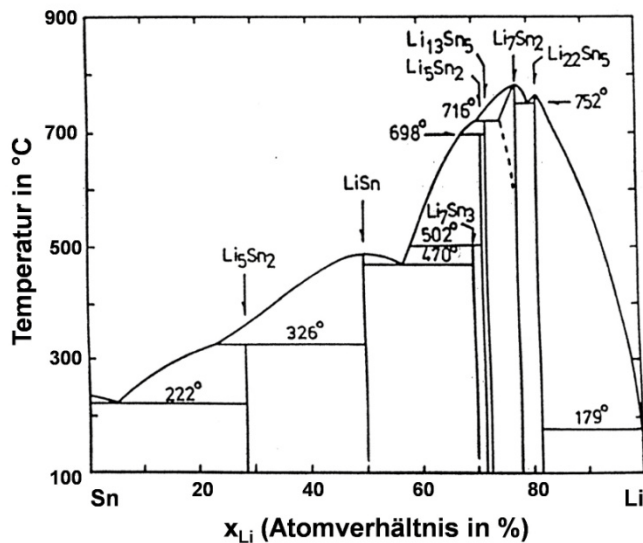


Abbildung 5-12: Li-Sn Phasendiagramm [HUG99]

Phase	Faktor der Volumensteigerung bezogen auf Sn
Sn	1,00
Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub>	1,23
LiSn	1,53
Li <sub>7</sub> Sn <sub>3</sub>	2,28
Li <sub>5</sub> Sn <sub>2</sub>	2,76
Li <sub>13</sub> Sn <sub>5</sub>	2,81
Li <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>	2,99
Li <sub>22</sub> Sn <sub>5</sub>	3,59

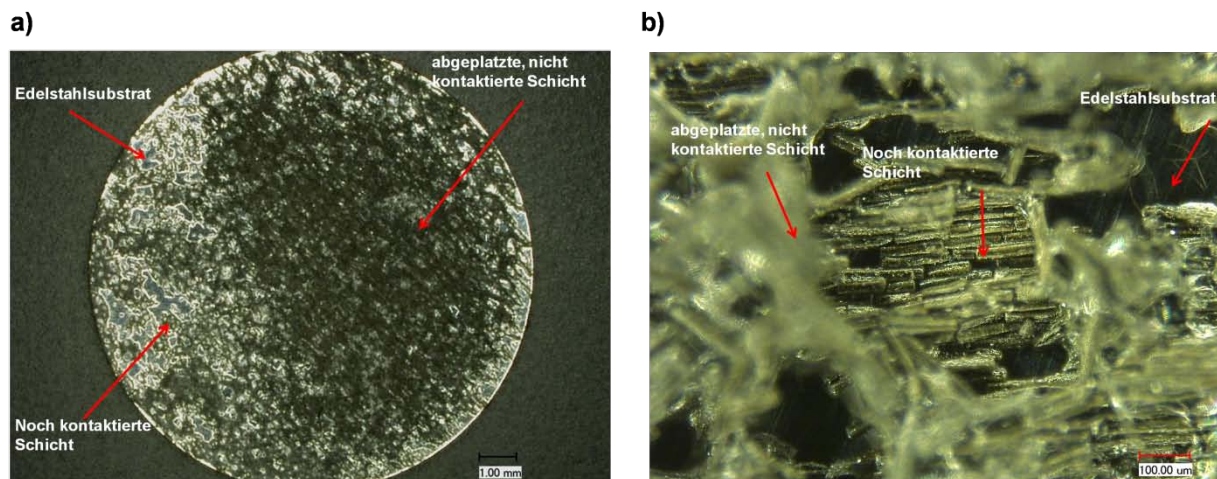
Tabelle 5-1: Faktor der Volumensteigerung gegenüber Sn bei der Bildung von LiSn-Legierungen [COU97]

Es scheint möglich, die Legierungsbildung Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> und LiSn durch Wahl geeigneter Spannungsparameter im Bereich von 0,4 – 1,3 V zu bevorzugen und damit eine bessere Zyklenstabilität durch geringere Volumenänderungen zu gewährleisten [COU97], [WIN99b]. In dieser Arbeit sollte jedoch gezielt getestet werden, wie sich hohe mechanische Spannungen durch große Volumenschwankungen auf die Dünnschichtkapazität auswirken. Die Spannungsparameter für die elektrochemischen Tests wurden daher von 0,02 V – 2,8 V festgelegt. In diesem Spannungsbereich treten auch höhere LiSn-Legierungen auf und es kommt somit zu großen Volumenschwankungen und die Schichten wurden maximal belastet.

Untersuchungen an Schichten nach den Batterietests erhärten die Hypothese, dass durch Volumenschwankungen hervorgerufene mechanische Spannungen die Kapazität negativ beeinflussen. Abbildung 5-13 a zeigt eine Lichtmikroskopaufnahme einer laserstrukturierten Schicht nach dem Batterietest, die beispielhaft für jede der getesteten Schichten steht. Das Edelstahlsubstrat liegt großflächig frei. Auf dem Edelstahlsubstrat türmen sich mehrere dutzend Mikrometer hoch abgeplatze Schichtreste (vgl. Abbildung 5-13), die nicht mehr kontaktiert sind. Der flächenmäßige Anteil der noch kontaktierten Schicht ist gering. Die Laserstruktur konnte die Volumenschwankungen nicht auffangen. Im Gegenteil scheinen die laserstrukturierten Kanäle als Sollbruchstellen gewirkt zu haben, da die Schichtfragmente jeweils in einem Kanal gebrochen sind und somit alle eine ähnliche Breite aufweisen (vgl. Abbildung 5-13 b).

Vergleicht man den geringen Flächenanteil der noch kontaktierten Schicht mit der finalen Lade- und Entladekapazität von 172 mAh/g bzw. 157 mAh/g aus Abbildung 4-35 b, so kann daraus gefolgert werden, dass mechanische Spannungen, hervorgerufen durch Volumenschwankungen beim Laden und Entladen die Hauptursache für den großen Kapazitätsverlust sind.





**Abbildung 5-13:** Lichtmikroskopaufnahme einer laserstrukturierten Schicht (10 µm breite Kanäle, 10 µm breite Stege, 50 Pulse, 1,0 J/cm<sup>2</sup> Energiedichte) nach 30 Zyklen mit C/2 (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, -40 V HF-Substratvorspannung, 100 W Targetleistung, Edelstahlsubstrat). a) 20 x Vergrößerung und b) 250 x Vergrößerung

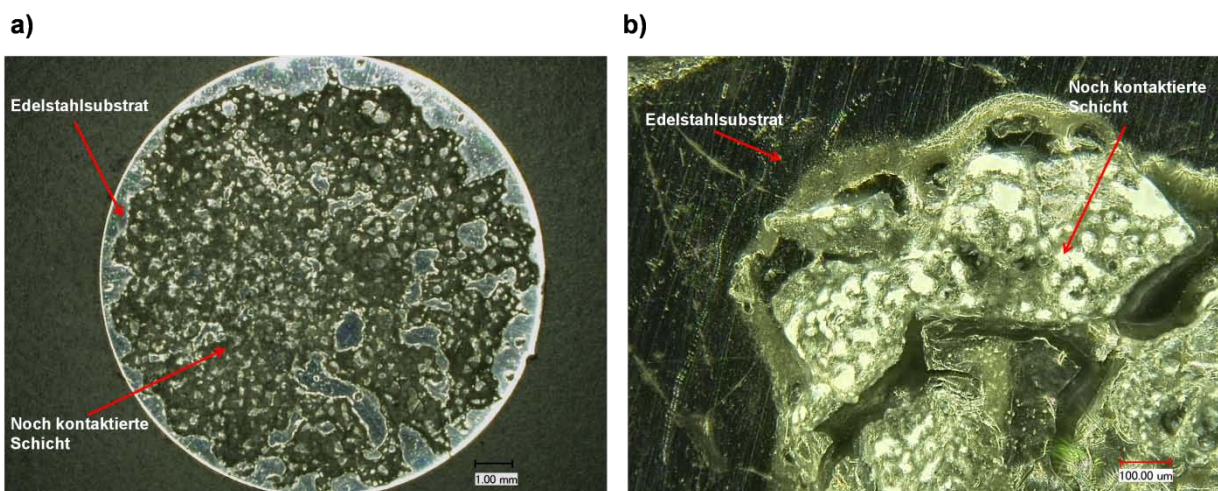
Der große Kapazitätsverlust innerhalb der ersten drei Zyklen der 10 µm x 10 µm laserstrukturierten Schicht (vgl. Abbildung 4-36 b) kann ebenfalls auf mechanische Beanspruchung zurückgeführt werden. Im Gegensatz zu oben gezeigter Abbildung erfolgte die Zersplitterung des Substrats aber nicht in kleine Stücke sondern in mehrere 100 µm<sup>2</sup> große Fragmente, die sich übereinander geschoben haben und folglich nicht mehr kontaktiert waren. Deutlich zu erkennen sind ebenfalls die laserstrukturierten Kanäle.



**Abbildung 5-14:** Lichtmikroskopaufnahme einer laserstrukturierten Schicht (10 µm breite Kanäle, 10 µm breite Stege, 50 Pulse, 1,0 J/cm<sup>2</sup> Energiedichte) nach 10 Zyklen mit C/20, 250 x Vergrößerung (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, -40 V HF-Substratvorspannung, 100 W Targetleistung, Edelstahlsubstrat)

Die Vermutung, dass hauptsächlich der Kontaktverlust mit dem Substrat Ursache für den Kapazitätsverlust ist, kann durch Abbildung 5-15, in der eine unstrukturierte Schicht nach 10 Zyklen bei einer Laderate von C/20 und verbliebener Entladekapazität von 727 mAh/g weiter erhärtet werden. So lässt sich zwar insbesondere am Rand das Edelstahlsubstrat erkennen, die noch vorhandene Schicht wirkt jedoch wesentlich dichter und kompakter. Im Gegensatz zu der in Abbildung 5-13 a gezeigten Schicht ließen sich am Lichtmikroskop keine abgeplatzten Schichtfragmente erkennen, die sich auf dem Edelstahlsubstrat oder verbliebenen kontaktier-

ten Schichtresten gestapelt haben. Es kann daher vermutet werden, dass die in Abbildung 5-15 a gezeigte Schicht in großen Teilen kontaktiert ist, womit sich die vergleichsweise hohe finale Entladekapazität erklären lässt.



**Abbildung 5-15:** Lichtmikroskopaufnahme einer unstrukturierten Schicht nach 10 Zyklen mit C/20 (Beschichtungsparameter: 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, 1,0 Pa Arbeitsgasdruck, -40 V HF-Substrat-vorspannung, 100 W Targetleistung, Edelstahlsubstrat). a) 20 x Vergrößerung und b) 250 x Vergrößerung

Die höheren Kapazitäten der Schichten, die ohne HF-Substratvorspannung hergestellt wurden (Abbildung 4-33), können mit der geringeren Dichte dieser Schichten (vgl. Abbildung 4-30) gegenüber Schichten mit HF-Substratvorspannung erklärt werden. Da die Dichte der ohne HF-Substratvorspannung hergestellten Schichten deutlich unterhalb der theoretischen Dichte von  $\text{SnO}_2$  liegt, kann gefolgert werden, dass die Schichten porös sind. Poröse Schichten können die mechanische Beanspruchung durch die Volumenausdehnung besser auffangen und sind somit stabiler. Die hohen initialen Entladekapazitäten von teilweise über 2000 mAh/g können durch Lithiumverbrauch bei der Bildung einer Schutzschicht zwischen Elektrolyt und Anode erklärt werden (Solid Electrolyte Interface, SEI). Bei Schichten mit vergleichsweise größeren Oberflächen, z.B. durch geringere Kristallitgröße oder durch Laserstrukturierung, wird folglich auch mehr Li für die Bildung der SEI verbraucht (vgl. Abbildung 4-33, Abbildung 4-35 und Abbildung 4-36) [WAC01], was zu höheren initialen Kapazitäten führt.

## 5.6 Kritische Diskussion und Ausblick

Im nachfolgenden Kapitel soll die Versuchsdurchführung kritisch bewertet werden und ergänzend Wege aufgezeigt werden, um Fragestellungen, die in dieser Arbeit aufgeworfen wurden, zu beantworten. Weiterhin werden Handlungsmöglichkeiten genannt, die die Batterieergebnisse, allen voran die Zyklenstabilität, in Zukunft verbessern könnten.

Im Rahmen der Wärmebehandlung im Vakuum wurde in vielen Fällen eine Beschädigung der Schicht bemerkt, die auf eine Reaktion des Sn-O mit dem Si Substrat zurückgeführt wurde. Durch eine Wärmebehandlung von mit SnO<sub>2</sub> beschichteten Edelstahlsubstraten ließe sich diese Theorie widerlegen oder erhärten. Weiterhin könnte durch die Raman Untersuchung von wärmebehandelten Proben auf Edelstahlsubstrat die Theorie untersucht werden, ob Korngrenzen als Senken für die Phononen wirken, indem durch die Wärmebehandlung die Kristallgröße erhöht wird.

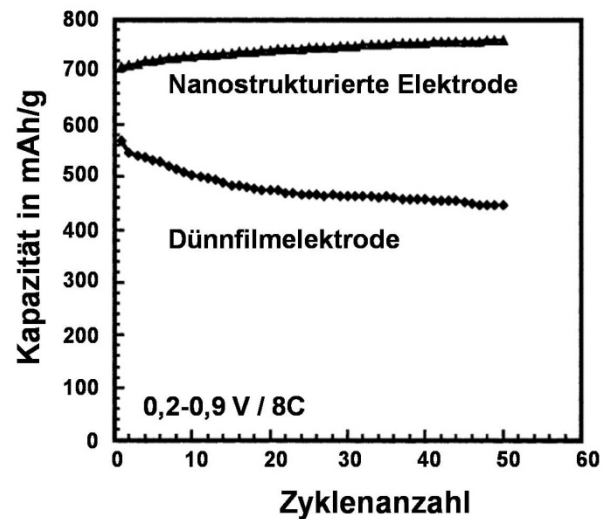
Es sollte weiterhin überprüft werden, ob sich eine Laserstrukturierung bis auf den Substratboden vorteilhaft auf die Zyklenstabilität auswirkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Strukturierung bis auf den Substratboden absichtlich vermieden, um eine größere Menge aktiven Materials zu erhalten. Durch Laserstrukturierung bis auf den Substratboden könnten aus der Volumenausdehnung resultierende Spannungen möglicherweise besser abgefangen werden. Zusätzlich sollte auf eine Laserstrukturierung in Kanalform verzichtet werden und stattdessen eine Säulenform getestet werden. Durch eine Säulenform wäre eine Volumenausdehnung in alle Richtungen möglich und mechanische Spannungen folglich geringer. Eine weitere Möglichkeit könnte in der Laserstrukturierung des Substrats selbst bestehen, bevor es beschichtet wird. So ließe sich möglicherweise aktives Material in den Kanälen oder Tälern festhalten, dass somit nicht beim Laden oder Entladen verloren geht.

Für die Bestimmung der aktiven Masse sollte neben dem praktizierten Verfahren der Dichte- und Volumenbestimmung zusätzlich auch das beschichtete und unbeschichtete Substrat gewogen werden, um die Messergebnisse zu kontrollieren.

Da in dieser Arbeit der Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl primär in Haftungsproblemen zwischen Schicht und Substrat vermutet wurde, sollte der Einsatz von Haftvermittlerschichten geprüft werden. Diese müssten einerseits leitfähig sein und andererseits eine starke Affinität zu Sn und LiSn Verbindungen aufweisen, um ein Abplatzen der Schicht zu verhindern. Zusätzlich wäre es vorteilhaft, ein Material auszuwählen, das im Potentialbereich, in dem die elektrochemischen Versuche durchgeführt werden, Li gegenüber inaktiv ist und daher als stabile Matrix die Volumenschwankungen von Sn und LiSn auffangen kann (z. B. Cu). Auch eine Anodenmaterialkombination aus einem im getesteten Potentialbereich inaktiven Material, das Volumenschwankungen abfedert, und einem aktiven Material wäre eine Möglichkeit die Kapazitäten zu stabilisieren [WIN99b].

Weitere Handlungsmöglichkeiten zur Stabilisierung der Kapazität während der elektrochemischen Tests könnten auch in einer weiteren Beschichtung der SnO<sub>2</sub> Schicht selbst bestehen [NAM01].

Das die Stabilisierung der Kapazität von  $\text{SnO}_2$  möglich ist, zeigen die Ergebnisse von Li et al. (vgl. Abbildung 5-16), die  $\text{SnO}_2$ -Nanodrähte synthetisiert und bei einer Laderate von 8C in einem Spannungsbereich von 0,2 bis 0,9 V untersucht haben [LI01]. Es ist jedoch hervorzuheben, dass in diesem Spannungsbereich weniger LiSn Verbindungen mit großen Volumenschwankungen zu Sn auftreten als in einem Spannungsbereich von 0,02 V bis 2,8 V und die mechanischen Spannungen in der Schicht somit geringer sind.



**Abbildung 5-16:** Kapazität über die Zyklusanzahl einer nanostrukturierten  $\text{SnO}_2$ -Elektrode gegenüber einer Dünnschichtelektrode bei 8C und 0,2-0,9 V [LI01]

## 6 Wirtschaftliche Diskussion

### 6.1 Marktanalyse für Lithium-Ionen Batterien

Ein Handy oder Laptop ist heute nicht mehr ohne Lithium-Ionen Akkus vorstellbar. Standby Zeiten von mehr als 200 Stunden werden im Mobilfunkbereich vom Kunden erwartet. Der Siegeszug der Lithium-Ionen Batterien in diesen Kleingeräten soll auch für größere Einheiten, die einmal in Hybrid- oder Elektrofahrzeugen eingesetzt werden sollen, fortgesetzt werden. Weitere hochinteressante Anwendungsfelder für Großbatterien sind die direkte Speicherung elektrischer Energie, beispielsweise aus Windkraft- oder Solaranlagen. Gerade die Marktdurchdringung von regenerativen Energien könnte sich durch effiziente Energiespeicherung beschleunigen. Die gewonnene Energie könnte auch in der Nacht oder bei Windstille mit einem unerreichten Wirkungsgrad von 95 % verwendet und damit unabhängiger genutzt werden.

Auch der stationäre Einsatz von Lithium-Ionen Batterien als Puffer im Stromnetz ist in der Zukunft vorstellbar. Bei Stromüberschuss wird Energie gespeichert und bei Spitzenlast wieder abgegeben.

Schließlich könnten leistungsfähige Akkus auch im Haushaltsbereich den Komfort erhöhen. Ein kabelloser Staubsauger oder Rasenmäher stellen sicherlich zwei interessante Beispiele dar **[MER08]**.

Triebkraft für die Entwicklung großflächiger Lithium-Ionen Akkus bleibt aber die Automobilindustrie. Große Industrieunternehmen wie Bosch, BASF, Evonik Industries, STEAG Saar Energie, Volkswagen und Li-Tec gründeten Ende 2007 ein Konsortium zur Entwicklung von leistungsfähigeren Akkus. Bereits zugesagte Investitionen der beteiligten Firmen belaufen sich auf 360 Millionen Euro plus 60 weitere Millionen Euro vom Bundesforschungsministerium. Bosch und Samsung gründeten das Gemeinschaftsunternehmen SB LiMotive Co. Ltd. und planen die Massenproduktion von Lithium-Ionen Batterien für Automobile ab 2011. Bosch rechnet 2015 mit einem Marktvolumen von drei Millionen neuzugelassenen Hybridfahrzeugen **[LIT07]**, **[BOS08]**.

Momentan umfasst der Markt für Batterien zehn Milliarden Euro. Das Handelsvolumen von Batteriematerialien für Lithium-Ionen Batterien betrug im Jahr 2007 1,4 Milliarden Euro. Bis 2015 wird ein Anstieg auf 4 Milliarden Euro erwartet. Dies entspricht Wachstumsraten von über zehn Prozent. Der Gesamtmarkt für Batterien selbst soll ab dem nächsten Jahrzehnt 10 Milliarden Euro pro Jahr betragen **[UMD07]**.



## 6.2 Kohlendioxid - Problematik

Nicht nur von Seiten der Europäischen Union, sondern auch von den Medien und Umweltverbänden wird Druck auf die Automobilindustrie ausgeübt, den CO<sub>2</sub> Ausstoß zu reduzieren. So wird die EU nach momentanem Stand den CO<sub>2</sub> Ausstoß für Neuwagen ab 2015 auf 120 g/km begrenzen. Ab 2012 muss diese Vorgabe von 65 % der Fahrzeugflotte eines Automobilherstellers eingehalten werden. Es werden Strafzahlungen von 20 - 95 Euro für jedes Gramm CO<sub>2</sub> oberhalb des Grenzwerts diskutiert [REU08]. Durch die Finanzkrise gelang es der Automobilindustrie die Grenzwerte aufzuweichen. Für Autos mit sogenannten „Ökoinnovationen“, wie sparsamen Klimaanlage oder Leichtlaufreifen, gelten höhere Grenzwerte. Diese Technologien senken bereits an sich den Spritverbrauch und damit die CO<sub>2</sub> Emission. Sie werden somit doppelt angerechnet (vgl. Tabelle 6-1) [SPI08a].

Jahr	CO <sub>2</sub> -Ausstoß in g/km	CO <sub>2</sub> -Ausstoß mit Ökoinnovationen in g/km
2012	134	151
2013	130	147
2014	128	145
2015	120	137

**Tabelle 6-1:** Erlaubter CO<sub>2</sub> Ausstoß für PKWs in der EU in den Jahren 2012-2015 [SPI08a]

In Deutschland wird für CO<sub>2</sub> emissionsarme Modelle über eine Befreiung von der KFZ-Steuer diskutiert. Steigende Spritkosten sorgen für großes Interesse an sparsamen und damit auch emissionsarmen Fahrzeugen.

Die deutschen Automobilhersteller sind von festen CO<sub>2</sub>-Grenzwerten stärker betroffen als die ausländische Konkurrenz, da in Deutschland schwere, stark motorisierte Automobile in größeren Stückzahlen produziert werden als in anderen Ländern. Ein Missachten der Grenzwerte würde das Markenimage beschädigen und Strafzahlungen nach sich ziehen. Der Verzicht auf Sportautos und Limousinen zugunsten von Kleinwagen ist ebenfalls keine Alternative, da die deutschen Hersteller gerade für Erstere stehen und mit dieser Strategie auch deutlich höhere Renditen erwirtschaften als die Konkurrenz. Eine weitere Handlungsstrategie sind Effizienzsteigerung durch leichtere Bauteile, sparsamere Motoren und bessere Aerodynamik. Nach dem Entwicklungsleiter von Porsche im Antriebsbereich, Leo Spiegel, ist es jedoch, bedingt durch die Naturgesetze, nicht möglich die EU-Vorgaben mit Verbrennungsmotoren bei gleichzeitig hohen PS Zahlen einzuhalten [SPI08]. Der einzige Ausweg liegt in der Entwicklung von Hybridfahrzeugen, bei denen Bremsenergie gespeichert und beim Anfahren wieder zur Beschleunigung herangezogen wird.

Fasst man alle Handlungsalternativen zusammen, wird die deutsche Automobilindustrie gezwungen sein, verstärkt Hybrid- und Elektrostraßenfahrzeuge zu entwickeln und/oder mittelfristig auf die Brennstoffzelle zu setzen. Bei allen genannten Konzepten werden leistungsfähig-

ge Energiespeichersysteme benötigt. Dennoch wird der Verbrennungsmotor in den nächsten Jahrzehnten das dominierende Antriebskonzept bleiben. Es ist aber wahrscheinlich, dass alternative Konzepte Stück für Stück Marktanteile erobern, insofern technische Probleme zufriedenstellend gelöst und zu einem akzeptablen Preis angeboten werden können.

Bereits jetzt sind einige Fahrzeuge mit Lithium-Ionen Batterien erhältlich. Beispiele hierfür sind der Tesla Roadster der Firma Tesla Motors oder der Fiat Doblo Micro-Vett. Erste Brennstoffzellenautos werden getestet und wie die Mercedes Benz B Klasse „Fuel Cell“ in Kleinserien gebaut.

Problematisch sind sowohl die geringe Reichweite der Batterie von oftmals nur knapp über 100 Kilometer sowie das bei Brennstoffzellen fehlende Versorgungsnetz für Wasserstoff. Auch sind die Anforderungen an Lithium-Ionen Batterien in Automobilen nicht mit denen in Laptops zu vergleichen. Letztere werden vom Benutzer vorsichtig behandelt und nur geringen Temperaturschwankungen ausgesetzt. Ebenfalls erwartet kein Benutzer eines Handys oder Laptops Akkulaufzeiten von zehn Jahren und mehr. Ein Handy wird im Durchschnitt alle zwei Jahre ausgetauscht und die Garantie auf Laptopakkus beträgt ein bis drei Jahre. Von einem Automobil erwartet man Reichweiten von 400 km bis zum nächsten Auftanken / Aufladen. Die Batterien sind extremen Temperaturunterschieden ausgesetzt und benötigen viel Raum. Kein Kunde wird bereit sein, alle ein bis zwei Jahre mehrere tausend Euro auszugeben, um die Batterien seines Autos auszutauschen. Weiterhin muss die Leistung der Batterien und damit die Reichweite des Autos langfristig konstant bleiben.

### 6.3 Hersteller von Lithium-Ionen Batterien für Automobile

Weltweit konzentriert sich die Anzahl der Batteriehersteller vor allem auf den asiatischen Raum. Die großen Batteriehersteller finden sich in Japan, Korea und China. Die meisten Hersteller fertigen Lithium-Ionen Akkus für portable Elektronikgeräte.

Nachfolgend werden einige Hersteller genannt, die Lithium-Ionen Batterien für Automobile herstellen. Der Fokus liegt auf europäischen Herstellern:

- Die GAIA Akkumulatorenwerke GmbH in Nordhausen (Deutschland), eine Tochter der amerikanischen Lithium Technology Corporation, entwickelt und produziert Lithium-Ionen Batterien auf Basis von  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$  und  $\text{LiFePO}_4$ . Die Firma stellt nach eigenen Angaben die größten Batteriezellen her. Die Batterieanzahl für ein Toyota Hybridfahrzeug lässt sich so von mehreren Hundert auf 63 senken und somit das Batteriemangement deutlich vereinfachen [GAI07].
- Die französische Firma Saft eröffnete zusammen mit dem amerikanischen Batteriehersteller Johnson Controls im Januar 2008 eine Produktionsstätte für Lithium-Ionen Batterien in Nersac, Frankreich. Daimler hat für die Mercedes S-Klasse 400 Hybrid Batterien von Saft bestellt [SAF08].
- Die Li-Tec GmbH & Co KG, Tochter der Evonik Industries AG und der Daimler AG fertigt großflächige Lithium-Ionen Batterien für den Automobilbereich in Kamenz, Deutsch-

land. 2007 wurden Lithium-Ionen Batterien für 30000 Hybridfahrzeuge hergestellt. Der Produktionsstandort Kamenz wird stark ausgebaut.

- Der Hersteller Altairnano aus Reno (USA) produziert Lithium-Ionen Batterien mit Li-TiO<sub>2</sub>-Anoden. Die Ladezeiten können auf zehn Minuten verkürzt werden. Die Batterien werden unter dem Namen „nano-safe™ battery“ vertrieben. Eingesetzt werden die Batterien bereits im Fiat Doblo Micro-Vett [GCC08]. 2009 sollen die Batterien auch den Sportwagen Lightning GT der Firma Lightning Car Company antreiben [LIG08].

## 6.4 Zellsicherheit

Die Sicherheitsanforderungen an Batterien in Automobilen sind ungleich höher als in Gebrauchsgegenständen, da im Straßenverkehr direkt Menschenleben betroffen sind. Es darf zu keinem Kurzschluss oder exothermen Reaktionen kommen, welche Batterien beschädigen und die Fahrzeuginsassen gefährden könnten. Selbst bei einem Unfall darf es zu keinem „thermal runaway“ also Austritt und Entzündung des Elektrolyts kommen. Als Maßnahme zur Verbesserung der Zellsicherheit wird unter anderem der Einbau von PTC Keramiken in den Stromkreis diskutiert, die ihren Widerstand bei gewissen Temperaturen oder Strömen erhöhen und so den „thermal runaway“ verhindern. Durch Einbau von Sicherheitsventilen ließe sich bei steigendem Zelldruck entstandenes Gas abführen. Shutdown Separatoren schließen ab gewissen Temperaturen ihre Poren und verhindern so einen weiteren Ionentransport und damit den Stromfluss. Durch entzündungshemmende Additive lässt sich die Gefahr einer Entzündung des Elektrolyts vermindern [BAL06].

## 6.5 Alternativen zu Li-Ionen Batterien

Desweiteren muss die Frage geklärt werden, ob es alternative, überlegene Systeme zur Energiespeicherung geben wird.

Lithium-Ionen Batterien gelten in jeden Fall als ein aussichtsreiches Speichermedium für die Zukunft. Bedenkt man die eher langsame Entwicklung im Batteriebereich, so gilt es als sehr unwahrscheinlich, dass in den nächsten Jahren ein besseres Material oder System entdeckt wird. Das japanische Industrie und Handelsministerium erwartet in einer Studie bis 2010 die Optimierung von Lithium-Ionen Systemen für den Einsatz in Hybridfahrzeugen durch die Industrie. Die Kosten einer Batterie sollen bis 2010 im Vergleich zum Jahr 2006 um die Hälfte sinken. Bis 2015 wird eine Steigerung der Batterieleistung um den Faktor 1,5 und eine Reduzierung der Kosten auf 1/7 erfolgen und für den Privatbereich reine Elektrofahrzeuge angeboten werden. Forschungseinrichtungen und Universitäten sollen bis 2030 Alternativen zu Lithium-Ionen Systemen entwickeln, deren Grenze bei einer spezifischen Energie von 250 Wh/kg vermutet wird [STU06]. Im Ergebnis werden Lithium-Ionen Batterien die nächsten zwanzig Jahre den Markt für potentielle Elektrofahrzeuge beherrschen. Im Bereich der Hybridfahrzeuge, die ausschließlich Bremsenergie speichern, ist Konkurrenz durch Nickel-Metall-Hydrid Batterien möglich. So setzt Toyota auf diesen Batterietyp, der im Vergleich zu Lithium-Ionen Batterien günstiger zu produzieren ist, aber auch eine geringere Energiedichte hat. Für



Hybride, die mehr als 40 Kilometer elektrisch fahren sollen, kommen jedoch nur Lithium-Ionen Batterien in Frage. Eine technische Alternative zu Lithium-Ionen Batterien ist nicht prognostizierbar und könnte nur aus einer revolutionären Entdeckung resultieren. Auch wenn eine Alternative zu Lithium-Ionen Batterien aus momentaner Sicht unwahrscheinlich ist, kann deren Verbreitung durch Ressourcenrestriktionen erschwert werden. Es muss daher analysiert werden, ob Ressourcen in ausreichender Menge vorhanden und verfügbar sind.

## 6.6 Verfügbarkeit von Rohstoffen

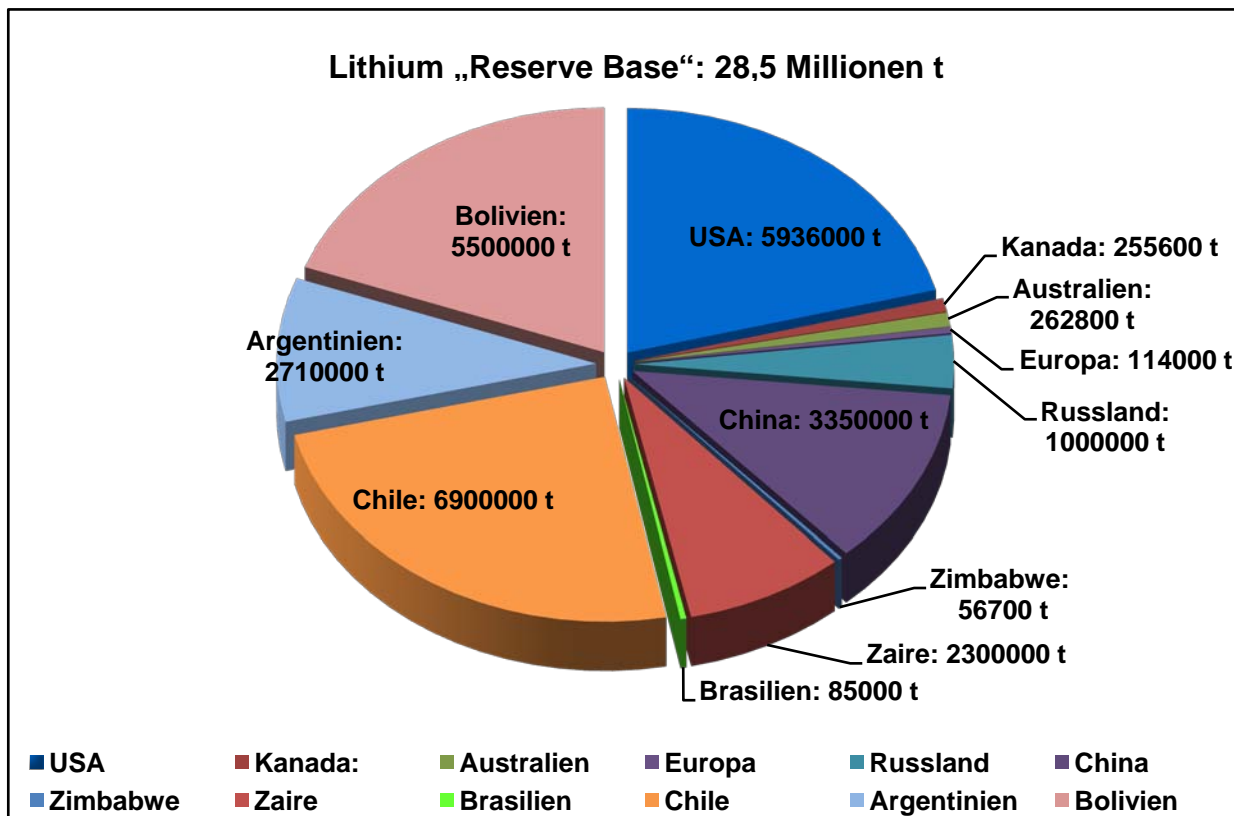
Einschränkend auf die Verbreitung von batterieelektrischen Systemen könnte sich vor allem die Verfügbarkeit von Rohstoffen auswirken, welche direkten Einfluss auf die Produktionskosten und damit den Verkaufspreis ausübt. An dieser Stelle sollen mögliche limitierende Materialfaktoren auf Anodenseite und die Verfügbarkeit von Lithium analysiert werden.

### 6.6.1 Lithium

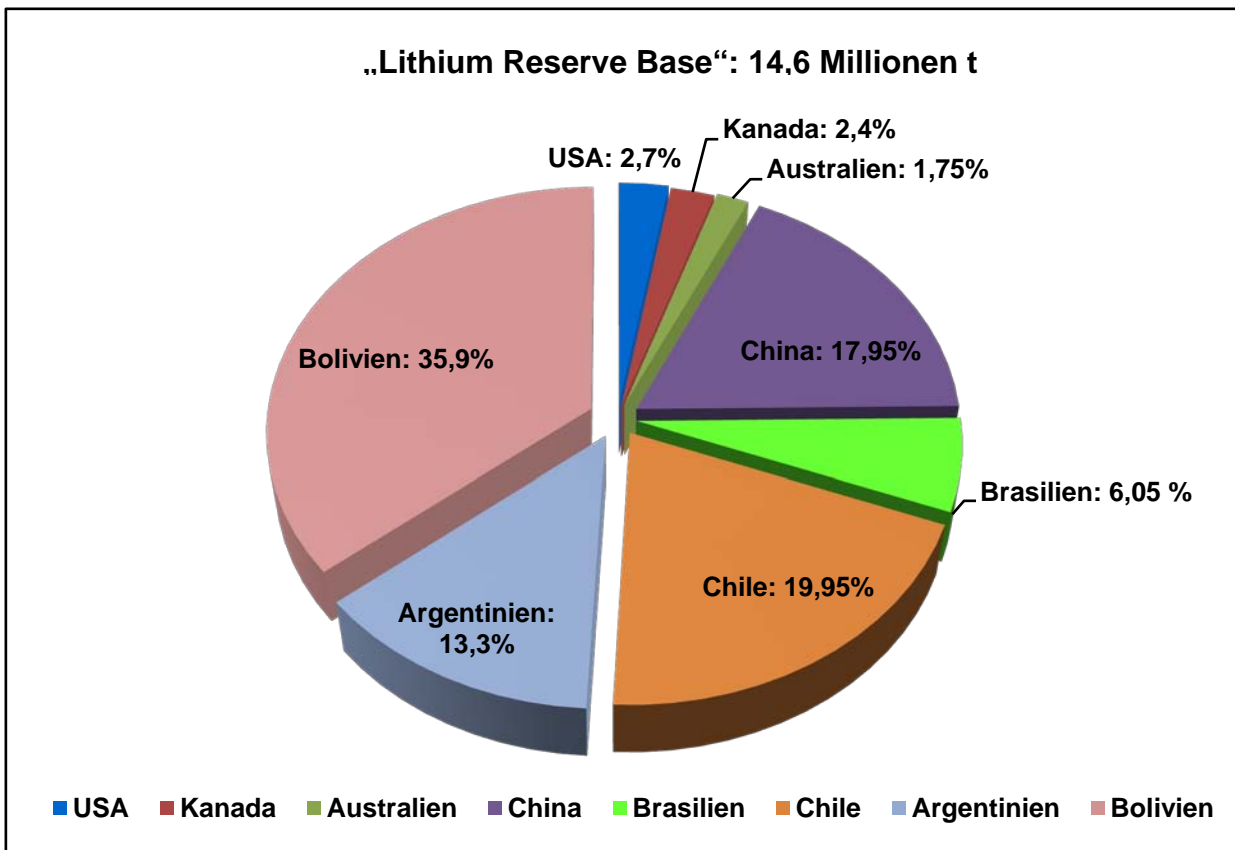
Lithium Vorkommen gibt es hauptsächlich in Bolivien, Chile, USA und Australien. Die drei letzteren sind auch die größten Produzenten. 1999 betragen die Reserven 3,4 Megatonnen bei einer Jahresproduktion von 0,32 Megatonnen [AND01]. Andere Quellen gehen im Jahr 2007 mit einem Abbau von 0,25 Millionen t bei Reserven von 4,2 Millionen t aus [GEO09]. Unter den Reserven versteht man die erwartete Menge einer Ressource, die mit momentaner Technologie, wirtschaftlich gefördert werden kann. Evans hebt jedoch hervor, dass die Lithiumvorkommen unter Berücksichtigung der Vorkommen in Pegmatitgestein und kontinentalen Solen 28,5 Millionen t betragen. Bei einem angenommenen Verbrauch von 16.000 Tonnen im Jahr wären die Reserven über tausend Jahre gesichert. Allerdings basiert die Studie auf der Annahme, dass es Technologien geben wird diese Quellen auszubeuten und dass sich der Abbau wirtschaftlich lohnt [EVA08]. Geht man von Evans Studie aus, so befinden sich über 50 Prozent der weltweiten (theoretischen) Vorkommen in Südamerika (vgl. Abbildung 6-1). Durch die allgemein hohen Reserven und die großen Vorkommen in den USA, Russland und China kann davon ausgegangen werden, dass es zu keinem Angebotsmonopol kommt und der Lithium Preis folglich geringer sein dürfte. Zu einem entgegengesetzten Ergebnis kommt Tahil, der ausgehend vom momentan förderbaren Lithium von einer Monopolstellung Südamerikas, sowohl in der jetzigen Produktion als auch insbesondere in der Zukunft ausgeht. So befinden sich in Südamerika über 75 Prozent (vgl. Abbildung 6-2) der weltweiten „Reserve Base“ von 14,6 Millionen t [TAH07].

Unter der „Reserve Base“ versteht man den Anteil einer Ressource, der minimale physikalische und chemische Voraussetzungen beim Abbau und bei der Verwendung erfüllt. Sie beinhaltet auch die Ressourcen, die momentan nicht wirtschaftlich gefördert werden können. Zusammenfassend gibt es eine große Diskrepanz bei der Einschätzung der Höhe der Lithiumvorkommen. Weiterhin lässt sich nach Tahil nicht jedes Lithiumvorkommen für die Batterieherstellung verwenden. So wären dafür aus energetischen und ökonomischen Gründen nur Lithium Quellen aus Salzseen und Salzpflanzen geeignet.

Problematisch ist daran insbesondere, dass der Markt sinkende Preise für eine Verbreitung von Lithium-Ionen Batterien fordert, für einen wirtschaftlichen Abbau im großen Stil aber steigende Preise nötig wären.



**Abbildung 6-1:** Verteilung der theoretischen Vorkommen an Lithium in kontinentalen Solen und Pegmatitgestein, aggregierte Daten aus [EVA08]



**Abbildung 6-2:** Weltweite relative Verteilung der Lithium Reserve Base, bearbeitete Daten aus [TAH07]

### 6.6.2 Lithiumbedarf abhängig vom Elektrodenmaterial

Die Lithiumnachfrage ist stark von der Wahl der Elektroden abhängig. Es macht einen großen Unterschied, reines Lithiummetall als Anode zu verwenden, und damit deutlich größere Massen zu verbrauchen oder alternative Anodenmaterialien auf Lithium-Ionen Basis mit geringerem Lithiumverbrauch einzusetzen. Auch die Wahl der in der Kathode verwendeten Metalle hat großen Einfluss auf die mögliche Produktion von Batteriesystemen. Die theoretische Anzahl von Elektrofahrzeugen ist abhängig vom Grad der Konkurrenz aus anderen Industriezweigen, welche die gleichen Rohstoffe benötigen. Dies wird in Tabelle 6-2 durch die Szenarien „Verfügbarkeit der Rohstoffe“ verdeutlicht. Bei niedriger Verfügbarkeit besteht große Konkurrenz um den Rohstoff durch andere Industriezweige. Es können daher vergleichsweise wenige Fahrzeuge gebaut werden. Bei hoher Verfügbarkeit der Rohstoffe ist es der Batterieindustrie möglich, große Ressourcenkontingente zu sichern und damit große Stückzahlen an Elektrofahrzeugen zu produzieren.

Absolut mögliche Anzahl an Elektrofahrzeugen in Millionen Stück		
	Verfügbarkeit der Rohstoffe	
	niedrig	hoch
Li-ion (Mn)	200	12000
Li-ion (Ni)	190	8800
Li-ion (Co)	32	670
Li-Metall	43	4200

**Tabelle 6-2:** Mögliche Anzahl an Elektrofahrzeugen abhängig von der gewählten Elektrodenmaterialkombination und der Konkurrenzsituation um die Rohstoffe [AND01]

Im Ergebnis scheint es sinnvoll, auf Elektroden aus reinem Lithium und Cobalt beinhaltende Kathoden zu verzichten. Die Forschungsanstrengungen sollten unter Bedingung der Ressourcenverfügbarkeit auf Mangan und Nickelsysteme konzentriert werden, da letztere das Potential für hohe Stückzahlen an Elektrofahrzeugen haben. Dem widerspricht jedoch die geringe Lebensdauer von Mangansystemen (1500 Ladezyklen führen zu 80% der Kapazität). Um teure und eingeschränkt verfügbare Materialien zu sparen und gleichzeitig hohe Lebensdauern und Zyklenstabilität zu gewährleisten, setzt die Industrie auf Mischsysteme, die allesamt geringe Mengen an Cobalt enthalten. Die Evonik GmbH setzt neben LiMnO<sub>4</sub> daher auf LiNiMnCoO<sub>2</sub>-Verbindungen (5000 Ladezyklen führen zu 80% der Kapazität) [LIT09].

Wie in Abbildung 2-4 verdeutlicht ist insbesondere LiSn und LiSi als Anodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien interessant. Wenn diese Systeme die Graphitelektroden ersetzen sollen, muss geklärt werden, ob ausreichende Rohstoffreserven verfügbar sind und wie elastisch der Preis auf eine Ausweitung der Nachfrage reagieren würde.

### 6.6.3 Zinn

Im Jahr 2007 wurden weltweit 0,3 Megatonnen Zinn hergestellt. Mit 0,13 Megatonnen fördert China den größten Anteil, gefolgt von Indonesien mit 0,08 Megatonnen. Die weltweiten Reserven betragen 2007 6,1 Megatonnen. 1997 wurden 0,2 Megatonnen Zinn gefördert. Von 1997-2007 stieg die Förderleistung demnach um 50 % [USG08]. Das geförderte Zinn wird zu jeweils einem Drittel zur Herstellung von Loten, Weißblechen und für Chemikalien verwendet. Der Zinnpreis stieg 2004 von 7000 \$/t Tonne auf 24000 \$/t im Jahr 2008. In Folge der Wirtschaftskrise sank der Zinnpreis im Januar 2009 auf 11000 \$/t. Um SnO<sub>2</sub> in Lithium-Ionen Batterien einsetzen zu können, müssen zusätzlich die Kosten der Herstellung und der Strukturierung beachtet werden, die teils um ein Vielfaches über dem Materialpreis liegen können. Die Kosten des in dieser Arbeit verwendeten 99,9 % reinen SnO<sub>2</sub>-Targets (Durchmesser: 7,5 cm, Dicke: 0,625 cm), mit dem alle Schichten dieser Arbeit hergestellt wurden, beliefen sich auf 427 Euro.

Für Hochleistungszellen (10-Ah, 0,33 kg) beträgt der Gewichtsanteil einer Graphitanode 4,6 Prozent oder 14,1 g. Bei Hochenergiezellen (100-Ah, 3,4 kg) sind es 16,4 Prozent und 564 g [GAI00]. Substituiert man Graphit mit Sn oder Si und aggregiert die Zellen zu Batteriepaketen, so ergeben sich für ein Elektrostraßenfahrzeug mit 317 kg Zellgewicht (vgl. Nissan Altra) eine Masse von 52 kg Anodenmaterial für eine Hochenergiebatterie. Von diesen 52 kg ließen sich bei gleicher Speicherfähigkeit mit einer SnO<sub>2</sub>-Anode ungefähr die Hälfte des Gewichts einsparen. Soll jedoch die Kapazität der Anode gegenüber Graphit gesteigert werden muss weiter mit 52 kg Anodengewicht gerechnet werden. Für 100.000 EV werden demnach 5200 t SnO<sub>2</sub> benötigt. Sollten Zinnoxidnanoden in Zukunft Graphitanoden substituieren, so ist mit starker Nachfrage und großen Preissteigerungen des Zinns zu rechnen, wenn die Zinnproduktion nicht stark ausgeweitet werden kann.

#### 6.6.4 Silizium

Im Jahr 2007 wurden weltweit 5,1 Megatonnen Si hergestellt [USG08a]. Da die Erdkruste zu über 25 Prozent aus Si besteht, sind die Vorkommen praktisch unerschöpflich und weltweit überall vorhanden. Si wird insbesondere in der Halbleiterindustrie und zur Produktion von Solarzellen eingesetzt. Ähnlich wie beim Zinnoxid ist eine Strukturierung des Materials erforderlich, um eine ausreichende Zyklenstabilität zu gewährleisten. Große Beachtung fand die Veröffentlichung von Cha et al. über die Synthetisierung von Si Nanodrähten (vgl. Kapitel 6.8.5: „Vapor Liquid-Solid Growth“ Verfahren). Im Vergleich zu herkömmlichen Graphitanoden mit theoretischen Kapazitäten von 378 mAh/g konnte die Gruppe eine fast zehnmal so hohe Kapazität zur Speicherung von Li-Ionen bei guter Stabilität erreichen [CHA07]. Zur Synthetisierung wird gasförmiges SiH<sub>4</sub> und Gold benötigt. Da Gold außerordentlich teuer ist, muss mit hohen Kosten bei der Herstellung der Si-Nanodrähte gerechnet werden.

Wegen der hohen Elektrodenmaterial- und Herstellkosten ist es wichtig, das aktive Material so effizient wie möglich auszunutzen. Bei Dünnschichtbatterien bietet sich dieser Vorteil, da die Lithium-Ionen nicht tief in die Batterieschichten interkalieren müssen.

### 6.7 Vorteile von Dünnschichtbatterien

In diesem Kapitel werden Vorteile von Dünnschichtbatterien gegenüber Dickfilm-„bulk“-Batterien aufgeführt und diskutiert. Nachfolgend wird immer von der Schichtdicke der Elektroden gesprochen. Die Schichtdicke von Dünnschichtbatterien beläuft sich zwischen einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern. Dickfilm-Batterien werden im Gegensatz zu Dünnschichtbatterien bereits produziert und haben eine Schichtdicke von über 100 Mikrometern. Beim Zusammenbau der Batterie werden die Elektroden mit einem Elektrolyt und Separator getrennt und elektrisch kontaktiert. Die so hergestellten Schichten werden entweder gestapelt oder gewickelt. Dünnere Elektroden können somit beim gleichen Batterievolumen eine größere Fläche einnehmen. Der zentrale Vorteil daran ist, dass der Strom bei Lade- und Entladevorgängen auf einer wesentlich größeren Fläche ansetzt. So kann auf der einen Seite der Ladevorgang beschleunigt auf der anderen Seite die Wiederaufladbarkeit bzw. Zyklenzahl durch die geringere Stromdichte erhöht werden. Weitere Vorteile von Dünnschichtbatterien sind:

- Energieversorgung von Miniaturgeräten mit Batteriedicken von weniger als 1 mm
- Bessere Materialausnutzung der Elektroden, da die Lithium Ionen nicht so tief ins Material interkalieren müssen
- Kombination mit energieerzeugenden Anlagen, direkte Energiespeicherung von Photovoltaikzellen möglich
- Festkörperelektrolyte verringern die Gefahr einer exothermen Reaktion
- Herstellmöglichkeiten in jeder Form und Größe und auf beliebigen Substraten

## 6.8 Verfahrensvergleich bei der Schichtherstellung

Nachfolgend werden einige Beschichtungserfahren aufgezählt, deren praktische Relevanz bei der Herstellung von Elektroden und Schichten aus  $\text{SnO}_2$  anhand von Forschungsberichten nachgewiesen werden konnte. Sie lassen sich folgendermaßen klassifizieren: Physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapour Deposition, PVD), Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapour Deposition, CVD), Chemische Verfahren, Sprühverfahren und Verfahren, die simultan beschichten und strukturieren. Die aufgezählten Verfahren eignen sich teilweise nur zur Herstellung von Dünnschichten, teilweise können sowohl dünne als auch dicke Schichten hergestellt werden. Nachfolgend sollen die genannten Verfahren vorgestellt werden.

### 6.8.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

#### Laserstrahlverdampfen (engl.: Pulsed Laser Deposition, PLD):

Beim Laserstrahlverdampfen wird ein Laserstrahl mit ausreichend hoher Intensität auf ein Target aus dem zu beschichtenden Material gerichtet. Dabei werden Atome und Moleküle abgetragen und in die Gasphase bzw. in den Plasmazustand überführt. Durch das Vakuum kondensieren diese Teilchen wie beim Magnetronzerstäuben auf dem Substrat.

In einer aktuellen wissenschaftlichen Arbeit wurde die Pulsed Laser Deposition von Tien et al. zur Herstellung von  $\text{SnO}_2$  Schichten verwendet. Dabei wurde das Target aus 99,996 % reinem  $\text{SnO}_2$  durch einen KrF-Excimer Laser mit einer Pulsrate von 1 Hz und einer Pulsenergie zwischen 1 und 3  $\text{J}/\text{cm}^2$  bestrahlt. An der Rezipientenkammer lag ein Vakuum von 0,13 mPa an und das Target befand sich 4 cm entfernt vom einkristallinen Saphirsubstrat [TIE09].

#### Elektronenstrahl- / Ionenstrahlzerstäubung :

Das Targetmaterial wird mit einem Elektronen- oder Ionenstrahl zerstäubt. Das Verfahren ist sonst vom Aufbau mit der Pulsed Laser Deposition oder dem Magnetronzerstäuben vergleichbar [TRA06].

In der Forschung wurde die Ionenstrahlzerstäubung zur Herstellung von  $\text{SnO}_2$  Schichten unter anderem von Choe eingesetzt. Dabei wurde ein 99,9 % reines  $\text{SnO}_2$  Target mit Ar-Ionen der Energie 1 keV und einer Stromdichte von 3  $\text{mA}/\text{cm}^2$  beschossen. Als Substrat wurde einkristal-

lines Si (100) verwendet. Die aufwachsenden Filme wurden durch  $O_2$ -Ionen mit  $0,2 \text{ mA/cm}^2$  und variierender Energie (50, 100, 150 keV) beschossen. Für beide Ionenkanonen wurde Hochfrequenzentladung eingesetzt [CHO99].

Quadri et al. stellten mittels Elektronenstrahlzerstäubung  $ZrO_2$ - $SnO_2$  Schichten her, indem sie in unterschiedliche Elektronenröhren ein Pellet aus ZrO bzw.  $SnO_2$  einlegten und verdampften. Das Vakuum in der Kammer betrug vor dem Beschichtungsprozess  $0,133 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  und sank während des Prozesses auf  $1,3 \text{ mPa}$  ab [QUA94].

## 6.8.2 Chemische Verfahren

### Sol-Gel Verfahren:

Das Sol-Gel Verfahren ist ein nasschemisches Verfahren, mit dem Metalloxide ausgehend von einer Lösung (engl.: Sol – Solution) in ein Netzwerk (Gel) überführt werden. Als Ausgangsmaterialien werden Metallalkoholate verwendet, die über Hydrolyse und Kondensation ein Netzwerk bilden. Im Ergebnis bildet sich ein viskoelastischer Festkörper, der aus einem Gerüst und eingeschlossenem Lösungsmittel besteht. Die Solpartikel haben Größen im Nanometerbereich [TRA06].

Bei der Schichtherstellung finden folgende Verfahren Anwendung: Das Substrat wird in das Gel eingetaucht und gleichmäßig herausgezogen (engl.: dip-coating) und dabei benetzt. Beim Schleuderbeschichten (engl.: spin-coating) wird die Beschichtungslösung durch Rotation eines Drehtellers durch die Fliehkräfte auf dem Substrat verteilt. Weitere Möglichkeiten sind das Rakeln und das Sprühen. Beim Rakeln wird die Lösung durch eine Maske mittels Druck eines Rakels gepresst. Beim Sprühen wird die Beschichtungslösung zerstäubt und fein auf dem Substrat verteilt (siehe auch Sprühverfahren).

In der aktuellen Forschung wurde die Sol-Gel Methode unter anderem von Morais et al. verwendet. Dazu bereiteten sie eine wässrige Lösung aus  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  vor, in die bis zu einem pH-Wert von 11  $NH_4OH$  zugefügt wurde. Anschließend wurde zehn Tage lange eine Dialyse mit destilliertem Wasser durchgeführt, um  $NH_4^+$  herauszufiltern. Im Ergebnis bildete sich ein stabiles Sol, welches erst getrocknet und dann 6 h auf  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Die  $SnO_2$  Filme wurden durch „dip-coating“ gebildet [MOR08].

Zhao et al. nutzte die Sol-Gel Methode zur Herstellung nanometergroßer  $SnO_2$  Partikel. Diese wurden gelöst, gemahlen und mit ebenfalls gelöstem und gemahlenem Azetylenruß (exothermische Dekomposition von Ethin) gemischt. Nach einer Ultraschallbehandlung wurde das Sediment entfernt und die Suspension als Tinte in eine herkömmliche Druckerpatrone gefüllt. Mit einem Drucker wurden die Schichten auf ein Substrat gedruckt (ink-jet printing) [TRA06], [ZHA06].

### Schlickerbeschichtung (engl.: Slurry Coating):

Bei der Schlickerbeschichtung wird ein Schlicker aus dem aktiven Material, carbon black, und Polyvinylflourid gebildet und in Cyclopentan oder vergleichbaren Lösungsmitteln gelöst. Anschließend wird der Schlicker gleichmäßig auf dem Substrat aufgetragen und für mehrere

Stunden, gegebenenfalls unter Einwirkung von Temperaturen bis 100 °C, getrocknet. Danach wird das beschichtete Substrat mit Hilfe einer Presse verdichtet und wenn nötig in die passende Form geschnitten.

Das Schlickerbeschichten ist eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Beschichtung von Elektroden für Lithium-Ionen Batterien in der Wissenschaft. Quiao et al. produzierten nach diesem Verfahren ihren SnO<sub>2</sub> Anoden und verwendeten ein Mischungsverhältnis von 80% Aktivmaterial, 10% Carbon Black und 10% Polyvinylflourid [QIA08].

### 6.8.3 Chemische Gasphasenabscheidung

Bei der Chemischen Gasphasenabscheidung wird das Beschichtungsmaterial direkt aus der Gasphase durch chemische Reaktion auf dem erhitzten Substrat abgeschieden. Notwendigerweise müssen daher flüchtige Komponenten des zu beschichtenden Materials existieren, die bei einer bestimmten Temperatur die feste Phase auf dem Substrat abscheiden. Um genau diese Reaktion zu bevorzugen, wird der Gasphasenabscheidungsprozess bei reduziertem Druck durchgeführt [TRA06]. Ein Vorteil gegenüber der Physikalischen Gasphasenabscheidung (z. B. Magnetronzerstäuben) ist die Möglichkeit, auch komplex geformte Werkstücke mit reduziertem Aufwand gleichmäßig zu beschichten, da das Verfahren ungerichtet ist.

Kuang et al. nutzten dies bei der Beschichtung von Kohlenstoff Nanoröhren aus. Dazu wurden Kohlenstoff Nanoröhren mit dem Si Substrat verbunden und in die Reaktionskammer gelegt. Das Substrat wurde auf 550 °C erhitzt und das Reaktionsgas bestehend aus 8 % SnH<sub>4</sub> und 92 % N<sub>2</sub> mit einer Flussrate von 10 sccm eingeleitet. Der Kammerdruck wurde konstant auf 3 kPa gehalten. Der Beschichtungsprozess dauerte 0,5 – 3 Minuten. Nach 0,5 Minuten beträgt die Schichtdicke SnO<sub>2</sub> auf den Kohlenstoff Nanoröhren 3 – 15 nm [KUA06].

### 6.8.4 Sprühverfahren

#### Spray Pyrolyse:

Bei der Spray Pyrolyse wird eine Metallsalzlösung mittels Ultraschall vernebelt und durch ein Trägergas in einen Ofen geblasen, an dessen Ende das Substrat eingebaut wurde. Der Ofen ist in mehrere Heizelemente unterteilt und somit der Temperaturverlauf im Ofen einstellbar. Durch Zusammensetzung der Metallsalzlösung, der Menge an Trägergas pro Zeiteinheit und der Sprayrate in ml pro Zeiteinheit lässt sich die Schichtdicke variieren.

Okuya et al. verzichtete bei der Beschichtung mit SnO<sub>2</sub> auf die Heizelemente im Ofen und heizte das Substrat auf 300 – 480 °C. Als Lösung wurde ein Gemisch aus Tetra-n-Butylzinn, Ethanol mit Wasserstoffperoxid und Ammoniumfluorid verwendet. Die Spraydüse wurde 30 cm über dem Glassubstrat platziert und die Lösung zusammen mit 2,0 kg/cm<sup>2</sup> verdichteter Luft auf das Substrat geblasen. Die Lösung wurde dabei auf dem heißen Substrat thermisch zersetzt. Die Lösung wurde mit einer Rate von 1,25 ml/s und 0,4 s dosiert. Zwischen jedem Sprayvorgang wurde pausiert, damit das Substrat nicht zu stark abkühlt. Nach 50-200 Vorgängen wurde eine Schichtdicke von 120 nm SnO<sub>2</sub> erreicht [OKU01].



### 6.8.5 Beschichtungsverfahren mit integrierter Strukturierung

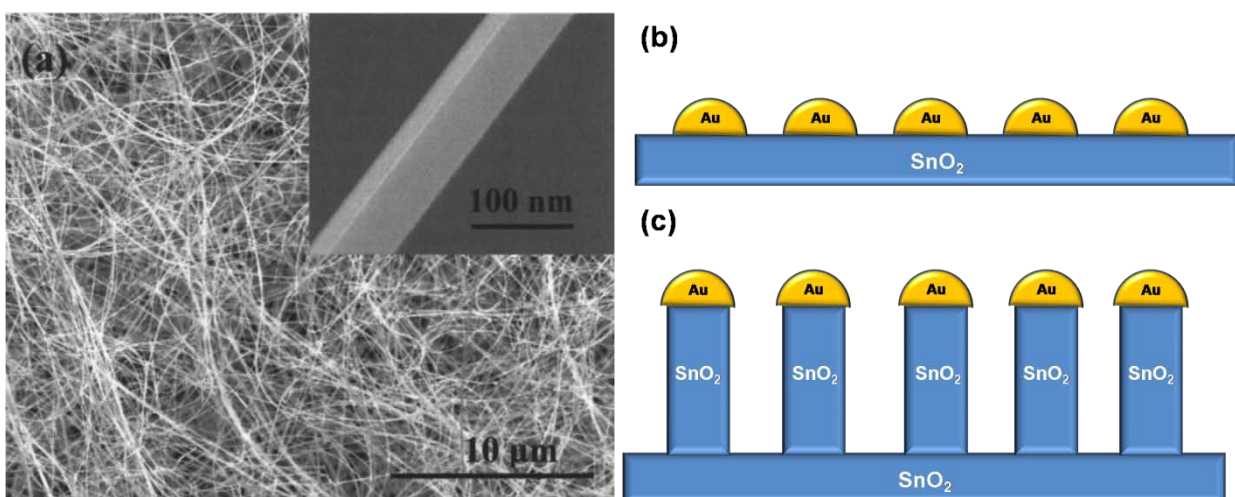
#### Schablonenverfahren (engl.: Template):

Das Schablonenverfahren wird eingesetzt, um Strukturen wie Nanodrähte oder Nanoröhren herzustellen. Hierbei wird das gewünschte Material innerhalb einer mikroporösen Membran synthetisiert. Die Membran beinhaltet je nach gewünschter Struktur geformte Poren mit gleichen Durchmessern und wird in eine Lösung des zu strukturierenden Materials getaucht. Anschließend wird das Lösungsmittel in Luft verdampft und die Membran im Sauerstoffplasma verbrannt, so dass Nanodrähte des gewünschten Materials übrig bleiben.

In einem aktuellen Forschungsbericht stellten Li et al. Nanodrähte aus  $\text{SnO}_2$  nach dem Schablonenverfahren her. Sie verwendeten eine mikroporöse Polycarbonatmembran mit einem Porendurchmesser von 50 nm und einer Porendichte von  $6 \cdot 10^8$  Poren pro  $\text{cm}^2$ . Diese wurde 24 h in eine Lösung aus 0,338 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,03 ml 37% HCl und 0,47 ml Ethanol getaucht und auf eine Pt-Substratfolie gestellt. Das Lösungsmittel wurde in Luft bei 80 °C verdampft und die Polycarbonatmembran in einem Sauerstoffplasma verbrannt. Die entstandenen Nanodrähte wurden zu  $\text{SnO}_2$  aufoxidiert und dazu in Luft bei 440 °C wärmebehandelt [LI01].

#### „Gas-flüssig-Festkörper Wachstum“ (engl.: Vapor-Liquid-Solid Growth, VLS):

Das VLS Verfahren dient zur Herstellung von Nanostrukturen wie Nanodrähten oder Nanobäumen und konnte erfolgreich zur Materialstrukturierung von  $\text{SnO}_2$ , Si und ZnO angewandt werden. Dazu wird ein Substrat punktuell mit Nanoclustern aus Gold beschichtet. Anschließend wird die Probe in Stickstoffatmosphäre wärmebehandelt und danach über einer Wanne mit metallischem Sn oder Zn platziert. In einer Stickstoff-Sauerstoffatmosphäre und mehreren Hundert Grad Celsius wachsen unter den Goldclustern in einer katalytischen Reaktion Nanodrähte heran (vgl. Abbildung 6-3 a).



**Abbildung 6-3:** (a) REM-Aufnahme von  $\text{SnO}_2$  Nanodrähten. Herstellung von Nanodrähten aus  $\text{SnO}_2$ : (b) Zerstäubung von Gold auf  $\text{SnO}_2$  und (c) katalytisches Wachstum bei 850°C [YIN05]

Yin et al. nutzt das VLS, um Nanodrähte aus  $\text{SnO}_2$  als Anodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien herzustellen. Dazu beschichteten sie mittels Ionenstrahlzerstäubungsverfahren ein  $\text{SnO}_2$  Substrat mit 2 nm dicken Goldclustern (Abbildung 6-3 b) und führten für 30 min eine Wärmebehandlung bei  $600^\circ\text{C}$  in Stickstoffatmosphäre durch. Anschließend wurde das Substrat über eine mit reinem Zinn gefüllte Aluminiumwanne platziert und bei  $850^\circ\text{C}$  2 h bei einem Gasgemisch von 99% Stickstoff und 1% Sauerstoff synthetisiert. Dabei entstanden  $\text{SnO}_2$  Nanodrähte mit 10-20 nm Durchmesser und 100-500 nm Länge (Abbildung 6-3 c) [YIN05a], [YIN05b].

Cha et al. verwendete das VLS Verfahren, um einkristalline Si Nanodrähte als Anodenmaterial für Lithium Ionen Batterien zu produzieren [CHA07]. Alternativ zu Yin praktizierten sie ein abweichendes Verfahren zur Substratbeschichtung mit Goldclustern. Dabei wurde das verwendete Edelstahlsubstrat mit wässriger Polylysinlösung benetzt und anschließend in eine 50 nm Goldkolloidlösung getaucht. In diesem Fall muss die Probe nicht wärmebehandelt werden. Bei der Synthese wird das Substrat auf  $530^\circ\text{C}$  erhitzt und von einem 80 sccm Gasgemisch aus 98% Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und 2 % Ar bei einem Kammerdruck von 4 kPa umspült. Der Durchmesser der entstehenden Si-Nanodrähte bewegte sich zwischen 20 und 300 nm.

### 6.8.6 Verfahrensbewertung

Um die zukünftige hohe Nachfrage an Batterien befriedigen zu können, müssen diese in hohen Stückzahlen und zu einem marktgerechten Preis herstellbar sein. Soll  $\text{SnO}_2$  oder Si in Zukunft als Anodenmaterial für Lithium-Ionen Batterien eingesetzt werden, so muss es einerseits Graphitelektroden technisch überlegen und andererseits nicht viel teurer als diese sein. Der Preis für Graphitelektroden lag im Juli 2008 zwischen 9000 und 10000 \$ pro Tonne [GRA08].

Da Rohstoffpreise extern vorgegeben sind, lässt sich der Preis nur durch Automatisierung, hohe Stückzahlen und gleichzeitig effizienten Produktionsverfahren reduzieren. Nachfolgend sollen die Produktionsverfahren hinsichtlich Output, Kosten, Schichtqualität und Automatisierbarkeit bewertet werden.

Mit Hilfe von **Sprayverfahren** lassen sich sowohl Dünnschichten als auch Dickschichten herstellen. Die Energieintensität ist gering, da entweder nur das Substrat oder das Gemisch aus Druckluft und Metallsalzlösung beheizt wird. Die Schichtdicke lässt sich durch die Anzahl der Sprayvorgänge und der Menge der dabei versprühten Metallsalzlösung beeinflussen. Eine Automatisierung und Skalierung ist leicht zu realisieren. Mit Hilfe eines Förderbands ließen sich die Substrate in die Spraykammer ein- und ausfahren. Die Sprayvorgänge sind hinsichtlich Taktzeit, Druckluft-, und Metallsalzmenge leicht elektronisch steuerbar. Ein Einsatz zur Produktion von Elektroden scheidet jedoch wegen schlechter Schichtqualität und mangelnder Prozessbeherrschung aus. Die Schichten werden beim Spraysen nicht gleichmäßig aufgetragen und die Schichtdicke variiert sowohl innerhalb eines Substrates als auch zwischen unterschiedlichen Substraten. Zusätzlich sind die Schichten nicht homogen.

**Strukturierende Verfahren** ermöglichen durch die integrierte Nanostrukturierung den Einsatz von Elektrodenmaterialien mit großen Volumenschwankungen und überragen alternative Verfahren durch höchstmögliche Kapazitäten und gute Zyklenstabilität. Problematisch ist der Bedarf eines teuren Katalysators wie Gold. Wenn dieser ohne größere Qualitätsverluste durch Alternativen ersetzt werden kann, dann ist ein mittelfristiger Einsatz von nanostrukturierten Elektroden wahrscheinlich.

Mit **chemischen Verfahren** werden aktuell Dickschichtelektroden in der Industrie hergestellt. Die Herstellung von Dünnschichtelektroden ist ebenfalls möglich. Chemische Verfahren bestehen durch energiearme Produktion in wenigen Prozessschritten:

- Herstellung des aktiven Materials (z.B. in Pulverform)
- Trocknen
- Erhitzen/ Wärmebehandeln

Beim Schlickerbeschichten wird in einem weiteren Schritt eine Suspension aus dem Aktivmaterial gebildet, die auf dem Substrat aufgetragen, getrocknet und verdichtet wird. Problematisch könnte die mit Trocknungsvorgängen einhergehende Schrumpfung sein. Die Herstellung des aktiven Materials bzw. des Schlickers muss daher vom Prozess genau beherrscht und definiert werden. Die Schichtqualität ist, wie REM Aufnahmen beweisen gut **[SIV05]**. Ein großer Vorteil ist die Möglichkeit, große Mengen an Schlicker oder aktivem Material herstellen zu können. Auch das Trocknen und die Wärmebehandlung lassen sich gut automatisieren. Von Nachteil ist, dass die Schichtdicke nicht exakt eingestellt werden kann.

Die Beschichtungsrate von **CVD** Verfahren ist bei optimaler Substrattemperatur um ein Vielfaches größer als bei PVD Verfahren bei gleichzeitig geringeren Vakuumanforderungen. Es müssen jedoch Zusatzzeiten durch Aufheizen und Abkühlen der Anlage berücksichtigt werden. Mit der CVD lassen sich insbesondere Dünnschichten im Nanometer bis Mikrometerbereich herstellen. Die Schichtqualität ist gut. Ein weiterer Vorteil gegenüber der PVD ist die Möglichkeit, bereits vorhandene Nanostrukturen aus Kohlenstoff zu beschichten, da die chemische Reaktion aus der Gasphase stattfindet und so jeden Bereich der Struktur erfasst. Man behält sich daher bei CVD Verfahren vor, ob man nach dem Beschichtungsvorgang mittels Laser strukturiert oder bereits strukturierte Materialien beschichtet. Die Automatisierung ist über Bandbeschichtungsanlagen möglich aber aufwändig und generell energieintensiv. Weiterhin kann sich die Suche nach einer geeigneten chemischen Reaktion, mit der sich der passende Feststoff aus der Gasphase abscheiden lässt, als schwierig herausstellen.

**PVD** Verfahren haben gegenüber CVD Verfahren den Vorteil, dass keine hohen Temperaturen für eine chemische Reaktion benötigt werden. Das stärkere Vakuum ist jedoch kostenintensiv. Die Beschichtungsrate steigt mit folgender Reihenfolge: Ionenstrahlzerstäubung - Laserstrahlverdampfen - Magnetronzerstäuben –Elektronenstrahlzerstäuben. Es lassen sich ausschließ-

lich Dünnschichtbatterien herstellen. Die Schichtqualität ist sehr gut und die Texturierung der Kristallite unter Umständen auswählbar. Dies ist insbesondere wichtig, da die Li-Ionen abhängig von der Textur unterschiedlich leicht interkalieren können. Die Automatisierung der Produktion müsste ähnlich wie beim CVD Verfahren über Bandbeschichtungsanlagen realisiert werden. Mit der in Abbildung 6-4 gezeigten Anlage lassen sich Substrate der Größe 600 x 1200 mm bei einer Taktzeit von 40 Sekunden beschichten. Die Aufwuchsraten können durch Annäherung des Targets an das Metallbandssubstrat im Vergleich zu den Messwerten dieser Arbeit vervielfacht werden. Außerdem ist es möglich das Metallband beidseitig zu beschichten und damit die Prozessdauer weiter zu reduzieren.



**Abbildung 6-4:** Vertikale Glas-Beschichtungsanlage/ PVD Durchlaufanlage GC 60 V, Version A [ARD06]

Weiterhin ließe sich die Anlage mit weiteren Stationen zur Laserstrukturierung ergänzen. Es wäre ebenfalls möglich, komplette Batterien in abwechselnden Beschichtungs- und Strukturierungsvorgängen zu erstellen und als Elektrolyten einen Solid-State Elektrolyt aufzustäuben, der im Gegensatz zu Flüssigelektrolyten weder ausgasen noch auslaufen kann und daher sehr sicher ist. Sollten sich die Vorteile von Dünnschichtbatterien hinsichtlich kürzerer Ladezeiten bei gleichbleibender Stabilität bestätigen, so dürften PVD Verfahren in Kombination mit Bandbeschichtungsanlagen sehr erfolgsversprechend sein.

Zusammenfassend werden die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren in Tabelle 6-3 gegenübergestellt.

Verfahren	Schicht- qualität	Beschich- tungszeit	Vakuum	Kosten	Automatisierungs- aufwand	Strukturierung
<b>PVD</b>						
Laserstrahlverdampfen	++	--	JA	-	+/-	Mikrostrukturierung durch Laser
Magnetronzerstäuben	++	-	JA	-	+/-	Mikrostrukturierung durch Laser
Elektronenstrahlzerstäubung	+/-	-	JA	-	+/-	Mikrostrukturierung durch Laser
<b>CVD</b>						
CVD	+	-	JA	-	+/-	Mikrostrukturierung durch Laser, Beschichtung von Nanostrukturen (Kohlenstoff)
<b>Sprayverfahren</b>						
Spraypyrolyse	--	++	NEIN	++	++	Mikrostrukturierung durch Laser
<b>Chemische Verfahren</b>						
Sol-Gel Verfahren	+	+/-	NEIN	+	+	Mikrostrukturierung durch Laser
Schlickerbeschichtung	+	-	NEIN	+	+	Mikrostrukturierung durch Laser
<b>Strukturierende Verfahren</b>						
Schablonen-Verfahren	+	-	NEIN	+	+/-	enthaltene Nanostrukturierung
VLS-Wachstum Verfahren (Si)	+	-	je nach Verfahren	--	-	enthaltene Nanostrukturierung
VLS-Wachstum Verfahren (SnO <sub>2</sub> )	+	-	je nach Verfahren	--	-	enthaltene Nanostrukturierung

**++ : sehr gut    + : gut    +/- : mittel    - : schlecht    -- : sehr schlecht**

Tabelle 6-3: Verfahrensbewertung für die Lithium-Ionen-Batterieproduktion

## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung des Aufbaus und der Eigenschaften von magnetronzerstäubten Zinnoxid-Schichten. Um Auswirkungen der Prozessparameter auf das Schichtwachstum besser verstehen zu können, wurden Doppelsondenmessungen zur Ermittlung plasmaphysikalischer Kenngrößen wie Elektronentemperatur, Plasmapotential und Ionensättigungsstromdichte durchgeführt.

Durch systematische Variation des Arbeitsgasdrucks und der Arbeitsgaszusammensetzung konnten bei Drucken zwischen 0,26 Pa und 2,0 Pa und 0,3 % bis 10 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas Prozessfenster gefunden werden, in denen die Abscheidung von nanokristallinen Schichten, auch ohne Wärmenachbehandlung, möglich ist. Durch Anlegen einer HF-Substratvorspannung erhöhten sich die Dichte und die Eigenspannungen einer aufwachsenden Schicht.

Um mechanische Spannungen während der Batterietests abzufedern, wurden in ausgewählten Proben Kanäle laserstrukturiert.

In Lade- und Entladeversuchen mit konstanten Laderaten von C/2 und C/20 wurden die Proben auf ihre elektrochemischen Eigenschaften als Anodenmaterial getestet. Durch den gewählten Spannungsbereich von 0,02 V bis 2,8 V wurden die Proben gezielt maximal mechanisch belastet. So traten während des Ladens und Entladens Volumenschwankungen in der Schicht bis 359 % auf. Trotzdem zeigten die Schichten in den ersten Zyklen deutlich höhere Kapazitäten als herkömmliche Graphitanoden.

Die lineare Abnahme der Entladekapazität wurde auf die mangelnde Haftfestigkeit der Schicht mit dem Substrat aufgrund von Volumenschwankungen in der Schicht, während des Ladens/-Entladens zurückgeführt.

Amorphe Schichten zeigten wegen der geringen Kristallitgröße höhere Kapazitäten als kristalline Schichten. Jedoch war der Kapazitätsverlust pro Zyklus bei amorphen Schichten größer als bei den kristallinen Schichten. Die Laserstruktur in Kanalform steigerte durch Oberflächenvergrößerung die initialen Kapazitäten, konnte jedoch den Kapazitätsverlust bei nachfolgenden Zyklen nicht verhindern. Poröse Schichten, die ohne HF-Substratvorspannung hergestellt wurden, zeigten genau wie Schichten mit sehr kleinen Kristalliten höhere Kapazitäten als dichte Schichten mit HF-Substratvorspannung, bzw. Schichten mit größeren Kristalliten.

So sind mit dieser Arbeit die Grundlagen für Elektrodenmaterialien mit zyklischer Änderung der Konstitution durch Festkörperreaktion gelegt worden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit stellte die wirtschaftliche Analyse von Rahmenbedingungen bei der Einführung von Lithium-Ionen Batterien dar. Schwerpunkte wurden auf die Bewertung von Herstellungsverfahren und die Bedeutung von Ressourcen bei der Elektrodenwahl gelegt.

Triebkraft und Bedingung für die Verbreitung von Lithium-Ionen Batterien sind einerseits die CO<sub>2</sub> Grenzwerte, die von der Europäischen Union festgelegt werden und andererseits steigende Spritpreise durch schwindende Ölreserven.

Nachdem Sicherheitsprobleme bei Lithium-Ionen Batterien in den letzten Jahren gelöst werden konnten, ist der hohe Preis der zu 70 Prozent durch Materialkosten verursacht wird weiterhin das größte Hemmnis für die flächendeckende Markteinführung. So kosten die Lithium-Ionen Batterien für ein Elektroauto um die 10000 Euro. Auch wenn Hersteller in den nächsten Jahren mit einer Kostendegression von 30 Prozent rechnen bleibt der Preis extrem hoch und kann bei Kleinwagen mehr als die Hälfte des Gesamtwerts ausmachen. Es ist außerdem fraglich ob eine vom Markt angestrebte Kostensenkung der Batterien bei knappen und teuren Ressourcen möglich ist. Es muss aber auch beachtet werden, dass bei reinen Elektromobilen auf den Motor verzichtet werden kann und die Tankkosten mit Benzin deutlich über denen von Strom liegen. Weiterhin liegt die Lebensdauer von Premiumbatterien bei 350000 km und übersteigt damit auch die Einsatzzeit eines Verbrennungsmotors. Dennoch hofft die Industrie auf staatliche Rahmenbedingungen, die CO<sub>2</sub> intensive Automobile bestraft und CO<sub>2</sub> freundliche subventioniert um die Einführung der neuen Technologie zu erleichtern [BAR09].

Einschränkungen durch Ressourcen werden zwar nicht die Verbreitung von Lithium-Ionen Batterien in den Industrieländern beeinträchtigen aber entscheiden ob weltweit Stückzahlen im Millionen oder Milliardenbereich erreicht werden können. Über Vorkommen und Verteilung von Lithium gibt es widersprüchliche Angaben. Sollten die pessimistischen Prognosen recht behalten kann durch die Monopolstellung Südamerikas in Produktion und Reserven, so wie durch die hohen Anforderungen an die Beschaffenheit des Lithiums, ein steigender Preis resultieren der großen Verbreitungen entgegenwirkt. Auf der Kathodenseite versuchen Hersteller bereits den teuren Cobaltanteil im Elektrodenmaterial zu minimieren. Auf Anodenseite existiert die Fragestellung, ob die momentan verwendeten Graphitelektroden durch Materialien mit vielfach höherer Kapazität wie SnO<sub>2</sub> oder Si ersetzt werden. Gegen einen Einsatz von SnO<sub>2</sub> spricht der hohe Bedarf anderer Industriezweige an Zinn und hohe Materialkosten. Vorteilhaft an Si ist die bereits vorhandene Halbleiterindustrie und die praktisch unerschöpflichen Vorkommen. Dennoch könnten die Kosten der Nanostrukturierung mittelfristig einen Einsatz als Anodenmaterial verhindern.

Bei den Beschichtungsverfahren liegt der Fokus der Industrie auf den Chemischen Verfahren, die es ermöglichen Schichten vergleichsweise kostengünstig ohne Vakuum und mit guter Qualität herzustellen. Verfahren die eine Nanostrukturierung beinhalten könnten für zukünftige Elektrodenmaterialien die diese voraussetzen interessant werden. Auch das CVD Verfahren bietet mit der Möglichkeit Nanostrukturen beispielsweise aus Kohlenstoff zu beschichten zukünftiges Potential. Sollte sich das Potential von Dünnschichtbatterien insbesondere durch ihre Fähigkeit schneller durchführbarer Ladevorgänge beweisen, so könnten auch PVD Verfahren in den Fokus der Industrie geraten. Mit PVD Verfahren ließe sich zusätzlich innerhalb einer langen Bandbeschichtungsanlage Schritt für Schritt die komplette Batterie inklusive Feststoffelektrolyt und möglicher Laser-Mikrostrukturierung herstellen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [AHN04] H.-J. Ahn, Y.-S. Kim, H.-S. Shim, C.-Y. Kim, T.-Y. Seong: "Improvement of the electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> electrodes for lithium rechargeable battery using protective Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films" *Solid State Ionics* 176 (2005) 699–702
- [AND01] B. A. Anderson, I. Råde: „Metal resource constraints for electric-vehicle batteries“, *Transportation Research Part D* 6, 2001, 297-324
- [AND06] J. M. Andersson, E. Wallin, E. P. Münger, U. Helmersson: "Energy distributions of positive and negative ions during magnetron sputtering of an Al target in Ar/O<sub>2</sub> mixtures" *Journal of Applied Physics* 100 (2006) 1-5
- [ARD06] von Ardenne Anlagen GmbH, Geschäftsbericht 2006
- [BAL06] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar: "Safety mechanisms in lithium-ion batteries" *Journal of Power Sources* 155 (2006) 401–414
- [BAR09] Evonik Degussa GmbH, E. R. Barensee: „Nanomaterialien in der Energietechnik – Neuartige Lithium-Ionen Batterien“, Vortrag 03.02.2009 Universität Karlsruhe (TH), VDI Karlsruher Bezirksverein
- [BAT05] M. Batzill, U. Diebold: The Surface and material science of tin oxide" *Progress in Surface Science* 79 (2005) 47–154
- [BEL01] F. Belliard, J. T. S. Irvine: „Electrochemical performance of ball-milled ZnO-SnO<sub>2</sub> systems as anodes in lithium-ion battery" *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 219-222
- [BES86] J. O. Besenhard: "Tenside in sekundären Lithium-Batterien mit organischen Elektrolytlösungen" in "Elektrochemische Verfahren in Stromerzeugung, Stromspeicherung und Stromverteilung", *Dechema Monographien* 109 (1986) 315-331
- [BES95] J.O. Besenhard: „Wiederaufladbare Lithiumbatterien“, *Chemie Ingenieur Technik* 67 (1995) 1312-1316
- [BLA74] R. D. Bland, G. J. Kominiak, D. M. Mattox: "Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits" *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974) 671-674



- [BOS08] Pressemitteilung der Robert Bosch GmbH: „Gemeinschaftsunternehmen für Lithium-Ionen Batterien von Bosch und Samsung nimmt Arbeit auf“, PI 6387, 01.09.2008
- [BRO04] M. Broussely, G. Archdale: „Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5-10 years“, *Journal of Power Sources* 136 (2004) 386-394
- [BRO97a] J. L. Brousseau, H. Bourque, A. Tessier, R. M. Leblanc: “Electrical properties and topography of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive sputtering“ *Applied Surface Science* 108 (1997) 351-358
- [BRO97b] T. Brousse, D. Defives, L. Pasquereau, S. M. Lee, U. Herterich, D. M. Schleich: “Metal oxide anodes for li-ion batteries” Springer Berlin / Heidelberg, *Ionics* 3 (1997) 332-337
- [CAF98] E. McCafferty, J. P. Wightman: Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method” *Surface and. Interface Analysis.* 26, (1998) 549-564
- [CAH03] S. Cahen, N. David, J.M. Fiorani, A. Maitre, M. Vilasi: “Thermodynamic modelling of the O–Sn system” *Thermochimica Acta* 403 (2003) 275–285
- [CHA07] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. Mcllwraith, X. F. Zhang, R. A. Huggins and Y. Cui: “High Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires”, *Nature Nanotechnology* 3 (2008) 31-35
- [CHE07] Y.-C. Chen, J-M. Chen, Y.-H. Huang, Y.-R. Lee, H. C. Shih: “Size effect of tin oxide nanoparticles on high capacity lithium battery anode materials“ *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 1313–1318
- [CHI06] K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, T. Y. Lin, D. T. Shieh: “The significant role of solid oxide interphase in enhancement of cycling performance of Sn thin-film anodes” *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A1038-A1042
- [CHO07] Y.-H. Choi, S.-H. Hong: “H<sub>2</sub> sensing properties in highly oriented SnO<sub>2</sub> thin films” *Sensors and Actuators B* 125 (2007) 504–509
- [CHO97] W. K. Choi, H. Sung, K. H. Kim, J. S. Cho, S. C. Choi, H.-J. Jung, S. K. Koh: “Oxidation process from SnO to SnO<sub>2</sub>” *Journal of Material Science Letters* 16 (1997) 1551-1554
- [CHO99] Y. S. Choe, J.H. Chung, D.S. Kim, H.K. Baik: “Ion beam sputtering of SnO<sub>2</sub> with low energy oxygen ion beams”, *Thin Solid Films* 341 (1999) 230-233

- [CON01] P. A. Connor, J. T. S. Irvine: "Novel tin oxide spinel-based anodes for li-ion batteries" *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 223-225
- [COU97] I. A. Courtney, J. R. Dahn: "Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites" *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 2045-2052
- [DAV93] C. A. Davis: "A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment" *Thin Solid Films*, 226 (1993) 30-34
- [DIE96] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel: "Morphological analysis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> for gas sensor applications" *Sensors and actuators B31* (1996) 1-8
- [DIN99] Fei Ding, Zhengwen Fu, Mingfei Zhou, and Qizong Qin: "Tin-Based Composite Oxide Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition" *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999) 3554-3559
- [DYE03] P. E. Dyer: "Excimer laser polymer ablation: Twenty years on" *Applied Physics A* 77 (2003) 167-173
- [EIC90] G. Eichinger, G. Semrau: „Lithiumbatterien I – Chemische Grundlagen“, *Chemie in unserer Zeit* 24 (1990) 32-36
- [ESP08] A. Espinosa, N. Menéndez, C. Prieto, A. de Andrés: "Structural study of undoped and (Mn,In)-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown by RF sputtering" *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 5269–5271
- [EVA08] R. K. Evans: „An Abundance of Lithium“, [http://www.worldlithium.com/An Abundance of Lithium 1.html](http://www.worldlithium.com/An%20Abundance%20of%20Lithium%201.html), (2008) 1-15
- [GAI00] L. Gaines, R. Cuenca: „Cost of Lithium-Ion Batteries for Vehicles“, Argonne National Laboratory, Center for Transportation Research (2000) 1-58
- [GAI07] Pressemitteilung der Gaia Akkumulatorenwerke GmbH vom 29.05.2007 „Lithiumionen-Batterien schaffen den Durchbruch auch beim Hybrid-Auto“, [http://www.gaia-akku-online.de/SEITEN/action.lasso?-search&-Database=GaiaCMS&-Layout=News&Response=news\\_detail\\_cms.html&ID=News&Submenu=News&-op=eq&Counter=413](http://www.gaia-akku-online.de/SEITEN/action.lasso?-search&-Database=GaiaCMS&-Layout=News&Response=news_detail_cms.html&ID=News&Submenu=News&-op=eq&Counter=413), Stand 11.12.2008

- [GCC08] **Pressemitteilung der Firma Altairnano Inc., Stand 11.12.2008, <http://www.greencarcongress.com/2007/10/lithium-ion-ele.html>**
- [GER74] **C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel: „Physik – Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen“ Springer Verlag Heidelberg, 12. Auflage (1974) 343**
- [GEO09] **C. Linder: „Lithium 3“, <http://www.geo-res.net/node/294>, Stand 03.01.09**
- [GEU84] **J. Geurts, S. Rau, W. Richter, F. J. Schmitte: „SnO films and their oxidation to SnO<sub>2</sub>: Raman scattering, IR reflectivity and X-Ray diffraction studies“, Thin Solid Films 121 (1984) 217-225**
- [GME72] **Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: “Zinn“, Teil C1, Verlag Chemie GmbH (1972) 70**
- [GOO84] **R. G. Goodchild, J. B. Webb, D. F. Williams: “Electrical properties of highly conducting and transparent thin film magnetron sputtered SnO<sub>2</sub>” Journal of Applied Physics 57 (1984) 2308- 2310**
- [GOR05] **P. M. Gorley, V. V. Khomyak, S. V. Bilichuk, I. G. Orletsky, P. P. Horley, V. O. Grechko: „SnO<sub>2</sub> films: formation, electrical and optical properties” Materials Science and Engineering B 118 (2005) 160–163**
- [GRA08] **Graf Tech International Ltd., spot market price Graphitelektroden, Stand 01.07.2008, <http://www.graftech.com/getdoc/3ded8ab2-7b06-4ff4-b64d-2180ec644c65/Price-Announcement---Final-Option-050208.aspx>**
- [GUB02] **M. A. Gubbins, V. Casey, S. B. Newcomb: “Nanostructural characterisation of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive r.f. magnetron sputtering of tin” Thin Solid Films 405 (2002) 270–275**
- [HEN70] **P. J. Hendra, C. J. Vear: „Laser Raman Spectroscopy“, The Analyst 95, 1129 (1970) 321-342**
- [HO07] **W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen: “Characterization of electrolytic tin dioxide deposition on Pt for lithium ion battery applications” Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7100–7106**
- [HOR97] **M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos, L. Manes: “Influence of the deposition conditions of SnO<sub>2</sub> thin films by reactive sputtering on the sensitivity to urban pollutants” Sensors and Actuators B 45 (1997) 193–198**

- [HUA94] J.-L. Huang, D.-W. Kuo, B.-Y. Shew: "The effects of heat treatment on the gas sensitivity of reactively sputtered SnO<sub>2</sub> films" *Surface and Coatings Technology* 79 (1996) 263- 267
- [HUG99] R. A. Huggins: "Lithium alloy negative electrodes" *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 13-19
- [ISI96] J. Isidorsson, C. G. Granqvist, L. Häggström, E. Nordström: "Electrochromism in lithiated Sn oxide: Mo<sup>3+</sup> s-sbauer spectroscopy data on valence state changes" *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 2367- 2371
- [JAC66] R. J. Jaccodine, W. A. Schlegel: „ Measurement of strains at Si-SiO<sub>2</sub> interface”, *Journal of Applied Physics* 37 (1966) 2429-2434
- [JIA00] L. Jianping, W. Yue, G. Xiaoguang, M. Qing, W. Li, H. Jinghong: "H<sub>2</sub>S sensing properties of the SnO -based thin films" *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 111–113
- [JOH49] E. O. Johnson, L. Malter: "Double-probe method for determination of electron temperatures in steady and time varying gas discharges", *Physical Review* 76 (1949) 1411-1412
- [KAT71] R. S. Katiyar, P. Dawson, M. M. Hargreave, G. R. Wilkinson: „Dynamics of the rutile structure III. Lattice Dynamics, infrared and Raman spectra of SnO<sub>2</sub>”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4 (1971) 2421-2431
- [KEM69] G. Kemmerer: „Infrarot-Spektroskopie – Grundlagen Anwendungen Methoden“, *Chemie – Monographien, Franck'sche Verlagshandlung, Stuttgart, (1969), 1 ff.*
- [KET08] B. Ketterer: "Magnetronzerstäubte Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen Batterien im Materialsystem Li-Co-O: Herstellung, Aufbau und Eigenschaften", *Diplomarbeit, Institut für Materialforschung, Forschungszentrum Karlsruhe (2008)*
- [KIM01] Y.-I. Kim, C. S. Yoon, J. W. Park: "Microstructural Evolution of Electrochemically Cycled Si-Doped SnO<sub>2</sub>-Lithium Thin-Film Battery" *Journal of Solid State Chemistry* 160 (2001) 388-393
- [KIM02] T. W. Kim, D. U. Lee, D. C. Choo, J. H. Kim, H. J. Kim, J. H. Jeong, M. Jung, J. H. Bahang, H.- L. Park, Y. S. Yoon, J.- Y. Kim: "Optical parameters in SnO<sub>2</sub> nanocrystalline textured films grown on p-InSb (111) substrates" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 (2002) 881- 885

- [KIM06] I.H. Kim, J.H. Ko, D. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, J.-H. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, W.M. Kim: "Scattering mechanism of transparent conducting tin oxide films prepared by magnetron sputtering" *Thin Solid Films* 515 (2006) 2475–2480
- [KIS99] V. V. Kissine, S. A. Voroshilov, V. V. Sysoev: "A comparative study of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Cu thin films for gas sensor applications" *Thin Solid Films* 348 (1999) 304-311
- [KNO84] R. W. Knoll, E. R. Bradley: "Correlation between the stress and microstructure in bias-sputtered ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films" *Thin Solid Films* 117 (1984) 201-210
- [KOB01] H. Kobayashi, Y. Uebou, T. Ishida, S. Tamura, S. Mochizuki, T. Mihara, M. Tabuchi, H. Kageyama, Y. Yamamoto: "Electrochemical property of tin oxide thin film by photo-CVD process" *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 229-231
- [KOH09] R. Kohler, J. Proell, S. Ulrich, V. Trouillet, S. Indris, M. Przybylski, W. Pfleging: "Laser-Assisted Structuring and Modification of LiCoO<sub>2</sub> Thin Films", *Laser-Based Micro- and Nanopackaging and Assembly III: Proc.of the Conf., San Jose, Calif., January 27-29, 2009* Bellingham, Wash.: SPIE, 2009 Vol. 7202 (SPIE Proceedings Series ; 7202)
- [KON08] T. Konishi, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago: "Electrochemical performance and structural change during charge–discharge reaction of SnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glassy electrodes in rechargeable lithium batteries" *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 380–385
- [KON92] M. Konuma: "Film deposition by plasma techniques", Springer Verlag Berlin-Heidelberg (1992) 95-96
- [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" *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 949–955
- [KUA06] Q. Kuang, S. Li, Z. Xie, S. Lin, X. Zhang, S. Xie, R. Huang, L. Zheng: "Controllable fabrication of SnO<sub>2</sub>-coated multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition", *Carbon* 44 (2006) 1166–1172
- [KUI70] M. Kuisl, F. Wilhelm: "Untersuchungen an Zinndioxidschichten" *Surface Science* 22 (1970) 253-262
- [KUK93] R. Kukla, M. Bähr, S. Beißwenger, W.-E. Fritsche, M. Lübbehusen: "High rate sputtering of metals and metal oxides with a moving plasma zone" *Thin Solid Films* 228 (1993) 51-55

- [LAT04] M. Lattemann: „Herstellung und Charakterisierung kovalent gebundener Ein- und Viellagenschichten aus dem System B-C-N-Si“, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6902, Institut für Materialforschung, (2004), 22-29
- [LEE01] W. H. Lee, H. C. Son, P. J. Reucroft, J. G. Lee, J. W. Park: “Effect of working pressure on the electrochemical performance of thin film SnO<sub>2</sub> microbattery anodes deposited by radio frequency magnetron sputtering” *Journal of Materials Science Letters* 20 (2001) 39– 41
- [LI01] N. Li, C. R. Martin, B. Scrosati: “Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes”, *Journal of Power Sources* 97-98 (2001) 240-243
- [LIG08] Lightning Car Company, Stand 11.12.2008  
<http://www.lightningcarcompany.co.uk/nanosafe.php>
- [LIT07] Pressemitteilung der Li-Tec GmbH & CO KG: „Lit-Tec Batterie in Industrie Konsortium – Durchbruch für neue Lithium-Ionen Batterien aus Deutschland“, <http://www.li-tec.de/>, 27.11.2008
- [LIT09] Evonik Industries GmbH, Datenblätter „Litarion AC 1411“ und „Litarion AC 3432“ für Lithium-Ionen Batterien mit LiNiMnCo-oxid und LiMnO<sub>2</sub> Elektroden (2009)  
[http://www.creavis.com/site\\_separion/en/default.cfm?content=litarion/datasheets](http://www.creavis.com/site_separion/en/default.cfm?content=litarion/datasheets)
- [LIU09] J. Liu, Y. Li, X. Huang, R. Ding, Y. Hu, J. Jiang, L. Liao: “Direct growth of SnO<sub>2</sub> nanorod array electrodes for lithium-ion batteries” *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 1859–1864
- [LIU98] W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li, L. Chen: „Studies of Stannic Oxide as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries“ *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 59-62
- [LYT04] J. C. Lytle, H. Yan, N. S. Ergang, W. H. Smyrl, A. Stein: “Structural and electrochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous tin(IV) oxide films” *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 1616-1622
- [MAR05] J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta: “LiCoO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> thin film electrodes for lithium-ion battery applications“ *Materials Science and Engineering B* 116 (2005) 327–340
- [MAR07] A. Martel, F. Caballero-Briones, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, J.L. Peña: “X-ray study of tin oxide films obtained by reactive DC sputtering from a metallic tin target in pure oxygen plasma” *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4659–4665

- [MEN93] L. -J. Meng, M. P. dos Santos: "The effect of substrate temperature on the properties of sputtered tin oxide films" *Thin Solid Films* 237(1994) 112-117
- [MER08] Rheinischer Merkur: „Lithium-Ionen machen mobil“, Verlagssonderveröffentlichung, [http://www.merkur.de/2008\\_40\\_Lithium-Ionen\\_mac.30429.0.html?&no\\_cache=1#](http://www.merkur.de/2008_40_Lithium-Ionen_mac.30429.0.html?&no_cache=1#), Nr. 40, (2008)
- [MER80] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu: "Uniaxial stress dependence of the first order Raman of rutile. I. Experiments", *Physical Review B* 21 (1980) 1617-1626
- [MIC95A] H.-J. Michel, H. Leiste, E. Nold, J. Halbritter: "Interface studies on magnetron-sputtered SnO<sub>2</sub>-films" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 353 (1995) 625-630
- [MIC95B] H.-J. Michel, H. Leiste, J. Halbritter: "Structural and electrical characterization of PVD-deposited SnO<sub>2</sub> films for gas-sensor application" *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 568-572
- [MOH01] M. Mohamedi, S.-J. Lee, D. Takahashi, M. Nishizawa, T. Itoh, I. Uchida: "Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries" *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1161–1168
- [MOH04] P. Mohan Babu, B. Radhakrishnaa, G. Venkata Rao, P. Sreedhara Reddy, S. Uthanna: "Bias voltage dependence properties of dc reactive magnetron sputtered indium oxide films" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 6 (2004) 205 – 210
- [MOR08] E. A. de Morais, L. V. A. Scalvi, A. A. Cavalheiro, A. Tabata, J. B. B. Oliveira: "Rare earth centers properties and electron trapping in SnO<sub>2</sub> thin films produced by sol-gel route", *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4840–4845
- [MUE81] B. F. Müller: „Zinn Taschenbuch“, Metall Verlag GmbH, 2. Auflage, Berlin, (1981), 46
- [MUE87] K. -H. Müller: "Stress and Microstructure of sputter deposited thin films: Molecular dynamics investigation" *Journal of Applied Physics* 62 (1987) 1796-1799
- [MUK07] B.N. Mukashev, A.B. Aimagambetov, D.M. Mukhamedshina, N.B. Beisenkhanov, K.A. Mit, I.V. Valitova, E.A. Dmitrieva: "Study of structural, optical and electrical properties of ZnO and SnO<sub>2</sub> thin films" *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 103–109

- [NAG97] Y. Nagasawa, K. Tabata, H. Ohnishi: "Sensitivity control of SnO<sub>2</sub> by morphology of thin film" *Applied Surface Science* 121/122 (1997) 327- 330
- [NAM01] S.C. Nam, Y.S. Yoon, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun, K.S. Yun: "Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries" *Electrochemistry Communications* 3 (2001) 6-10
- [NAM99] S. C. Nam, C. H. Paik, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun, K. S. Yun: „Electrochemical characterization of various tin based oxides as negative electrodes for rechargeable lithium batteries“, *Journal of Power Sources* 84 (1999) 24-31
- [NGU09] T. Nguyen, S. Ulrich, J. Bsul, S. Beauvais, W. Burger, A. Albers, M. Stüber, J. Ye: „Influence of argon gas pressure and target power on magnetron plasma parameters“ *Diamond & Related Materials* xxx (2009) xxx–xxx
- [OKU01] M. Okuya, S. Kaneko, K. Hiroshima, I. Yagi, K. Murakami: "Low temperature deposition of SnO<sub>2</sub> thin films as transparent electrodes by spray pyrolysis of tetra-n-butyltin(IV)", *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2099–2102
- [PAN80] J. Pannetier, G. Denes: "Tin(II)oxide: Structure refinement and thermal expansion" *Acta Crystallographica* (1980) B36, 2763-2765
- [PAR03] Y. R. Park, K. J. Kim: " Sputtering growth and optical properties of 100.-oriented tetragonal SnO<sub>2</sub> and its Mn alloy films" *Journal of Applied Physics* 94 (1993) 6401- 6404
- [PEE73] P.S. Peercy, B. Morosin: "Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in SnO<sub>2</sub>" *Physical Review B* 7 (1973) 2779-2786
- [PEL93] E. L. Peltzer y Blancá, A. Svane, N. E. Christensen, C. O. Rodríguez, O. M. Cappannini, M. S. Moreno: „Calculated static and dynamic properties of β-Sn and Sn-O compounds" *Physical Review B* 48 (1993) 15712-15718
- [PFL06] W. Pfleging, M. Przybylski, H. J. Brückner: „Excimer laser material processing – state of the art and new approaches in microsystem technology“ *Proceedings of the SPIE*, 6107 (2006) 144-158
- [QIA08] H. Qiao, Z. Zheng, L. Zhang, L. Xiao: "SnO<sub>2</sub>@C core-shell spheres: Synthesis, characterization, and performance in reversible Li-ion storage", *Journal of Material Science* 43 (2008) 2778–2784



- [QUA94] S. B. Quadri, E. F. Skelton, M. Z. Harford, C. Kim, P. Lubitz: „Electron beam deposition of  $ZrO_2$ - $SnO_2$  films“, *Surface and Coatings Technology*, 63 (1994) 155-157
- [REI73] L. Reimer, G. Pfefferkorn: „Rasterelektronenmikroskopie“, Springer Verlag, Heidelberg, (1973), 15-16
- [REU08] Reuters Deutschland: „EU läutet Schlussrunde im Streit um Auto-Klimagesetz ein“, <http://de.reuters.com/article/worldNews/idDEBEE4AO03G20081125>, 25.11.2008, Stand 27.11.2008
- [RUE04] G.-H. Rue, D.-S. Lee, D.-D. Lee: “Effects of substrates on properties of tin oxide gas sensors” *Japanese Journal of Applied Physics* 43 (2004) 3493–3497
- [RUS99] M. Ruske, G. Bräuer, J. Pistner, U. Pfäfflin, J. Szczyrbowski: “Properties of  $SnO_2$  films prepared by DC and MF reactive sputtering” *Thin Solid Films* 351 (1999) 146-150
- [SAF08] Pressemitteilung der Saft S.A.: „Johnson Controls-Saft Advanced Power Solutions“, <http://www.saftbatteries.com/TheSaftGroup/Participationinassociatedcompanies/JohnsonControlsSaft/tabid/332/Default.aspx>, Stand 11.12.2008
- [SER03] A.M. Serventi, D.G. Rickerby, M.C. Horrillo, R.G. Saint-Jacques: “Transmission electron microscopy investigation of the effect of deposition conditions and a platinum layer in gas-sensitive r.f.-sputtered  $SnO_2$  films” *Thin Solid Films* 445 (2003) 38–47
- [SER99] A.M. Serventi, D.G. Rickerby, M.C. Horrillo, R.G. Saint-Jacques, J. Gutiérrez: “Transmission electron microscopy investigation of  $SnO_2$  thin films for sensor devices” *NanoStructured Materials* 11, No. 6, (1999) 813–819
- [SHE08] Y. Shen, T. Yamazaki, Z. Liu, C. Jin, T. Kikuta, N. Nakatani: “Porous  $SnO_2$  sputtered films with high  $H_2$  sensitivity at low operation temperature” *Thin Solid Films* 516 (2008) 5111–5117
- [SIN65] W. R. Sinclair, F. G. Peters, D. W. Stillinger, S. E. Koonce: “Devitrification of tin oxide films (doped and undoped) prepared by reactive sputtering” *Journal of the Electrochemical Society* 112 (1965) 1096-1100

- [SIV05] A. Sivashanmugam, T. Premkumar, S. Gopukumar, N. G. Renganathan, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Garche: "Synthesis and electrochemical behaviour of tin oxide for use as anode in lithium rechargeable batteries", *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 1045–1050
- [SNE80] F. M. Schnepel: „Physikalische Methoden in der Chemie: Raman Spektroskopie“, *Chemie in unserer Zeit* 14 (1980) 158-167
- [SOA91] M. R. Soares, P. H. Dionisio, I. J. R. Baumvol, W. H. Schreiner: "Influence of sputtering parameters on the composition and crystallinity of tin oxide" *Thin Solid Films*. 214 (1992) 6-16
- [SON09] J. Song, M.-Z. Cai, Q.-F. Dong, M.-S. Zheng, Q.-H. Wu, S.-T. Wu: "Structural and electrochemical characterization of SnO<sub>x</sub> thin films for Li-ion microbattery" *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2748–2753
- [SPI05] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert: „Moderne Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker“, Teubner Verlag, Wiesbaden, (2005), 149 ff. und 451 ff.
- [SPI08] DER SPIEGEL: „Die Formel der Freiheit“, 43/2008 vom 20.10.2008, Seite 94-100,  
<http://wissen.spiegel.de/wissen/dokument/83/56/dokument.html?title=Die+Formel+der+Freiheit&id=61366538&top=SPIEGEL&suchbegriff=porsche+verbrennungsmotor&quellen=&vl=0&qcrubrik=artikel>
- [SPI08a] DER SPIEGEL: „Brüssel blamiert sich mit CO<sub>2</sub>-Kompromiss“ 02.12.2008 <http://www.spiegel.de/auto/aktuell/0,1518,593989,00.html>
- [STJ96] B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel, L. Häggström: "Characterization of rf- sputtered SnO<sub>x</sub> thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement and Mössbauer spectrometry" *J. Appl. Phys.* 68 (12), 15 December 1990 6241- 6245
- [STR93] M. A. Stranick, A. Moskwa: „SnO by XPS“ *Surface Science Spectra* Vol. 2, 1 (1993) 45-49
- [STU06] „Recommendations for the future of next-generation vehicle batteries“, Study Group on Next-Generation Vehicle Batteries, Ministry of Economy, Trade and Industry, Japan (2006) 1-20
- [STÜ97] M. Stüber: „Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Schichtaufbau“, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5919*, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung, (1997) 4-5

- [SUH91] T.- G. Suh, D. M. Umarjee, S. Prakash, H. J. Doerr, C. V. Deshpandey, R. F. Bunsha: "Preparation of ultrafine Cu and SnO<sub>2</sub> particles by d.c. magnetron sputtering" *Surface and Coatings Technology*, 49 (1991) 304-310
- [SUM68] R. Summitt: "Infrared absorption in single-crystal stannic oxide: optical lattice-vibration modes" *Journal of Applied Physics* 39 (1968) 3762-3767
- [SUN97] K. B. Sundaram, A. Khan: "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering" *Thin Solid Films* 295 (1997) 87-91
- [SYS04] V. V. Sysoev, N. I. Kucherenko, V. V. Kissin: "Textured tin dioxide films for gas recognition microsystems" *Technical Physics Letters* 30, No. 9, (2004) 759–761
- [TAH07] W. Tahl: „The Trouble with Lithium - Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand“, Meridian International Research (2007) 1-22
- [TAK06] T. Morishita, T. Hirabayashi, T. Okuni, N. Ota, M. Inagaki: "Preparation of carbon-coated Sn powders and their loading onto graphite flakes for lithium ion secondary battery" *Journal of Power Sources* 160 (2006) 638–644
- [THI08] A. Thißen, Skript zum Praktikum: „Grundlagen der Photoelektronenmikroskopie“, Wintersemester 2008/2009, Universität Darmstadt
- [THO74] J. A. Thornton: "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topology of thick sputtered coatings" *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974) 666-670
- [TIE09] L.C. Tien, D.P. Norton, J.D. Budai: "Epitaxial growth of transparent tin oxide films on (0 0 0 1) sapphire by pulsed laser deposition", *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 6–10
- [TIR03] J. L. Tirado: „Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries: state of the art and future prospects“, *Materials Science and Engineering R* 40 (2003) 103-136
- [TRA06] Arthur A. Tracton: "Coatings technology handbook" CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2006)  
N. L. Cameron: "Ink-jet printing" 25, 1-4  
B. E. Aufderheide: "Sputtered thin film coatings" 30, 1-10  
L. Pranevicius: „Vapor deposition coating technologies" 31, 1-30  
D. G. Bhat: "Chemical Vapour Deposition" 35, 1-10  
L. C. Klein: "Solgel coatings" 96, 1-4

- [TRO07] V. Trouillet, H. Tröße, M. Bruns, E. Nold, R. G. White: "Synthesis and characterization of nanoscale Al–Si–O gradient membranes" *Journal of Vacuum Science and Technology A* 25 (2007) 927-931
- [ULR06] S. Ulrich: Skript zur Vorlesung „Superharte Dünnschichtmaterialien“, Wintersemester 2006, Universität Karlsruhe
- [UMD07] Umwelt Dialog: „Evonik revolutioniert Akku-Batterien – und vielleicht bald Solar- und Autobranche“, Mediengruppe macondo, 13.12.2007  
[http://www.umweltdialog.de/umweltdialog/forschung/2007-12-13\\_Evonik\\_revolutioniert\\_Akku\\_Batterien.php](http://www.umweltdialog.de/umweltdialog/forschung/2007-12-13_Evonik_revolutioniert_Akku_Batterien.php)
- [USG08] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries: „TIN“, January 2008
- [USG08a] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries: „Silicon“, January 2008
- [VET05] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, K. –C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche: "Aging mechanisms in lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources* 147 (2005) 269-281
- [VOL72] H. Volkmann: „Handbuch der Infrarot-Spektroskopie“, Chemie Verlag, Weinheim, (1972), 8 ff.
- [WAC01] M. Wachtler, J. O. Besenhard, M. Winter: „Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells“, *Journal of Power Sources* 94 (2001) 189-193
- [WAN03] Y. Wang, J. Y. Lee: "Preparation of SnO<sub>2</sub>-graphite nanocomposite anodes by urea-mediated hydrolysis", *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 292-296
- [WAN05] Y. Wang, J. Y. Lee: "Microwave-assisted synthesis of SnO<sub>2</sub>-graphite nanocomposites for Li-ion battery applications" *Journal of Power Sources* 144 (2005) 220–225
- [WAN07] F. Wang, M. Zhao, X. Song: „Nano-sized SnSbCu<sub>x</sub> alloy anodes prepared by co-precipitation for Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources* 175 (2007) 558-563
- [WAN08] Z. Wang, G. Chen, D. Xia: "Coating of multi-walled carbon nanotube with SnO<sub>2</sub> films of controlled thickness and its application for Li-ion battery", *Journal of Power Sources* 184 (2008) 432-436

- [WEI06] M. Weikert: „Oberflächenstrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen“, Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsbericht des IFSW, Utz Verlag, München, (2006)
- [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)
- [WIN99] M. Winter, J. O. Besenhard: „Wiederaufladbare Batterien Teil II: Akkumulatoren mit nichtwässriger Elektrolytlösung“, Chemie in unserer Zeit 33 (1999) 320-332
- [WIN99b] M. Winter, J. O. Besenhard: „Electrochemical lithiation of tin and tin based intermetallics and composites“, Electrochimica Acta 45 (1999) 31-50
- [WU07] Q.-H. Wu, J. Song, J. Kang, Q.-F. Dong, S.-T. Wu, S.-G. Sun: “Nanoparticle thin films of tin oxides” Materials Letters 61 (2007) 3679–3684
- [WUC88] A. Wucher: “Plasma studies on the Leybold-Heraeus INA3 secondary neutral mass spectrometry system” Journal of Vacuum Science Technology A6 (1988) 2293-2298
- [XIE05] J. Xie, V. K. Varadan: „Synthesis and characterization of high surface area tin oxide/functionalyzed carbon nanotubes composite as anode materials“, Materials Chemistry and Physics 91 (2005) 274-280
- [YIN05a] Z. Ying, Q. Wan, H. Cao, Z. T. Song, and S. L. Feng: “Characterization of SnO<sub>2</sub> nanowires as an anode material for Li-ion batteries“ Applied Physics Letters 87, 113108 (2005) 1-3
- [YIN05b] Z. Ying, Q. Wan, Z.T. Song, S.L. Feng: “Controlled synthesis of branched SnO<sub>2</sub> nanowhiskers” Materials Letters 59 (2005) 1670–1672
- [YUA05] L. Yuan, K. Konstantinov, G.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou: “Nanostructured SnO<sub>2</sub>-carbon composites obtained by in situ spray pyrolysis method as anodes in lithium batteries” Journal of Power Sources 146 (2005) 180–184
- [YUA06] L. Yuan, Z.P. Guo, K. Konstantinov, J.Z. Wang, H.K. Liu: “In situ fabrication of spherical porous tin oxide via a spray pyrolysis technique” Electrochimica Acta 51 (2006) 3680–3684

- [ZAG03] K. Zaghib, K. Kinoshita: „Advanced materials for negative electrodes in Li-polymer batteries”, *Journal of Power Sources* 125 (2004) 214–220
- [ZHA02] R. Zhang, Jim Y. Lee, Z.L. Liu: “Pechini process-derived tin oxide and tin oxide–graphite composites for lithium-ion batteries” *Journal of Power Sources* 112 (2002) 596–605
- [ZHA06] Y. Zhao, Q. Zhou, L. Liu, J. Xu, M. Yan, Z. Jiang: “A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO<sub>2</sub> anode for rechargeable lithium ion batteries” *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2639–2645

## 9 Anhang

### 9.1 Berechnung der Laderaten für SnO<sub>2</sub>-Dünnschichtanoden

Die Batterien wurden mit einer konstanten Laderate C/2 und C/20 getestet. Da die Schichtdicken und die Dichte der einzelnen Anodenschichten voneinander abweichen, ist der Ladestrom ebenfalls unterschiedlich.

Die Masse ergibt sich aus dem Produkt der Dichte und der Schichtdicke multipliziert mit der Fläche des Edelstahlsubstrats:

$$m_{\text{SnO}_2} = \rho \cdot \text{Schichtdicke} \cdot (0,6 \text{ cm})^2 \cdot \pi \quad (9-1)$$

Mit der Masse  $m_{\text{SnO}_2}$  und der molaren Masse von SnO<sub>2</sub>  $M_{\text{SnO}_2}$

$$M_{\text{SnO}_2} = 150,7 \text{ g/mol} \quad (9-2)$$

ergibt sich die Stoffmenge:

$$n_{\text{SnO}_2} = \frac{m_{\text{SnO}_2}}{M_{\text{SnO}_2}} \quad (9-3)$$

Aus der sich die die Ladung mit der Faraday Konstante  $F$  berechnen lässt. Dabei wurde berücksichtigt, dass SnO<sub>2</sub> 4,4 Lithiumionen reversibel speichern kann.

$$Q = n_{\text{SnO}_2} \cdot F \cdot 4,4 \quad (9-4)$$

C 1 entspricht dem Ladestrom, mit dem sich diese Ladung innerhalb von einer Stunde aufladen lässt.

Analog entspricht C/20 dem Ladestrom, mit dem sich die Ladung innerhalb von 20 Stunden aufladen lässt.

## 9.2 Berechnung des effektiven Absorptionsindex und der Schwellenenergiedichte

Für die Abtragsrate  $h$  pro Laserpuls in Abhängigkeit der Energiedichte gilt:

$$h = \alpha_{\text{eff}}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) \quad (9-5)$$

Aus den Abtragskurven in Abbildung 4-26 kann die experimentell ermittelte Abtragsrate  $h$  über die linearen Fits der Messwerte abhängig vom Prozessgas ermittelt werden. Für die Abtragsrate  $h_{O_2}$  mit Sauerstoff als Prozessgas gilt:

$$h_{O_2} \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{Puls}} \right] = 0,15745 \log\left(\varepsilon \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]\right) + 0,0186 \quad (9-6)$$

Durch Gleichsetzen von (9.5) und (9.6) und Umformung erhält man:

$$\frac{1}{\alpha_{\text{eff}}[\mu\text{m}^{-1}]} \cdot \ln\left(\varepsilon \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]\right) - \frac{1}{\alpha_{\text{eff}}[\mu\text{m}^{-1}]} \cdot \ln(\varepsilon_0 \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]) = 0,06838 \ln\left(\varepsilon \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]\right) + 0,0186 \quad (9-7)$$

Für den Absorptionsindex  $\alpha_{\text{eff}}$  mit Sauerstoff als Prozessgas ergibt sich:

$$\frac{1}{\alpha_{\text{eff}}[\mu\text{m}^{-1}]} \cdot \ln\left(\varepsilon \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]\right) = 0,06838 \ln\left(\varepsilon \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]\right) \quad (9-8)$$

$$\alpha_{\text{eff}} = 14,62 \mu\text{m}^{-1} \quad (9-9)$$

Die Schwellenenergiedichte  $\varepsilon_0$  mit Sauerstoff als Prozessgas lässt sich wie folgt berechnen:

$$-\frac{1}{\alpha_{\text{eff}}[\mu\text{m}^{-1}]} \cdot \ln(\varepsilon_0 \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]) = 0,0186 \quad (9-10)$$

$$\varepsilon_0 = e^{-0,0186 \cdot \alpha_{\text{eff}}[\mu\text{m}^{-1}]} = 0,76 \text{ J/cm}^2 \quad (9-11)$$



Für die Abtragsrate  $h_{He}$  mit Helium als Prozessgas gilt:

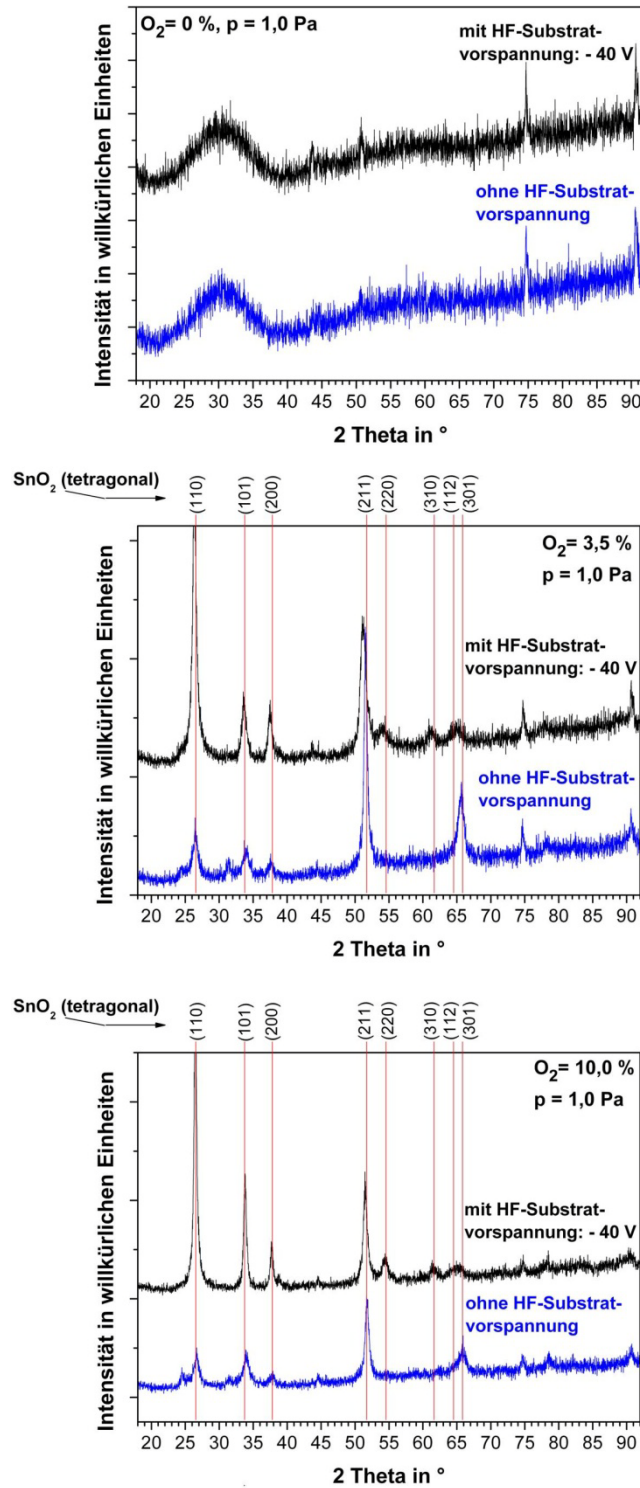
$$h_{He} \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{Puls}} \right] = 0,16255 \log\left(\varepsilon \left[ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2} \right]\right) + 0,02982 \quad (9-12)$$

Durch analoge Rechnung ergibt sich für den Absorptionsindex  $\alpha_{\text{eff}}$  und die Schwellenenergiedichte  $\varepsilon_0$  mit He als Prozessgas:

$$\alpha_{\text{eff}} = 14,17 \mu\text{m}^{-1}$$

$$\varepsilon_0 = 0,66 \text{ J/cm}^2$$

### 9.3 Röntgenbeugungsdiagramme bei 1,0 Pa, mit und ohne HF-Substratvorspannung, bei 0 %, 3,5 % und 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas auf Edelstahlsubstraten



**Abbildung 9-1:** Röntgenbeugungsdiagramme bei 0 %, 3,5 %, 10,0 % Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas, Arbeitsgasdruck  $p=1,0$  Pa, 100 W Targetleistung, mit und ohne HF-Substratvorspannung von  $-40$  V, Edelstahlsubstrate

## 9.4 Literatur zu magnetronerstäubten SnO<sub>2</sub>-Schichten

Verfahren	Targetmaterial	Plasmabedingungen	Substrat	Vakuum	Abstand Substrat-Target	Schichtdicke, (Beschichtungsrate)	XRD	REM	TEM	AES	AFM	FTIR	XPS	Elektrochemische Tests	Quelle
DC	SnO <sub>2</sub>	Ar, O <sub>2</sub> p(Ar)=0,133 Pa, p(O <sub>2</sub> )=0,017 Pa	Glas Ts=150 °C	26,6·10 <sup>-6</sup> Pa	15 cm	12,5 - 400 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	[BRO97a]
HF P=40 W	Sn, SnO <sub>2</sub>	Ar p=1,33 Pa	Si, Edelstahl		8,5 cm	120 nm (Sn), 20 nm (SnO <sub>2</sub> )	x	x	-	-	-	-	-	-	[CHI06]
HF 100 W	SnO <sub>2</sub>	Ar p=3,3 Pa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> Ts=350 °C			115 nm	x	x	x	x	x	x	x	-	[CHO07]
HF P=10 W, 90 W	SnO <sub>2</sub>	Ar, Ar+O <sub>2</sub> (2:1)	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ts=RT, 550 °C				x	-	x	-	-	-	-	-	[ESP08]
HF P=50 W	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> p=0,67 Pa	Pyrexglas	0,67 mPa	7 cm	60 nm, 120 nm (12 nm/min)	-	-	-	-	-	-	-	-	[GOO84]
DC U=50-250 V, I=50-250 mA	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (79:21) p=0,13-8,0 Pa	Si, Quarz Ts=20-200 °C			100-500 nm, (1,0-13 nm/min)	-	-	-	-	-	-	-	-	[GOR05]
HF P=40 W, 80 W	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (90:10, 80:20, 70:30) p(Ar)=0,53-0,6 Pa, p=0,71 Pa	Oxidiertes Si Ts=330,400,440,480 °C	1,0 mPa	12 cm	(0,275 nm/s)	x	-	x	-	x	-	-	-	[GUB02]
HF P=72 W	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (1+20% O <sub>2</sub> ) p=0,5 Pa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ts=RT, 300 °C		5,5 cm	300 nm (2nm/min)	x	-	-	-	-	-	x	-	[HOR97]
DC I=0,7 A	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (93:7, 73:27) p=1,3 Pa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,3 mPa	4,5 cm		x	-	-	-	-	-	-	-	[HUA94]
HF P=100 W, 300 W	Sn	Ar+O <sub>2</sub> p=0,53 Pa, 4 Pa	Glas, Glas+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Glas+In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	13,3·10 <sup>-6</sup> Pa	15 cm	2,0-2,3 μm (6-10 nm/min)	-	-	-	-	-	-	-	-	[ISI96]
HF	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (7:3)	Si				-	-	-	-	-	-	-	-	[JIA00]
HF P=800 W	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (1:2) p=0,67 Pa	InSb Ts=150 °C	0,67 mPa		175-199 nm (3 nm/min)	-	-	-	-	-	-	-	-	[KIM02]
HF P=42 W	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (1:1, 125) p=0,133 Pa	Glas			200 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	[KIM06]
HF 100 W/cm <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> :Cu	Ar+O <sub>2</sub> p=0,4 Pa	Glas, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si:SiO <sub>2</sub> Ts=200 °C		6 cm	1,0-1,5 μm (24 nm/min)	x	-	x	x	-	-	-	-	[KIS99A]
HF (zeitabhängiges, plasmabestimmendes Magnetfeld), 8 W/cm <sup>2</sup>	Sn	Ar+O <sub>2</sub>	Glas		12 cm	(348 nm/min)	-	x	-	-	-	-	-	-	[KUK93]
HF 2,5 W/cm <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (1:1) p(O <sub>2</sub> )=(O <sub>2</sub> +Ar)=0,67-4,0 Pa	Kalknatronglas Ts=RT	0,13 mPa	4 cm	3 μm	x	-	-	-	-	-	-	x	[LEE01]
DC	Sn	O <sub>2</sub> p=0,133 Pa, 1,33 Pa, 13,33 Pa	Glas Ts=200-500 °C, 500 °C	0,13 mPa	3,5 cm		x	-	-	-	-	-	-	-	[MAR07]

## 9 Anhang

Verfahren	Targetmaterial	Plasmapbedingungen	Substrat	Vakuum	Abstand Substrat-Target	Schichtdicke, (Beschichtungsrate)	XRD	REM	TEM	AES	AFM	FTIR	XPS	Elektrochemische Tests	Quelle
DC U=400 V, I=90 mA	Sn	Ar+O <sub>2</sub> p(Ar+O <sub>2</sub> )=1,0 Pa, p(O <sub>2</sub> )=0,4 Pa	Glas Ts=RT-400°C		5 cm	1,5 µm, (42-56 nm/min)	x	-	-	-	-	-	-	-	[MEN93]
HF 6,8 W/cm <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (4:1)	Glas				-	-	-	x	-	-	x	-	[MIC95A]
HF 6,8 W/cm <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (4:1) p=0,6 Pa	Glas Ts < 150 °C			3-600 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	[MIC95B]
DC U=350-380 V, I=45-100 mA	Sn ?	Ar+O <sub>2</sub> p(O <sub>2</sub> )=0,05-0,27 Pa	Glas Ts=200-300 °C			ca. 200 nm	x	-	-	-	-	-	-	-	[MUK07]
P=120 W, 300 W	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (8:1) p=0,3 Pa, 3,0 Pa	Saphir Ts=200 °C			0,5 µm	-	x	-	-	-	-	-	-	[NAG97]
HF P=150 W	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2) f(Ar+O <sub>2</sub> )=28 sccm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ts=500 °C	0,13 mPa	10 cm		x	-	-	-	-	-	-	-	[PAR03]
HF P=50 W	Sn?	Ar+O <sub>2</sub> (1:2) p=1,6 Pa	Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ts=600 °C			300 nm	x	x	-	-	x	-	-	-	[RUE04]
DC (medium frequency twin magnetron) P=400 W, f=40 kHz	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> p=0,1-1,3 Pa	Glas, Si	0,3 mPa			x	x	-	-	-	-	-	-	[RUS99]
HF	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (9:1), Ar p=0,5 Pa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ts=RT, 250 °C			ca. 200 nm	-	x	x	-	x	-	-	-	[SER03]
HF	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (9:1), Ar p=0,5 Pa	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ts=RT, 250 °C		5 cm	ca. 200 nm	-	-	-	-	-	-	-	-	[SER99]
DC U=260-320V, I=80mA	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (2:3) p=0,4-24Pa	oxidiertes Si Ts=RT-400 °C			100 nm	x	x	-	-	-	-	-	-	[SHE08]
DC U=330-470 V, I=1,2 A	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (2:1, 1:1, 28, 1:2) p=0,3 Pa, 0,45 Pa, 0,6 Pa	Si:SiO <sub>2</sub> Ts=RT, 400 °C	0,1 mPa		500 nm	x	-	-	-	-	-	-	-	[SOA91]
HF P=50W-150 W	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (1:1) p=1,33 Pa	Si		8 cm	230-330 nm	x	x	x	-	-	-	x	-	[SON09]
HF P=30 W	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> /Ar=6,4-7,4 %) p=0,53 Pa	Glas, Cu	0,13 mPa	5 cm	0,12µm-1,5µm	-	-	x	-	-	-	-	-	[STJ96]
DC U=1,0 kW, 2,25 kW, I= 2 A, 5 A	Sn	Ar+O <sub>2</sub> p(Ar)=93 Pa, p(O <sub>2</sub> )=4,0 Pa	Cu	0,4 mPa	10 cm, 20 cm, 25 cm	-	x	-	x	-	-	-	-	-	[SUH91]
HF 80 W/cm <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub>	Ar+O <sub>2</sub> (3:1) p=0,4 Pa	Saphir Ts=250°C		15 cm	100-1000 nm	x	x	-	-	-	-	-	-	[SYS04]
HF P=50 - 150 W	Sn	Ar+O <sub>2</sub> (4:1, 3:1, 2:1, 1:1) p=1,33 Pa	Si:SiO <sub>2</sub> Ts=100-250 °C		8 cm	230 -980 nm (3,9-16,3 nm/min)	-	x	-	-	-	-	x	-	[WU07]

DC: Gleichstrom-Magnetron-Abscheidung T<sub>s</sub>: Substrattemperatur XRD: Röntgendiffraktometrie REM: Rasterelektronenmikroskopie TEM: Transmissionselektronenmikroskopie AFM: Rasterelektronenmikroskopie

HF: Hochfrequenz-Magnetron Abscheidung AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie FTIR: Fourier-Transformations-Spektroskopie XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

## 9.5 Literatur zu elektrochemisch untersuchten SnO<sub>2</sub>-Schichten (teilweise mit Additiven)

Verfahren	Ausgangsmaterial	Beschichtungsbedingungen	Substrat	Vakuum/ Druck	Schichtdicke	XRD	REM	TEM	AES	AFM	FTIR	XPS	Elektrochemische Tests	Quelle
<u>Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)</u>														
Laserstrahlverdampfen	SnO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Abstand T-S: 2,5 cm	Nd:YAG: 335 nm in 45° auf T, f=10 Hz, E = 6 J/cm <sup>2</sup> , Pulslänge 6 ns	Edelstahl	10 <sup>-3</sup> Pa	-	x	-	-	-	x	-	x	x	[DIN99]
Elektronenstrahlverdampfen	SnO <sub>2</sub> + 5mol % Si		Mo/Si	-	120 nm	-	-	x	-	-	-	-	x	[KIMO1]
HF-Magnetronzerstäuben P=50W-150 W	Sn, Abstand T-S: 8 cm	Ar+O <sub>2</sub> (1:1) p=1,33 Pa	Si	-	230-330	x	x	x	-	-	-	x	x	[SON09]
HF-Magnetronzerstäuben 2,5 W/cm <sup>2</sup>	SnO <sub>2</sub> , Abstand T-S: 8 cm	Ar+O <sub>2</sub> (1:1) p(O <sub>2</sub> )=(O <sub>2</sub> +Ar)=0,67-4,0 Pa	Glas Ts=RT	0,13 mPa	3 µm	x	-	-	-	-	-	-	x	[LEE01]
HF-Magnetronzerstäuben P=100 W	SnO <sub>2</sub> / SnO <sub>2</sub> + LiO <sub>2</sub>	Ar P=1,0 Pa, f=14, sccm	Edelstahl	0,67 mPa	3 µm	x	-	-	-	-	-	-	x	[NAM01]
<u>Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)</u>														
Photochemische Gasphasenabscheidung	Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	8 mW/cm <sup>2</sup> , 3 sccm	Edelstahl, Ts= 473, 523, 573 °C	1,33·10 <sup>3</sup> Pa	-	x	-	-	-	-	-	-	x	[KOB01]
CVD	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Sn (25 °C)	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Sn (26 °C) + O <sub>2</sub> (200 sccm) + O <sub>2</sub> oder O <sub>3</sub> (800 sccm), vor Beschichten Ts=650 °C, p=13,3 Pa, 2h)	Edelstahl	665 Pa	0,7 µm (2h)	x	x	-	-	-	-	-	x	[BRO97b]
<u>Chemische Verfahren</u>														
Sol Gel + Schlickerbeschichtung	SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O + HCl + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Aktivmaterial (90%) + PVDF (10%)	Cu	-	-	x	x	-	-	-	-	-	x	[CHE07]
	SnCl <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O + 4LiOH → Sn(OH) <sub>4</sub> + 4LiCl	Aktivmaterial (90%) + PVDF (10%)	Cu	-	-	x	-	-	-	-	-	-	x	[LIU98]
	67SnO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 900°C-1000°C (30 min, N <sub>2</sub> )	Aktivmaterial (70 %) + Acetylenruß (20 %) + PVDF (10 %)	Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	[KON08]
	SnCl <sub>2</sub> + Glukosehydrat Trocknen + Wärmebehandlung	Aktivmaterial (70 %) + Acetylenruß (20 %) + PVDF (10 %)	Cu	-	-	x	x	x	-	-	x	x	x	[QIA08]
	SnCl <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> OH → Trocknen → Wärmebehandlung	Aktivmaterial (85 %) + Acetylenruß (10 %) + PVDF (5 %)	Ni	-	-	x	x	-	-	-	x	-	x	[SIV05]
	SnO <sub>2</sub> + MgO + Polyvinylalkohol + Graphit	Aktivmaterial (80 %) + Acetylenruß (10 %) + PVDF (10 %)	Ni	-	-	x	x	x	-	-	-	-	x	[TAK06]
	HCl + SnCl <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O → Trocknen → Wärmebehandeln (400 °C)	Aktivmaterial (80 %) + Acetylenruß (15 %) + PVDF (5 %)	C Nanoröhren, Stahl	-	1,8–29 nm	x	-	x	-	-	-	-	x	[WAN08]

Verfahren	Ausgangsmaterial	Beschichtungsbedingungen	Substrat	Vakuum/ Druck	Schichtdi- cke	XRD	REM	TEM	AES	AFM	FTIR	XPS	Elektrochemi- sche Tests	Quelle
	$\text{SnCl}_4$ + Harnstoff + C Trocknen → Wärmebehandlung (600 °C)	Aktivmaterial (80 %) + Acetylenruß (10 %) + PVDF (10 %)	Cu	-	-	x	x	x	-	-	-	-	x	[WAN05]
	Zitronensäure + $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + Ethylenglycol + C	Aktivmaterial (80 %) + Acetylenruß (10 %) + PVDF (10 %)	Cu	-	-	x	x	-	-	-	-	-	x	[ZHA02]
<b>Festkörpersynthese + Schlickerbeschichtung</b>	$\text{SnO}_2$ + $\text{Mn}_2\text{O}_3$ / $\text{Co}_3\text{O}_4$ → $\text{Mn}_2\text{SnO}_4$ / $\text{Co}_2\text{SnO}_4$	Aktivmaterial (11,6 %) + Aceton (72 %) + Kohlenstoff (1,4 %) + PVDF (5,5 %) + Propylencarbonat (9,5 %)	Glas	-	50-70 µm	-	-	-	-	-	-	-	x	[CON01]
<b>Schlickerbeschichtung</b>	$\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ → Mahlen	Aktivmaterial (11,6 %) + Aceton (72 %) + Kohlenstoff (1,4 %) + PVDF (5,5 %) + Propylencarbonat (9,5 %)	Glas	-	-	x	-	-	-	-	-	-	x	[BEL01]
<b>Sol-Gel + Drucken</b>	$\text{SnO}_2$ + Acetylenruß + Etanol + Diethylenglykol → Mahlen + Binder	Drucker	Cu	-	770 nm pro Druckvorgang	x	x	x	-	-	-	-	x	[ZHA06]
<b>Rotationsbeschichtung</b>	$\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Rotationsbeschichtung (300 rpm) + Wärmebehandlung	Edelstahl	-	-	x	x	-	-	x	-	-	x	[MAR05]
<b>Elektrolytisches Abscheiden</b>	1 mM $\text{SnCl}_2$ , -2,0 V		Pt	-	500 nm	x	x	-	-	-	x	-	x	[HO07]
<b>Sprayverfahren</b>														
<b>Spray Pyrolyse + Schlickerbeschichtung</b>	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	Aktivmaterial (80 %) + Acetylenruß (10 %) + PVDF (10 %)	Cu	-	-	x	x	x	-	-	-	-	x	[YUA05]
<b>Spray Pyrolyse + Schlickerbeschichtung</b>	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 100 ml/min, 2,0 MPa, 700 °C	Aktivmaterial (80 %) + Acetylenruß (15 %) + PVDF (5 %)	Cu	-	-	x	x	x	-	-	-	-	x	[YUA06]
<b>Elektrostatische Sprühbeschichtung</b>	50 mM $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2 ml/h), U=12 kV, Abstand Düse-S: 2,5 cm, 4,0 cm		Ni $T_s = 400$ °C	-	0,1 µm	x	x	-	-	-	-	x	x	[MOH01]
<b>Strukturierende Verfahren</b>														
<b>Vapour-Liquid-Growth</b>	Sn + Au → Wärmebehandlung ( $\text{N}_2$ + $\text{O}_2$ , 850 °C, 1 h)		Cu	-	50 mg $\text{SnO}_2$ auf 15 mm <sup>2</sup>	-	x	x	-	-	-	-	x	[YIN05a], [YIN05b]
<b>Schablonenverfahren</b>	$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ + Ethylalkohol → Wärmebehandlung 80 °C $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ → Wärmebehandlung		Pt	-	550 nm	-	x	x	-	-	-	-	x	[Li01]
	1,7 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 3,0 g NaOH → 200 °C (24 h)	75% Aktivmaterial + 15% Acetylenruß + 10% PVDF	Pt-Glas Fe-Legierung	-	6 µm	x	x	-	-	-	-	-	x	[LYT04]
						x	x	x	-	-	-	-	x	[LIU09]

PVDF: Polyvinylidenfluorid

 $T_s$ : Substrattemperatur

XRD: Röntgendiffraktometrie

REM: Rasterelektronenmikroskopie

TEM: Transmissionselektronenmikroskopie

AES: Auger-Elektronen-Spektroskopie

XPS: Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

AFM: Rasterkraftmikroskopie

FTIR: Fourier-Transformations-Spektroskopie