

---

# CVD-Synthese von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden und Silizium-Dünnschichtanoden als Elektroden für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

---

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation von Markus Peter Motzko aus Köln

Tag der Einreichung: 10.09.2019, Tag der Prüfung: 11.12.2019

Darmstadt — D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
  2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger
- 



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Material- und Geowissen-  
schaften  
Fachgebiet Oberflächenforschung

---

CVD-Synthese von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtkathoden und Silizium-Dünnschichtanoden als Elektroden für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

Genehmigte Dissertation von Markus Peter Motzko aus Köln

1. Gutachten: Prof. Dr. Wolfram Jaegermann
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Tag der Einreichung: 10.09.2019

Tag der Prüfung: 11.12.2019

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-114176](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-114176)

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/11417>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

[tuprints@ulb.tu-darmstadt.de](mailto:tuprints@ulb.tu-darmstadt.de)



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International

<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>

---

Erklärung zur Dissertation

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 22.08.2018

---

(Markus Peter Motzko)

I. Einleitung und Grundlagen	5
1. Einleitung und Motivation	6
2. Allgemeine Grundlagen	9
2.1. Lithium-Ionen-Batterien . . . . .	9
2.1.1. Batterietechnologien . . . . .	9
2.1.2. Funktionsweise Lithium-Ionen-Batterie . . . . .	10
2.1.3. 3D-Dünnschichtbatterien . . . . .	14
2.1.4. Kathodenmaterial $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	15
2.1.5. Anodenmaterial Silizium . . . . .	20
2.2. Chemische Gasphasenabscheidung . . . . .	24
2.2.1. Einführung . . . . .	24
2.2.2. Kinetische Vorgänge . . . . .	25
2.2.3. CVD- und ALD-Synthese von $\text{LiCoO}_2$ . . . . .	29
2.2.4. HW-CVD von Silizium . . . . .	30
2.3. Methoden . . . . .	31
2.3.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	31
2.3.2. Raman-Spektroskopie . . . . .	34
2.3.3. Elektrochemische Methoden . . . . .	35
3. Methodik	38
3.1. Probenpräparation . . . . .	38
3.1.1. Herstellung von Dünnschichten . . . . .	38
3.1.2. Verwendete Substrate . . . . .	41
3.1.3. Dünnschichtbatterie . . . . .	41
3.2. Charakterisierung . . . . .	42
3.2.1. Daisy-Bat-System . . . . .	42
3.2.2. SoLiAS . . . . .	43
3.2.3. Photoelektronenspektroskopie . . . . .	44
3.2.4. Raman-Spektroskopie . . . . .	44
3.2.5. Elektrochemische Messungen . . . . .	44
3.2.6. Weitere Analysen . . . . .	46

<b>II. Ergebnisse und Auswertung</b>	<b>47</b>
<b>4. Eigenschaften von HW-CVD-Siliziumdünnschichten</b>	<b>48</b>
4.1. Einleitung . . . . .	48
4.2. Strukturelle Untersuchungen . . . . .	48
4.2.1. Raman-Spektroskopie an $\mu$ -kristallinen Siliziumdünnschichten . . . . .	48
4.2.2. Einfluss von Prozessparametern auf die Mikrostruktur . . . . .	50
4.2.3. Chemische Struktur . . . . .	52
4.2.4. 3D-Bedeckungsgrad strukturierter Substrate . . . . .	54
4.3. Elektrochemische Eigenschaften . . . . .	55
4.3.1. Einfluss des Substrats . . . . .	55
4.3.2. Einfluss der Mikrostruktur . . . . .	58
4.4. Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	62
<b>5. MOCVD-Abscheidung von <math>\text{LiCoO}_2</math>-Dünnschichten</b>	<b>65</b>
5.1. MOCVD-Reaktor . . . . .	65
5.2. Präkursor-Wahl . . . . .	68
5.2.1. Wahl des Kobaltpräkursors . . . . .	68
5.2.2. Wahl des Lithiumpräkursors . . . . .	69
5.3. Co-Oxid- und Li-Oxid-Schichtabscheidungen . . . . .	72
5.3.1. Einfluss der Abscheideparameter auf die Zusammensetzung von Co-Oxid-Schichten . . . . .	73
5.3.2. Einfluss der Abscheideparameter auf die Zusammensetzung von Li-Oxid-Schichten . . . . .	79
5.3.3. Untersuchung der Abscheideraten von Co-Oxid- und Li-Oxid-Schichtabscheidungen . . . . .	85
5.3.4. Zusammenfassung . . . . .	87
5.4. MOCVD-Synthese von $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten . . . . .	89
5.4.1. Identifikation von Fremdphasen . . . . .	89
5.4.2. Betrachtung zur Angleichung der Abscheideraten . . . . .	94
5.4.3. Einfluss der Temperschritte auf Zusammensetzung und Struktur von MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten . . . . .	98
5.4.4. Einfluss der Prozessparameter auf Zusammensetzung und Struktur von $\text{LiCoO}_2$ - Dünnschichten . . . . .	102
5.5. Eigenschaften von HT-getemperten MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten . . . . .	111
5.5.1. Struktur und Morphologie . . . . .	111
5.5.2. 3D-Bedeckungsgrad von MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten . . . . .	113
5.5.3. Elektrochemische Eigenschaften . . . . .	115
5.6. Zusammenfassung . . . . .	118
<b>6. CVD-Elektroden im Dünnschichtbatterieverbund</b>	<b>121</b>
6.0.1. HW-CVD-Siliziumelektroden im Dünnschichtbatterieverbund . . . . .	122
6.0.2. MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden im Dünnschichtbatterieverbund . . . . .	123
6.0.3. Zusammenfassung . . . . .	125

---

7. Einfluss von gasförmigen Spezies im Reaktionsgas auf die chemische und elektronische Struktur von $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen	126
7.1. Einleitung	126
7.2. Einfluss von $\text{O}_2$	126
7.3. Einfluss von $\text{CO}_2$	129
7.4. Einfluss von $\text{H}_2\text{O}$	132
7.5. Einfluss von Luft und eines Luft-Wasser-Gemischs	139
7.6. Zusammenfassung und Diskussion	141
III. Zusammenfassung und Ausblick	144
8. Zusammenfassung	145
9. Ausblick	149
A. Anhang	151
Abbildungsverzeichnis	158
Tabellenverzeichnis	165
Literaturverzeichnis	168
Danksagung	185
Veröffentlichungen	186
Lebenslauf	187

---

Teil I.

Einleitung und Grundlagen

---

---

## 1 Einleitung und Motivation

---

In den letzten Jahrzehnten haben auf Lithium-Ionen-Technologie basierende, wiederaufladbare Batterien stetig an Bedeutung gewonnen. Abbildung 1.1 zeigt mögliche Anwendungsgebiete von Lithium-Ionen-Batterien. Sie reichen von großskaligen Anwendungen wie Energiezwischenspeichern für Eigenheime oder Elektrofahrzeuge bis hin zu kleinskaligen Produkten wie z. B. Mikrobatterien. Mikrobatterien finden z.B. in medizinischen Implantaten oder mikro-elektro-mechanischen Systemen (MEMS) Anwendung [1]. Dem Markt

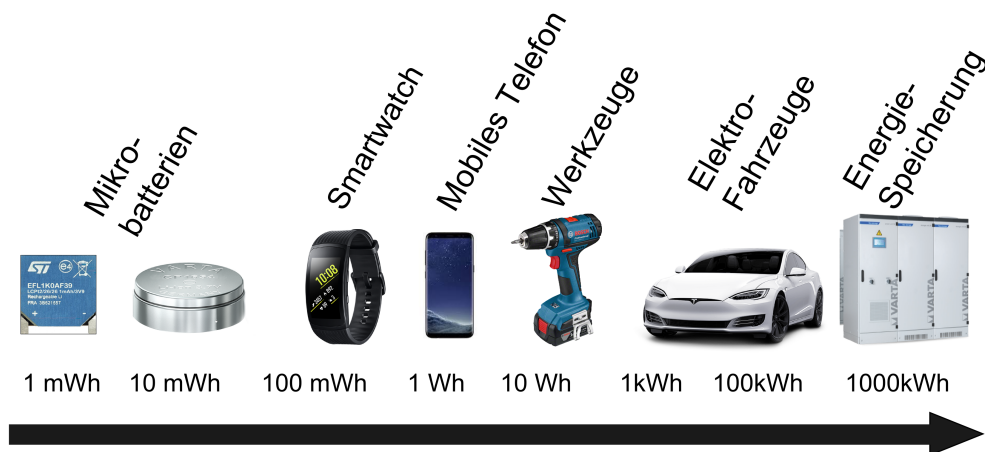


Abbildung 1.1.: Anwendungsgebiete von Lithium-Ionen-Batterien mit den zugehörigen typischen Energiedichten. Die Energiedichten wurden den Produktspezifikationen entnommen [2–8]

für MEMS-Produkte wird nach Aussage der „Yole Développement“-Marktanalysefirma aus Frankreich in den nächsten Jahren eine allgemeine Umsatzsteigerung von etwa 30 % zugesprochen [9]. Aufgrund der bereits vorhandenen und weiter fortschreitenden Miniaturisierung dieser Systeme werden auch an die Energieversorgung hohe technische Anforderungen gestellt. Die Energieversorgung muss hierbei eine hohe Kapazität, hohe Effizienz und eine hohe Lebensdauer bei kleiner Bemaßung und kleinem Gewicht aufweisen. Auf Dünnschichttechnologie basierende Lithium-Ionen-Mikrobatterien gelten in diesem Zusammenhang als mögliche Energieversorger. Sie wurden von der Gruppe um Bates et al. in den Jahren 1995 bis 2000 detailliert untersucht und weiterentwickelt [10–12]. Die Dünnschichtbatterien zeichnen sich dadurch aus, dass typischerweise Feststoffelektrolyte verwendet werden, die für gewöhnlich schwer entzündlich sind und daher als gefahrenfrei gelten. Im Fall von Bates et al. wurden im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium als Kathoden-, Anoden- und Elektrolytmaterialien  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Lithium und LiPON verwendet [12]. Diese Art der Dünnschichtbatterien wurde in den folgenden Jahren kommerzialisiert, ein Nachteil war allerdings ihre relativ geringe Kapazität von etwa  $50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  [13]. Um die Kapazität zu erhöhen, wurden von zahlreichen Gruppen unterschiedliche Konzepte zur Erhöhung der aktiven Oberfläche vorgeschlagen [13]. Die Gruppe um Notten et al. schlug hierbei das Konzept der "3D-integrated all solid state-batterie", auf Deutsch der 3D-integrierten Feststoff-Batterie, vor. Abbildung 1.2 zeigt eine schematische Darstellung dieses Konzepts. Die Anoden-, Elektrolyt- und Kathoden-Schichten sind hierbei auf einem 3D-strukturierten Substrat aufgebracht. Hierdurch wird die aktive Masse bzw. Kapazität pro Grundfläche erhöht. In der



ursprünglich von Notten et al. vorgeschlagenen Variante wird als Substrat ein Siliziumsubstrat verwendet, anschließend folgen als Diffusionsbarrieren-, Anoden-, Feststoffelektrolyt- und Kathodenmaterial die Verbindungen TiN oder TaN, Silizium, LiPON und LiCoO<sub>2</sub> [1]. In Abbildung 1.2 ist die Schichtanordnung von Anode, Elektrolyt und Kathode bewusst anders herum gewählt, da dies den in dieser Arbeit angestrebten Schichtaufbau abbildet und hiermit ebenfalls die Kapazität pro Grundfläche im Vergleich zur planaren Dünnschichtbatterie erhöht wird. Notten et al. errechneten, dass mit solch einem Batteriesystem eine um den Faktor 3 höhere Energiedichte im Vergleich zu herkömmlichen verwendeten integrierten Kondensatoren erreicht werden kann [1].

Beim 3D-integrierten Konzept müssen Technologien verwendet werden, die das Strukturieren und Beschichten von Substraten mit hohen Aspektverhältnissen erlauben. Die Strukturierung von Siliziumsubstraten ist technologisch bereits weit entwickelt und wird in der Industrie bereits verwendet [14]. Die Stufen-konforme Abscheidung von Anoden- und Kathodenmaterialien sowie des Feststoffelektrolyten ist hingegen technologisch noch nicht entwickelt. Physikalische Depositionsverfahren wie z. B. Sputter-Prozesse eignen sich für gewöhnlich nicht zur Beschichtung von Substraten mit hohen Aspektverhältnissen [15]. Hierzu werden chemische Abscheidemethoden, wie die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: **C**hemical **V**apor **D**eposition) oder die Atomlagenabscheidung (engl.: **A**tomic **L**ayer **D**eposition), verwendet. Die CVD-Abscheidung von Siliziumdünnschichten wird schon seit Jahrzehnten erforscht. Neben der thermischen CVD werden auch Plasma-unterstützte sowie Heißdraht-Methoden zur Herstellung von Siliziumdünnschichten verwendet [16–18]. Die Abscheidung des Feststoffelektrolyten und des Kathodenmaterials LiCoO<sub>2</sub> war zu Beginn dieser Arbeit ein relativ neues Forschungsfeld, so dass es hierzu nur wenig veröffentlichte Publikationen gibt [19–24].

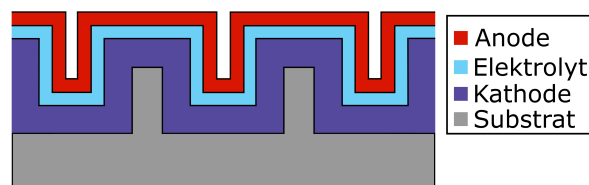


Abbildung 1.2.: Schematische Darstellung der Erweiterung des Dünnschichtbatteriekonzepts in die dritte Dimension, modifiziert nach [1].

### Ziel und Struktur der Arbeit

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung eines chemischen Prozesses zur Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtelektroden aus der Gasphase auf Grundlage von Metall-organischen Präkursoren (MO-CVD). Im Rahmen dieser Entwicklung wurde zusammen mit einem weiteren Doktoranden ein Reaktor konzipiert und aufgebaut. Eine große Herausforderung war hierbei die Zufuhr der beiden Präkursoren, im Besonderen des Lithiumpräkursors, da es sich hierbei um einen Feststoff handelt. Aus diesem Grund wurde der Reaktor flexibel bezüglich der geometrischen Anordnung der Präkursorzufuhren, der Vermischung der Präkursoren vor bzw. nach Eintritt in den Reaktor sowie der Erweiterbarkeit durch z. B. Plasmaspulen gestaltet. Zu Beginn der Arbeit war zunächst die Untersuchung der einzelnen Abscheidereaktionen der beiden Präkursoren ein Ziel. Hierbei lag der Fokus auf der Untersuchung des Einflusses von Prozessparametern auf die Schichtzusammensetzung sowie die Kinetik des Abscheidvorgangs. Auf Grundlage dieser Kenntnisse

---

wurden mit der Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten begonnen. Ziel war hierbei die Abscheidung von Schichten mit geringen Fremdphasenanteilen sowie guter elektrochemischer Funktionalität. Zusätzlich wurde eine Abscheidung mit hoher Stufenbedeckung angestrebt. Zur Optimierung der Dünnschichten wurden der Einfluss von Prozessparametern sowie der Einfluss eines Hochtemperatur-Temperschritts auf die chemische Zusammensetzung und den Fremdphasenanteil untersucht. Diese Arbeiten wurden im Rahmen eines Kooperationsprojektes, geleitet von der Fa. Bosch, durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen ergab sich als weiteres Ziel der Arbeit, ein besseres Verständnis der Wechselwirkung zwischen den abgeschiedenen  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten und dem Reaktivgas zu erarbeiten. Aus diesem Grund wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Interaktion von typischen, im Reaktivgas vorkommenden gasförmigen Spezies mit gesputterten, als Modellsystem dienenden,  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden untersucht.

In dieser Arbeit wurde zusätzlich ein Heißdraht-unterstützter chemischer Gasphasenabscheidungsprozess zur Synthese von Siliziumdünnschichtelektroden optimiert. Der Vorteil dieses Prozesses ist die geringe Substrattemperatur, die zur Herstellung der Schichten verwendet werden kann. Im Fall der Herstellung einer Dünnschichtbatterie werden so die bereits aufgetragenen Kathoden und Feststoffelektrolytschichten nur geringfügig von der Abscheidung der Anode beeinflusst. Zusätzlich ist zu erwarten, dass die 3D-Beschichtungsfähigkeit des Prozesses höher ist als die von typischen PVD-Prozessen. Das Ziel der Optimierung des Heißdraht-unterstützten Gasphasenabscheidungsprozesses war die Abscheidung von funktionalen Siliziumdünnschichten mit hoher Zyklenstabilität unter Verwendung moderater Substrattemperaturen. Hierzu wurde der Einfluss von Prozessparametern auf die Mikrostruktur der Schichten untersucht und ein Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Funktionalität erarbeitet. Ein weiteres Ziel der Arbeit war zudem die Herstellung von funktionalen Dünnschichtbatterien unter Verwendung der entwickelten bzw. optimierten Abscheidungsprozesse von  $\text{LiCoO}_2$  und Silizium. Zur Abscheidung der LiPON-Feststoffelektrolytschichten wurde hierzu eine RF-Kathodenzerstäubungsanlage verwendet, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und in Betrieb genommen wurde.

---

## 2 Allgemeine Grundlagen

---

### 2.1 Lithium-Ionen-Batterien

---

#### 2.1.1 Batterietechnologien

---

Eine Batterie ist ein galvanisches Element, das über eine elektrochemische Reaktion chemische Energie in elektrische Energie umwandelt. Die Energie ist hierbei in den aktiven Elektrodenmaterialien gespeichert. Im Allgemeinen wird zwischen Primärbatterien und Sekundärbatterien unterschieden. Primärbatterien können nur einmal verwendet werden, während Sekundärbatterien wiederaufladbar sind. Die wichtigsten Sekundärbatterietechnologien sind Blei-Säure-, Nickel-Cadmium (Ni-Cd), Nickel-Metallhydrid (Ni-MH) sowie Lithium-Ionen-Batterien. Abbildung 2.1 zeigt die volumetrischen und gravimetrischen Energiedichten der genannten Batteriesysteme. Es ist zu erkennen, dass Lithium-Ionen-Batterien eine höhere gravimetrische und volumetrische Kapazität aufweisen als andere Batterietechnologien. Somit können mit der Lithium-Ionen-Technologie sowohl leichtere als auch kompaktere Batteriesysteme mit hoher Energiedichte realisiert werden. Die hohen Energiedichten der Lithium-Ionen-Technologie liegen zum einen in der hohen spezifischen Kapazität der verwendeten Elektrodenmaterialien und zum anderen in der hohen Zellspannung der Lithium-Ionen-Zellen im Bereich von 3,5–4 V begründet.

Der erste kommerziell erhältliche Lithium-Ionen-Akku wurde von Sony 1990 auf den Markt gebracht [25]. Er bot mehr als die doppelte Speicherkapazität als herkömmliche wiederaufladbare Batterien gleicher Größe und Masse. Seitdem dominieren Lithium-Ionen-Batterien den Markt für tragbare Geräte wie Handys und Tablets.

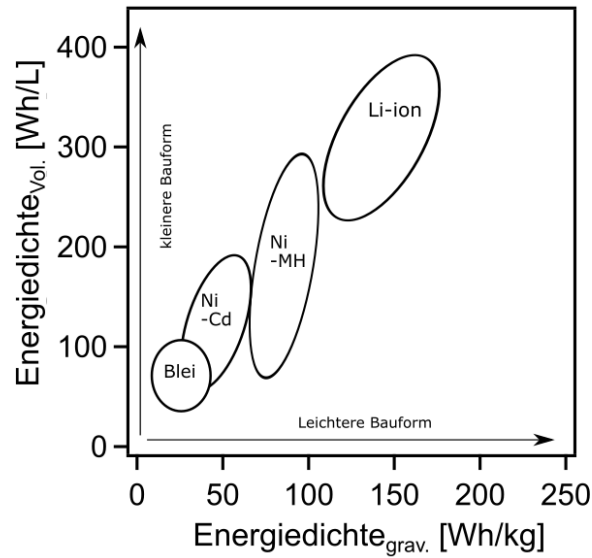


Abbildung 2.1.: Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte der auf Blei-Säure (engl.: Lead-acid), NiCd, Ni-MH und Lithium-Ionen basierenden Batterietechnologien nach [26].

### 2.1.2 Funktionsweise Lithium-Ionen-Batterie

#### Aufbau

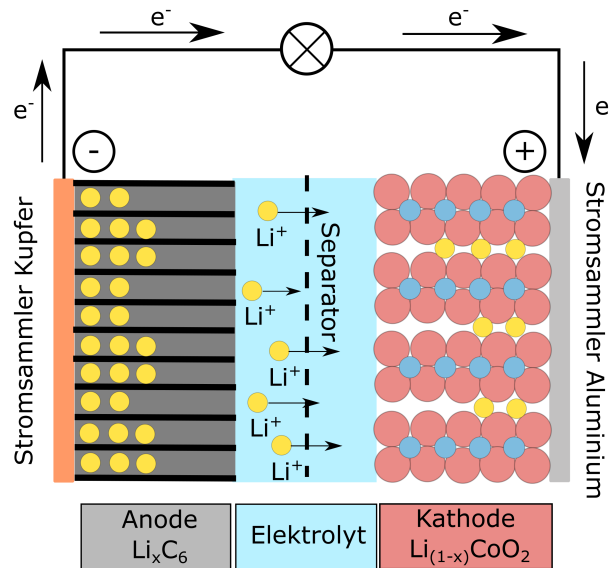
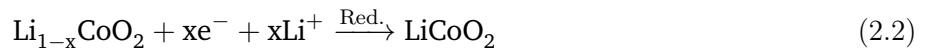


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie nach [27]. Die Bewegung der Li<sup>+</sup>-Ionen und Elektronen ist für den Entladefall dargestellt.

Eine Lithium-Ionen-Batterie besteht im Allgemeinen aus zwei Elektroden, den zugehörigen Stromsammlern und dem Elektrolyten. Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau einer Lithium-Ionen-Zelle sowie deren Lade- bzw. Entladevorgang. Die positive Elektrode besteht in dem gezeigten Fall aus einem lithiierten Cobaltoxid (Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>) und die negative Elektrode aus Graphit. Bei beiden Verbindungen handelt es sich

um sogenannte Interkalationsmaterialien, in deren Kristallstruktur Lithium reversibel ein- und ausgelagert werden kann. Mit  $x$  wird die ein- bzw. ausgelagerte Menge an Lithium angegeben. Die Elektroden sind durch einen mit Flüssigelektrolyt getränkten Separator elektronisch voneinander getrennt. Aufgrund der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten ist ein Austausch von Ionen zwischen den Elektroden hingegen möglich. Während des Entladevorgangs wird die negative Elektrode der Batterie nach Formel 2.1 oxidiert und die positive Elektrode nach Formel 2.2 reduziert.



Hierbei werden innerhalb des Elektrolyten  $\text{Li}^+$ -Ionen und im äußeren Stromkreis Elektronen transferiert. Somit kann ein elektrischer Verbraucher betrieben werden. Während des Ladevorgangs wird dieser Prozess umgekehrt. Im elektrochemischen Sinne ändern sich somit bei Ladung und Entladung der Batterie die Anode und die Kathode. Per Konvention wird bei der Lithium-Ionen-Batterie, wie bei Sekundärbatterien üblich, die Bezeichnung der Elektroden als Anode und Kathode für den Entladevorgang festgelegt. Das elektrochemisch positivere Material ist dementsprechend immer die Kathode. In dem gezeigten Fall also  $\text{LiCoO}_2$ .

---

## Elektrochemische Grundlagen

---

Zum Verständnis der Funktionsweise einer Batterie werden im Folgenden zunächst elektrochemische Grundbegriffe eingeführt. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen den Elektrodenpotentialen einer Halbzelle und der Batteriespannung einer Vollzelle dargestellt.

Zwei in der Elektrochemie verwendete fundamentale Größen sind das chemische und elektrochemische Potential. Das chemische Potential  $\mu_i$  beschreibt die Änderung der freien Enthalpie  $G$  eines Systems bei Hinzufügen eines Mols  $n$  einer neutralen Spezies  $i$  aus einer unendlichen Entfernung und es gilt Formel 2.3.

$$\mu_i = \left( \frac{\delta G}{\delta n} \right)_{p,T,x} \quad (2.3)$$

Weiterhin gilt für das chemische Potential der Komponente  $i$  in einem Teilchengemisch Formel 2.4.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\lambda_i) \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $\lambda_i$  die Aktivität von Komponente  $i$  in dem Teilchengemisch,  $\mu_i^0$  das chemische Potential der Komponente  $i$  in ihrem Standardzustand,  $T$  die Temperatur und  $R$  die universelle Gaskonstante.

Werden geladene Teilchen betrachtet, so wird die Änderung der freien Enthalpie  $G$  eines Systems bei

Hinzufügen eines Mols der geladenen Spezies  $i$  aus einer unendlichen Entfernung durch das elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}_i$  beschrieben und es gilt Formel 2.5.

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi = \mu_i^0 + RT \ln(\lambda_i) + z_i F \varphi \quad (2.5)$$

Hierbei sind  $z_i$ ,  $F$  und  $\varphi$  die Ladung des Teilchens, die Faraday-Konstante und das Galvani-Potential, auch inneres Potential genannt. Es beschreibt das elektrische Potential in einer Phase in Relation zum Potential an dem keine elektrische Wechselwirkung besteht, in unendlicher Entfernung.

Bei einer Elektrode steht ein Elektrodenmaterial in Kontakt zu einem Elektrolyten. In diesem Fall gleichen

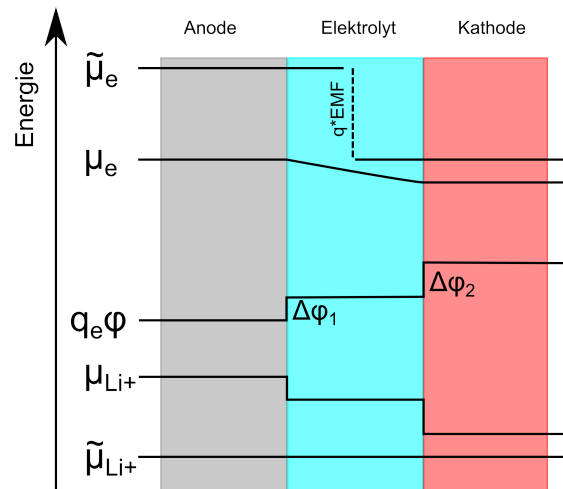


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung des Verlaufs der chemischen Potentiale  $\mu_e$  und  $\mu_{Li^+}$  sowie der elektrochemischen Potentiale  $\tilde{\mu}_e$  und  $\tilde{\mu}_{Li^+}$  von Elektronen und Ionen nach [28]. Zusätzlich sind der Verlauf der Galvanispannung, die Elektrodenpotentiale  $\Delta\varphi_2$  und  $\Delta\varphi_1$  sowie die EMF dargestellt.

sich die elektrochemischen Potentiale der Ionen und Elektronen beider Materialien an und es kommt zu einem Fluss von beweglichen Ladungsträgern. Hierbei baut sich eine elektrische Galvanispannungsdifferenz  $\Delta\varphi$  aus, die auch als Elektrodenpotential  $E$  bezeichnet wird.

Abbildung 2.3 zeigt ein Energiediagramm für den Fall einer Lithium-Ionen-Batterie. Bei einer Lithium-Ionen-Batterie stehen zwei Elektroden mit dem Elektrolyten in Kontakt und es bildet sich an den Grenzflächen jeweils ein elektrochemisches Gleichgewicht der Lithium-Ionen aus. Die Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen entspricht im Gleichgewichtszustand der Elektromotorischen Kraft (EMK).

Elektrodenpotentiale von Lithium-Ionen-Batteriematerialien werden für gewöhnlich auf die metallische Lithiumelektrode bezogen. Hierdurch ergibt sich eine elektrochemische Spannungsreihe mit Lithium als Nullpunkt. Tabelle 2.1 zeigt ausgewählte typische Elektrodenpotentiale von Kathoden und Anodenmaterialien. Mit Formel 2.6 sowie den Literaturwerten kann die Gleichgewichtsspannung einer Lithium-Ionen-Batterie abgeschätzt werden.

$$E_0 = \Delta\varphi_2 - \Delta\varphi_1 = E_2 - E_1 \quad (2.6)$$

Tabelle 2.1.: Elektrodenpotentiale typischer Lithium-Ionen-Batteriematerialien aufgeteilt in Kathoden und Anodenmaterialien.

	Material	Potential [V vs. Li/Li <sup>+</sup> ]
Anoden	Li metal	0
	Graphit	0,1
	Silizium	0,16
Kathoden	LiCoO <sub>2</sub>	3,9
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,0
	LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	4,8
	LiFePO <sub>4</sub>	3,4

---

### Überspannung

---

Beim Laden bzw. Entladen oder im Allgemeinen bei Stromfluss treten in einer Batterie für gewöhnlich Überspannungen auf. Überspannungen werden von der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und vom Stofftransport im Elektrolyten und in den Elektroden verursacht. Aufgrund der auftretenden Überspannungen ist die aktuelle Batteriespannung während des Lade- bzw. Entladevorgangs für gewöhnlich größer bzw. kleiner als die offene Zellspannung. Für die Überspannung  $\eta$  einer elektrochemischen Vollzelle gilt dementsprechend Formel 2.7. Die durch die Überspannungen auftretende Polarisation wird normalerweise je nach ursächlichem Mechanismus in eine Ohm'sche, eine Aktivierungs- sowie eine Konzentrations-Polarisation unterteilt [27]. Die Polarisation hängt von dem während des Batteriebetriebs fließenden Stroms ab und nimmt für gewöhnlich bei Erhöhung des Stroms zu [27].

$$\eta = E_{\text{aktuell}} - E_{\text{GGW}} \quad (2.7)$$

---

### Kapazität und C-Rate

---

Die Kapazität ist das Produkt aus dem während des Entladevorgangs geflossenen Strom und der für den Entladevorgang verwendeten Zeit. Die theoretische Kapazität einer Elektrode ist durch die Materialien und deren verwendeter Menge definiert. Neben der absoluten Kapazität einer Elektrode wird die Kapazität oft auf die Masse oder das Volumen des eingesetzten Materials bezogen. Hierzu werden die Begriffe gravimetrische und volumetrische Kapazität verwendet. Als gravimetrische Kapazität wird die Kapazität bezogen auf die Elektrodenmasse bezeichnet. Als volumetrische Kapazität wird die Kapazität bezogen auf das Elektrodenvolumen bezeichnet. In dieser Arbeit wird neben der Entladekapazität auch die Ladekapazität diskutiert und verwendet. Sie ist das Produkt aus während des Ladevorgangs geflossenem Strom und der für den Ladevorgang verwendeten Zeit.

Der Lade- bzw. Entladestrom von Batterien wird oft mit dem Begriff der C-Rate beschrieben. Formel 2.8 zeigt den Zusammenhang zwischen C-Rate, der zum Laden bzw. Entladen benötigten Zeit  $h$  sowie dem verwendeten Strom  $i$ .

$$\text{C-Rate} = \frac{1}{h} = i/C \quad (2.8)$$

---

Eine höhere C-Rate bedeutet somit, dass die Batterie weniger Zeit zur Ladung bzw. Entladung benötigt. Dies wird meist durch die Erhöhung des Lade- bzw. Entladestroms gewährleistet.

---

## Effizienz und Zyklenstabilität

---

Als Effizienz  $\eta$  wird das Verhältnis von Lade- zu Entladekapazität bezeichnet (Formel 2.9). Die Effizienz gibt Auskunft über die Reversibilität und die Zyklenstabilität der Batterie. Eine geringe Effizienz deutet für gewöhnlich darauf hin, dass ungewollte Nebenreaktionen auftreten oder die Elektrode während des Zyklivorgangs zerstört wird und dementsprechend eine geringe Zyklenstabilität aufweist.

$$\eta = \frac{C_{Ladung}}{C_{Entladung}} \quad (2.9)$$

---

### 2.1.3 3D-Dünnschichtbatterien

---

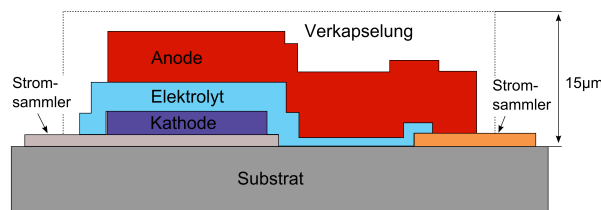


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung einer kommerziellen Dünnschichtbatterie nach [29].

Abbildung 2.4 zeigt die schematische Darstellung einer planaren Dünnschichtbatterie. Bei Dünnschichtbatterien handelt es sich um sogenannte Feststoffbatterien mit kleiner Bauteilgröße. Der prinzipielle Aufbau dieser Batterien unterscheidet sich nicht vom gewöhnlichen Lithium-Ionen-Batterieaufbau. Als Elektrolyt wird in Dünnschichtbatterien allerdings, anders als bei gewöhnlichen Lithium-Ionen-Batterien, ein Feststoff verwendet. Um einen geringen Gesamtwiderstand des Elektrolyten zu gewährleisten, wird der Elektrolyt als dünne Schicht ausgelegt. Vorteile der Dünnschichtbatterien sind zum einen ihr Miniaturisierungsgrad und zum anderen die erhöhte Sicherheit aufgrund der Verwendung eines Feststoffelektrolyten. Er ist im Gegensatz zu den meisten Flüssigelektrolyten nicht entflammbar. Miniaturisierte Batterien können zum Beispiel zum autonomen Betrieb von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) verwendet werden. Zusätzlich sind aufgrund der erhöhten Sicherheit auch Anwendungsgebiete im medizinischen Bereich vorstellbar.

1972 wurden bereits die ersten Ergebnisse zu Lithium-Ionen-Feststoffbatterien veröffentlicht [30]. Als funktionale Materialien wurden hier eine Lithium-Anode, auf Lithiumiodid basierende Feststoffelektrolyten sowie eine Metall-Iodid-Kathode verwendet [30]. Seitdem wurden weitere Feststoffelektrolyten basierend auf Lithium-Phosphaten, Lithium-Metall-Phosphaten sowie Polymer-Elektrolyten untersucht [31–33]. Die ersten wiederaufladbaren planaren Dünnschichtfeststoffbatterien wurden von der Gruppe um Bates et al. intensiv in den 1990ern untersucht und patentiert [10, 29, 34–38]. In diesen Arbeiten wurden vor allem ionisch leitfähige Gläser, allen voran LiPON, als Feststoffelektrolyten verwendet. Unter dem Produktnamen THINERGY der Firma Infinite Power Solutions wurden die ersten Dünnschichtbatterien etwa im Jahr 2010



kommerzialisiert, wurden allerdings mittlerweile aus dem Produktsortiment entfernt (Stand: Dezember 2017).

Die Gruppe um Notten stellte in ihren Arbeiten Konzepte vor, in denen Dünnschichtbatterien in die dritte Dimension erweitert werden. Eine detaillierte Zusammenfassung der verschiedenen Ansätze liefert die Arbeit von Oudenhoven et al. [39]. Das Konzept der sogenannten 3D-integrierten Feststoffbatterie ist in Abbildung 2.5 a) schematisch dargestellt [39]. Ein wesentlicher Unterschied zur planaren Dünnschichtbatterie ist, dass das Substrat im Gegensatz zur planaren Dünnschichtbatterie 3D-strukturiert vorliegt. Die funktionalen Batteriematerialien werden bei diesem Batteriekonzept auf dem strukturierten Substrat aufgebracht. Hierdurch wird zum einen bei gleicher Schichtdicke die aktive Masse auf der gleichen Grundfläche erhöht, zum anderen wird die Leistungsdichte, die durch die Menge an aktiver Grenzfläche pro Fläche bestimmt wird, erhöht. Ebenfalls ist eine Schichtanordnung, wie sie in Abbildung 2.5 b) dargestellt ist, vorstellbar. In diesem Fall wird die Kathode als erste Schicht auf das strukturierte Substrat aufgebracht. Anschließend muss als abschließende aktive Schicht ein Anodenmaterial aufgebracht werden. Eine Schwierigkeit in der Herstellung

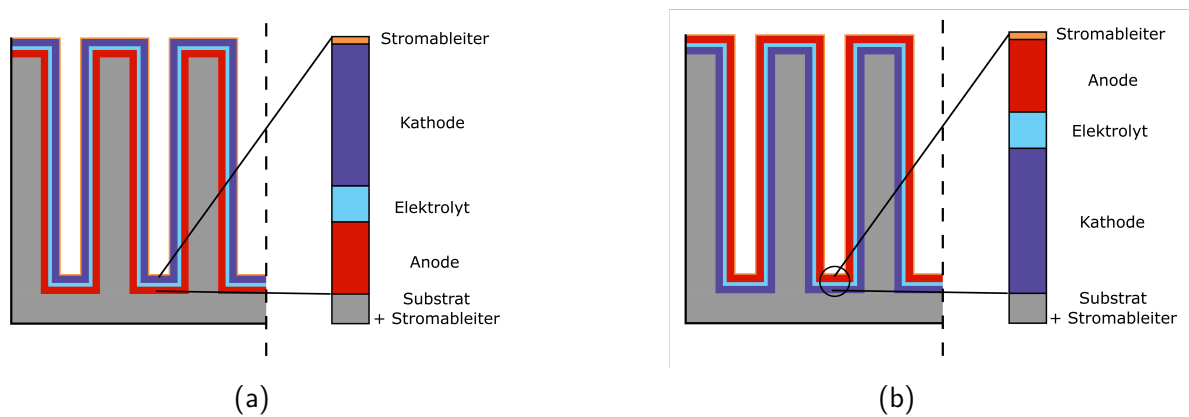


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung eines 3D-Dünnschichtkonzepts mit a) der Kathode als letzter aufzubringender Schicht [39] sowie eine alternative Anordnung b) mit der Anode als letzter aufzubringender Schicht.

dieser Batterien ist das Aufbringen der Elektroden und des Elektrolyten auf strukturierte Substrate. Zum Beschichten dieser Strukturen ist zum Beispiel die chemische Gasphasenabscheidung oder Atomlagen-Abscheidung (CVD und ALD) geeignet. In dem in Abbildung 2.5 a) dargestellten 3D-Batteriekonzept ist die Herstellung der Anode mit üblicher Halbleitertechnik möglich. Hierzu wird lediglich ein Siliziumwafer strukturiert. Anschließend werden sequenziell die funktionalen Batterieschichten aufgebracht. In der Literatur konnte keine Veröffentlichung, die über eine erfolgreiche Herstellung einer 3D-Dünnschichtbatterie berichtet, gefunden werden.

#### 2.1.4 Kathodenmaterial $\text{LiCoO}_2$

##### Kristallstrukturen von $\text{LiCoO}_2$

Als Kathodenmaterialien werden in Lithium-Ionen-Batterien für gewöhnlich Interkalationsverbindungen eingesetzt. Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ) gehört zur Familie dieser Interkalationsmaterialien und ist als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien kommerziell weit verbreitet [40].  $\text{LiCoO}_2$  liegt im Wesentlichen in zwei stabilen Strukturen, der Tieftemperaturphase (engl.: **L**ow **T**emperature, LT) und der Hochtempe-

---

raturphase (engl.: **H**igh **T**emperature, HT), vor. Die Bezeichnung dieser beiden Phasen bezieht sich auf deren Präparationsbedingung. Zur Synthese der Tieftemperaturphase werden bei der Feststoffsynthese niedrige Temperaturen von etwa 400 °C und bei der Hochtemperaturphase hohe Temperaturen von etwa 800 °C verwendet. Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimente von Gummow et al. haben gezeigt, dass die LT-Phase in einer Spinell-artigen Schichtstruktur vorliegt [41, 42]. Die Struktur weicht leicht von einer idealen Schichtstruktur ab, da 6 % der Kobalt-Ionen oktaedrische Gitterplätze der Lithiumschichten besetzen [41]. In der Arbeit von Rossen et al., in der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Proben mittels elektrochemischer Messungen und Röntgenbeugungsexperimenten untersucht wurden, wird als Kristallstruktur der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase ebenfalls eine Spinell-artige Struktur mit der Raumgruppe Fd3m festgestellt [43]. In der kubisch dichten Kugelpackung der Sauerstoff-Anionen sind die Lithium- und Kobalt-Kationen dabei jeweils in alternierenden Schichten der Komposition Co(0,75)Li(0,25) sowie Co(0,25)Li(0,75) senkrecht zu den  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen im kubischen Gitter angeordnet [43]. Die Gitterparameter der Spinell-artigen Struktur wurden von Gummow et al. bestimmt und betragen  $a = 2,8297 \text{ \AA}$  und  $c = 13,868 \text{ \AA}$  [41]. Ihr Quotient beträgt  $c/a = 4,9$ , was dem idealen Wert der kubisch dichtesten Kugelpackung von  $c/a = 4,899$  sehr nahekommt [41]. Da die experimentell bestimmte Kationenverteilung zwischen der Kationenverteilung der Schicht- bzw. Spinellstruktur liegt, und Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten große Ähnlichkeiten zur lithiierten Spinellstruktur Li<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aufweisen, wird die LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase von Gummow et al. in weiterführenden Untersuchungen daher als Quasi-Spinell-Phase bezeichnet [44].

HT-LiCoO<sub>2</sub> liegt im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe R $\bar{3}m$  vor. Abbildung 2.6 zeigt vier Einheitszellen der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Struktur. Die Kobalt- und Lithium-Ionen sind schichtweise in den Oktaederlücken des Sauerstoffgitters, welches eine Stapelfolge von ABCABC besitzt, angeordnet. Die in der Literatur berichteten Gitterparameter liegen für den Gitterparameter  $a$  bei 2,815–2,816 Å und für den Gitterparameter  $c$  bei 14,05–14,08 Å, was ein  $c/a$ -Verhältnis von 4,98–5,00 ergibt [45–47]. Dieser Wert liegt deutlich über dem Wert der ideal dichten kubischen Kugelpackung von  $c/a = 4,899$ . Die Einheitszelle ist dementsprechend verzerrt.

Mit Hilfe von Neutronen- und Röntgenbeugung wurden von Levasseur et al. sowohl die Besetzung von Lithium-Plätzen durch Kobalt-Ionen als auch die Besetzung von Tetraederlücken durch Li- oder Kobalt-Ionen ausgeschlossen [48].

Werden die Beugungsmuster der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase und der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase in Abbildung 2.7 betrachtet, so ist ersichtlich, dass diese annähernd identisch sind. Durch die hexagonale Verzerrung der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase sind allerdings geringe Unterschiede in den Beugungsmustern zu erkennen. Der (222)- und (444)-Reflex der LT-Phase spaltet in die (006)- und (012)- bzw. (018)- und (110)-Reflexe der HT-Phase auf [49]. Eine Unterscheidung der beiden Phasen kann daher aufgrund der starken Ähnlichkeit der Beugungsbilder bei stark orientierten Schichten erschwert sein [50]. In diesem Fall kann die Raman-Spektroskopie als alternative Methode verwendet werden [50].

## Elektrochemische Eigenschaften und Interkalationsprozess

Die elektrochemischen Eigenschaften der HT- und der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase unterscheiden sich trotz der ähnlichen Struktur deutlich. Abbildung 2.8 zeigt CV-Messungen von LT-, und HT-LiCoO<sub>2</sub> sowie die Lade/Entlade-Kurven von LT- und HT-LiCoO<sub>2</sub>. Es ist ersichtlich, dass sich die Lagen der Reduktions- und

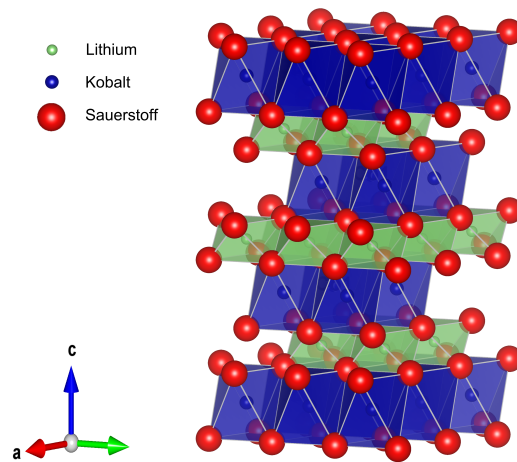


Abbildung 2.6.: Darstellung der Struktur von HT-LiCoO<sub>2</sub>. Die Abbildung wurde auf Grundlage der Daten von Lin et al. mit der Software VESTA erstellt [51].

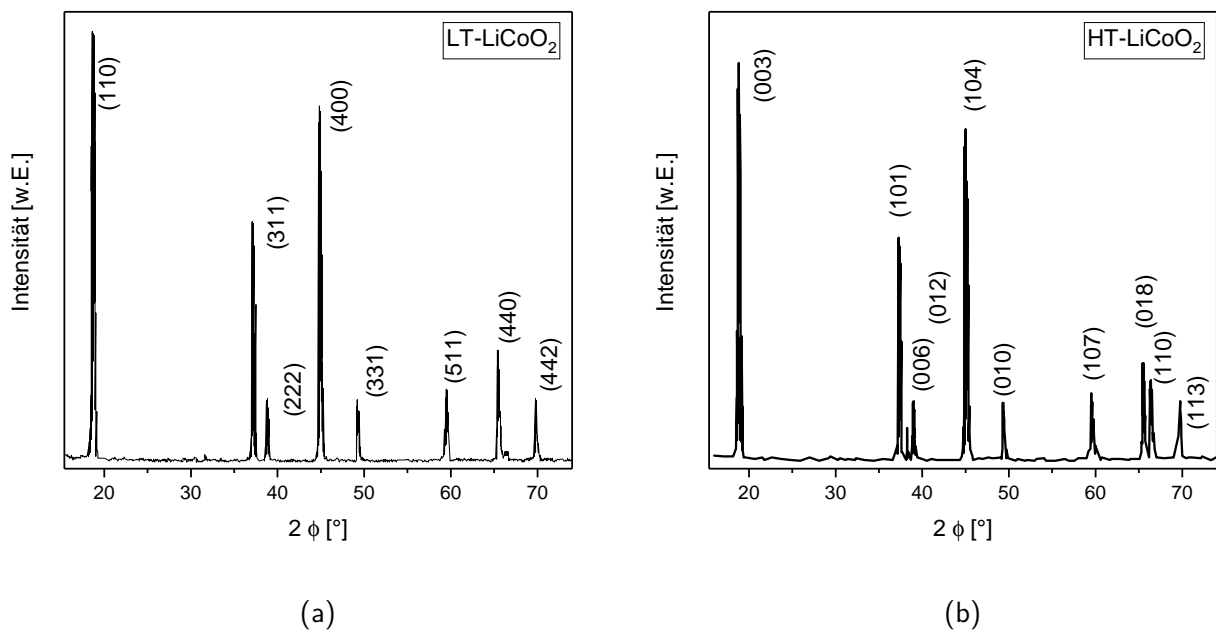


Abbildung 2.7.: Röntgendiffraktogramme der LT- (a) sowie der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase (b), nach [49].

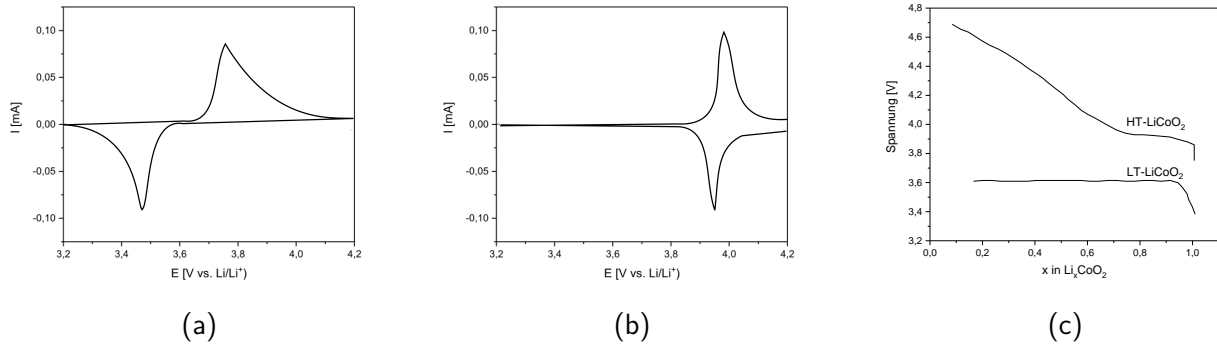


Abbildung 2.8.: Cyclovoltammogramm von LT- (a), HT-LiCoO<sub>2</sub> (b) sowie Lade/Entladekurven von LT- bzw. HT-LiCoO<sub>2</sub> (c) nach [41, 52].

Oxidationspeaks in LT- und HT-LiCoO<sub>2</sub> unterscheiden. Das Entladeplateau liegt für LT-LiCoO<sub>2</sub> bei 3,6 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, während es bei HT-LiCoO<sub>2</sub> bei Werten von etwa 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, liegt. Neben der geringeren Entladespannung zeigt LT-LiCoO<sub>2</sub> im Allgemeinen zudem eine schlechte Zyklierbarkeit sowie geringe Entladekapazitäten von etwa  $80 \frac{mAh}{g}$  im Vergleich zu HT-LiCoO<sub>2</sub> mit typischen Werten von 130-140  $\frac{mAh}{g}$  [53, 54]. Hieraus ergibt sich eine geringe Relevanz von LT-LiCoO<sub>2</sub> in kommerziellen Anwendungen. Daher wird sich im weiteren Verlauf auf die Beschreibung des Interkalationsprozesses in HT-LiCoO<sub>2</sub> fokussiert. Weiterführende Literatur zu LT-LiCoO<sub>2</sub> findet sich in den Quellen [41, 44, 54, 55].

Die Strukturänderung während des Ladevorgangs von HT-LiCoO<sub>2</sub> wurde von zahlreichen Forschern untersucht [47, 56–61]. Im Folgenden wird die Interkalationsreaktion im Bereich von 3–4,2 V diskutiert. Dies entspricht einem Lithiumanteil von  $x=0,5-1$  in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>. Das zugehörige Phasendiagramm ist in Abbildung 2.9 dargestellt [56]. Zu Beginn des Ladevorgangs existiert im Bereich  $0,94 < x \leq 1$  die ursprüngliche hexagonale

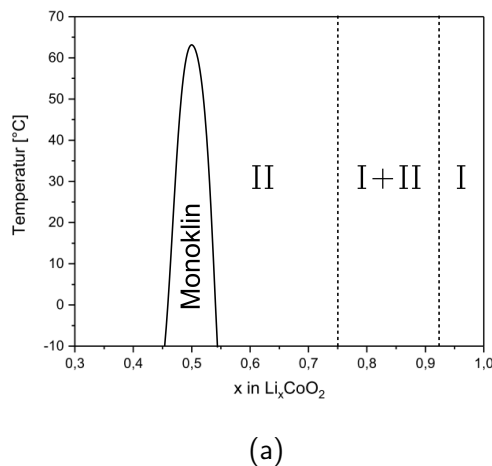


Abbildung 2.9.: Phasendiagramm von HT-LiCoO<sub>2</sub> nach [56]. I entspricht hierbei der hexagonalen O3-Phase und II einer stärker deinterkalierten LiCoO<sub>2</sub>-Phase.

O3-Phase, in der die Sauerstoffatome eine ABC-Stapelfolge aufweisen. Diese Phase wird in Abbildung 2.9 mit „I“ bezeichnet. Co<sup>4+</sup>-Ionen liegen hier gelöst im Co<sup>3+</sup>-Ursprungsgitter der LiCoO<sub>2</sub>-Phase vor [58]. In dem Bereich  $0,75 < x \leq 0,94$  findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt, bei dem die ursprüngliche

---

Phase ( $\text{Li}_{0,94}\text{CoO}_2$ ) und eine stärker deinterkalierte  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Phase koexistieren [56]. Die stärker deinterkalierte Phase wird in der Abbildung mit „II“ bezeichnet. Mittels der Kombination von elektrochemischer Zyklierung, Röntgendiffraktometrie, NMR-Messungen und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurde von Ménétrier et al. gezeigt, dass der beobachtete Zweiphasenbereich hauptsächlich aufgrund eines auftretenden Metall/Nicht-Metall-Übergangs und nicht aufgrund von strukturellen Änderungen auftritt [58]. Hierbei wurde zudem gezeigt, dass die  $\text{Li}_{0,94}\text{CoO}_2$ -Phase isolierenden und die stärker deinterkalierte  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ -Phase metallischen Charakter aufweist. Dem Zwei-Phasen-Gebiet schließt sich im Bereich von  $0,5 < x \leq 0,75$  ein Ein-Phasen-Gebiet an [56]. Bei  $x \sim 0,5$  wird von Reimers et al. ein weiterer Phasenübergang beobachtet. Hier durchlaufen die Lithium-Ionen einen Ordnungs/Unordnungs-Übergang. Dieser Phasenübergang wird von einer Gitterverzerrung von hexagonaler zu monokliner Symmetrie begleitet. Während des Deinterkationsprozesses vergrößert sich nach Reimers et al. in dem Bereich von  $0,5 < x \leq 1$  des Gitterparameters  $c$  der hexagonalen Einheitszelle [56]. Dies entspricht einer Erhöhung des Abstandes der  $\text{CoO}_2$ -Schichten, die aufgrund der zunehmenden abstoßenden Kräfte der Sauerstofflagen, die nicht mehr durch Lithium-Ionen kompensiert werden, hervorgerufen werden.

In einer aktuelleren Arbeit von Lu et al. wird mittels STEM-Untersuchungen in dem Zwei-Phasen-Gebiet von  $0,75 < x \leq 0,94$  zusätzlich das Auftreten der O2-Phase beobachtet [60]. Hier liegen die Sauerstoffatome in ABACABAC-Stapelfolge vor [60]. Zusätzlich durchläuft HT- $\text{LiCoO}_2$  bei Lu et al. bei  $x = 0,5$  wie bei Reimers et al. einen Ordnungs/Unordnungs-Phasenübergang [60]. Die O2- $\text{LiCoO}_2$ -Struktur geht dabei nach Lu et al. in die O1- $\text{LiCoO}_2$ -Struktur, in der die Sauerstoffatome in ABABAB-Stapelfolge vorliegen, über [60]. Die Lithium-Ionen ordnen sich hierbei senkrecht zu (101)-Ebenen im O1- $\text{LiCoO}_2$ -Strukturtyp an [60]. Normalerweise zeigen  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden bis zu einer Stöchiometrie von etwa  $x = 0,5$  reversibles Interkalationsverhalten. Dies entspricht einem Elektrodenpotential von einem reversiblen Potentialfenster von 3,5–4,2 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Bei Werten von  $x \leq 0,4$  wird im Allgemeinen irreversibles Verhalten beobachtet. Untersuchungen von Amatucci et al. zeigen, dass es in diesem Bereich zu einer drastischen Verringerung der Gitterkonstanten  $c$  kommt [47, 62]. Als Ursache nennen Amatucci et al. die Abstoßung der  $\text{CoO}_2$ -Schichten, die aufgrund der herabgesetzten Abschirmung durch die entnommenen Lithium-Ionen zustande kommt [47]. Diese Veränderung der Gitterkonstanten wird von Amatuchi et al. mit einem Kobaltverlust des  $\text{LiCoO}_2$ -Materials, der sich im experimentellen Aufbau auf dem Anodenmaterial niederschlägt, in Zusammenhang gebracht. Zusätzlich beobachten Wang et al., dass es in dem genannten Potentialbereich zu erhöhten mechanischen Spannungen im  $\text{LiCoO}_2$ -Material kommt [63]. Hierdurch werden Risse gebildet, die dazu führen können, dass Körner in kleinere Partikel zerfallen und somit die Zyklierbarkeit vermindert wird [63]. Weitere Arbeiten, die sich mit der Strukturänderung in dem Stöchiometriebereich von  $x < 0,4-0,5$  beschäftigen, finden sich in [47, 64, 65].

## Elektronische Struktur

Die vereinfachte elektronische Struktur einer vollständig lithiierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Nach van Elp et al. und Czyzyk et al. liegen die  $\text{Co}^{3+}$ -Valenzelektronen mit Elektronenkonfiguration  $3d^6$  in einer low-spin-Konfiguration ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) vor [67, 68]. Der  $\text{Co}^{3+}$  low-spin-Zustand wird hierbei von der verzerrten oktaedrischen Umgebung mit verringerten Co-O-Abständen stabilisiert [68]. Zudem liegen die  $t_{2g}$ -Orbitale energetisch nahe an den O2p-Orbitalen, wodurch es zu einer Wechselwirkung von  $\text{Co}3d_{t_{2g}}$  und O2p-Orbitalen kommt. Zum einen resultiert dies in einer leichten Verbreiterung der  $\text{Co}3d_{t_{2g}}$ -Level.

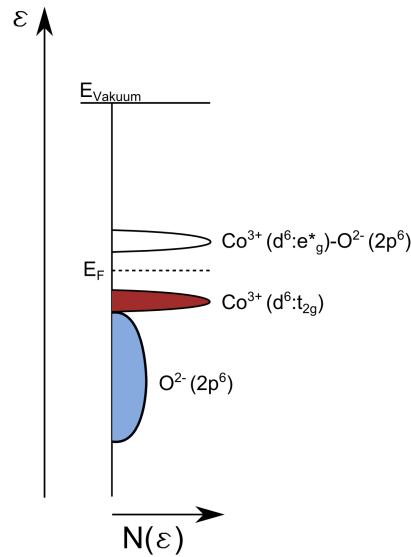


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von  $\text{LiCoO}_2$  im vollständig lithiierten Zustand nach [66].

Zum anderen resultieren hieraus ein kovalenter Bindungsanteil der Co-O-Bindung und eine Delokalisierung der Elektronen über den  $\text{Co}_6$ -Oktaeder. Kushida et al. haben allerdings mithilfe von temperaturabhängigen Widerstandsmessungen an HT- $\text{LiCoO}_2$ -Proben gezeigt, dass der vorliegende Leitungsmechanismus auf Hopping-Prozessen beruht. Hieraus kann geschlossen werden, dass die  $\text{Co}3d_{t2g}$ -Zustände trotz der  $\text{Co}3d_{t2g}$ - $\text{O}2p$ -Hybridisierung weitgehend lokalisiert vorliegen [69].

Der energetisch tiefliegende Teil des Valenzbands setzt sich überwiegend aus Sauerstoff 2p ( $\text{O}2p$ )-Zuständen zusammen. Hybridisierte  $\text{Co}3d_{e_g}$ - $\text{O}2p$ -Zustände bilden das Valenzbandmaximum [68]. Das halbleitende Verhalten von  $\text{LiCoO}_2$  ergibt sich aus der Vollbesetzung der Valenz- $t2g$ -Zustände und den leeren energetisch separierten  $e_g^*$ -Leitungsbandzuständen [70].

Bei der Entnahme von Lithium werden die Elektronen aus dem  $t2g$ -Band entzogen und die elektronische Konfiguration ändert sich von  $\text{Co}^{3+}$  (low spin) zu  $\text{Co}^{4+}$  (low spin). Ab einem Potential von 4,2 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , welches einem Wert von  $x=0,5$  in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  entspricht, steigt die  $\text{Co}3d$ - $\text{O}2p$ -Hybridisierung. Dies resultiert in einem Lochtransfer in die  $\text{O}2p$ -Zustände und in einer Verbreiterung der Valenzbandstrukturen.

---

### 2.1.5 Anodenmaterial Silizium

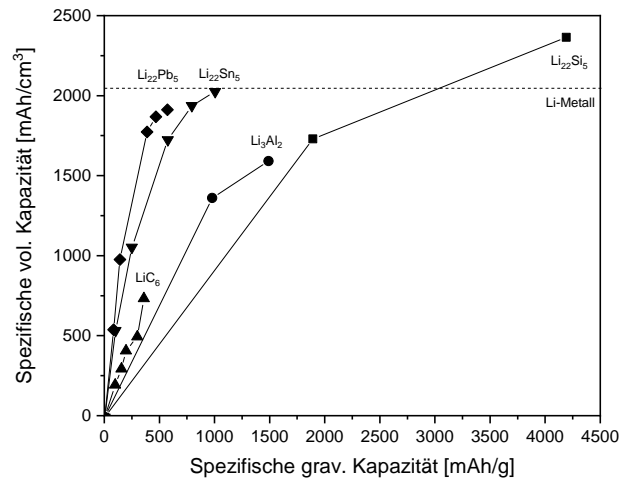
---

#### Elektrochemische und strukturelle Eigenschaften während der Lithiumein- und -auslagerung.

---

Bei Silizium handelt es sich um ein sogenanntes Legierungsanodenmaterial, bei dem während der Lithiumeinlagerung Silizium-Lithium-Legierungen gebildet werden. Es gilt aufgrund seiner hohen volumetrischen sowie gravimetrischen Kapazität seit einiger Zeit als vielversprechendes Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien [71–73]. Ein Vergleich der typischen Kapazitäten von unterschiedlichen Anodenmaterialien ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die vollständig lithiierte Siliziumphase  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  im Vergleich zur vollständig lithiierten Kohlenstoffphase  $\text{LiC}_6$  eine um den Faktor 3,2 höhere volumetrische und eine um den Faktor 11,6 höhere gravimetrische Kapazität aufweist. Zusätzlich zeigt

Silizium auch im Vergleich zu anderen Materialien mit hoher volumetrischer Kapazität wie z. B. Zinn eine deutlich höhere gravimetrische Kapazität.



(a)

Abbildung 2.11.: Gravimetrische und volumetrische Kapazität typischer Anodenmaterialien nach [74].

Kristallines und amorphes Silizium zeigt im Allgemeinen unterschiedliche chemische Eigenschaften. Im Folgenden werden zunächst die elektrochemischen Eigenschaften von kristallinem und anschließend die elektrochemischen Eigenschaften von amorphem Silizium diskutiert. Auf Grundlage des Phasendiagramms von Silizium in Abbildung 2.12 a) können während der Lithiumeinlagerung unterschiedliche Lithium-Silizium-Legierungen der Stöchiometrien  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  und  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  erwartet werden [75]. Abbildung 2.12 b) zeigt den ermittelten Potentialverlauf der Autoren Wen et al. und Limthongkul et al. während der Lithierung [76, 77]. Wen et al. untersuchten die chemische Diffusion von Li im Li-Si-System an kristallinen Siliziumproben mittels elektrochemischer Titration bei 415 °C [76]. Limthongkul et al. untersuchten die strukturellen Veränderungen von kristallinen Siliziumproben während der Lithierung bei Raumtemperatur [77]. Während der elektrochemischen Titration bei 415 °C ändert sich das elektrochemische Potential der Elektrode mit zunehmendem Lithiumgehalt sprunghaft bei den für die Phasen  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  und  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  erwarteten Lithiumgehalten. Die bei Raumtemperatur zyklerte Probe zeigt im Gegensatz hierzu bei der Lithiumeinlagerung über den gesamten Bereich eine leicht abfallende Kurve im Bereich von 0,1 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , was in der Literatur mit dem Durchlaufen eines Zwei-Phasen-Gebiets in Verbindung gebracht wird [78, 79]. Die von Limthongkul et al. erhobenen Strukturdaten zeigen, dass kristallines Lithium bei der Lithiumeinlagerung zu amorphem Silizium der allgemeinen Form  $\text{Li}_x\text{Si}$  umwandelt. Die Autoren bezeichnen diesen Prozess als “solid-state amorphization“ [77]. Weiterführende Arbeiten von Obrovac et al. und Li et al., in denen die strukturellen Änderungen von kristallinen Siliziumproben während der elektrochemischen Zyklierung untersucht wurden, bestätigen diese Beobachtung [73, 80]. Untersuchungen von Chon et al. und Liu et al., die den Lithierungsprozess mittels Rasterelektronenmikroskopie und in-situ-Transmissionselektronenmikroskopie charakterisieren, zeigen, dass die kristalline und die amorphe Phase während des Lithierungsprozesses durch eine scharfe Reaktionsfront mit einer Dicke von ~1 nm voneinander

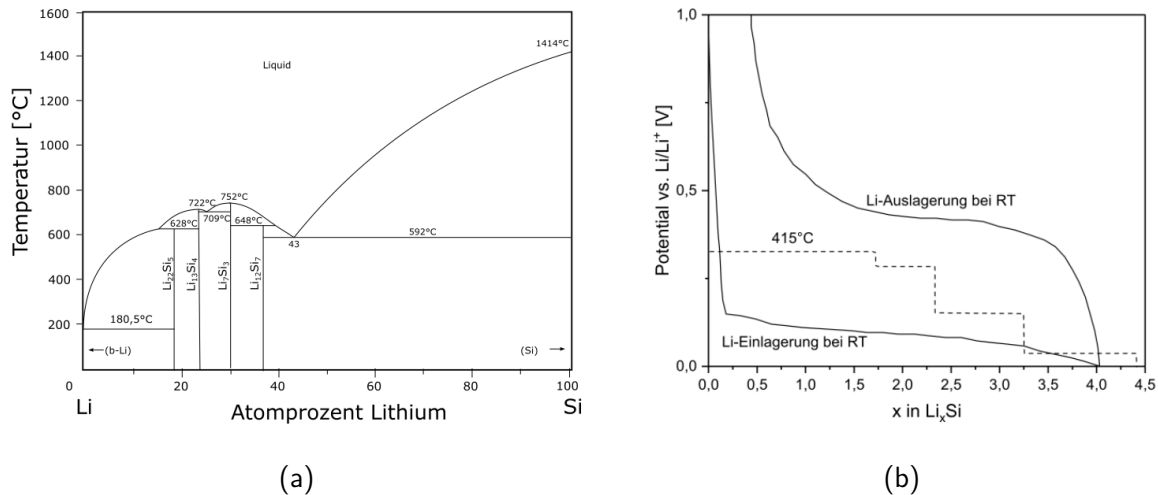


Abbildung 2.12.: Li-Si-Phasendiagramm nach [75] (a) sowie Lade/Entladekurven von kristallinem Silizium im elektrochemischen Gleichgewicht bei 415 °C sowie bei Raumtemperatur nach [76–78] (b).

getrennt sind [81, 82]. Als Eindringmechanismus wird von Liu et al. angenommen, dass sich Lithium-Ionen zunächst zwischen die  $\{111\}$ -Ebenen des kristallinen Siliziums drängen. Anschließend erfolgt der Einbau der abgelösten Siliziumatome in die  $\text{Li}_x\text{Si}$ -Phase [82]. Das Eindringen der Lithium-Ionen erfolgt hierbei stets in  $\langle 112 \rangle$ - und  $\langle 110 \rangle$ -Richtung und ist demnach anisotrop [82]. Zusätzlich werden die  $\{111\}$ -Ebenen Ebene für Ebene abgetrennt. Diese Anisotropie des Lithiierungsprozesses ist ebenfalls in den Arbeiten von Lee et al. sowie Goldman et al., in denen der Lithiierungsprozess von Siliziumnanodrähten und Siliziummikrostrukturen untersucht wird, zu erkennen [83–85]. Obrovac et al. und Li et al. beobachten bei Unterschreiten eines Potentials von 0,05 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  neben der solid-state-amorphization auch die Ausbildung der metastabilen kristallinen  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase [73, 80]. Diese Phase wandelt sich bei der Delithierung bei Potentialen von etwa 0,4 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  wieder in amorphes Silizium der allgemeinen Form  $\text{Li}_x\text{Si}$  um [73, 80]. Wird Silizium oberhalb von 0,05 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  zyklert, liegt kristallines Silizium daher aufgrund der irreversiblen solid-state-amorphization im Wesentlichen nur im ersten Zyklus vor. Anschließend liegt amorphes Silizium vor, welches sich in seinen elektrochemischen Eigenschaften von kristallinem Silizium unterscheidet.

Eine der ersten Arbeiten, die sich mit den elektrochemischen Eigenschaften von amorphem Silizium beschäftigt, ist die Arbeit von Beaulieu et al. In der Arbeit werden kontinuierliche und strukturierte amorphe Silizium-Dünnschichten galvanostatisch zyklert und deren Volumenänderung untersucht. Abbildung 2.13 a) zeigt den in der Arbeit von Beaulieu bestimmten typischen Potentialverlauf einer amorphen Siliziumschicht bei der galvanostatischen Zyklierung [86]. Im Vergleich zu kristallinen Schichten ist zu erkennen, dass sich das Potential mit der Zeit kontinuierlich verändert und kein Lade- bzw. Entladeplateau ausgebildet wird. In der Arbeit von Obrovac et al., in der die strukturelle Änderung von Silizium während der Lithiumein- und -auslagerung untersucht wird, werden aus den Lade/Entladekurven der Siliziumelektroden  $dQ/dE$ -Kurven berechnet. Abbildung 2.13 b) zeigt die von Obrovac et al. bestimmte  $dQ/dE$ -Kurve einer amorphen Siliziumelektrode aus der genannten Arbeit [73]. Es sind zwei Potentiale zu erkennen, bei denen die Ein- bzw. -Auslagerung von Lithium in amorphes Silizium auftritt. Die hier ablaufenden Reaktionen werden als Hochspannungs- und Niederspannungs-Einlagerung bzw. Auslagerung von Lithium bezeichnet. Die



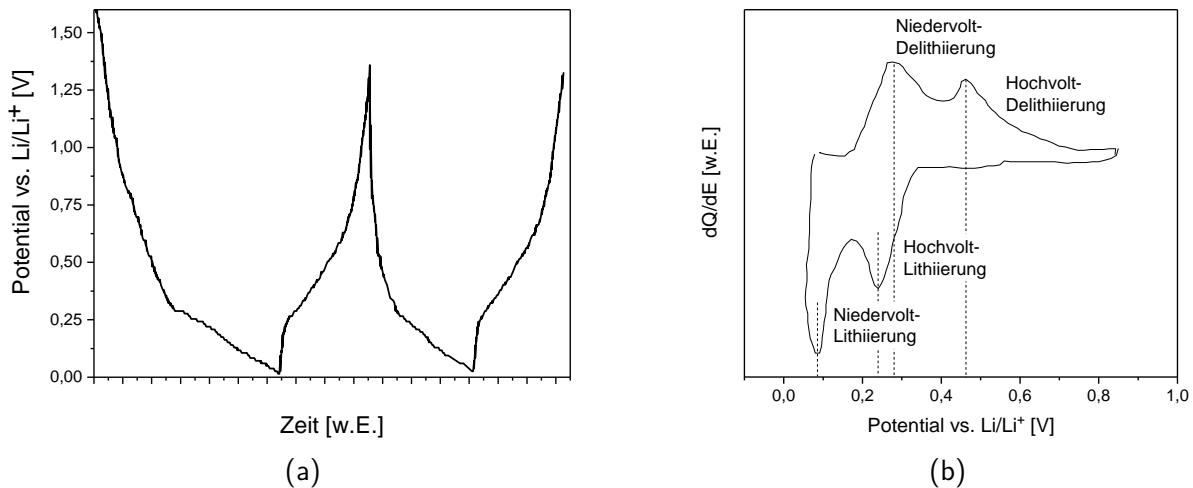


Abbildung 2.13.: a) Lade/Entladekurve von amorphem Silizium nach [86] sowie b)  $dQ/dE$ -Kurve von galvanostatisch zyklisiertem amorphem Silizium nach [73].

Hochspannungsein- und -auslagerung läuft bei Potentialen von etwa  $0,25\text{ V vs. Li/Li}^+$  und  $0,47\text{ V vs. Li/Li}^+$  ab, während die Niederspannungsein- bzw. -auslagerung bei Potentialen von etwa  $0,09\text{ V vs. Li/Li}^+$  und  $0,28\text{ V vs. Li/Li}^+$  abläuft [73, 87]. In den Abbildungen 2.13 a) und b) nicht dargestellt ist die Zyklisierung von amorphen Schichten zu Potentialen kleiner  $0,5\text{ V vs. Li/Li}^+$ . Hierbei wird, wie bei der Zyklisierung von kristallinem Silizium, die metastabile  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ -Phase gebildet und die elektrochemischen Eigenschaften des amorphen Siliziums sind dementsprechend, wie oben beschrieben, verändert [73, 87].

Der exakte Einlagerungsmechanismus von Lithium in amorphes Silizium wird in der Literatur weiterhin diskutiert. Der schräge Verlauf der Lade/Entladekurven wird von vielen Autoren beobachtet und deutet auf eine Ein-Phasen-Reaktion von Lithium mit Silizium hin [73, 86, 87]. Die Arbeit von Wang et al., in der in-situ-TEM-Messungen an strukturierten amorphen Siliziumschichten während der galvanostatischen Zyklisierung durchgeführt wurden, beurteilt die Lithiumeinlagerung allerdings als eine Zwei-Phasen-Reaktion [88]. Die Autoren berichten, ähnlich zur Lithiumeinlagerung in kristallinem Silizium, von einer Phasengrenze, die sich während der Lithiumeinlagerung durch die gesamte Elektrode bewegt [88]. Die Phasengrenze trennt hierbei die amorphe unlithiierte Siliziumphase und die lithiierte amorphe Siliziumphase der allgemeinen Form  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $x \sim 2,5$ ) [88]. In einem zweiten Schritt erfolgt die vollständige Lithiierung zu  $\text{Li}_x\text{Si}$  ( $x \sim 3,75$ ) [88]. Eine Zwei-Phasen-Reaktion wird ebenfalls von McDowell et al. bei in-situ-TEM-Messungen an Siliziumnanopartikeln während der elektrochemischen Zyklisierung im ersten Zyklus beobachtet [89]. In den folgenden Delithiierungs- und Lithiierungsschritten wird eine Ein-Phasen-Reaktion beobachtet [89]. Die Autoren gehen davon aus, dass ein Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie zum Aufbrechen der Si-Si-Bindungen und dem beobachteten Unterschied zwischen erstem Zyklus und den Folgezyklen herrscht [89]. Im ersten Zyklus ist eine hohe Konzentration an Lithium-Ionen, welche die Si-Si-Bindungen destabilisieren, nötig, um die Si-Si-Bindungen zu trennen [89]. In den Folgezyklen scheint die Si-Si-Bindung bereits geschwächt zu sein [89]. Ursachen hierfür könnten nach McDowell et al. zurückgebliebene Lithium-Ionen in der amorphen Siliziummatrix oder eine Änderung der Silizium-Struktur sein [89]. Beide Fälle könnten das Aufbrechen der Si-Si-Bindungen kinetisch vereinfachen [89]. Eine übereinstimmende Meinung zum exakten

---

Einlagerungsmechanismus in amorphes Silizium existiert somit in der Literatur nicht.

---

## Volumenausdehnung und Zyklenstabilität dünner Siliziumschichten

---

Ein großer Nachteil des Elektrodenmaterials Silizium ist die starke Volumenänderung während der Lithiierung und Delithiierung. In den Arbeiten von Beaulieu et al., in denen die Volumenänderung von strukturierten amorphen Silizium-Dünnschichten mittels in-situ-AFM-Messungen bei elektrochemischer Lithiierung und Delithiierung untersucht wurde, konnte bei vollständiger Lithiierung eine Volumenzunahme von 300 % beobachtet werden [86]. Die Volumenveränderung und die Morphologieänderungen der Schichten verliefen hierbei reversibel, woraus die Autoren schlossen, dass amorphe Siliziumdünnschichten als Anodenmaterial verwendet werden können [86]. Ähnliches wurde in der Arbeit von He et al. beobachtet [90]. Hier wurde die Volumenänderung von amorphen sowie polykristallinen Dünnschichten in strukturierter und unstrukturierter Form mittels Rasterelektronenmikroskops während der elektrochemischen Zyklisierung untersucht [90]. He et al. beobachteten im vollständig lithiierten Zustand eine Volumenzunahme von 300 % bei kristallinen Siliziumschichten sowie eine Volumenzunahme von 310 % bei amorphen Siliziumschichten [90]. Die Volumenveränderung verlief hierbei sowohl in lateraler als auch horizontaler Richtung linear mit der Lithiumkonzentration [90]. In beiden Arbeiten wurde zudem beobachtet, dass die absolute Volumenänderung in horizontaler Richtung, senkrecht zum Substrat, deutlich größer als in lateraler Richtung ist [86, 90]. Die für Silizium typischen Volumenänderungen und strukturellen Änderungen während der Lithiierung führen im Allgemeinen zur mechanischen Degradation der Elektrode. Dieser Vorgang wurde von zahlreichen Autoren untersucht [27, 78, 91, 92]. Er beginnt mit der Ausbildung von Rissen und setzt sich bis zur vollständigen Fragmentierung der Elektrode fort. Dies führt zu irreversiblen Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten sowie dem elektrischen Kontaktverlust von Teilen der Elektrode, wodurch die Kapazität der Elektroden stark abnimmt. Aus diesem Grund weisen typische Siliziumanoden eine schlechte Zyklenstabilität auf. Eine Möglichkeit, die Zykliereigenschaften von Silizium zu verbessern, ist die Verwendung von Siliziumdünnschichten. In der Literatur wurden in der Arbeit von Ohara et al. bereits gezeigt, dass Silizium-Dünnschichten mit einer Dicke von 50 nm auf Nickel-Substraten eine reversible Kapazität über 200 Zyklen bei einer Laderate von 1C zeigen [93]. Weitere Autoren berichten von reversiblen Kapazitäten von Siliziumdünnschichten mit Schichtdicken von 25–250 nm im Bereich von 30–200 Zyklen [94–97].

---

## 2.2 Chemische Gasphasenabscheidung

---

---

### 2.2.1 Einführung

---

Bei der CVD-Abscheidung handelt es sich um ein chemisches Syntheseverfahren. Die Methode wird zur Herstellung von dünnen Schichten verwendet. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung werden Präkursoren, bei denen es sich meist um molekulare Verbindungen handelt, in einen Reaktor eingeleitet. Dort reagieren sie entweder in der Gasphase oder auf einem Substrat ab und bilden eine Schicht auf einem Substrat. Typische chemische Reaktionen, die in der CVD-Technologie auftreten, ist unter anderem die thermische Pyrolyse, Reduktion, Oxidation, Hydrolyse oder die Nitridierung. Die genannten Reaktionen können dabei auf

---

unterschiedliche Weise aktiviert werden. Die meist verbreiteten Aktivierungsmethoden sind die thermische Aktivierung sowie die Plasma-unterstützte Aktivierung. Bei der thermischen CVD werden die Präkursoren durch thermische Energie, die dem Präkursor durch den beheizten Reaktorraum oder durch das Substrat zugeführt wird, aktiviert. Bei der Plasma-unterstützten CVD werden die Präkursoren zusätzlich durch ein im Reaktorraum vorhandenes Plasma aktiviert. Eine weitere Methode ist die Heißdraht-CVD (engl.: **H**ot-**W**ire-CVD oder HW-CVD). Hierbei werden die Präkursoren über einen heißen Draht geleitet und dort thermisch oder thermo-katalytisch aktiviert. Der Vorteil von Plasma-unterstützter- und HW-CVD liegt darin, dass im Vergleich zur thermischen CVD geringere Substrattemperaturen verwendet werden können. Neben der Aktivierungsart werden CVD-Prozesse auch entsprechend dem verwendeten Prozessdruck kategorisiert. Hier wird zwischen atmosphärischer und Nieder-Druck-CVD, auch als LP-CVD (engl.: **L**ow **P**ressure) bezeichnet, unterschieden. Bei atmosphärischer CVD können für gewöhnlich hohe Abscheideraten realisiert werden und das Reaktordesign ist meist sehr einfach gehalten, wodurch sich Vorteile in der Ausführung der Abscheidungen ergeben. Der Abscheideprozess ist bei atmosphärischer Gasphasenabscheidung allerdings Transport-kontrolliert, was eine starke Abhängigkeit der Abscheiderate und der Schichteigenschaften von der Fluid-Dynamik im Reaktor zur Folge hat [98]. Demgegenüber laufen Abscheidungsreaktionen bei LP-CVD-Verfahren meist im reaktionskontrollierten Bereich ab, wodurch Abhängigkeiten von der Fluid-Dynamik in den Hintergrund treten und die chemische Reaktion den größten Einfluss auf den Charakter der abgeschiedenen Dünnschicht nimmt [98]. Zusätzlich können LP-CVD-Reaktoren meist einfacher mit einer Plasma-Quelle erweitert werden. Weitere Informationen zu den Begriffen Transport- und Reaktionskontrolle finden sich in Kapitel 2.2.2. Als Präkursoren werden bei der CVD für gewöhnlich Halide, Carbonyle, Hydride oder Metall-Organische (MO) Präkursoren verwendet. MO-CVD-Präkursoren bieten im Vergleich zu anderen Präkursoren den Vorteil, dass sie bereits bei sehr geringen Temperaturen abreagieren. Hierdurch sind sie zur Herstellung von funktionalen Schichten auf Substraten, die nur geringen Temperaturen ausgesetzt werden können, geeignet. Bei der Abscheidung von ternären Materialsystemen kommen für gewöhnlich mehrere Präkursoren gleichzeitig zum Einsatz. Die Herausforderung liegt bei diesen Systemen darin, die Reaktionsraten aller Präkursoren so zu kontrollieren, dass die gewünschten Stöchiometrien erreicht werden. Hierzu müssen Prozessparameter wie die Konzentrationen der Präkursoren und die Prozesstemperaturen besonders gut kontrolliert werden.

---

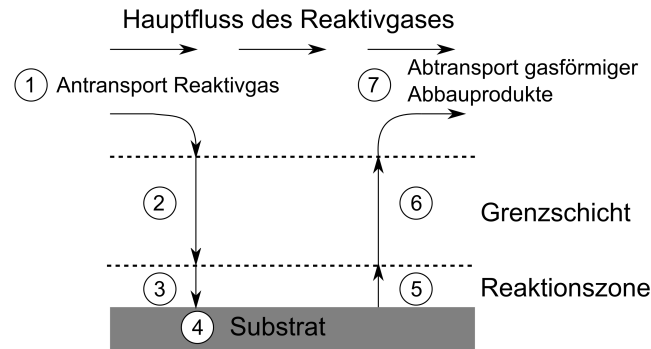
### 2.2.2 Kinetische Vorgänge

---

Bei der CVD-Abscheidung handelt es sich um ein mehrphasiges, heterogenes Reaktionssystem. Bei einem solchen System spielt neben der Kinetik der chemischen Reaktion, Mikrokinetik genannt, auch der Stofftransport, der in der sogenannten Makrokinetik betrachtet wird, eine Rolle. Abbildung 2.14 zeigt schematisch die einzelnen Vorgänge während einer CVD-Beschichtung. Zunächst ist zu beachten, dass bei dieser Betrachtung davon ausgegangen wird, dass sich ein laminarer Grenzfilm zwischen Substrat und Reaktivgasfluss ausbildet. Die ablaufenden Vorgänge sind der Antransport des Reaktivgases an den Grenzfilm zwischen Hauptgasfluss und Substrat, der Transport der Reaktanden durch den Grenzfilm, die Adsorption der Reaktanden am Substrat, die chemische Oberflächenreaktion, die Desorption einiger Reaktionsprodukte, der Transport der Reaktionsprodukte durch den Grenzfilm sowie der Abtransport der Reaktionsprodukte durch den Hauptgasstrom. Liegt keine thermodynamische Limitierung der Reaktion vor, so kann jeder dieser Vorgänge die Depositionsrate limitieren. In den meisten Fällen werden CVD-Reaktionen jedoch von nur zwei Prozessen,

dem Stofftransport und der Oberflächenreaktionskinetik, kontrolliert bzw. limitiert.

Abbildung 2.15 zeigt die Abhängigkeit der Abscheiderate einer typischen CVD-Abscheidung von der



1. Antransport von Reaktanden
2. Diffusion von Reaktanden durch die Grenzschicht
3. Adsorption von Reaktanden am Substrat
4. Chemische Reaktion
5. Desorption von Reaktionsprodukten
6. Diffusion von Reaktionsprodukten durch die Grenzschicht
7. Abtransport gasförmiger Reaktionsprodukte

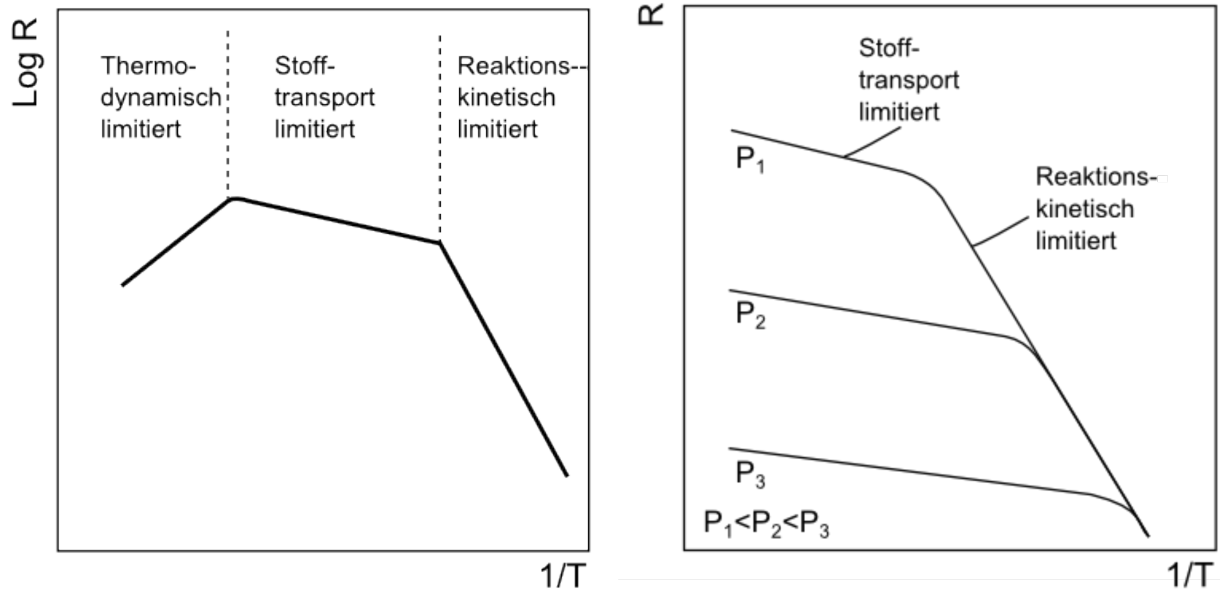
Abbildung 2.14.: Schematische Darstellung der während einer CVD-Reaktion ablaufenden Vorgänge nach [99].

Temperatur, dem Druck sowie vom Präkursorpartialdruck sowie die durch Stofftransport bzw. durch die Oberflächenreaktion limitierten Bereiche. In Abbildung 2.15 a) ist zu erkennen, dass je nach verwendeter Temperatur der Stofftransport oder die Oberflächenreaktion die Depositionsrate limitiert. Hierbei ist die Depositionsrate im transportlimitierten Bereich nur schwach von der Temperatur und im reaktionskontrollierten Bereich stark von der Temperatur abhängig. Zusätzlich ist bei sehr hohen Temperaturen eine thermodynamische Limitierung dargestellt. Hierbei handelt es sich meist um eine homogene Reaktion der Präkursoren in der Gasphase, bei der Partikel gebildet werden und die Depositionsrate aufgrund von Präkursorverarmung sinkt. In Abbildung 2.15 b) ist zu erkennen, dass die Abscheiderate im Transportlimitierten Fall mit steigendem Gesamtdruck abnimmt und sich der oberflächenkontrollierte Bereich mit steigendem Gesamtdruck über einen größeren Temperaturbereich erstreckt. Zusätzlich ist in Abbildung 2.15 c) zu erkennen, dass die Abscheiderate bei Zunahme des Partialdrucks des Präkursors ansteigt. Der Temperaturbereich, in dem die Reaktion Transport- bzw. Reaktions-limitiert abläuft, verschiebt sich dabei kaum. Ab einem hohen Partialdruck des Präkursors ist hier ebenfalls von einer Partikelbildung in der Gasphase auszugehen.

Um die Temperaturabhängigkeit der Depositionsrate besser zu verstehen, wird im Folgenden eine theoretische Beschreibung der Depositionsrate aus Referenz [100] betrachtet. In diesem Modell werden der Massefluss  $F_1$  durch den Grenzfilm und der Massefluss  $F_2$  in der Reaktionszone einer CVD-Abscheidung betrachtet. Es wird zusätzlich angenommen, dass der Stofftransport über den Grenzfilm nur von der Diffusion bestimmt wird. Dies führt zu einem Konzentrationsgradienten über den Grenzfilm, siehe Abbildung 2.16.

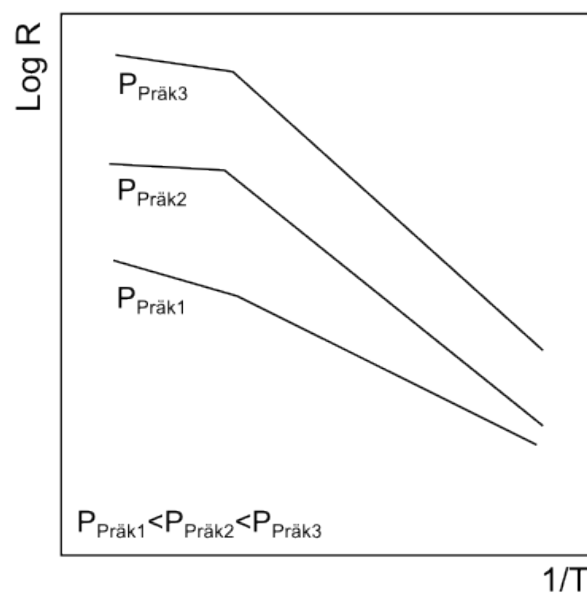
Für den Massefluss  $F_1$  durch den Grenzfilm gilt Formel 2.10.

$$F_1 = h_g(C_G - C_S) \quad (2.10)$$



(a)

(b)



(c)

Abbildung 2.15.: Typische Abhängigkeit der Depositionsrate  $R$  von Temperatur (a), Druck (b) sowie dem Präkursorpartialdruck (c) bei einer CVD-Abscheidung aus [100, 101].

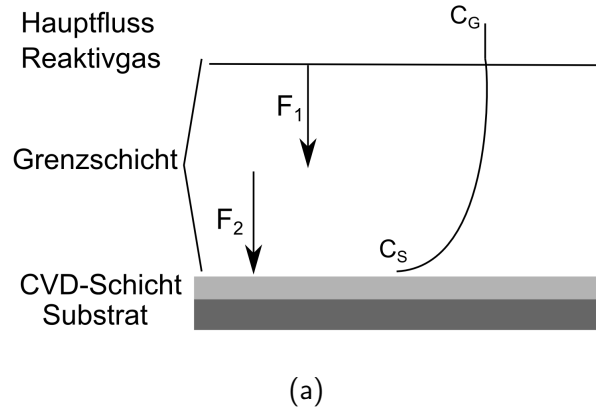


Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs  $C$  und der Masseflüsse  $F_1$  und  $F_2$  zwischen der Substratoberfläche ( $C_S$ ) und dem Hauptgasfluss ( $C_G$ ) während eines CVD-Prozesses nach [100].

Hierbei sind  $C_G$  und  $C_S$  die Konzentrationen im Gesamtgasstrom und an der Oberfläche.  $h_G$  wird als Stoffübergangskoeffizient bezeichnet. Für den Stoffübergangskoeffizienten gilt Formel 2.11.

$$h_G = \frac{D}{\delta} \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient der reaktiven Spezies und  $\delta$  die Dicke des Grenzfilms. Unter der Annahme einer chemischen Reaktion erster Ordnung gilt für den Fluss  $F_2$ , der die durch die Reaktion konsumierte gasförmige Spezies an der Substratoberfläche beschreibt, Formel 2.12.

$$F_2 = k_S C_S \quad (2.12)$$

$k_S$  ist hierbei die Reaktionsrate der heterogenen Reaktion von Substratoberfläche und den Reaktanden. Unter stationären Bedingungen müssen der Massefluss durch den Film und der Massefluss, der aufgrund der chemischen Reaktion auftritt, gleich sein ( $F_1 = F_2$ ). Aus dieser Bedingung folgt für die Konzentration an der Substratoberfläche der in Formel 2.13 dargestellte Zusammenhang.

$$C_S = \frac{C_G}{1 + \frac{k_S}{h_G}} \quad (2.13)$$

Es können nun zwei Fälle, der Stofftransport- und der Oberflächenreaktions-limitierte Fall, unterschieden werden. Im Fall der Oberflächenreaktionslimitierung ist die chemische Reaktionsrate geringer als der Stoffübergangskoeffizient und es gilt somit  $k_S \ll h_G$ . In diesem Fall existiert kein Konzentrationsgradient in dem Grenzfilm und für die Abscheiderate  $R$  gilt Formel 2.14.

$$R_{Dep} \sim k_S C_G \quad (2.14)$$

Da  $k_S$  meist die allgemeine Form  $k_S \propto \exp\left(\frac{-E_{Aktivierung}}{RT}\right)$  besitzt, [102] gilt für die Reaktionsrate zudem Formel 2.15.

$$R_{Dep} \propto \exp\left(\frac{-E_{Aktivierung}}{RT}\right)C_G \quad (2.15)$$

Hierbei ist  $E_{Aktivierung}$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die universelle Gaskonstante. Mithilfe einer Arrhenius-Auftragung der Depositionsrate im reaktionslimitierten Bereich kann somit die Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion bestimmt werden. Zwischen der Aktivierungsenergie der Oberflächenreaktion und der Steigung  $m$  herrscht der in Formel 2.16 dargestellte Zusammenhang.

$$m = \frac{-E_{Aktivierung}}{R} \quad (2.16)$$

Im Fall der Stofftransportlimitierung ist der Stoffübergangskoeffizient kleiner als die Oberflächenreaktionsrate und es gilt somit  $k_S \gg h_G$ . In diesem Fall besteht ein starker Konzentrationsgradient in dem Grenzfilm zwischen Gasstrom und Substratoberfläche und die Reaktandenkonzentration an der Substratoberfläche ist sehr gering. Für die Abscheiderate gilt in diesem Fall Formel 2.17.

$$R_{Dep} \propto h_G C_G \quad (2.17)$$

Wird zusätzlich die Temperatur- und Druckabhängigkeit von  $D$  und  $\delta$  berücksichtigt, ergibt sich für die Reaktionsrate im stofftransportlimitierten Bereich Formel 2.18 [100, 101].

$$R \propto \frac{DC_G}{\delta} \sim \mu^2 T^m \frac{P_{reakt}}{P} \quad (2.18)$$

Hierbei sind  $\mu$ ,  $P_{reakt}$  und  $P$  die Gasgeschwindigkeit, der Partialdruck des Reaktanden und der Gesamtdruck. Die Depositionsrate ist somit nach dem dargestellten Modell im transportlimitierten Bereich proportional zum Präkursor-Partialdruck und invers proportional zum Gesamtdruck. Dies stimmt mit den in Abbildung 2.15 dargestellten Zusammenhängen überein.

---

### 2.2.3 CVD- und ALD-Synthese von LiCoO<sub>2</sub>

---

LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurden erst von wenigen Autoren, zum Teil erst während des Verlaufs dieser Arbeit, mittels CVD- bzw. ALD-Verfahren hergestellt [20–24, 103–105]. Die erste wissenschaftliche Arbeit zu diesem Thema ist die Arbeit von Fragnaud et al. [20]. Fragnaud et al. untersuchten zunächst nur kobalt- bzw. lithiumhaltige Schichten, die jeweils unter der Verwendung von nur einem Präkursoren, entweder dem Lithiumpräkursoren oder dem Kobaltpräkursoren, abgeschieden wurden. Als Präkursoren wurden die Verbindungen Lithium- 2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dione (Li-TMHD), *sec*-Buthyl-Lithium, *tert*-Buthyl-Lithium und Cobalt(III)-acetylacetonate (Co(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)) verwendet. Bei *tert*-Buthyl-Lithium beobachteten die Autoren einen Einfluss des Präkursor/Sauerstoff-Verhältnisses auf die gebildeten Lithium-Verbindungen. Die Autoren geben die exakten Sauerstoffpartialdruckwerte nicht an, erwähnen allerdings, dass die Zersetzung des Lithiumpräkursors je nach Präkursor/Sauerstoff-Verhältniss zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Li<sub>2</sub>O

erfolgt. Zudem zeigen die Autoren, dass LiCoO<sub>2</sub>-Schichten über einen weiten Substrattemperaturbereich von 400–650 °C hergestellt werden können. Cho et al. und Choi et al. verwendeten zur Synthese der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten das sogenannte Liquid-Delivery-MOCVD-Verfahren [21, 22]. Hierbei wird eine aus Li(TMHD), Co(TMHD)<sub>3</sub> und dem Lösungsmittel Tetrahydrofan (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) bestehende Präkursorlösung mittels Verdampfers der Reaktorkammer zugeführt und auf dem beheizten Substrat zu LiCoO<sub>2</sub> umgesetzt [21, 22]. Beide Autoren konnten zeigen, dass das während der Abscheidung eingestellte Li/Co-Verhältnis einen großen Einfluss auf die Kapazitäten sowie die Zyklenstabilität der Schichten hat [21, 22]. In den Arbeiten von Oudenhoven und Katsui [23, 105] wurde unter anderem der Einfluss des Li/Co-Verhältnisses, der Substrattemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks auf den Fremdphasenanteil, die Kristallinität, die Morphologie und die Abscheiderate untersucht. Oudenhoven verwendete hierzu das LP-MOCVD-Verfahren und die beiden Präkursoren *tert*-Buthyllithium und CpCo(CO)<sub>2</sub> [23, 24]. Katsui et al. verwendeten ebenfalls das LP-MOCVD-Verfahren, allerdings mit den Präkursoren Dipivaloylmethanato-Lithium (Li(DPM)) und Tris-dipivaloylmethanato-cobalt (Co(DPM)<sub>3</sub>). Beide Autoren zeigen, dass durch das Li/Co-Verhältnis die Phasenreinheit der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten verändert werden kann. Ein hoher Lithiumanteil führt hierbei zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen [105], während ein hoher Kobalt-Anteil zu Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen führt [23]. Oudenhoven zeigt zudem, dass sich das Diffraktogramm der synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Proben bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks verändert und sich die (101)- sowie (104)-Reflexintensitäten in Relation zu den Reflexen der Fremdphase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> verringern. In dem Verfahren von Loho et. al wurden die Präkursoren mittels Laser verdampft und anschließend der beheizten Probe zugeführt [103]. Als Präkursoren wurden dabei  $\beta$ -Diketonate verwendet. Den Autoren zufolge lässt sich mit dieser Methode die Morphologie der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten über die Abscheideparameterwahl gezielt einstellen [103]. Donders et al. verwendeten zur Abscheidung der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten ein Plasma-unterstütztes ALD-Verfahren [104]. Die Präkursoren Li-*tert*-butoxid (LiO<sup>t</sup>Bu) und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) (CpCo(CO)<sub>2</sub>) werden dabei sequenziell in die Kammer eingebracht und sequenziell oxidiert. Die Autoren konnten zeigen, dass die erhaltenen Filme gute elektrochemische Eigenschaften mit typischen für LiCoO<sub>2</sub> zu erwartenden Kapazitäten und zudem eine gute Zyklenstabilität aufweisen [104]. Von den genannten Autoren untersuchte lediglich Oudenhoven die 3D-Beschichtungsfähigkeit des Prozesses. An strukturierten Substraten mit einer Grabenbreite von 10  $\mu$ m und einer Grabentiefe von 30  $\mu$ m konnte Oudenhoven mittels SEM-Messungen eine homogene, dichte Beschichtung und somit eine gute 3D-Beschichtungsfähigkeit des Abscheideverfahrens beobachten.

---

#### 2.2.4 HW-CVD von Silizium

---

Bei der HW-CVD-Synthese von Silizium wird ein Gasmisch aus den Präkursoren Silan und Wasserstoff an einem heißen Draht katalytisch aufgespalten. Aufgrund der Anregung durch den Heißdraht können bei dieser Methode geringere Substrattemperaturen als beispielsweise bei der thermischen CVD-Abscheidung von Silizium verwendet werden. Die während der CVD-Abscheidung ablaufenden wichtigsten Reaktionen sind in Formel 2.19 und 2.20 dargestellt [106].





---

Die in Formel 2.19 dargestellte Reaktion findet dabei vollständig am Heißdraht statt und ist ab einer Drahttemperatur von 1800 °C die dominierende Reaktion [106]. Bei niedrigeren Temperaturen wird die in Formel 2.20 dargestellte Reaktion dominanter [106]. Duan et al. haben in ihrer Arbeit, in der die Radikalproduktion und die hierfür benötigte Aktivierungsenergie an den Filament-Materialien Wolfram, Rhenium, Molybden und Tantal untersucht wurden, gezeigt, dass die dargestellten Reaktionen durch den Heißdraht katalysiert werden [107]. Bei Temperaturen unter 1800 °C wird neben der Bildung der in Formel 2.20 dargestellten Produkte die Bildung von weiteren Reaktionsradikalen beobachtet. Da in dieser Arbeit eine Drahttemperatur von 1800 °C verwendet wurde, werden die gebildeten Radikale hier nicht weiter diskutiert und es wird auf weiterführende Literatur verwiesen [108, 109].

Gegenüber der Plasma-unterstützten CVD-Abscheidung von Silizium bietet die HW-CVD zahlreiche Vorteile. In der Plasma-unterstützten CVD (engl.: **Plasma Enhanced-CVD**) werden Radikale durch Kollisionen innerhalb des Gases hergestellt, während bei der HW-CVD eine 2-dimensionale Fläche als Radikalanregungsquelle dient. Dies erhöht die Effizienz, in der der Präkursor umgesetzt wird, und es sind zudem höhere Abscheideraten möglich [110]. In der HW-CVD wirkt kein elektrisches Feld und es sind dementsprechend keine Ionen anwesend, die auf das Substrat beschleunigt werden können und zu einer Beschädigung der synthetisierten Schichten führen können [110, 111]. Da kein elektrisches Feld vorhanden ist, kann zudem angenommen werden, dass eine konforme Beschichtung komplexer Strukturen möglich ist. Dies wurde für die HW-CVD-Abscheidung von Siliziumnitridschichten bereits von Makiko, Wang und Okada gezeigt [112–114]. Zusätzlich sind die Form sowie die Position des Substrats aufgrund der Abwesenheit eines elektrischen Feldes nicht beschränkt [110]. Weiterhin ist zu erwarten, dass Silizium, welches mittels HW-CVD hergestellt wird, niedrigere Produktionskosten aufweist als mittels PE-CVD hergestelltes Silizium [115]. Ein Nachteil der HW-CVD gegenüber der PE-CVD ist eine schwieriger zu kontrollierende Substrattemperatur [110]. Die Substrattemperatur wird aufgrund der Abstrahlung des heißen Drahts stark von der Drahttemperatur beeinflusst [110].

Dem Autor ist keine Veröffentlichung bekannt, in der die HW-CVD-Methode zur Herstellung von Siliziumdünnschichtanoden verwendet wurde. Dillon et al. nutzen den HW-CVD-Prozess zur Abscheidung von Siliziumschichten, die in einem Folgeschritt jedoch abgekratzt und zu gepressten Siliziumelektroden weiterverarbeitet werden [116]. Andere Autoren verwenden einen LP-CVD-Prozess zur Abscheidung amorpher Siliziumdünnschichtelektroden [117].

---

## 2.3 Methoden

---

### 2.3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

---

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: **X-ray-Photoelectron-Spectroscopy**: XPS) ist eine Oberflächen- und Grenzflächenanalysemethode, die zur chemischen Analyse und zur Analyse der elektronischen Struktur von Materialien verwendet wird. Die Methode beruht auf dem äußeren Photoelektrischen Effekt. Während der Charakterisierung wird die Probe mit Photonen einer Energie  $h\nu$ , die größer als die Ionisationsenergie der Probe ist, bestrahlt. Dabei werden Elektronen aus besetzten Zuständen in unbesetzte, oberhalb der Vakuumenergie liegende Endzustände angeregt. Abbildung 2.17 zeigt schematisch die energetische Anregung eines Kernniveaus sowie die Detektion des emittierten Photoelektrons. Für die kinetische

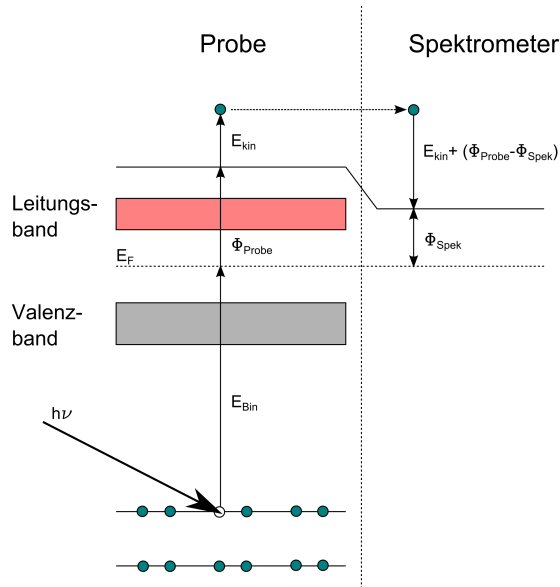


Abbildung 2.17.: Schematische Darstellung des äußeren Photoelektrischen Effekts sowie schematische Darstellung des Detektionsvorgangs. Hierbei ist  $h\nu$  die Energie des eintreffenden Photons,  $E_{Bin}$  die Bindungsenergie,  $\phi_{Probe}$  die Austrittsarbeit und  $E_{kin}$  die kinetische Energie der emittierten Elektronen.  $\phi_{Spek}$  ist die Austrittsarbeit des Spektrometers und  $E_F$  die Fermienergie. Nach [118].

Energie der Elektronen gilt Formel 2.21.

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \phi_{Probe} \quad (2.21)$$

Hierbei ist  $E_{kin}$  die kinetische Energie,  $E_{Bin}$  die Bindungsenergie und  $\phi_{Probe}$  die Austrittsarbeit der emittierten Elektronen.  $h$  und  $\nu$  sind das Planck'sche Wirkungsquantum und die Frequenz der verwendeten Photonen. Aufgrund des elektrischen Kontakts zwischen Probe und Spektrometer verändert sich die kinetische Energie des Photoelektrons zwischen der Oberfläche der Probe und dem Spektrometer. Für die kinetische Energie der Elektronen im Spektrometer gilt Formel 2.22.

$$E_{kin} = h\nu - E_{Bin} - \phi_{Probe} - (\phi_{Spek} - \phi_{Probe}) = h\nu - E_{Bin} - \phi_{Spek} \quad (2.22)$$

In Formel 2.22 ist zu erkennen, dass die kinetische Energie unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist. Durch Kenntniss der Austrittsarbeit des Spektrometers kann daher aus der kinetischen Energie der Elektronen deren Bindungsenergie bestimmt werden. Die Austrittsarbeit des Spektrometers ist für gewöhnlich bekannt und der Messaufbau wird bei Bedarf durch die Messung einer metallischen Probe kalibriert. Anhand der Bindungsenergie der detektierten Elektronen können die in der Probe enthaltenen Elemente und deren Oxidationszustände detektiert werden.

Mittels XPS kann zusätzlich die Austrittsarbeit  $\phi_{Probe}$  der Probe bestimmt werden. Hierzu wird die Sekundärelektronenkante, bei der die Randbedingungen  $E_{Kin} = 0$  erfüllt sind, verwendet. Der Zusammenhang

zwischen Austrittsarbeit und Sekundärelektronenkante ist in Formel 2.23 dargestellt.

$$\phi = h\nu - E_{SK} \quad (2.23)$$

Die Informationstiefe der XPS ist aus der mittleren freien Weglänge der emittierten Photoelektronen abgeleitet. Abbildung 2.18 zeigt die mittlere freie Weglänge von Photoelektronen in unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Photoelektronen. Es ist zu erkennen, dass die mittlere

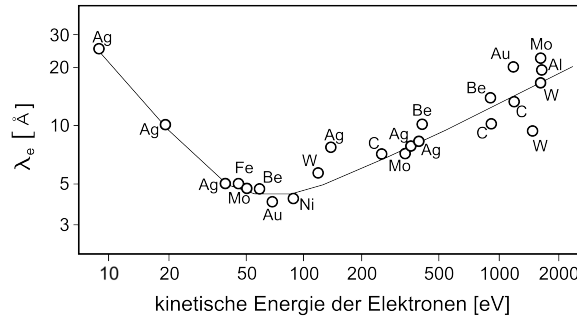


Abbildung 2.18.: Mittlere freie Weglänge  $\lambda_e$  in Abhängigkeit der kinetischen Energie von Photoelektronen in unterschiedlichen Materialien nach [119]

freie Weglänge und damit auch die Informationstiefe im Wesentlichen von der kinetischen Energie der Photoelektronen abhängen. Mithilfe der freien Weglänge der Elektronen kann mittels XPS die Schichtdicke einer hinreichend dicken homogenen Schicht bestimmt werden. Liegt eine beschichtete Probe vor, so legen emittierte Photoelektronen einen Teil ihres Weges zum Detektor in der aufgetragenen Schicht zurück. Ihre Anzahl nimmt dabei exponentiell ab. Für das Verhältnis der Emissionsintensität der beschichteten Probe ( $I_{Sub}^d$ ) und der Emissionsintensität der unbeschichteten Probe ( $I_{Sub}^0$ ) gilt Formel 2.24 [118]. Hierbei ist  $\lambda_E$  die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen und  $\alpha$  der Abnahmewinkel zwischen Detektor und Probenoberfläche. Mithilfe von Formel 2.24 kann die Schichtdicke einer aufgetragenen Schicht bestimmt werden.

$$\frac{I_{Sub}^d}{I_{Sub}^0} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda_E \sin(\alpha)}\right) \quad (2.24)$$

XPS kann zudem zur quantitativen Analyse verwendet werden. Es gilt Formel 2.25. Hierbei sind  $n_A$  und  $n_B$  die atomaren Anteile der Elemente  $A$  und  $B$ ,  $I_A$  und  $I_B$  die integrierten Intensitäten der den Elementen  $A$  und  $B$  zugeordneten Emissionen und  $ASF_A$  und  $ASF_B$  die atomaren Empfindlichkeitsfaktoren (engl.: **A**tomic **S**ensitivity **F**actor: ASF) der Elemente  $A$  und  $B$ . In den  $ASF$ s sind Ionisationsquerschnitt, Spektrometerempfindlichkeit, Transmissionsfunktion und die Austrittstiefen berücksichtigt. Die Reproduzierbarkeit quantitativer XPS-Analysen liegt zwischen 5-15 % [118].

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A * ASF_B}{I_B * ASF_A} \quad (2.25)$$

Da mittels XPS sowohl die Austrittsarbeit als auch die besetzten elektronischen Zustände im Valenzband untersucht werden können, eignet sich die Methode besonders zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Materialien. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Untersuchung der elektronischen Struktur von Grenzflächen. Hierzu wird schrittweise ein Material auf einem anderen aufgebracht und mittels XPS sequenziell die elektronische Struktur vermessen.

### 2.3.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie beruht auf der inelastischen Photonenstreuung an Materie. Werden Photonen an Materie gestreut, so kann sich die Energie des Photons bei dem Streuprozess erhöhen, verringern oder gleich bleiben. Diese drei Arten der Streuung sind in Abbildung 2.19 dargestellt. Bei der Rayleigh-Streuung wechselwirken die eintreffenden Photonen mit dem Festkörper und verzerren oder polarisieren die Elektronenwolke der Atomkerne. Dabei wird ein kurzlebiger als virtueller Zustand bezeichneter Zustand erzeugt. Der virtuelle Zustand ist nicht stabil und das Photon wird nach sehr kurzer Zeit wieder zurückgestrahlt. Bei diesem Streuprozess unterscheidet sich die Energie des eintreffenden und abgestrahlten Photons nicht und der Streuprozess ist demnach elastisch. Wird während des Streuprozesses zusätzlich der Schwingungszustand des Moleküls verändert, so liegt Raman-Streuung vor. Hierbei ist zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Streuung zu unterscheiden. Bei der Stokes-Streuung wird aus dem Schwingungsgrundzustand in einen virtuellen Zustand angeregt und anschließend in einen erhöhten Schwingungszustand relaxiert. Das gestreute Photon besitzt daher eine geringere Energie als das eintreffende Photon. Bei der Anti-Stokes-Streuung wird aus einem angeregten Schwingungszustand in den virtuellen Zustand angeregt und anschließend auf den Schwingungsgrundzustand relaxiert. Das gestreute Photon besitzt daher eine höhere Energie als das eintreffende Photon. Die relativen Intensitäten von Stokes- zu Anti-Stokes-Strahlung hängen von der Besetzung der verschiedenen Schwingungszustände ab. Da die meisten Moleküle bei Raumtemperatur in ihrem Grundzustand vorliegen, ist die Intensität des Stokes-Prozesses im Vergleich zum Anti-Stokes-Prozess für gewöhnlich höher. Der Rayleigh-Prozess ist für gewöhnlich der Streuprozess mit höchster Intensität, da die meisten Photonen auf diese Weise streuen.

Moleküle oder Schwingungen sind im Allgemeinen nur Raman-aktiv, wenn sich während der Schwingung

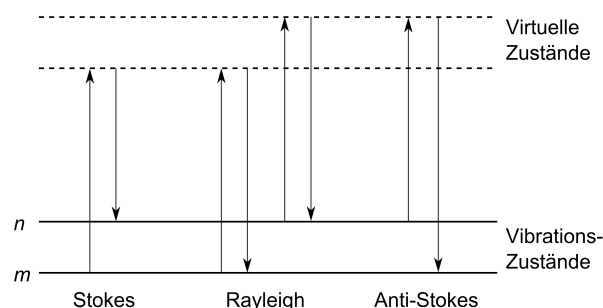


Abbildung 2.19.: Schematische Darstellung des Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuprozesses mit energetisch niedrigstem Schwingungszustand  $m$  sowie dem angeregten Schwingungszustand  $n$  nach [120].

die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Moleküls ändert. Im Gegensatz dazu sind Schwingungen z. B. IR-aktiv, wenn sich während der Schwingung das Dipolmoment ändert. Für die Streuintensität einer Raman-Streubande

---

gilt im Allgemeinen der in Formel 2.26 dargestellte Zusammenhang [121].

$$I_{Raman} \propto I_0 \nu^4 N \left( \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right)^2 \quad (2.26)$$

Hierbei ist  $I_0$  die Intensität der anregenden Strahlung,  $\nu$  die Frequenz der anregenden Strahlung,  $N$  die Anzahl an streuenden Molekülen,  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $Q$  die Schwingungsamplitude.  $\frac{\delta\alpha}{\delta Q}$  wird auch als Raman-Streuquerschnitt bezeichnet. Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Intensität stark von der Frequenz der anregenden Strahlung und dem Streuquerschnitt abhängt. Werden Proben untereinander verglichen und wird der Versuch unternommen, quantitative Aussagen aus Raman-Intensitäten abzuleiten, so ist dies nur möglich, wenn der Streuquerschnitt der verwendeten Spezies bekannt ist und der Streuquerschnitt aller Proben gleich ist und wenn der Streuquerschnitt der untersuchten Phasen sich nicht mit der Probenzusammensetzung ändert [121]. Für gewöhnlich werden zur Bestimmung des Streuquerschnitts und der Abhängigkeit des Streuquerschnitts von der Phasenzusammensetzung der Probe Kalibrierproben mit bekannten Konzentrationen zur Korrelation des Raman-Signals mit der jeweiligen Phasenkonzentration verwendet [121].

---

### 2.3.3 Elektrochemische Methoden

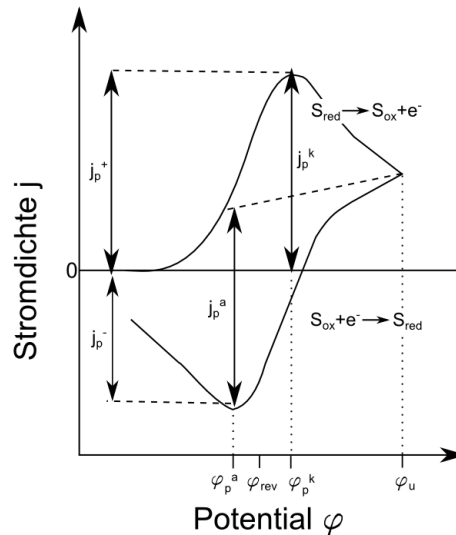
---

---

#### Cyclovoltammetrie

---

Bei der Cyclovoltammetrie wird ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode angelegt und der resultierende Strom detektiert. Hieraus wird ein Strom-Potential-Diagramm erstellt. Die Methode wird zur Charakterisierung von z. B. Redoxelektroden oder Interkalationselektroden verwendet. Abbildung 2.20 zeigt schematisch das Cyclovoltogramm einer reversiblen Redoxelektrode mit dem Gleichgewichtspotential  $\varphi_{rev}$ . Bei der dargestellten Messung wurde das Elektrodenpotential zunächst vom Ursprungspotential unterhalb von  $\varphi_{rev}$  bis zum Umkehrpotential  $\varphi_u$  erhöht und anschließend wieder auf das Ursprungspotential verringert [122]. Es ist zu erkennen, dass der Strom in Spannungsbereichen, in denen keine elektrochemischen Reaktionen ablaufen, gering ist. Wird das Potential in den Bereich von  $\varphi_{rev}$  verschoben, so ist aufgrund der an der Redoxelektrode ablaufenden Redoxreaktionen ein Anstieg des Stroms zu erkennen. Je nach Stromrichtung hat dieser Strom oxidativen oder reduktiven Charakter. Aufgrund der Konzentrationsverarmung der elektrochemisch aktiven Spezies während des Zyklierens durchläuft der Strom bei einem bestimmten Potential ein Maximum. Mithilfe des Cyclovoltogramms können anodische und kathodische Peakstromdichten sowie das Redox-Potential der untersuchten Elektrode bestimmt werden. Im speziellen Fall der Lithium-Ionen-Batterieelektrode, bei der es sich um eine Interkalationselektrode handelt, ist mit dem gemessenen Strom für gewöhnlich die Interkalation von Lithium in das Elektrodenmaterial verbunden. Hier besteht die Möglichkeit, dass der Strom aufgrund des Erreichens der vollständigen Ladung bzw. vollständigen Entladung ein Strommaximum durchläuft.



(a)

Abbildung 2.20.: Schematische Darstellung einer Cyclovoltammetrie-Kurve (CV-Kurve) eines reversiblen Redoxvorgangs. Mit  $j_p^+$  und  $j_p^-$  = positive bzw. negative Peakstromdichte,  $j_p^a$  und  $j_p^k$  = anodische und kathodische Peakteilstromdichte,  $\varphi_p^k$  und  $\varphi_p^a$  = kathodisches und anodisches Peakpotential,  $\varphi_{rev}$  = reversibles Nernst-Potential und  $\varphi_u$  = Umkehrpotential nach [122].

## Galvanostatische Zyklierung

Bei der galvanostatischen Zyklierung wird ein konstanter Strom auf die elektrochemische Zelle aufgeprägt und die Spannungsänderung der Zelle registriert. Bei Batterien entspricht dies der Aufnahme von Lade- bzw. Entladekurven. Während einer typischen Messung wird die Zelle mit einem definierten Strom bis zu ihrem Lade- bzw. Entladeschlusspotential für eine bestimmte Anzahl von Zyklen geladen und entladen. Abbildung 2.21 a) zeigt einen Zyklus einer typischen Lade/Entlade-Kurve einer Lithium-Ionen-Halbzelle. Es sind der konstant aufgebrachte Strom sowie der davon beeinflusste Spannungsverlauf über die Zeit zu erkennen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Lithium-Ionen-Zelle ein Lade- bzw. Entladeplateau durchläuft. Der Potentialbereich, in dem sich der Plateaubereich befindet, ist im Wesentlichen vom Redoxpotential der elektrochemischen Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen bestimmt und hängt dementsprechend mit dem untersuchten Elektrodenmaterial zusammen.

Abbildung 2.21 b) zeigt eine typische  $dQ/dE$ -Kurve, die sich aus der Lade/Entladekurve bestimmen lässt. Die Plateauregionen erscheinen in dieser Darstellung als  $dQ/dE$ -Peaks. Mit dieser Art der Auftragung ist es möglich, elektrochemische Prozesse getrennt voneinander zu identifizieren, da unterschiedliche elektrochemische Prozesse zu Peaks bei unterschiedlichen Potentialen führen. Aus der Lade/Entladekurve können noch weitere elektrochemische Kenndaten gewonnen werden. So kann bei mehrfacher Zyklierung die Lade- bzw. Entladekapazität als Funktion der Zyklenzahl errechnet und somit Informationen über die Zyklenstabilität oder die Coulomb'sche Effizienz der Elektroden gewonnen werden. Für die Lade bzw. Entladekapazitäten  $C_{Entlade}$  sowie die Coulomb'sche Effizienz gelten die Formeln 2.27-2.29. Hierbei sind  $t_{Lade}$  und  $t_{Entlade}$  die

zum Erreichen der Ladeschlussspannung benötigten Lade bzw. Entladezeiten.

$$C_{Lade} = I * t_{Lade} \quad (2.27)$$

$$C_{Entlade} = I * t_{Entlade} \quad (2.28)$$

$$\eta = \frac{C_{Lade}}{C_{Entlade}} \quad (2.29)$$

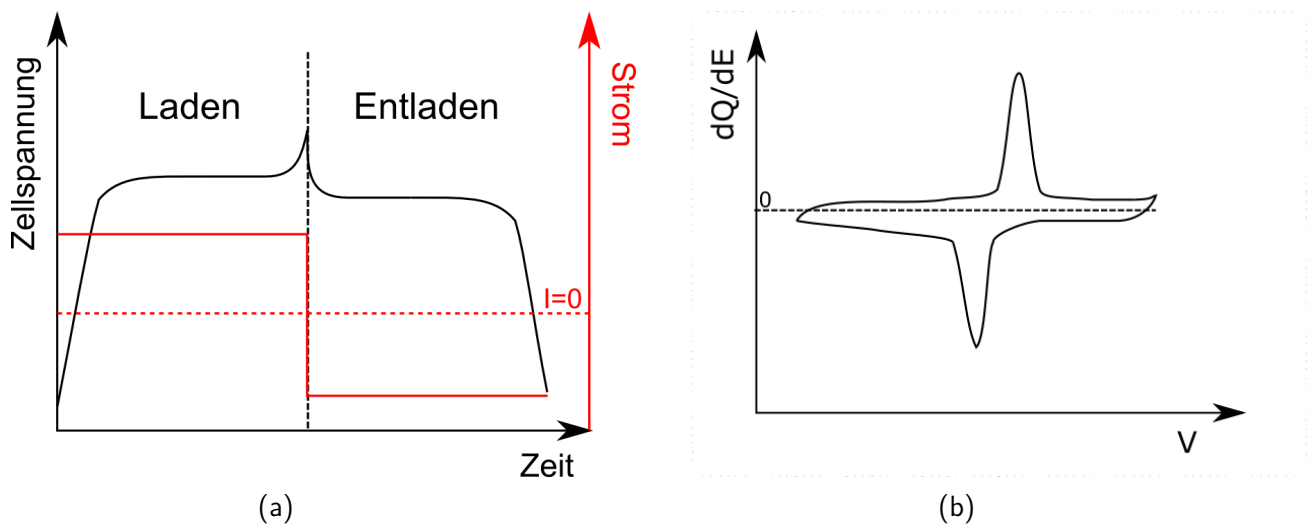


Abbildung 2.21.: Schematische Darstellung eines Lade/Entlade-Zyklus bei der galvanostatischen Zyklierung (a) sowie die aus den Lade/Entlade-Kurven ermittelte differentielle Kapazitätskurve (b).

---

### 3 Methodik

---

#### 3.1 Probenpräparation

---

##### 3.1.1 Herstellung von Dünnschichten

---

In dieser Arbeit wurden zur Herstellung von dünnen Schichten die Metall-Organische Gasphasenabscheidung, die Kathodenzerstäubung sowie die Heißdraht-unterstützte Gasphasenabscheidung (engl.: Hot-Wire-CVD) verwendet. Im Folgenden werden die hierbei verwendeten Abscheidekammern und Abscheideparameter näher beschrieben. Die MOCVD-Abscheidekammer sowie die verwendeten Parameter werden in Kapitel 5 beschrieben, da der entsprechende Reaktor erst in dieser Arbeit aufgebaut wurde.

---

#### Kathodenzerstäubung

---

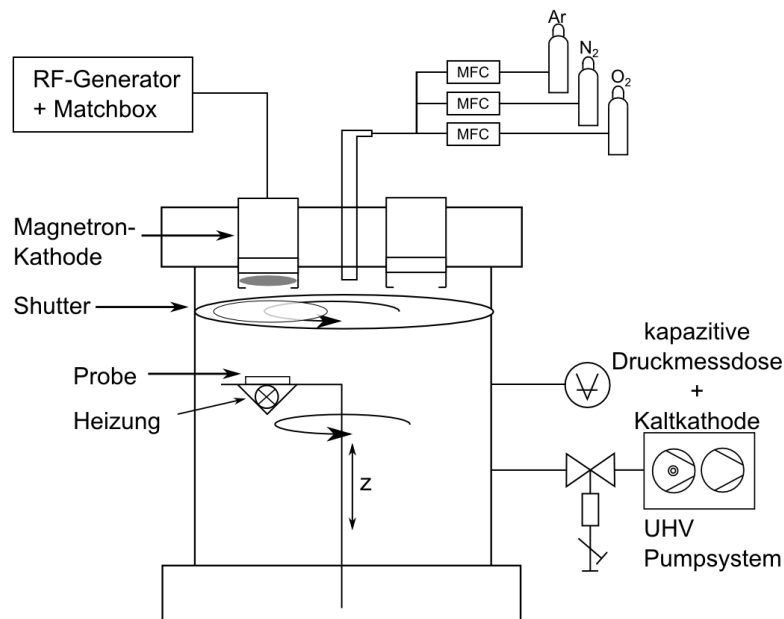


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung einer Magnetronsputteranlage nach [123].

Zur Herstellung von gesputterten  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiPON}$ -Dünnschichten wurde die Anodenkammer des Daisy-Bat (siehe Kapitel 3.2) verwendet. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung der Anodenkammer. Sie besteht aus einem Edelstahlkörper, an den alle zur Prozessüberwachung und Steuerung benötigten Komponenten angeschlossen sind. Sie wird mittels einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiPace300) mit zugehöriger Vorpumpe gepumpt. Die Prozessgase werden über Masseflussregler (MFC) in die Kammer eingebracht. Als Prozessgase können standardmäßig  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{Ar}$  verwendet werden. Alternativ können auch Gase wie z. B.  $\text{CO}_2$  aus Druckdosen angeschlossen werden. Während des Abscheidungsprozesses wird

---



Tabelle 3.1.: Übersicht der mittels Sputterdeposition hergestellten Dünnschichten und die hierzu verwendeten Parameter.

Material	LiCoO <sub>2</sub>	LiPON
Target (Hersteller)	LiCoO <sub>2</sub> (Lesker)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (Lesker)
T <sub>Sub</sub> [°C]	550	RT
p [mbar]	8*10 <sup>-3</sup>	3*10 <sup>-3</sup>
N <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	0	10
O <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	6	0
Ar <sub>2</sub> -Fluss [sccm]	6	0
Abstand zu Target [cm]	6,5	5,5
Leistung [W]	50	40
Abscheiderate [nm/min]	0,8	3,6

der Kammerdruck über die Veränderung des Pumpenquerschnitts durch ein einstellbares Plattenventil eingestellt. Zur Druckmessung kommen eine Pfeiffer Kaltkathode IKR 261 und eine kapazitive Pfeiffer CMR zum Einsatz. Die Zerstäubung der Targets findet mittels 2“- Magnetronkathoden der Firma Thin Film Consulting statt. Die RF-Leistung wird hierbei von einem RF-Generator mit zugehörigem Matching-Netzwerk von Hüttinger eingebracht. Die Probe wird durch eine unter der Probengabel angebrachte Halogenlampe aufgeheizt. Über ein Thermoelement wird dabei die Temperatur der Probe überwacht und gegebenenfalls manuell nachgeregelt. Über einen z-Manipulator ist es möglich, den Abstand zwischen Target und Probe zu verändern und über eine Drehdurchführung kann die Probe unter die eingebauten Targets gefahren werden. Zusätzlich dienen Drehdurchführung und Z-Manipulator zum Proben transfer. Zur Abscheidung von dünnen Schichten wird die Probe zunächst in die Anodenkammer transferiert. Anschließend werden Prozessgase eingeleitet und unter den Targets ein Plasma gezündet. Der eingebaute Shutter verhindert dabei die Beschichtung des Substrats. Die eigentliche Dünnschichtabscheidung beginnt anschließend mit der Öffnung des Shutters.

Zur Herstellung der LiCoO<sub>2</sub>- und LiPON-Schichten wurden aus anderen Arbeiten bekannte, optimierte Parameter verwendet. Sie sind in Tabelle 3.1 gelistet.

---

### Hot-Wire-CVD-Abscheidung

---

Abbildung 3.2 zeigt die zur Abscheidung von Silizium-Dünnschichten verwendete Hot-Wire-CVD-Abscheidungsanlage. Sie besteht aus einem Edelstahlkörper, an den ein Pumpsystem, Gaseinlässe sowie Druckmessdosen angeschlossen sind. Zusätzlich sind ein z-Hub, eine beheizbare Probenaufnahme sowie eine Stromdurchführung, an die der beheizte Draht angebracht ist, installiert. Die Prozessgase werden über Masseflusskontroller in den Reaktorraum eingebracht. Der Prozessdruck wird über ein Schmetterlingsventil kontrolliert. Die verwendete Substratheizung bietet die Möglichkeit, das Substrat während der Abscheidung auf bis zu 200 °C zu erhitzen. Die Drahttemperatur wird über einen Quotienten-Pyrometer gemessen und die Heizleistung über einen Temperatur-Prozessregler nachgeregelt. Der Heizdraht kann über eine Verschlusskappe verdeckt werden, wodurch die Beschichtung des Substrats verhindert werden kann. Dies erlaubt das Einfahren des Heizdrahts auf die gewünschte Betriebstemperatur vor Beginn der eigentlichen Schichtabscheidung. Zur Abscheidung der Silizium-Dünnschichten wurden die in Tabelle 3.2 dargestellten

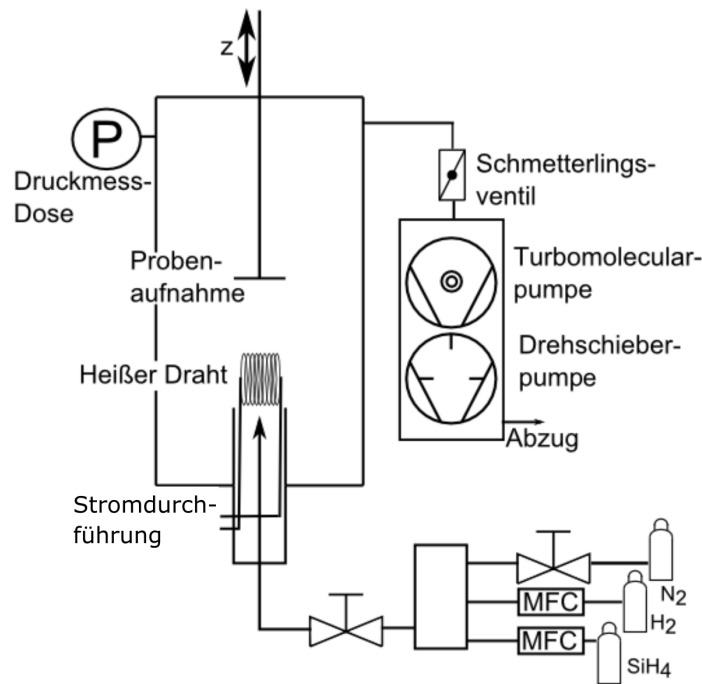


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der HW-CVD-Abscheidungsanlage.

Tabelle 3.2.: Übersicht der zur Abscheidung von Silizium-Dünnschichten verwendeten Parameter.

Parameter	
$T_{\text{Sub}} [^{\circ}\text{C}]$	RT-200
$p$ [mbar]	$0,6 \cdot 10^{-2} - 60 \cdot 10^{-2}$
$\text{SiH}_4\text{:H}_2$ [sccm]	2:98
$T_{\text{Draht}} [^{\circ}\text{C}]$	1800
Abstand zu Draht [cm]	6,5
Abscheiderate [nm/min]	0,25-0,5
Drahtmaterial	Tantal

Parameter verwendet. Diese Parameter wurden in der Doktorarbeit von Decker zur Abscheidung von mikro-kristallinen Siliziumdünnschichten verwendet und optimiert [124].

### Verwendete Temperschnitte

Die mittels MOCVD synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten wurden im Anschluss an ihre Synthese einem Temperschnitt unterzogen. Es wurden zwei Temperschnitte verwendet: der Temperschnitt bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  sowie der sogenannte Hochtemperatur-Temperschnitt (HT). Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die dabei verwendeten Parameter. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Temperschnitten ist das zum Tempern verwendete Gerät. Der HT-Temperschnitt wurde außerhalb des Daisy-Bat in einem Rohrofen, der Temperschnitt bei  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  in der Anodenkammer des Daisy-Bat durchgeführt. Der Grund hierfür waren die für den HT-Temperschnitt verwendeten Temperaturen, die in keiner der im Daisy-Bat verfügbaren Kammern erreicht werden konnten. Der Rohrofen wurde über eine Temperaturrampe von  $5\text{ K/min}$  auf die gewünschte

Tabelle 3.3.: Übersicht der verwendeten Parameter bei Standard- und Hochtemperatur-Temperung.

	Temperatur [°C]	p [mbar]	p <sub>Ox</sub> [mbar]	Haltezeit [Minuten]	Kammer
550 °C-Temperung	550	1*10 <sup>-2</sup>	1*10 <sup>-2</sup>	30	Anodenkammer
HT-Temperung	800	1013	212	15	Rohrfofen

Temperatur gebracht und mit synthetischer Luft durchströmt. Nach der HT-Temperung wurde die Probe zusammen mit dem Rohr nach 20 Minuten aus dem Rohrfofen entfernt und in Atmosphäre abgekühlt.

### 3.1.2 Verwendete Substrate

Zur Abscheidung der LiCoO<sub>2</sub>-MOCVD-Dünnschichten wurden drei unterschiedliche Substrate verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurden platinierete Siliziumwafer von GMEK mit einem [Si(100)/300 nm SiO<sub>2</sub>/20 nm TiO<sub>2</sub>/150 nm Pt(111)]-Schichtaufbau verwendet. Im Laufe der Arbeit wurden anschließend für die Standardabscheidung oxidierte Siliziumwafer mit [Si(100)/300 nm SiO<sub>2</sub>]-Schichtaufbau des Projektpartners Bosch verwendet. Für Proben, die elektrochemisch charakterisiert werden sollten, wurde ein Gold-beschichteter Siliziumwafer mit [Si(100)/300 nm SiO<sub>2</sub>/100 nm Au]-Schichtaufbau von Bosch verwendet. Zur Abscheidung von HW-CVD-Siliziumdünnschichten standen zunächst der platinierete Siliziumwafer von GMEK sowie Kupfer- und Nickelfolie zur Auswahl. Aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften wurde als geeignetes Substrat Nickel ausgewählt (siehe Kapitel 4.3.1) und im weiteren Verlauf Nickelfolie bzw. Nickelnetz von Alpha Aeser (mesh = 100; wire-diameter = 0,1mm) verwendet.

Vor Aufbringen der Schichten wurden alle verwendeten Substrate mittels Aceton im Ultraschallbad gereinigt, auf einen Probenträger aufgebracht und anschließend in die Abscheidungsanlagen eingebracht.

### 3.1.3 Dünnschichtbatterie

Zur Synthese von Dünnschichtbatterien wurde ein in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung entwickeltes Maskensystem verwendet, das in der Doktorarbeit von Schwöbel näher beschrieben wird [123]. Es erlaubt die Herstellung von vier Dünnschichtbatterien mit den Abmaßen 3x3 mm auf einem Substrat. Zur Synthese der Dünnschichtbatterien wurden nacheinander Stromsammler, Kathodenschicht, Elektrolytschicht, Anodenschicht und eine weitere Stromsammlerschicht aufgebracht. Als Substrat wurden Eagle XG<sup>®</sup> Glas-Substrate von Corning verwendet. Vor dem Aufbringen der Schichten wurde das Glas mit Spülmittel eingerieben, danach in destilliertem Wasser für 15 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Die als Stromsammler dienenden Goldschichten wurden in einem Sputtercoater (Typ: Quorum Q300T D) hergestellt. Die LiCoO<sub>2</sub>-Schicht wurde entweder in der MOCVD-Kammer oder mittels Sputterdeposition in der Anodenkammer hergestellt. Die LiPON- und Silizium-Schichten wurden in der Anodenkammer des Daisy-Bat bzw. in der HW-CVD-Kammer hergestellt. Die Schichten wurden in unterschiedlichen Dicken aufeinander aufgebracht. Nähere Details hierzu finden sich in den Kapiteln 6.0.2 und 6.0.1. Abbildung 3.3 zeigt eine Bildaufnahme einer synthetisierten Dünnschichtbatterie.

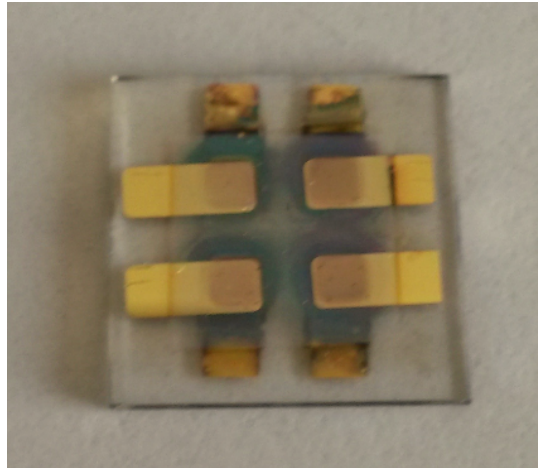


Abbildung 3.3.: Bildaufnahme einer Dünnschichtbatterie.

---

## 3.2 Charakterisierung

---

### 3.2.1 Daisy-Bat-System

---

Der Großteil der in dieser Arbeit dargestellten Dünnschichten wurde in dem **Darmstädter integrierten System für Batterieforschung (Daisy-Bat)** synthetisiert. Abbildung 3.4 zeigt eine schematische Darstellung des Daisy-Bat. Es besteht aus einem Verteilersystem, Dünnschicht-Abscheidekammern sowie einer Versaprobe XPS/UPS-Analyseeinheit von Physical Electronics. Der Basisdruck des Verteilersystems liegt bei einem Druck von etwa  $1 \cdot 10^{-9}$  mbar. Die Abscheidekammern können nach der jeweiligen Schichtabscheidung in Druckbereiche von etwa  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar abgepumpt werden, sodass ein Transfer der synthetisierten Schichten in das Verteilersystem möglich ist. Dies ermöglicht die Analyse der Proben mittels XPS/UPS ohne Vakuumbruch. Zusätzlich ermöglicht diese Anordnung auch eine sequenzielle Aufbringung von Dünnschichten auf ausgewählte Substrate oder die Kontaktbildung zwischen  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden und in die Kammern eingeleitete Adsorbate mit intermediärer XPS-Analyse. Als Dünnschichtabscheidekammern stehen für die Arbeitsgruppe Oberflächenforschung Sputter-, Verdampfer-, Dispenser-Kammern sowie eine MOCVD-Kammer zur Verfügung. Zusätzlich werden am Daisy-Bat auch Schichten mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) und CVS (Chemical Vapor Synthesis) hergestellt.

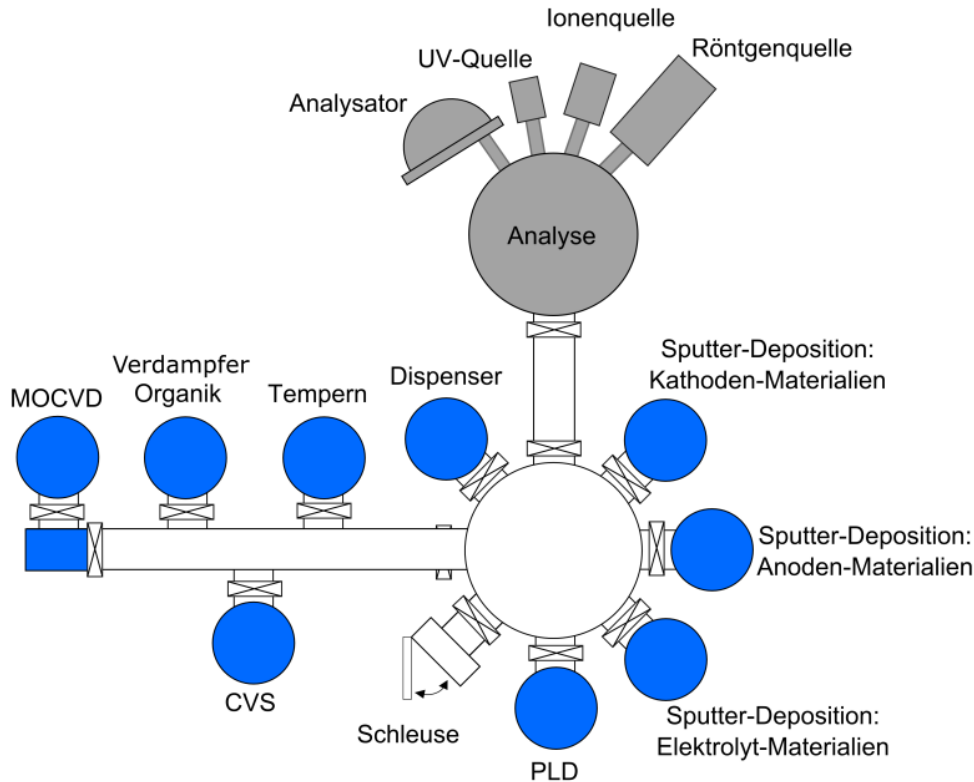


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des Darmstädter integrierten Systems für Batterieforschung (Daisy-Bat) [123].

### 3.2.2 SoLiAS

Abbildung 3.5 zeigt eine schematische Darstellung des **S**olid **L**iquid **A**nalysis **S**ystems (SoLiAS). Dieses System befindet sich permanent am Synchrotron Bessy II und wird zur Untersuchung von fest/flüssig-Grenzflächen verwendet. Es besteht aus mehreren Ebenen, in denen unterschiedliche Prozesse durchgeführt werden können. Level 1 besteht im Wesentlichen aus der Analysechamber und der Schnittstelle zur Bessy II-Beamline. Hier ist zusätzlich ein SPECS 11 Phoibos 150 Halbkugel-Analysator angeschlossen. Level 2 besteht aus der Präparationschamber und einer Verdampferchamber. Zusätzlich kann in dieser Ebene z. B. eine Sputterdepositionschamber angeschlossen werden. In dieser Ebene werden die zu untersuchenden Dünnschichten synthetisiert und anschließend in die Analysechamber transferiert. Level 3 besteht zusätzlich aus der Adsorptionschamber, einer Pufferchamber sowie einem Glaskreuz.

In dieser Arbeit wurde lediglich die Adsorptionschamber zur Adsorption von Wasserdampf auf  $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen verwendet. In der Adsorptionschamber werden über ein Feindosierventil die zu untersuchenden Adsorbate gasförmig eingebracht. Da die Probenaufnahme der SoLiAS mittels flüssigen Stickstoffs gekühlt werden kann, adsorbieren die gasförmigen Spezies auf der in der Probenaufnahme befindlichen Probe und es bildet sich eine Grenzflächenschicht zwischen Substrat und Adsorbat aus. Dies ermöglicht die Durchführung von Grenzflächenexperimenten mit gasförmigen Adsorbaten. Die SoLiAS wurde in dieser Arbeit an die Beamline U49-PGM2 angeschlossen. Hierbei handelt es sich um eine Undulatorbeamline, bei der über einen Monochromator eine Wellenlänge der Anregungsstrahlung zwischen 86 eV–1860 eV gewählt werden kann.

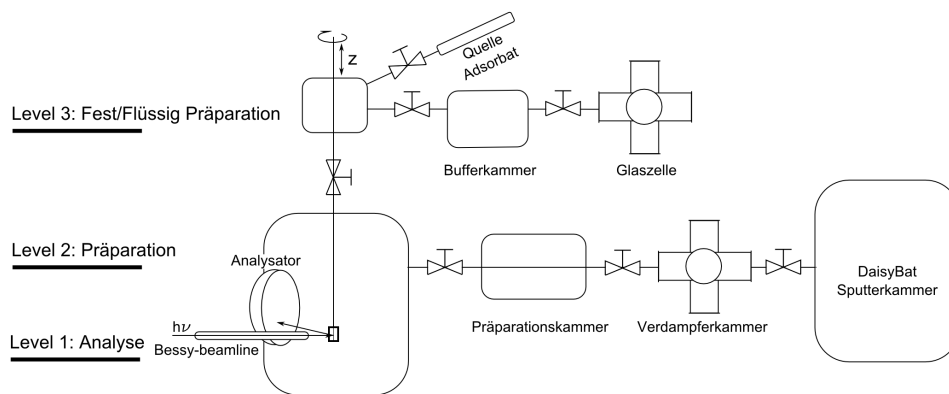


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der SoLiAS [125].

### 3.2.3 Photoelektronenspektroskopie

Zur XPS- und UPS-Analyse am DaisyBat wurde ein PHI Versa Probe 5000 Analysesystem verwendet. An dem System sind eine monochromatisierte Al  $K_{\alpha}$ -Röntgenquelle, eine nicht monochromatisierte Mg  $K_{\alpha}$ -Quelle, eine Helium-Gasentladungslampe sowie eine Argon-Ionenquelle installiert. Die Bindungsenergieskala des Systems wird mittels metallischer Folien (Ag, Au, Cu) geprüft und kalibriert. Die Auflösung des Systems beträgt bei einer Passenergie von 23,5 eV ca. 0,5 eV [123]. Zur Photoelektronenspektroskopie-Analyse an der SoLiAS am Synchrotron Bessy II wurde ein SPECS 11 Phoibos 150 Halbkugel-Analysator verwendet.

### 3.2.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen wurden mit einem LabRAM HR800 Spektrometer der Firma Horiba durchgeführt. Das Gerät ist mit einem Ar-Laser und einem He-Ne-Laser bestückt, was eine Anregung mit den Wellenlängen 488,0 nm, 514,5 nm und 632,8 nm ermöglicht. Die Messungen wurden mit einer Gitter-Einstellung von 600, einer Blendenöffnung von 100  $\mu\text{m}$  und einem konfokalen Mikroskop in 10–50-facher Vergrößerung durchgeführt. Zur Kalibration wurde eine Siliziumwaferprobe verwendet, die vor jeder Messung vermessen wurde. Die Raman-Daten wurden mittels OriginPro-Software ausgewertet.

### 3.2.5 Elektrochemische Messungen

Die elektrochemischen Eigenschaften der Dünnschichtelektroden wurden in sogenannten Swagelok-Zellen untersucht. Abbildung 3.6 zeigt den typischen Aufbau einer Swagelok-Zelle. Sie besteht aus Anode, Kathode, Separator und einem Elektrolyten die über Metallstempel in inerter Atmosphäre kontaktiert werden können. Der Swagelok-Zellen-Aufbau wird aufgrund des Elektrolyten, der sensitiv gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist, in inerter Atmosphäre in der Glovebox durchgeführt. Aufgrund der luftdichten Verschließung der Zelle kann die elektrochemische Analyse anschließend außerhalb der Glovebox durchgeführt werden. Als Elektroden wurden je nach Testsystem Lithium-Folie,  $\text{LiCoO}_2$ - oder Silizium-Dünnschichten verwendet. Als Separator wurde Celgard 2500 der Firma Celgard verwendet. Als Elektrolyt wurde LP 30 verwendet. Dieser Elektrolyt besteht aus einer 1:1-Suspension aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), in der

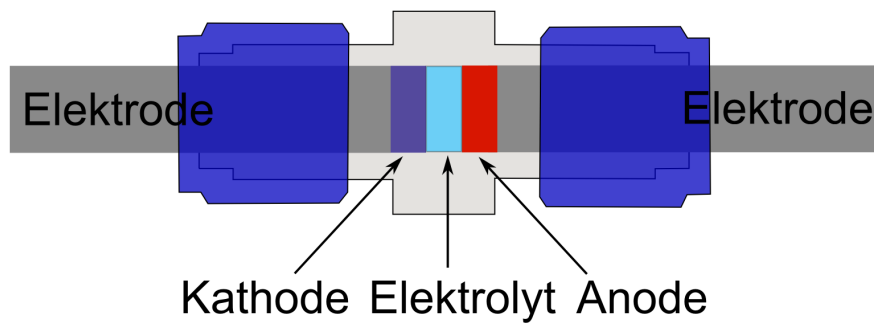


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung einer „Swagelok“-Zelle.

Lithiumhexafluorophosphat ( $\text{LiPF}_6$ ) in einer 1-molaren Lösung vorliegt.  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden auf platinieren oder Gold-beschichteten Substraten wurden von der Rückseite zur Vorderseite mittels Aluminiumfolie kontaktiert und anschließend in die Zellen verbaut. Hierbei wurde darauf geachtet, möglichst wenig  $\text{LiCoO}_2$ -Fläche abzudecken. Zur Untersuchung der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden wurde ein Potentiostat verwendet. Für  $\text{LiCoO}_2$ -Zellen wurde bei der galvanischen Zyklisierung und bei Cyclovoltammetrie-Messungen für gewöhnlich ein Spannungsbereich von 3,5–4,2 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  und zur Untersuchung der Silizium-Elektroden ein Spannungsbereich von 0,05–0,9 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  verwendet. Die Arbeits- und Referenzelektrodenanschlüsse des Potentiostaten wurden hierbei jeweils an der zu untersuchenden Elektrode angeschlossen.

Zur Auswertung der spezifischen Kapazitäten der Elektroden wurde das Elektrodenvolumen im Fall von gesputterten  $\text{LiCoO}_2$  und mittels HWCVD synthetisierten Siliziumdünnschichten über die Schichtdicke und den bei der Herstellung der Schichten verwendeten Maskensatzausschnitt berechnet. Die Schichtdicke wurde dabei mittels Profilometer bestimmt. Im Fall der MOCVD-Schichten war die Elektrodenabscheidung mittels Maske nicht möglich. Die Elektrodenfläche der  $\text{LiCoO}_2$ -MOCVD-Dünnschichten wurde daher über optische Methoden bestimmt. Über eine Bildaufnahme der Elektrode und ein als Maßstab dienendes Lineal konnte mithilfe der Software ImageJ die Elektrodenfläche bestimmt werden. Mit der aus Profilometermessungen bekannten Elektrodendicke wurde anschließend das Elektrodenvolumen berechnet. Eine solche Bildaufnahme ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Die synthetisierten Dünnschichten wurden zusätzlich im Festkörperverbund analysiert. Hierzu wurden die

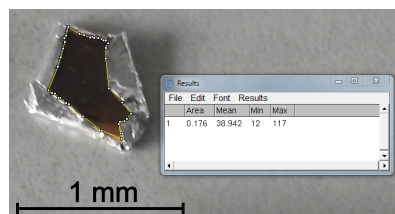


Abbildung 3.7.: Darstellung der Flächenauswertung einer  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode mittels ImageJ.

Dünnschichtbatterien in einen Dünnschichtbatteriehalter eingebaut. Er ermöglicht die Kontaktierung der Zellen, ohne sie zu beschädigen. Eine synthetisierte Dünnschichtbatterie sowie die Batteriehaltervorrichtung sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

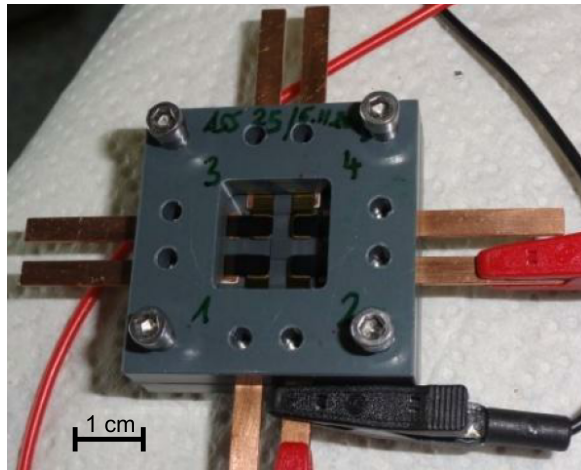


Abbildung 3.8.: Bildaufnahme der Dünnschichtbatteriehaltervorrichtung zur elektrochemischen Charakterisierung der Zellen aus [126]

---

### 3.2.6 Weitere Analysen

---

In der Arbeit fanden auch weitere Analysemethoden wie XRD, REM und Profilometrie Verwendung. Zur XRD-Analyse wurden ein Seifert XRD 3003 PTS-3 sowie ein Bruker D8 Advance verwendet. Die Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskops erfolgte an einem Philips XL30 FEG. Schichtdicken wurden an einem Dektak XT Profilometer bestimmt.

Zusätzlich fand ein Experiment an dem Darmstädter integrierten System für Fundamentale Untersuchungen (Daisy-Fun) des Fachgebiets Oberflächenforschung der TU Darmstadt statt. Bei diesem System handelt es sich wie beim Daisy-Bat um ein Clustertool, welches mit einem XPS-System ausgestattet ist. Nähere Informationen finden sich in Referenz [127].



---

Teil II.

Ergebnisse und Auswertung

---

---

## 4 Eigenschaften von HW-CVD-Siliziumdünnschichten

---

### 4.1 Einleitung

---

In diesem Kapitel sind die Eigenschaften von mittels Hot-Wire-CVD-Verfahren hergestellten Siliziumdünnschichtanoden dargestellt. Ziel der Arbeit war, das HW-CVD-Verfahren als Methode zur Synthese eines Anodenmaterials mit guten elektrochemischen Eigenschaften zu erschließen. Da die Anode in der in dieser Arbeit angestrebten Schichtabfolge der Dünnschichtbatterie als letzte Schicht aufgebracht wird, dürfen die Substrattemperaturen aufgrund des typischerweise verwendeten Feststoffelektrolyten LiPON nicht sehr hoch sein. Aufgrund der geringen Substrattemperatur bietet sich das HW-CVD-Verfahren daher besonders an. Zusätzlich ist zu erwarten, dass die 3D-Beschichtungsfähigkeit des Prozesses im Vergleich zu PVD-Verfahren erhöht ist. Zur Optimierung der Elektroden wurden zunächst die strukturellen Eigenschaften der Siliziumdünnschichten, ihre Zusammensetzung sowie ihr 3D-Bedeckungsgrad mittels Raman-Spektroskopie, XPS und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Anschließend wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten betrachtet. Hierzu wurde mittels Cyclovoltammetrie (CV) zunächst ein geeignetes Substratmaterial ausgewählt. Anschließend wurde der Einfluss der Mikrokrystallinität der Siliziumdünnschichten auf deren elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich wurden die elektrochemischen Eigenschaften einer Siliziumdünnschicht auf einem Nickelnetz sowie die elektrochemischen Eigenschaften der Siliziumanode im Dünnschichtbatterieverbund untersucht.

---

### 4.2 Strukturelle Untersuchungen

---

#### 4.2.1 Raman-Spektroskopie an $\mu$ -kristallinen Siliziumdünnschichten

---

Die an Silizium-Dünnschichten aufgenommenen Raman-Spektren wurden zur Bestimmung der Mikrokrystallinität der Siliziumdünnschichten verwendet. Nanokrystallines Silizium zeigt Ramanbanden bei den Wellenzahlen  $150\text{ cm}^{-1}$  (TA),  $310\text{ cm}^{-1}$  (LA),  $380\text{ cm}^{-1}$  (LO) sowie  $480\text{ cm}^{-1}$  (TO) [128]. In einkristallinem Silizium tritt nur noch die Ramanschwingung mit transversal-optischem Charakter auf, die allerdings verschoben bei  $520\text{ cm}^{-1}$  liegt [128]. Abbildung 4.1 a) zeigt die Raman-Spektren amorpher und mikrokrystalliner Dünnschichten sowie einer einkristallinen Siliziumprobe. Einkristallines Silizium zeigt eine scharfe Raman-Bande bei  $520\text{ cm}^{-1}$ . Amorphes Silizium zeigt hingegen eine breite Bande im Wellenzahlbereich von etwa  $480\text{ cm}^{-1}$ . Die mikrokrystalline Schicht zeigt sowohl eine scharfe Bande bei  $520\text{ cm}^{-1}$  als auch die breite Bande bei  $480\text{ cm}^{-1}$ . Nach Tsu et al. gilt für die Raman-Kristallinität der Zusammenhang aus Formel 4.1 [129].

$$\rho = \frac{I_c}{I_c + yI_a} \quad (4.1)$$

Hierbei wird die integrierte Raman-Intensität des kristallinen Anteils des Raman-Spektrums  $I_c$  in Relation zur Gesamtintensität, welche aus dem kristallinen Anteil  $I_c$  und dem amorphen Anteil  $I_a$  besteht, gesetzt.  $y$

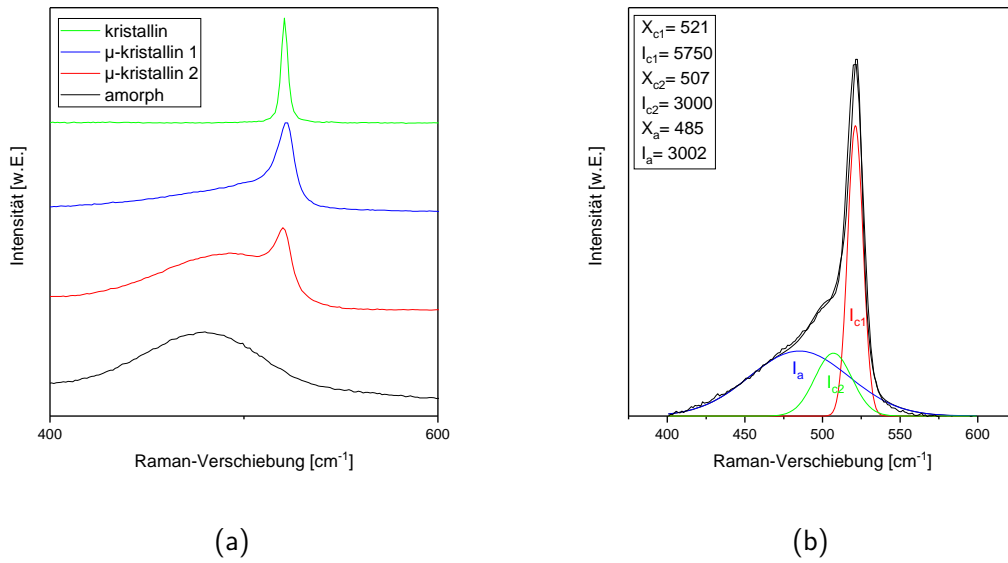


Abbildung 4.1.: Raman-Spektren von  $\mu$ -kristallinen und amorphen Siliziumproben und eines kristallinen Siliziumwafers (a) sowie Kurvenanpassung des Ramanspektrums einer  $\mu$ -kristallinen Probe mit 3 Gaußprofilen (b).

ist hierbei das Verhältnis der Streuquerschnitte von kristallinem zu amorphem Silizium ( $y = \frac{\sigma_c}{\sigma_a}$ ).

$y$  hängt exponentiell von der Kristallitgröße ab und beträgt  $y = 0,08$  für Einkristalle und  $0,25$ – $0,9$  für Proben mit Kristallitgrößen von  $1$ – $80$  nm [129, 130]. Da es zur genauen Bestimmung von  $y$  sehr gut definierter Referenzproben bedarf, die in dieser Arbeit nicht zur Verfügung standen, wurde im weiteren Verlauf, wie in der Literatur üblich,  $y = 1$  verwendet [131–133].

Zur Bestimmung der Raman-Kristallinität wurde in dieser Arbeit ein linearer Untergrund angenommen und abgezogen. Anschließend wurde das Spektrum mit Gaußprofilen angepasst und anschließend mithilfe der integralen Intensitäten die Raman-Kristallinität bestimmt. Abbildung 4.1 b) zeigt ein angepasstes Raman-Spektrum. Es ist zu erkennen, dass zusätzlich zu den beiden besprochenen Ramanbanden bei  $520$  cm<sup>-1</sup> und  $480$  cm<sup>-1</sup> eine weitere Raman-Bande bei  $507$  cm<sup>-1</sup> zur Anpassung verwendet werden muss. Sie wurde, wie in der Literatur üblich, ebenfalls dem kristallinen Anteil zugeordnet [132]. Für die Raman-Kristallinität gilt der in Formel 4.2 dargestellte Zusammenhang.  $I_{c1}$  und  $I_{c2}$  sind hierbei die Intensitäten der beiden Banden, die kristallinem Silizium zugeordnet werden,  $I_a$  die Intensität der Bande, die amorphem Silizium zugeordnet wird.

$$\rho = \frac{I_{c1} + I_{c2}}{I_{c1} + I_{c2} + I_a} \quad (4.2)$$

Für die in Abbildung 4.1 b) dargestellte Probe sowie die durchgeführte Anpassung ergibt sich somit eine Raman-Kristallinität von  $0,51$ . Alle in dieser Arbeit bearbeiteten Spektren wurden nach diese Methode ausgewertet.

Tabelle 4.1.: Zur Synthese der Proben der Substrattemperatur-Reihe verwendete Abscheideparameter.

Probenbezeichnung	$T_{\text{Substrat}}$ [°C]	Prozessdruck [mbar]	Abscheidedauer [min]	Schichtdicke [nm]
T1	RT	0,06	330	103
T2	50	0,06	225	99
T3	100	0,06	225	112
T4	150	0,06	225	110
T5	200	0,06	225	105

Tabelle 4.2.: Zur Synthese der Proben der Prozessdruck-Reihe verwendete Abscheideparameter.

Probenbezeichnung	$T_{\text{Substrat}}$ [°C]	Prozessdruck [mbar]	Abscheidedauer [min]	Schichtdicke [nm]
P1	200	0,6	80	102
P2	200	0,06	190	105
P3	200	0,006	220	112

#### 4.2.2 Einfluss von Prozessparametern auf die Mikrostruktur

Um den Einfluss der Prozessparameter Substrattemperatur ( $T_{\text{Sub}}$ ) und Prozessdruck ( $p$ ) auf die Mikrokrystallinität der Siliziumdünnschichten zu untersuchen, wurden Siliziumdünnschichten bei den in Tabelle 4.1 und 4.2 dargestellten Parametern synthetisiert. Da aus der Literatur bekannt ist, dass dünne mikrokrystallinen Siliziumschichten erst nach Überschreiten einer Schichtdicke von etwa 30–50 nm, der sogenannten Inkubationszone, kristalline Schichtanteile ausbilden, wurde bei den unterschiedlichen Parametern über die Abscheidedauer eine konstante Schichtdicke von etwa 100 nm eingestellt [134]. Hierzu wurden die im Anhang dargestellten Abscheideraten in Abhängigkeit von  $T_{\text{Sub}}$  und  $p$  verwendet (siehe Anhang A).

Abbildung 4.2 zeigt die Raman-Spektren der Proben der Substrattemperatur- und Prozessdruck-Reihe in Abhängigkeit von  $T_{\text{Sub}}$  (a) sowie  $p$  (b). In den Raman-Spektren sind zwei scharfe Komponenten bei den Wellenzahlen  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  sowie eine breite Komponente bei  $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Wie in Kapitel 4.2.1 bereits erläutert, werden die Banden bei den Wellenzahlen  $500\text{ cm}^{-1}$  und  $520\text{ cm}^{-1}$  kristallinen Probenanteilen und die Bande im Wellenzahlbereich von  $480\text{ cm}^{-1}$  amorphen Probenanteilen zugeordnet. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Intensität der breiten Raman-Bande ab, während die Intensität der Komponente bei  $520\text{ cm}^{-1}$  zunimmt. Die Raman-Kristallinität nimmt dementsprechend zu. In der Prozessdruckreihe ist bei geringen Drücken die Komponente bei der Wellenzahl  $500\text{ cm}^{-1}$ , bei mittleren Drücken die Komponente bei der Wellenzahl  $520\text{ cm}^{-1}$  und bei hohen Drücken die breite Raman-Bande im Wellenzahlbereich von  $480\text{ cm}^{-1}$  dominant. Die mithilfe von Kurvenanpassungen (beschrieben in Kapitel 4.2.1) bestimmten Raman-Kristallinitäten  $\rho$  sind in Abbildung 4.3 a) und b) in Abhängigkeit der Substrattemperatur sowie des Prozessdrucks dargestellt. In Abbildung 4.3 a) ist zu erkennen, dass die Raman-Kristallinität mit steigender Substrattemperatur von 0 bei Raumtemperatur auf 0,7 bei  $200\text{ °C}$  zunimmt. Abbildung 4.3 b) zeigt, dass die Raman-Kristallinität bei einem mittleren Druck von  $6 \cdot 10^{-2}$  mbar ein Maximum von 0,6 durchläuft. Die Mikrokrystallinität kann demnach über den Druck und die Substrattemperatur eingestellt werden. Werden die ermittelten Verläufe mit zuvor in dem Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt generierten Daten verglichen, so ist ersichtlich, dass die Verläufe der Raman-Kristallinitäten qualitativ nachgestellt werden können [124]. Die in dieser Arbeit abgeschiedenen Proben zeigen im Allgemeinen

jedoch leicht erhöhte kristalline Anteile. Zur Herstellung von Elektroden mit unterschiedlicher Kristallinität wird aufgrund des eindeutigeren Zusammenhangs zwischen Substrattemperatur und Mikrokrystallinität im weiteren Verlauf die Substrattemperatur gewählt.

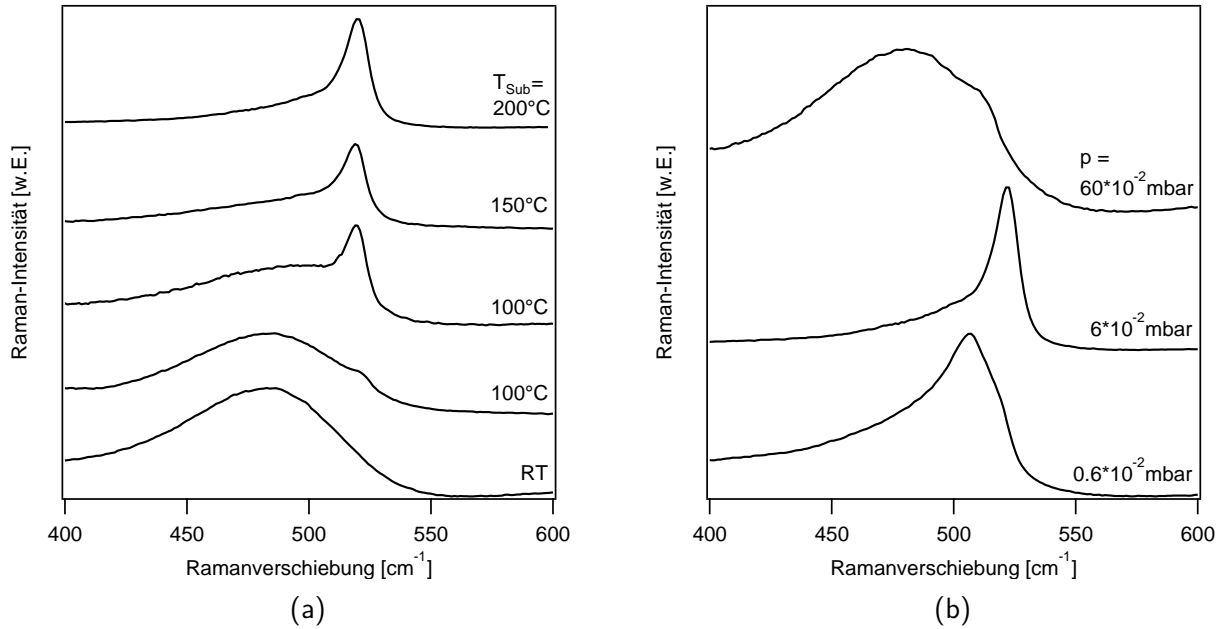


Abbildung 4.2.: Verlauf der Raman-Spektren in Abhängigkeit der Substrattemperatur (a) und des Prozessdrucks (b).

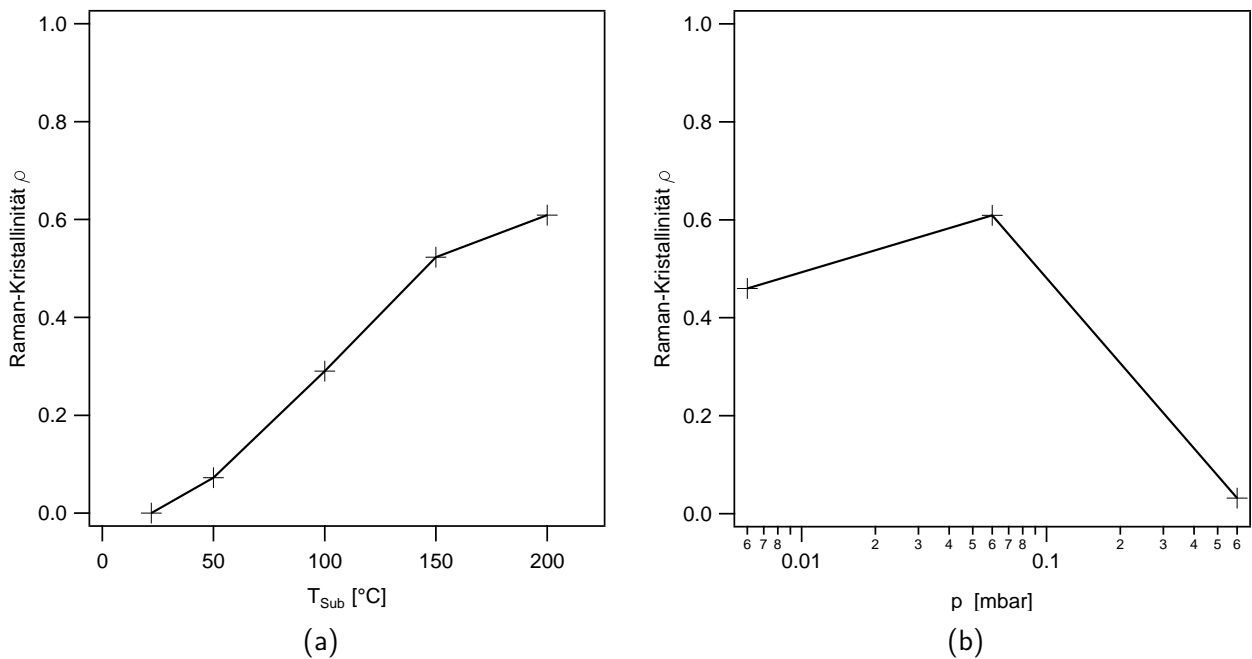


Abbildung 4.3.: Verlauf der Raman-Kristallinität in Abhängigkeit von  $T_{Sub}$  (a) und  $p$  (b).

### 4.2.3 Chemische Struktur

Um die chemische Struktur der mikrokristallinen und amorphen Siliziumschichten zu untersuchen, wurden XPS-Messungen an einer mikrokristallinen und einer amorphen Schicht durchgeführt. Hierzu wurden die Schichten nach der Abscheidung mittels eines UHV-Transportsystems von der HW-CVD-Kammer in das Daisy-Bat-System eingeschleust. Um zusätzlich festzustellen, welchen Einfluss der beim Transfer der Si-Schichten in die Glovebox auftretende Kontakt mit Luft hat, wurde zusätzlich eine Probe mit Luft in Kontakt gebracht und anschließend mittels XPS untersucht. Diese Messung wurde an dem Clustertool Daisy-Fun der TU Darmstadt durchgeführt. Abbildung 4.4 a) zeigt XPS-Übersichtsspektren einer amorphen und einer

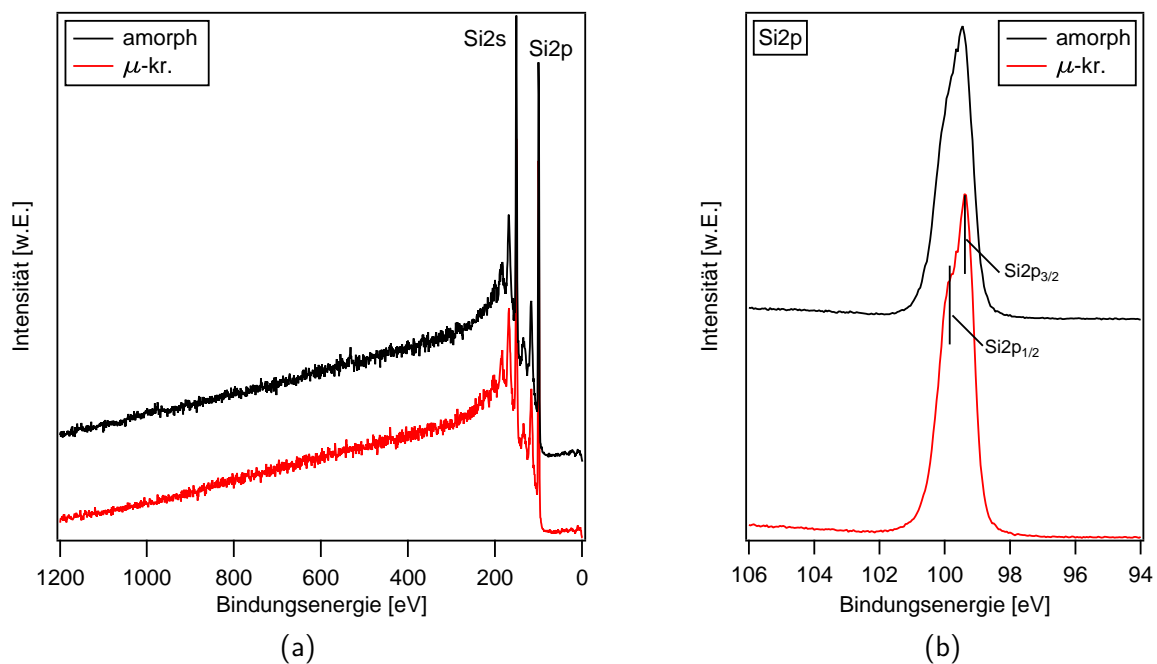


Abbildung 4.4.: Übersichts- (a) sowie Si2p-Photoemissionsspektren einer amorphen und  $\mu$ -kristallinen Siliziumdünnschicht.

mikrokristallinen Siliziumschicht. In den Spektren sind im Wesentlichen nur die Si2s- und Si2p-Emissionen zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass keine Verunreinigungen vorliegen. Abbildung 4.4 b) zeigt zudem Si2p-Detaillspektren. Sie zeigen eine Si2p-Dublettaufspaltung in Si2p<sub>3/2</sub>- und Si2p<sub>1/2</sub>-Emissionen, die bei der mikrokristallinen Silizium-Probe besser aufgelöst ist. Der Grund hierfür ist eine stärker definierte Siliziumumgebung im mikrokristallinen Silizium und wird typischerweise beim Vergleich von mikrokristallinen mit amorphen Siliziumschichten beobachtet [124]. Anhand der Bindungsenergielage der Si2p<sub>3/2</sub>-Emissionen von 99,40 eV und der Annahme eines Bindungsenergieabstandes von Hauptemission zum Valenzband von 98,74 eV [124] ergibt sich für den Valenzband-Fermieenergieabstand ein Wert von 0,74 eV. Somit weisen die beiden Schichten eine leichte n-Dotierung auf. In den Si2p-Spektren ist zudem zu erkennen, dass die Siliziumschichten keinerlei Siliziumfremdphasen wie z. B. SiO<sub>2</sub> aufweisen.

Da die synthetisierten Schichten beim Transfer von Synthesekammer zur Glovebox, wo der Einbau in die Swagelok-Zelle durchgeführt wurde, für gewöhnlich einige Minuten Kontakt zu Luft haben, wurde zudem untersucht, welchen Einfluss der Kontakt mit Luft auf die Oberfläche der Siliziumschichten hat.

Hierzu wurde eine Dünnschichtprobe für 5 Minuten an Luft ausgelagert und anschließend mittels XPS untersucht. Abbildung 4.5 zeigt die Si2p-Emissionen der Probe im ausgelagerten Zustand und nach 2 Minuten Ar-Sputtern. In den Spektren ist die Si2p-Emission mit Dublettaufspaltung bei Bindungsenergien von 99,3–99,4 eV sowie eine weitere breite Emission bei Bindungsenergien von 102–105 eV zu erkennen. Die Emission bei niedrigen Bindungsenergien kann elementarem Silizium zugeordnet werden und die Emission bei 102–105 eV kann Silizium in Form von SiO<sub>2</sub> zugeordnet werden [119]. Somit ist zu erkennen, dass die mit Luft in Kontakt gebrachte Probe eine SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht gebildet hat. Nach dem Argon-Sputtern ist die Emission bei den Bindungsenergien 102–105 eV nicht mehr zu erkennen. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Oberflächenschicht durch den Sputterschritt entfernt wurde. Wird die Schichtdicke der SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht mithilfe der in Kapitel 2.3 dargestellten Formel 2.24 berechnet, so wird ein Wert von 4,6 nm erhalten. Dies entspricht der typischen Dicke von nativen Siliziumoxid-Schichten.

Insgesamt ist demnach zu erkennen, dass sowohl amorphe als auch kristalline Schichten nach der Abschei-

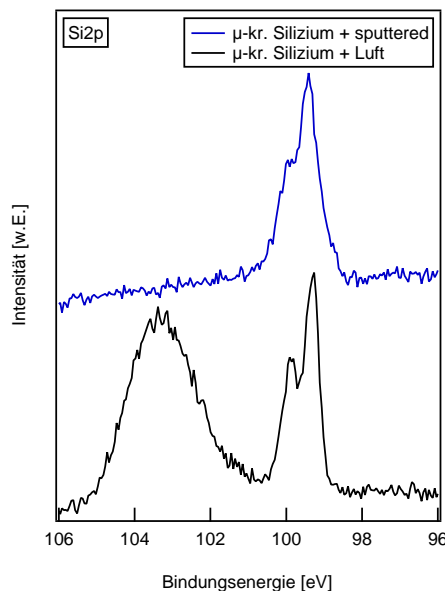


Abbildung 4.5.: Si2p-Photoemissionsspektren einer mit Luft in Kontakt gebrachten  $\mu$ -kristallinen Siliziumschicht, sowie einer mittels Ar-Sputtern nachbehandelten Schicht.

dung keine Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen aufweisen. Nach einigen Minuten an Luft zeigt die untersuchte mikrokristalline Probe ein SiO<sub>2</sub>-Signal, welches durch das Freisputtern der Probe entfernt werden kann. Die Schichtdicke der untersuchten SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht beträgt 4,6 nm und ist damit im Vergleich zu typischen Elektrodendicken von 100 nm sehr dünn. Für die elektrochemische Charakterisierung der Siliziumschichten bedeutet dieses Ergebnis, dass alle Schichten aufgrund ihres Kontaktes zu Luft eine Oxidschicht aufweisen, bevor sie in die Testzellen eingebaut werden. Aufgrund der geringen Dicke der SiO<sub>2</sub>-Oberflächenschicht sowie der Ergebnisse aus der Bachelorarbeit von Steiner, in der an oxidierten Siliziumwafern im Flüssigelektrolyt gezeigt wird, dass SiO<sub>2</sub>-Schichten die Oberfläche von Siliziumdünnschichten nicht elektrochemisch passivieren [135], ist daher davon auszugehen, dass der Einfluss dieser dünnen SiO<sub>2</sub> auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden vernachlässigbar ist.

Tabelle 4.3.: Verwendete Abscheidparameter zur Untersuchung der 3D-Beschichtungsfähigkeit des HW-CVD-Prozesses.

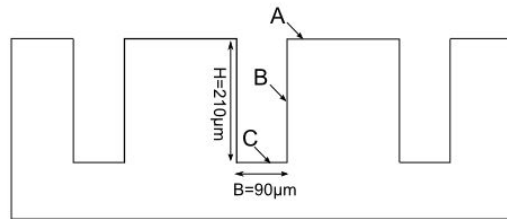
$T_{\text{Substrat}} [^{\circ}\text{C}]$	Prozessdruck [mbar]	Abscheidedauer [h]
RT	$6 \cdot 10^{-2}$	12

#### 4.2.4 3D-Bedeckungsgrad strukturierter Substrate

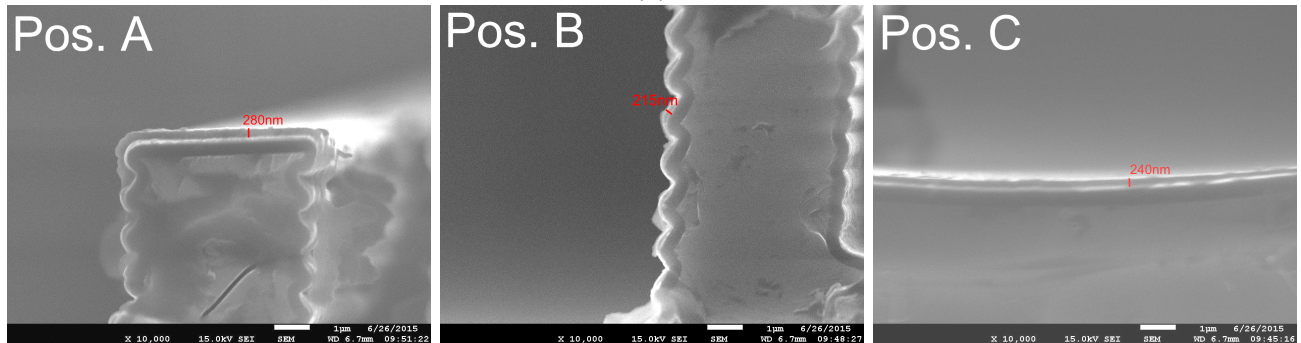
Zur Untersuchung der 3D-Beschichtungsfähigkeit des verwendeten HW-CVD-Prozesses wurde eine Schicht mit den in Tabelle 4.3 dargestellten Parametern abgeschieden. In Abbildung 4.6 a) sind das Schema einer Grabenstruktur sowie die dazugehörigen Messpositionen A, B und C dargestellt. Die Abmessungen des Grabens betragen hierbei  $B=90 \text{ nm}$  und  $H=210 \text{ nm}$ , woraus sich ein Aspektverhältnis von 2,3 ergibt. Abbildung 4.6 b) zeigt die zugehörigen REM-Aufnahmen einer Siliziumdünnschicht, die auf ein strukturiertes Siliziumsubstrat aufgebracht wurde, an den Messpositionen A, B und C.

Wird die Abscheidung an der Flanke (Messposition B) betrachtet, so sind abgeschattete Bereiche zu erkennen, an denen keine Abscheidung stattgefunden hat. Die 3D-Bedeckungsfähigkeit des verwendeten Prozesses ist dementsprechend gering. Betrachtet man die Schichtdicken der nicht abgeschatteten Bereiche bei Messposition B sowie die beiden Messpunkte A und C, die ohne Abschattung von der Siliziumquelle getroffen werden können, so ist ersichtlich, dass sich die Schichtdicken hier ebenfalls unterscheiden. Die Schichtdicke an Messposition A beträgt  $280 \text{ nm}$  und die Schichtdicken an der Flanke (Messposition B) und am Grabenboden (Messposition C) betragen  $215 \text{ nm}$  und  $240 \text{ nm}$ . Die Schichtdicke ist somit innerhalb und außerhalb des Grabens nicht homogen. Der HW-CVD-Prozess auf Grundlage des Präkursors Silan ist zur Beschichtung von 3D-strukturierten Substraten in dem untersuchten Parameterfeld somit nur eingeschränkt geeignet.





(a)



(b)

Abbildung 4.6.: Schematische Darstellung einer Grabenstruktur mit den Messpositionen A, B und C (a) sowie die dazugehörigen REM-Aufnahmen einer mit Silizium beschichteten Grabenstruktur (b)

---

## 4.3 Elektrochemische Eigenschaften

---

### 4.3.1 Einfluss des Substrats

---

Mithilfe der Cyclovoltammetrie wurde die elektrochemische Aktivität potenzieller Substrate in dem für Silizumanoden relevanten Potentialfenster von 0,05 V bis 1,1 V untersucht. Anschließend wurden auftretende parasitäre Ströme bei galvanostatischen Messungen durch das galvanostatische Zyklieren von einem Nickelsubstrat untersucht und der parasitäre Ladungsfluss abgeschätzt.

---

### Elektrochemische Eigenschaften von Platin-, Kupfer- und Nickel-Substraten

---

Als potenzielle Substrate wurden ein platinierter Wafer, eine Kupferfolie sowie eine Nickelfolie untersucht. Abbildung 4.7 zeigt Cyclovoltagramme des platinieren Wafer-Bruchstücks, der Kupferfolie sowie der Nickelfolie. Der platinierter Wafer wurde in den ersten 3 Zyklen lediglich bis zu einem Potential von 0,13 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, anschließend bis 0,08 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, im vierten Zyklus und ab dem fünften Zyklus bis 0,16 V vs. Li/Li<sup>+</sup> polarisiert. Bei Nickel und Kupfer wurde als untere Grenze 0,05 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, und 0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> verwendet. Im Cyclovoltogramm ist im Fall von Platin in den ersten 3 Zyklen eine sehr geringe elektrochemische Aktivität zu erkennen. Wird die untere Umkehrpotentialgrenze allerdings verringert, zeigt sich ein hoher reduktiver Strom. In den Folgezyklen zeigt das Cyclovoltogramm anschließend sowohl oxidative als auch reduktive Peaks und somit eine elektrochemische Aktivität. Der Schichtaufbau des platinieren Wafers ist laut Hersteller Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si und vergleicht man die elektrochemische Aktivität des Platin-Wafers mit der von Silizium, ist zu erkennen, dass sich die Oxidations- und Reduktionspeaks

stark ähneln (siehe Kapitel 4.3.2). Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass der Siliziumwafer durch die Schichtabfolge Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nicht passiviert und in elektrochemischen Messungen adressiert wird. Aus diesem Grund scheidet der platinierter Siliziumwafer als geeignetes Substrat für Silizium aus.

Die Cyclovoltogramme von Nickel und Kupfer zeigen im ersten Zyklus einen höheren reduktiven Strom als in den Folgezyklen. Im Vergleich mit dem Cyclovoltogramm des Platinsubstrats ist zu erkennen, dass ab dem zweiten Zyklus keine Reduktions- bzw. Oxidationspeaks bei einem definierten elektrochemischen Potential auftreten. Die beiden Substrate sind dementsprechend in dem beobachteten Potentialfenster elektrochemisch inaktiv und können als Substrate für Siliziumelektroden verwendet werden. Aufgrund erster Versuche auf Kupfer-Substraten, bei denen keine elektrochemische Aktivität von Siliziumdünnschichten festgestellt werden konnte, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit Nickel-Substrate, auf denen Siliziumdünnschichten elektrochemische Aktivität zeigen, verwendet. Die CV-Messungen deuten bereits darauf hin, dass während der Zyklisierung selbst bei Verwendung von Nickel- oder Kupfer-Substrat Ladungsflüsse auftreten, die dem Substrat zuzuordnen sind. Im weiteren Verlauf wurden daher zunächst der während einer typischen Zyklisierung eines Nickelsubstrats auftretende Ladungsfluss untersucht.

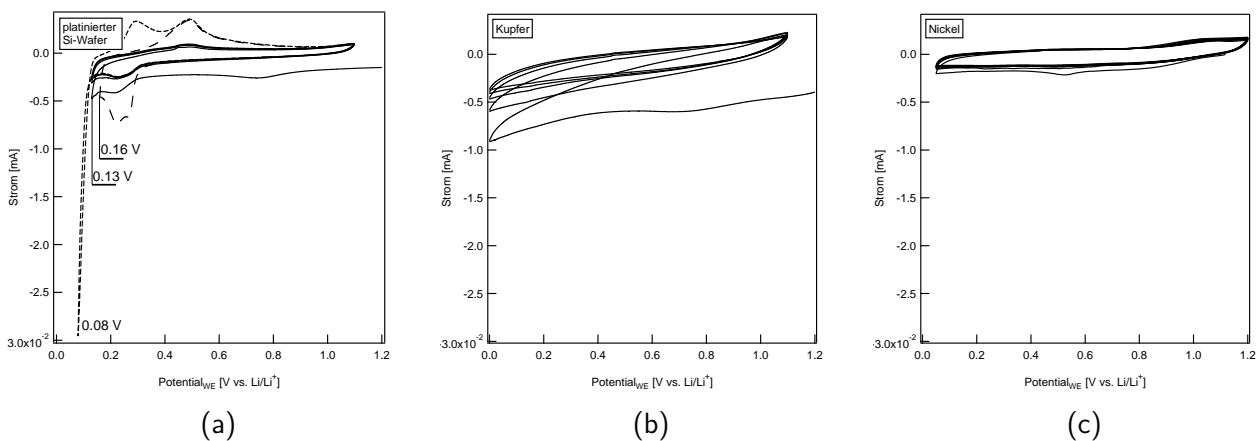


Abbildung 4.7.: Cyclovoltogramme eines Platinsubstrats (a), eines Kupfersubstrats (b) sowie eines Nickelsubstrats (c). Gemessen in LP30-Elektrolyt mit Vorschubgeschwindigkeiten von: Platin: 0,1mV/sek, Kupfer: 0,1mV/sek, Nickel: 0,05mV/sek.

### Galvanostatische Zyklisierung eines Nickel-Substrats

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das Substrat bei der Bestimmung der Kapazität von Siliziumdünnschichtelektroden hat, wurde die Ladung, die während einer typischen galvanostatischen Zyklisierung fließt, bestimmt und in Relation zu einer typischen Siliziumdünnschichtelektrodenkapazität gesetzt. Hierzu wurden ein Nickelsubstrat mit definierten Bemaßungen galvanostatisch zyklisiert und mit einer Siliziumdünnschicht auf einem Nickelsubstrat gleicher Bemaßung verglichen. Die Abmessung betrug hierbei 8 mm x 8 mm.

Die Abbildungen 4.8 a) und b) zeigen das Spannungs- und das Stromprofil während der galvanostatischen Zyklisierung eines unbeschichteten Nickel-Substrats sowie eines mit Silizium beschichteten Nickel-Substrats. Die Ladeschlussspannungen sind bei beiden Proben gleich gewählt, in dem Graphen allerdings um eine Offset-Spannung verschoben. Der Lade- und Entladestrom ist bei der beschichteten Probe um den Faktor 2 erhöht. Im Spannungsprofil ist zu erkennen, dass es beim unbeschichteten Nickel-Substrat zu keiner Ausbildung

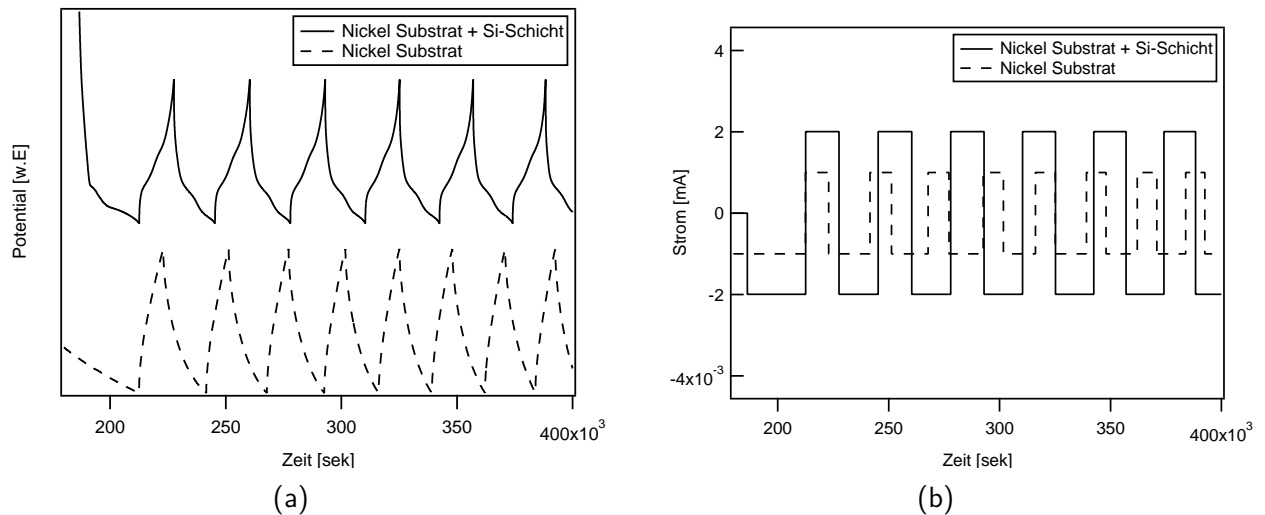


Abbildung 4.8.: Spannungs- (a) und Stromverlauf (b) während der galvanostatischen Zyklierung eines unbeschichteten und eines mit Silizium beschichteten Nickel-Substrats. Als Ladeschlussspannungen wurden 0,05 und 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> verwendet.

eines Ladeplateaus kommt, während die aktive Siliziumdünnschicht mehrere Lade/Entladeplateaus zeigt. Dies bestätigt die in CV-Messungen bestimmte elektrochemische Inaktivität des Nickel-Substrates. Des Weiteren ist zu erkennen, dass im Fall des Nickel-Substrates bis zum Erreichen des Lade- bzw. Entladeschlusspotentials eine im Vergleich zur beschichteten Probe nicht zu vernachlässigende Ladung fließt. In Abbildung 4.9 sind die Lade/Entladekapazitäten des untersuchten unbeschichteten und beschichteten Nickel-Substrats (a) sowie der Quotient aus der Kapazität des unbeschichteten und des beschichteten Nickel-Substrats dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die während der Lithiumeinlagerung fließende Ladung im ersten Zyklus beim unbeschichteten und beschichteten Nickel-Substrat im Vergleich zu den Folgezyklen erhöht ist. Ursache hierfür könnten sogenannte „Solid-Elektrolyte-Interphase“ (SEI)-Bildungsreaktionen sein. Hierbei wird eine neue Phase auf der Oberfläche der Elektrode gebildet, die durch chemische Reaktionen des Elektrolyten und der Elektrode entsteht. Ab dem zweiten Zyklus ist der beim unbeschichteten Nickel-Substrat bestimmte Ladungsfluss gering und bewegt sich in allen Zyklen zwischen 5–10 % des Ladungsflusses des beschichteten Nickel-Substrats. Die in dieser Arbeit ermittelten Lade- bzw. Entladekapazitäten sind somit um etwa 5–10 % erhöht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte den Ursachen für den beobachteten Ladungsfluss nicht näher nachgegangen werden. Mögliche Mechanismen, die diesem Ladungsfluss zugrunde liegen, könnten prinzipiell die Lithiumeinlagerung in Nickel, Doppelschichtkapazitäten sowie Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten, des Separators oder von Elektrolytverunreinigungen sein. Die Lithiumeinlagerung in Nickel scheidet aufgrund der Ergebnisse der CV-Messungen an Nickel-Substraten aus. Typische Doppelschichtkapazitäten bewegen sich in dem Größenbereich von 5–50  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  [122]. Dies entspricht in dem gewählten Spannungsbereich von 0,05 V bis 0,9 V der hier durchgeführten Messungen in etwa 0,0014–0,014  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ . Verglichen mit der gemessenen Kapazität ist dies ein sehr geringer Betrag, womit Doppelschichtkapazitäten als Ursache auszuschließen sind. Der in dieser Arbeit verwendete Elektrolyt aus DEC/EC/LiPF<sub>6</sub> ist in dem betrachteten Fenster stabil, womit als mögliche Ursache im Wesentlichen unerwünschte Verunreinigungen übrig bleiben. Da es im Laufe dieser Arbeit nicht gelungen ist, diese Ströme zu eliminieren, werden daher in den weiteren Auswertungen im Allgemeinen nur die Zyklierbarkeit und die belastbareren relativen Entladekapazitätsänderungen der

Elektroden diskutiert. Falls absolute Kapazitäten angegeben werden, sind diese um den Faktor 0,9 korrigiert. Da Ladekapazitäten mit einem größeren Fehler behaftet sind, werden sie in dieser Arbeit nicht diskutiert.

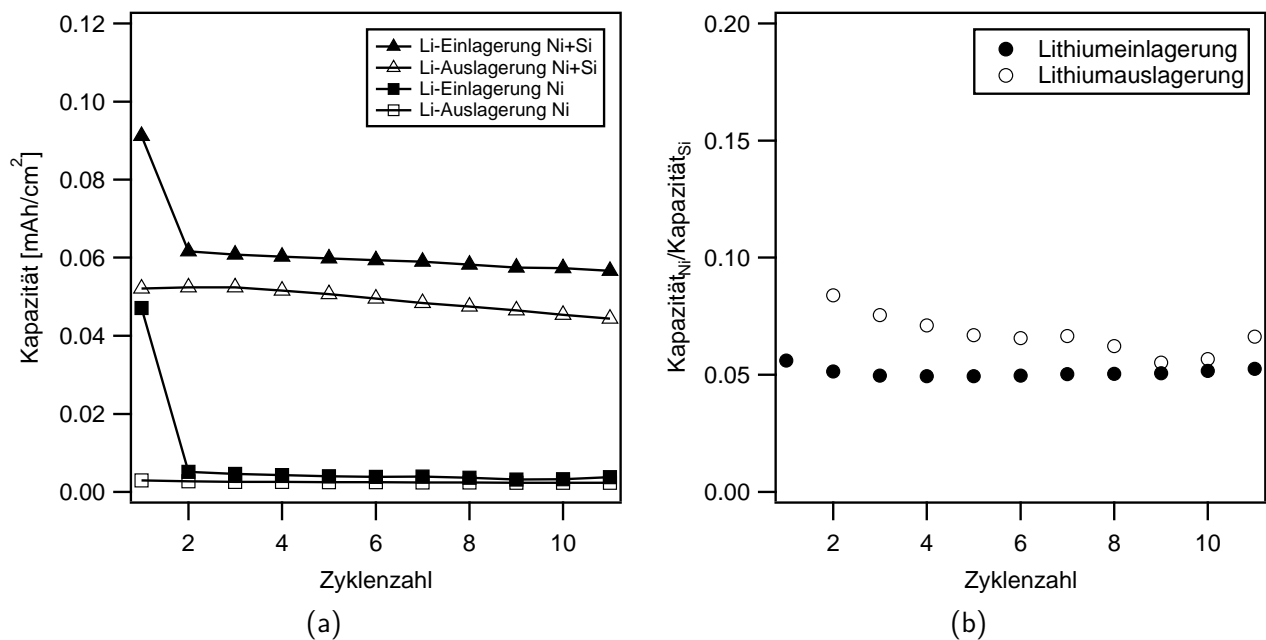


Abbildung 4.9.: Verlauf der Entlade- und Ladekapazitäten eines unbeschichteten Nickelsubstrats und eines mit Silizium beschichteten Nickelsubstrats (a) sowie der Verlauf des Quotienten der Kapazitäten von einem unbeschichteten und mit Silizium beschichteten Nickelsubstrat (b).

#### 4.3.2 Einfluss der Mikrostruktur

Um den Einfluss der Mikrostruktur auf die elektrochemischen Eigenschaften der Siliziumdünnschichten zu untersuchen, wurden Proben mit unterschiedlicher Mikrokristallinität auf einem Nickel-Substrat synthetisiert und mittels Cyclovoltammetrie und galvanostatischer Zyklierung untersucht. Um den Einfluss der mechanischen Spannungen qualitativ zu bewerten, wurde zusätzlich eine Siliziumanodenschicht auf ein Nickelnetz aufgebracht und die Zyklierbarkeit dieser Elektrode mit einer Siliziumdünnschicht auf einem planaren Substrat verglichen. Es wird erwartet, dass die mechanischen Spannungen, die aufgrund der Ausdehnung während des Zyklierens auftreten, bei der Siliziumelektrode auf dem Nickelnetz im Vergleich zur Siliziumelektrode auf dem Nickelsubstrat verringert sind. Hierdurch ist eine höhere Zyklierbarkeit zu erwarten. Sollten mechanische Spannungen bei den Siliziumdünnschichten eine entscheidende Rolle spielen, ist dies bei der Konzeption von Dünnschichtbatterien zu beachten.

#### Charakterisierung mittels Cyclovoltammetrie

Abbildung 4.10 zeigt Cyclovoltammogramme von Proben der Mikrokristallinitäten  $\rho=0,05$  (a),  $\rho=0,2$  (b),  $\rho=0,5$  (c) und  $\rho=0,7$  (d). Die beiden amorphen Proben mit  $\rho=0,05$  und  $\rho=0,2$  zeigen im ersten Zyklus zwei Reduktionspeaks bei den Potentialen 0,19 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und bei 0,08 bzw. 0,06 V vs. Li/Li<sup>+</sup> sowie zwei Oxidationspeaks bei den Potentialen 0,28 und 0,48 V vs. Li/Li<sup>+</sup> bzw. 0,30 und 0,49 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Im

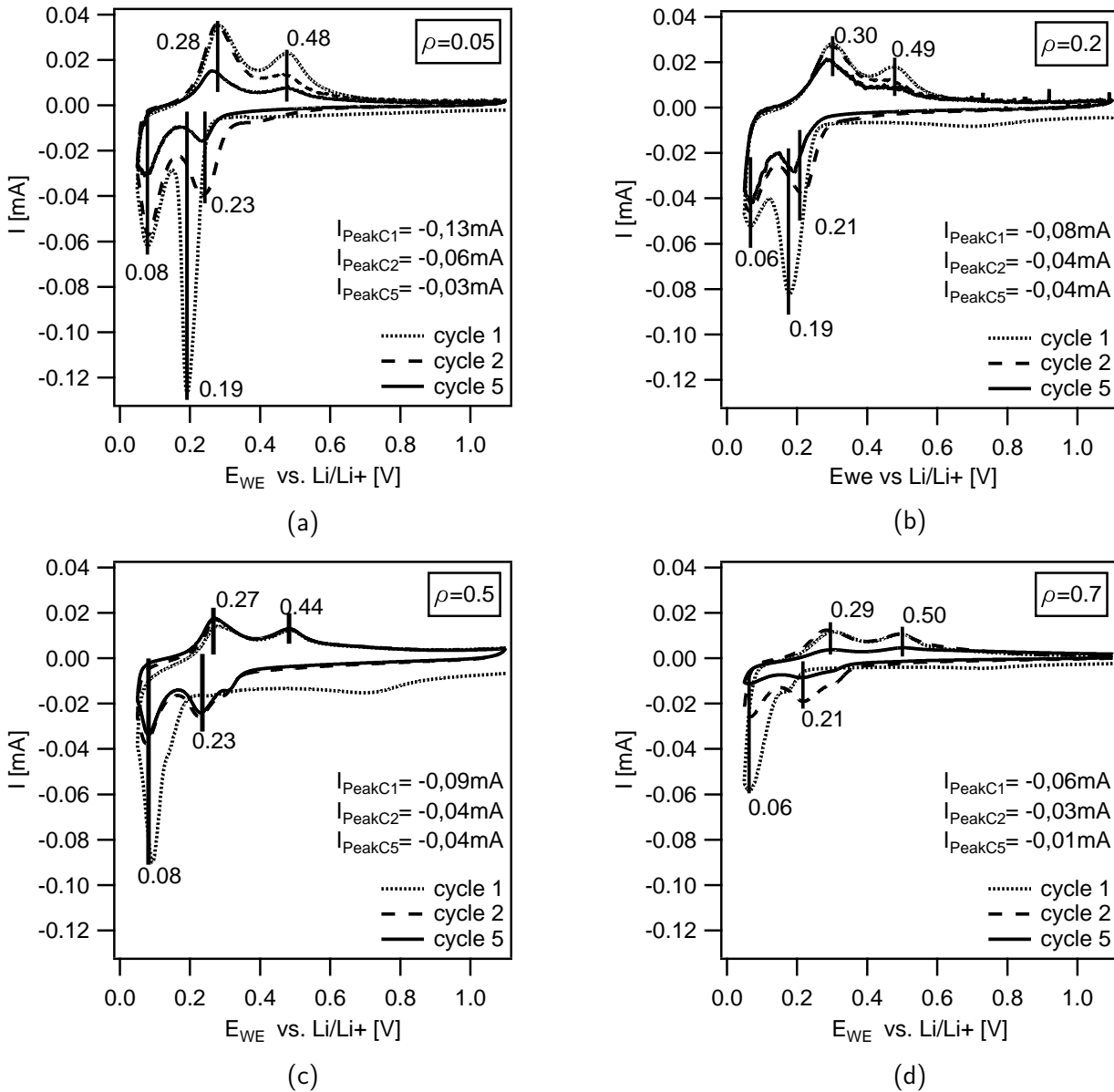


Abbildung 4.10.: Cyclovoltammogramm von Proben mit den Mikrokristallinitäten 0,05 (a), 0,2 (b), 0,5 (c) und 0,7 (d). Dargestellt sind Zyklus 1, 2 und 5 sowie die zugehörigen reduktiven Peakströme.

zweiten Zyklus sind die beiden reduktiven Peaks ebenfalls zu erkennen, die absolute Lage der bei höherem Potential gelegenen Peaks ist allerdings zu einem höheren Wert von 0,23 V vs.  $Li/Li^+$  bzw. 0,21 V vs.  $Li/Li^+$  verschoben. Zusätzlich ist der Peakstrom im Vergleich zum ersten Zyklus stark vermindert. Die mikrokristalline Probe mit  $\rho=0,5$  zeigt im ersten Zyklus einen reduktiven Peak bei einem Potential von 0,08 V vs.  $Li/Li^+$  sowie zwei oxidative Peaks bei den Potentialen 0,27 und 0,44 V vs.  $Li/Li^+$ . Im zweiten Zyklus sind wie bei den amorphen Proben zwei reduktive Peaks bei den Potentialen 0,23 und 0,08 V vs.  $Li/Li^+$  zu erkennen. Die Probe mit  $\rho=0,7$  zeigt im ersten Zyklus ebenfalls nur einen reduktiven Peak bei 0,06 V vs.  $Li/Li^+$  sowie zwei oxidative Peaks bei 0,29 und 0,50 V vs.  $Li/Li^+$ . Ab dem zweiten Zyklus sind 2 reduktive Peaks bei 0,21 und 0,06 V vs.  $Li/Li^+$  zu erkennen.

Das in allen Cyclovoltammogrammen beobachtete Peakpaar bei den Potentialen  $\sim 0,20$  V vs.  $Li/Li^+$  und  $\sim 0,45$  V vs.  $Li/Li^+$  wird in der Literatur der Hochvolt-Lithiumein- bzw. -auslagerung und das Peakpaar bei

---

den Potentialen  $\sim 0,08$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und  $\sim 0,3$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  der Niedervolt-Lithiumein- bzw. -auslagerung in amorphem Silizium zugeordnet [73, 87]. Die Proben mit  $\rho=0,05$  und  $\rho=0,2$  zeigen demnach bereits im ersten Zyklus die für amorphes Silizium zu erwartenden Einlagerungspotentiale. Es ist auffällig, dass sich das Potential der Lithiumeinlagerung im ersten Zyklus vom Potential in den Folgezyklen unterscheidet. Die Untersuchungen von McDowell et. al., in denen in-situ-Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen an Siliziumnanopartikeln während der elektrochemischen Zyklierung durchgeführt wurden, berichten von strukturellen Änderungen der amorphen Siliziumproben vom ersten zum zweiten Einlagerungszyklus [89]. Diese strukturellen Veränderungen machen nach McDowell et al. das Aufbrechen der Si-Si-Bindungen kinetisch einfacher [89]. Dieser Effekt könnte die Ursache für die hier beobachteten Potentialunterschiede zwischen erstem Einlagerungszyklus und den Folgezyklen sein. Es ist zudem auffällig, dass der Peakstrom der Hochspannungs-Lithiumeinlagerung bei etwa  $0,2$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  im ersten Zyklus im Vergleich zu den Folgezyklen stark erhöht ist. Hier ist davon auszugehen, dass die während der elektrochemischen Lithiumeinlagerung auftretende Volumenveränderung zum Aufreißen der Elektroden und damit zu einer Erhöhung von unerwünschten Nebenreaktionen führt.

Der bei etwa  $0,08$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  einzeln auftretende Reduktionsstrom im ersten Zyklus der Proben mit  $\rho=0,5$  und  $\rho=0,7$  wird in der Literatur für gewöhnlich bei kristallinen Siliziumproben beobachtet [87]. Er wird der Einlagerung von Lithium in kristallinem Silizium und der damit verbundenen Phasenumwandlung zu amorphem Silizium zugeschrieben [80, 87]. Die Daten deuten somit darauf hin, dass die Proben mit  $\rho=0,5$  und  $\rho=0,7$  im ersten Zyklus elektrochemische Eigenschaften von kristallinem Silizium aufweisen. Nach der ersten Lithiumeinlagerung zeigen die Proben mit  $\rho=0,5$  und  $\rho=0,7$  zwei oxidative Peaks bei den Potentialen  $\sim 0,27$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und  $\sim 0,47$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und dementsprechend elektrochemische Eigenschaften von amorphem Silizium [73, 87]. Raman-Messungen einer mikrokristallinen Probe, die vor und nach dem ersten Zyklus aufgenommen wurden, bestätigen die Umwandlung der Probe in amorphes Silizium (siehe Anhang A).

Werden die in Abbildung 4.10 dargestellten reduktiven Peakströme der jeweiligen Zyklen betrachtet, so ist erkennbar, dass die Peakströme der amorphen Probe mit  $\rho=0$  sowie der kristallinen Probe mit  $\rho=0,7$  vom ersten bis zum fünften Zyklus stark abnehmen. Die Peakströme der Proben mit  $\rho=0,2$  und  $\rho=0,5$  sind hingegen vom zweiten zum fünften Zyklus stabil. Das Potential der Peakströme ändert sich hierbei nicht. Die Abnahme der Peakströme kann mit einer Abnahme von aktivem Siliziummaterial zusammenhängen, die z. B. durch mechanische Belastung der Elektrode auftreten kann. Es ist daher davon auszugehen, dass die Proben mit  $\rho=0$  und  $\rho=0,7$  eine höhere Zyklenstabilität aufweisen.

---

### Charakterisierung mittels galvanostatischer Zyklierung

---

Abbildung 4.11 a) zeigt Lade- sowie Entlade-Kapazitäten von Siliziumdünnschichten mit unterschiedlicher Mikrokristallinität. Die Schichten wurden hierbei bis zu einer Lade- bzw. Entladeschlussspannung von  $0,9$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  bzw.  $0,05$  V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  beansprucht. Da im ersten Zyklus viele Nebenreaktionen ablaufen, wird er bei der folgenden Betrachtung zunächst nicht beachtet. In Abbildung 4.11 a) ist zu erkennen, dass die Proben mit  $\rho=0$ ,  $\rho=0,5$  und  $\rho=0,7$  Ladekapazitäten im Bereich von  $0,8$ – $1$   $\text{mAh}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  zeigen, während die Probe mit  $\rho=0,3$  lediglich eine Ladekapazität im Bereich von  $0,4$ – $0,7$   $\text{mAh}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  aufweist. Die Entladekapazitäten aller Proben liegen im gleichen Bereich von  $0,4$ – $0,7$   $\text{mAh}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ . Es fließen demnach in

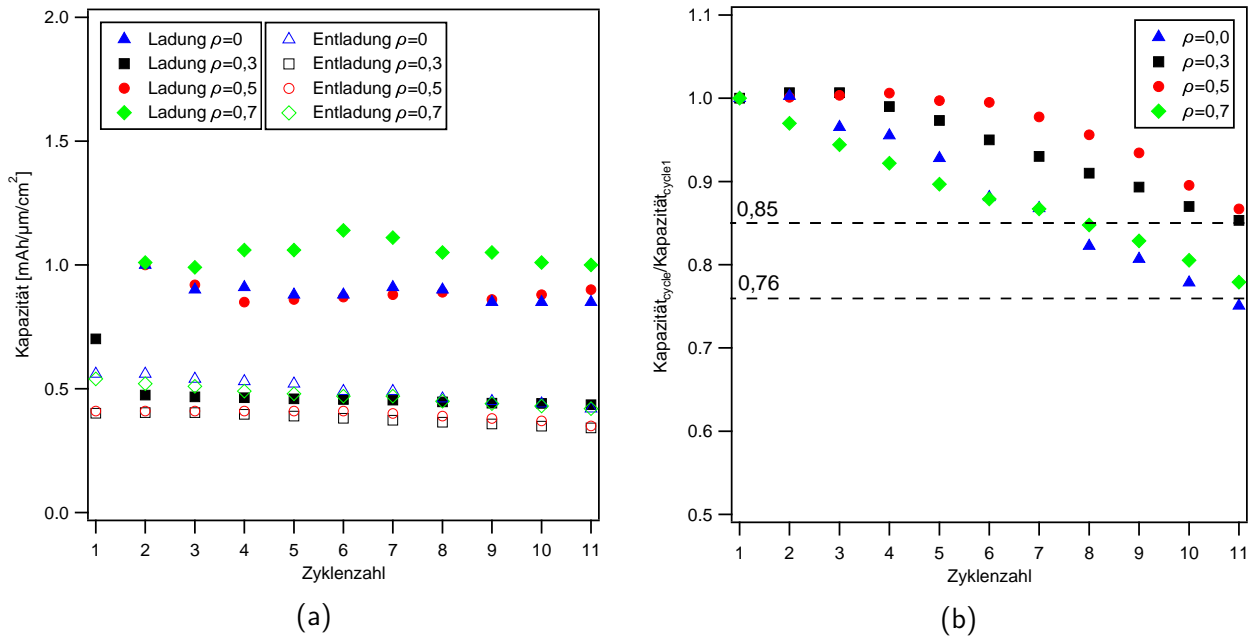


Abbildung 4.11.: Verlauf der Lade- und Entladekapazitäten (a) sowie Verlauf der normierten Entladekapazitäten von Siliziumdünnschichten (b) unterschiedlicher Raman-Kristallinitäten von  $\rho=0$ ,  $\rho=0,3$ ,  $\rho=0,5$  und  $\rho=0,7$  mit der Zyklenzahl. Die Proben wurden zwischen den Ladeschlusspotentialen 0,05 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und 0,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zyklert.

allen Zyklen während des Ladevorgangs deutlich mehr Ladungen als beim Entladevorgang. Es ist davon auszugehen, dass der beobachtete erhöhte Ladungsfluss der Proben mit  $\rho=0$ ,  $\rho=0,5$  und  $\rho=0,7$  aufgrund von unerwünschten Nebenreaktionen in dem untersuchten Potentialfenster zustande kommt. Hierfür spricht auch der schwankende Verlauf der Ladekapazitäten mit der Zyklenzahl. Diese Nebenreaktionen sind beim Einsatz der Elektroden im Feststoffverbund nicht zu erwarten. Aufgrund der mangelnden Belastbarkeit der ermittelten Ladekapazitäten werden sie im Folgenden nicht weiter diskutiert. Die Entladekapazität wird, wie in Abschnitt 4.3.1 dargestellt, weniger stark von Nebenreaktionen verfälscht und kann daher weiter diskutiert werden. Abbildung 4.11 b) zeigt die relativen Entladekapazitäten der betrachteten Elektroden normiert auf den ersten Entladezyklus in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Es ist zu erkennen, dass die Entladekapazitäten der beiden mikrokristallinen Proben mit  $\rho=0,3$  und  $\rho=0,5$  mit fortlaufender Zyklenzahl von 100 % auf etwa 85 % ihrer Ausgangskapazität abfallen. Die amorphe Elektrode zeigt nach 11 Zyklen hingegen eine relative Kapazität von 76 %. Die mikrokristallinen Proben weisen somit eine erhöhte Zyklenstabilität auf.

### Zyklrierbarkeit von Siliziumdünnschichten unter Verwendung eines Nickelnetz-Substrats

Es ist naheliegend, dass die während des Zyklierens auftretende Volumenveränderung des Siliziums die Alterung der Elektroden erhöhen und somit die Zyklierbarkeit der Elektroden limitieren kann. Aus diesem Grund wurde untersucht, inwiefern die Zyklierbarkeit der Elektroden durch die Verwendung eines Nickelnetzsubstrats erhöht werden kann. Den Siliziumdünnschichten auf dem Nickelnetzsubstrat steht im Vergleich zu den Dünnschichten auf dem Nickelsubstrat mehr freies Volumen zur Verfügung. Es ist zu erwarten, dass die Elektrode der während des Zyklierens auftretenden Volumenveränderung besser standhalten kann und

somit eine erhöhte Zyklenstabilität aufweisen sollte. Abbildung 4.12 a) zeigt den Verlauf der Lade- und Entladekapazität einer Siliziumdünnschicht, die auf einem Nickelnetz abgeschieden wurde, im Vergleich zu einer Referenzschicht auf einem Nickelsubstrat bei unterschiedlichen Ladeströmen. Beide Schichten haben eine Mikrokristallinität von  $\rho=0,3$ . Es ist ersichtlich, dass die Siliziumdünnschicht auf dem Nickelsubstrat zunächst eine höhere Lade- und Entladekapazität aufweist als die Siliziumdünnschicht auf dem Nickelnetz. Ab Zyklus 18 ist zu erkennen, dass die Kapazität der Siliziumprobe auf dem Nickel-Substrat stark abnimmt. Die Siliziumschicht auf dem Nickelnetz zeigt hingegen über den gesamten Zyklenbereich von 50 Zyklen ein stabiles Lade/Entladeverhalten. Abbildung 4.12 b) zeigt den Verlauf der relativen Entladekapazität mit der Zyklenzahl. Es ist zu erkennen, dass die Kapazität der Siliziumschicht auf dem Nickelnetz nach 50 Zyklen auf 80 % gesunken ist. Im Vergleich hierzu sinkt die Kapazität der Siliziumschicht nach 50 Zyklen auf etwa 20 % der ursprünglichen Entladekapazität. Die Zyklenstabilität der Elektroden kann somit durch die Strukturierung der Elektrode erhöht werden. Im weiteren Verlauf wird davon ausgegangen, dass hierbei im Wesentlichen das für die auftretenden Volumenveränderungen verfügbare freie Volumen eine Rolle spielt.

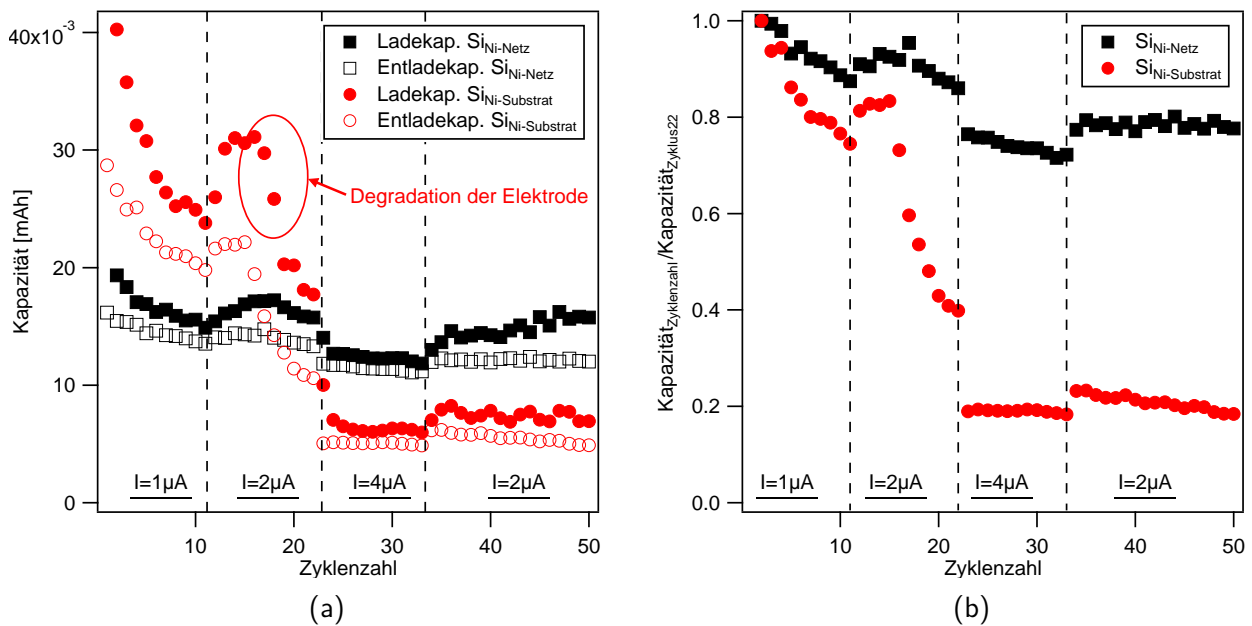


Abbildung 4.12.: Lade/Entladekapazitäten einer Siliziumdünnschicht auf einem Nickelnetz-Substrat und auf einem Standard-Nickelsubstrat (a) sowie zugehöriger relativer Kapazitätsverlauf normiert auf Zyklus 2 in Abhängigkeit der Zyklenzahl (b). Die Proben wurden zwischen den Ladeschlusspotentialen 0,05 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  und 0,9 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  zyklisiert.

#### 4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurde gezeigt, dass mittels des HW-CVD-Prozesses je nach Wahl der Prozessparameter erfolgreich Siliziumdünnschichten mit Mikrokristallinitäten zwischen  $\rho=0$  und  $\rho=0,7$  und elektrochemischer Funktionalität hergestellt werden können. Hierbei kann die Mikrokristallinität der Schichten über die Substrattemperatur oder über den Prozessdruck während der Abscheidung beeinflusst werden. Zusätzlich konnte mittels Röntgenspektroskopie gezeigt werden, dass die Oberflächen der synthetisierten Schichten direkt nach der



---

Abscheidung keinerlei Verunreinigungen aufweisen. Nach kurzer Expositionszeit zu Luft ist hingegen eine dünne SiO<sub>2</sub>-Schicht an der Oberfläche zu erkennen. Eine Untersuchung der 3D-Bedeckungsfähigkeit der HW-CVD-Abscheidung mittels Rasterelektronenmikroskops zeigte zudem, dass der HW-CVD-Prozess zur Beschichtung von 3D-strukturierten Substraten nur eingeschränkt geeignet ist.

In cyclovoltammetrischen Messungen wurde gezeigt, dass die Mikrokrystallinität der Schichten einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften während des ersten Lithiumeinlagerungsprozesses hat. Schichten mit hoher Mikrokrystallinität zeigen das für kristallines Silizium zu erwartende Verhalten mit einer Lithiumeinlagerung bei einem Potential von etwa 0,06 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Schichten mit geringer Mikrokrystallinität zeigen das für amorphes Silizium zu erwartende Verhalten, mit der typischen Nieder- und Hochvolt-Lithiumeinlagerung bei Potentialen von etwa 0,06 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und 0,19 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Nach der ersten Lithiumauslagerung zeigen alle Schichten unabhängig von der ursprünglichen Mikrostruktur die elektrochemischen Eigenschaften amorpher Siliziumschichten. Zusätzlich haben Untersuchungen mittels galvanostatischer Zyklisierung gezeigt, dass die höchste Zyklenstabilität von Schichten mit Mikrokrystallinitäten von  $\rho=0,3$  und  $\rho=0,5$  erreicht wird. Auffällig ist hierbei, dass die Schichten mit verbesserter Zyklierbarkeit im ersten Lithiumeinlagerungszyklus sehr ähnliche elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der erhöhten Zyklierbarkeiten von Siliziumdünnschichten, die auf einem Nickelnetz aufgebracht wurden, wird zudem im weiteren Verlauf davon ausgegangen, dass die Zyklierbarkeit der betrachteten Schichten durch eine Erhöhung des für die Volumenveränderung zur Verfügung stehenden freien Volumens verbessert werden kann.

Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass der Ausgangszustand der Siliziumdünnschichten, der durch die HW-CVD-Synthese eingestellt wird, einen entscheidenden Einfluss auf die Zyklierbarkeit hat. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich der Einlagerungsmechanismus von Lithium in kristallines Silizium vom Einlagerungsmechanismus in amorphes Silizium unterscheidet [78, 82, 88]. Bei kristallinen Proben wurde von Liu et. al. gezeigt, dass Li-Atome die Si-Si-Bindungen in  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle 112 \rangle$ -Richtung einfacher aufbrechen können und sich die Lithiumeinlagerungsfront daher in Vorzugsrichtung ausbreitet [82]. Zusätzlich werden die  $\{111\}$ -Ebenen in einem Ebene-für-Ebene-Mechanismus abgetrennt [82]. Hierdurch sollte die Geschwindigkeit der Reaktionsfront im Vergleich zu amorphem Silizium verringert sein. Die Einlagerung in amorphes Silizium erfolgt hingegen isotrop [88]. In Bezug auf die in dieser Arbeit beobachteten Zusammenhänge ist daher anzunehmen, dass sich der mechanische Spannungszustand der untersuchten Siliziumdünnschichten mit unterschiedlichen Mikrokrystallinitäten nach dem ersten Zyklus unterscheidet und die weitere Zyklierbarkeit beeinflusst.

Insgesamt sind die synthetisierten Siliziumelektroden für den weiteren Verlauf der Arbeit als geeignet einzustufen. Verglichen mit der Literatur zeigen die synthetisierten Schichten mit einem Kapazitätsverlust von 15–24 % in den ersten 10 Zyklen im Vergleich mit Literaturdaten eine geringe Zyklenstabilität. So berichten Maranchi et. al., Baranchugov et. al. sowie Ohara et. al. von Siliziumdünnschichtelektroden mit geringen Kapazitätsverlusten von unter 5 % über 30 bzw. 40 und 200 Zyklen [96, 136, 137]. Die erhöhte Zyklenstabilität von auf einem Nickelnetz abgeschiedenen Siliziumdünnschichten deutet darauf hin, dass die Siliziumdünnschichten, wenn sie in strukturierter Form vorliegen, höhere Zyklenstabilitäten aufweisen. Zusätzlich sollte es möglich sein, die Siliziumelektroden durch geeignete Zyklierungsbedingungen sowie ein optimiertes  $\frac{LiCoO_2}{Si}$ -Masseverhältnis nicht vollständig zu lithieren, wodurch auch die auftretenden Volumenveränderung verringert werden könnte. Dieser Ansatz wurde bereits von Maranchi et al. untersucht und zeigt vielversprechende Resultate [96]. Da die volumetrische Kapazität von Silizium im Vergleich zu

---

typischen Kathodenmaterialien stark erhöht ist, besteht in der Optimierung der Zyklierungsbedingungen und der damit auftretende Volumenveränderung ein großes Optimierungspotential.

Im Hinblick auf die Verwendung des HW-CVD-Prozesses sowie der synthetisierten Siliziumelektroden in Dünnschicht- oder 3D-Dünnschichtbatterien ist festzuhalten, dass die 3D-Bedeckungsfähigkeit des HW-CVD-Prozesses im untersuchten Parameterfeld eingeschränkt ist. Der HW-CVD-Prozess ist demnach nicht zur Synthese von 3D-Dünnschichtelektroden geeignet.

---

## 5 MOCVD-Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten

---

### 5.1 MOCVD-Reaktor

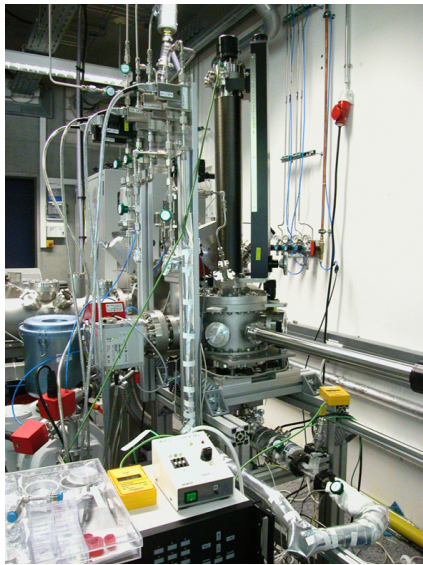
---

Zu Beginn der Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit einem weiteren Doktoranden der Arbeitsgruppe ein Konzept für einen Reaktor, in dem die Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>- und LiPON-Dünnschichten durchgeführt werden sollte, erarbeitet. Hierdurch sollte die Möglichkeit geschaffen werden, sowohl die Elektrolyt- als auch die Kathodenschichten mittels CVD abzuscheiden und auf diese Weise zusammen mit der CVD-Abscheidung eines Anodenmaterials 3D-Dünnschichtbatterien herzustellen. Nach der Konzeption wurde der Reaktor aufgebaut und im Laufe der Arbeit stetig weiterentwickelt. Bei der Konzeption und Konstruktion des Reaktors standen folgende Anforderungen im Vordergrund:

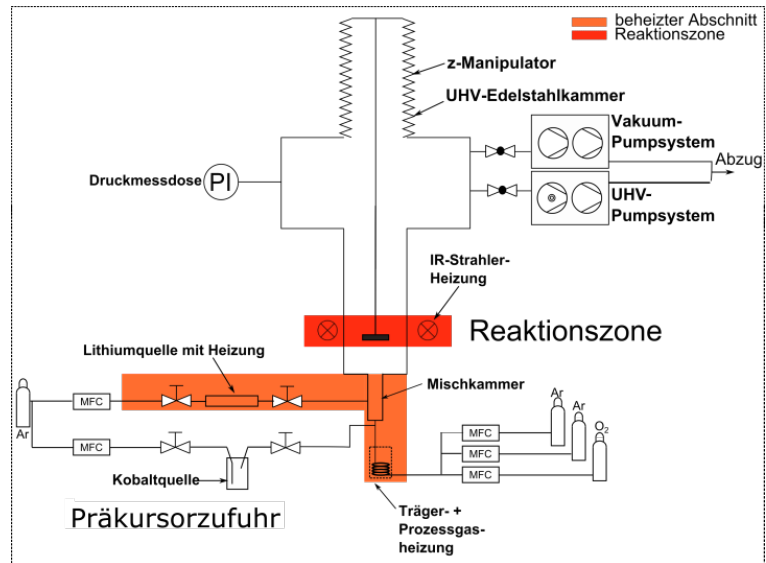
- Modifizierbare Anordnung von Präkursorquellen, Präkussoreinlässen, Probenabstand zu Präkussoreinlässen und Probenheizung
- Möglichkeit zur Aufrüstung auf Plasma-unterstützte CVD
- Möglichkeit des Anschlusses an das UHV-System Daisy-Bat der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung
- Möglichkeit der Verwendbarkeit der Probenträger des Daisy-Bat-Systems

Zusätzlich wurde aufgrund der Verwendung eines Lithium-Feststoffpräkursors besonderes Augenmerk auf die Lithiumquelle sowie die Lithiumpräkursorzufuhrlinien gelegt. Hierbei wurde auf die Erfahrungen mit Feststoffpräkursoren eines zuvor in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung beschäftigten Doktoranden aufgebaut. Seine Arbeiten hatten gezeigt, dass die lückenlose Beheizung der Präkursorzufuhrlinien, wodurch die Verstopfung der Zufuhr-Rohre aufgrund von Kondensationsreaktionen vermieden werden kann, eine besondere Herausforderung darstellt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stammen überwiegend aus der finalen Version des Reaktors, die im Folgenden vorgestellt wird. Die Abbildungen 5.1 a) und b) zeigen eine Bildaufnahme sowie eine schematische Darstellung des Reaktors. Der obere Teil des Reaktors dient zur Anbindung des Reaktors an das integrierte Daisy-Bat-System und besteht aus einer CF250-großen Edelstahlkammer, die diverse CF40- und CF63-Anschlussflansche aufweist. An diese Flansche wurden alle benötigten Druckmessdosen, Manipulatoren, Sichtfenster und Vakuumpumpen angeschlossen. Der untere Bereich des Reaktors besteht aus einem KF50-Quarzglasrohr, der externen Probenheizung, den Prozessgas- und Trägergaszufuhrlinien sowie den Präkursorzufuhrlinien. Das Quarzglasrohr wurde mittels eines KF-CF-Adapters an den Reaktor angeschlossen. Die KF-Verbindung bietet die Möglichkeit, einen schnellen Wechsel des Quarzglasrohrs sowie der angeschlossenen Komponenten durchzuführen. Hierdurch können die Reaktorgeometrie, die Anordnung der Präkussoreinlässe sowie der Probenabstand zu den Präkussoreinlässen und der Probenheizung einfach verändert werden. Zusätzlich kann bei Bedarf eine Plasma-Spule an den Reaktor angebracht werden. Die Probenheizung ist in ihrer Höhe verstellbar, so dass die Reaktionszone bei Bedarf nach unten oder oben verschoben werden kann. Als Probenheizung wurde zu Beginn der Arbeit eine Halogen-Lampenheizung verwendet. Da diese Heizung allerdings bei hoher Heizleistung eine sehr hohe Ausfallrate aufwies, wurde



(a)



(b)

Abbildung 5.1.: a) Aufnahme des MOCVD-Reaktors und b) schematische Darstellung des MOCVD-Reaktors.

im Laufe der Arbeit zu einer IR-Strahler-Heizung gewechselt. Die Heizung wurde von der Werkstatt des Fachgebiets Materialwissenschaften der TU Darmstadt angefertigt. Sie besteht aus einem Edelstahlgehäuse, in dessen Innerem IR-Heizstrahler angebracht sind. Diese werden von einem Netzteil gespeist, welches über einen Eurothermregler, der mit einem K-Typ-Thermoelement der Probenhalterung verbunden ist, reguliert wird.

Der Probentransfer vom Daisy-Bat-System zur MOCVD-Kammer erfolgt mithilfe eines Transferstabs, der mit einer Probengabel ausgestattet ist. Die Probe wird dabei aus einer separat gepumpten Pufferkammer des Daisy-Bat-Systems entnommen und in den MOCVD-Reaktor eingebracht. Der Transfer in das Quarzglasrohr findet über einen z-Manipulator statt. Hierzu wird die Probe vom Transferarm auf die Probenhalterung des z-Manipulators transferiert. Die Probenhalterung ist mit einem K-Typ-Thermoelement ausgestattet, welches die Proben temperatur während der Abscheidung misst. Zur Schichtabscheidung bei höheren Gasflüssen und Drücken im Millibarbereich wird die Reaktorkammer über eine Wälzkolbenpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe gepumpt. Zwischen den Abscheidungen wird die Reaktorkammer von einer Turbomolekularpumpe inklusive Drehschieberpumpe evakuiert. Hierzu wurden Pumpen der Firma Pfeiffer verwendet.

Die Präkursoreinbringung erfolgt über zwei Präkursorzufuhrlinien für den Kobalt- und den Lithiumpräkursor. Die Zufuhrlinien bestehen jeweils aus einem Massenflussregler (MFC), Abschließventilen und den Präkursorquellen. Zusätzlich sind eine Präkursormischkammer sowie eine Prozessgasheizung am Präkursorzufuhrsystem angebracht. Als Reaktivgas wurde für gewöhnlich Sauerstoff und als Trägergas Argon verwendet. Bei der Kobaltpräkursorquelle handelt es sich um einen gewöhnlichen Edelstahlbubbler, durch den ein Trägergas geführt wird. Als Lithiumquelle wurde eine Eigenkonstruktion verwendet, da ein klassischer Bubbler als Quelle für den verwendeten Feststoffpräkursor ungeeignet ist. Abbildung 5.2 a) und b) zeigt Bildaufnahmen der verwendeten Lithiumquelle ohne und mit angebrachter Quellenheizung. In Abbildung 5.2 c) ist zusätzlich eine schematische Zeichnung der Lithiumpräkursorquelle und -heizung dargestellt. Bei der Lithiumquelle handelt es sich um ein Metallrohr, in dem sich ein Quarzglastiegel befindet, der

mit Lithiumpräkursorpulver gefüllt ist. Das Metallrohr ist von einer Quellenheizung umschlossen. Diese besteht aus einem Edelstahlkörper, einer Halogenlampe sowie Keramikteilen, die für eine bessere thermische Isolierung sorgen. Ein ähnliches Lithiumzufuhrsystem wurde bereits von Sternschulte et al. verwendet [138]. Ein wichtiges Detail der Lithiumquelle ist, dass die angegebene Quelltemperatur nicht in der Quelle, sondern außerhalb an dem in Abbildung 5.2 dargestellten Ort abgenommen wird.

Bei der Mischkammer handelt es sich um ein gewöhnliches Edelstahl-T-Stück. Sie wurde aufgrund von

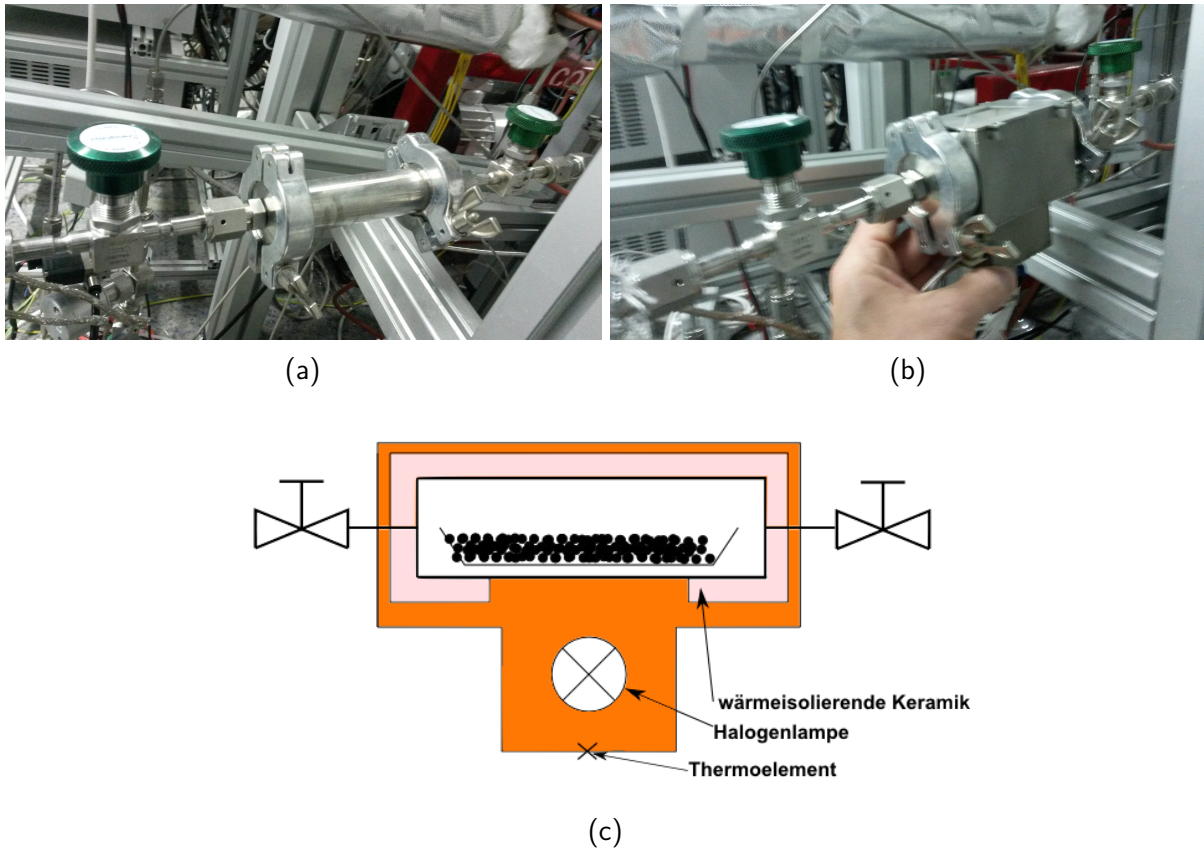


Abbildung 5.2.: Bildaufnahmen der Lithiumquelle ohne Lithiumquellenheizung (a), der Lithiumquelle mit montierter Lithiumquellenheizung (b) sowie eine schematische Darstellung der Lithiumquelle und der Lithiumquellenheizung (c).

inhomogener Schichtabscheidungen im Laufe der Arbeit eingeführt. Bei der Prozessgasheizung handelt es sich um eine Rohrschleife, die um einen Kupferzylinder gewickelt ist, in dem sich Heizelemente befinden. Diese werden über ein Netzteil gespeist und über ein Thermoelement mit Eurothermregler reguliert.

Um Kondensationsreaktionen in den Zufuhr-Rohren zu vermeiden, wurden die Rohrabschnitte vor und nach der Lithiumquelle mittels Heizbändern und speziell angefertigter Heizmanschetten der Firma Horst auf Temperaturen, die über der Lithiumquellentemperatur liegen, aufgeheizt. Um zusätzlich Kondensationsreaktionen zu vermeiden, wurde die gesamte Lithiumversorgungsline hinter der Lithiumquelle nach jeweils drei Schicht-Abscheidungen vollständig auf Verstopfungen geprüft und gegebenenfalls gereinigt.

---

## 5.2 Präkursor-Wahl

---

Idealerweise sollten MOCVD-Präkursoren einigen speziellen Anforderungen genügen [139]. Sie sollten einen hohen Dampfdruck aufweisen sowie eine relativ geringe Zersetzungstemperatur haben. Zudem sollte das Temperaturfenster zwischen Verdampfungstemperatur und Zersetzungstemperatur möglichst groß sein. Die Zersetzungsreaktion der Präkursoren sollte sauber und ohne Einbau von Verunreinigungen vonstatten gehen und zusätzlich sollten die verwendeten Präkursoren kompatibel mit anderen im System verwendeten Präkursoren oder Reaktanden sein.

Typische MOCVD-Präkursoren, die zur Abscheidung von Metallen und Metalloxiden verwendet werden, sind Alkoxide,  $\beta$ -Diketonate, Metallalkyle oder Cyclopentadienyle und deren Derivate [140]. Während Metallalkyle sowie Cyclopentadienyle und deren Derivate meist in flüssiger Form vorliegen und einen hohen Dampfdruck haben, liegen Alkoxide und  $\beta$ -Diketonate meist in fester Form mit geringem Dampfdruck vor. Über eine Erwärmung des Präkursors kann der Dampfdruck jedoch erhöht werden. Zusätzlich wird bei diesen Präkursoren oft ein sogenanntes „Liquid delivery system“ verwendet, bei dem die Präkursoren in einer Lösung vorliegen und als Aerosol in den Reaktorraum eingebracht werden.

Auf Grundlage der oben genannten Anforderungen wurden zu Beginn der Arbeit die Kobalt- und Lithiumpräkursoren aus den genannten Verbindungsklassen ausgewählt. Bei der Auswahl war zusätzlich von Interesse, ob der Präkursor in der Literatur bereits zur Abscheidung von Metalloxiden oder Metallen verwendet wurde.

---

### 5.2.1 Wahl des Kobaltpräkursors

---

$\text{Co}_3\text{O}_4$ -haltige Schichten wurden in der Literatur bereits häufig mittels MOCVD-Verfahren synthetisiert. Es finden hierbei überwiegend die Präkursoren  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Co}(\text{thd})_2$ ,  $\text{Co}(\text{hfa})_2$  oder andere  $\beta$ -Diketonat-Komplexe Verwendung [141–151]. Neben den genannten Präkursoren stehen zudem weitere kommerziell erhältliche Präkursoren, die zur Klasse der Metallalkyle oder Cyclopentadienyle gehören, zur Auswahl. Einer dieser Präkursoren ist Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I), dessen Strukturformel in Abbildung 5.3 abgebildet ist. Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) liegt in flüssiger Form vor und hat bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von 0,7 mbar, was ausreichend hoch zur Verwendung als Kobalt-Präkursor ist [152]. Der Präkursor wird in der Literatur überwiegend zur Herstellung von metallischen Kobaltschichten oder Kobaltsilizidschichten verwendet [152–155]. Zusätzlich wurde er von Han et al., Oudenhoven et al. und von Schmid et al. zur Synthese von oxidischen kobalthaltigen Schichten verwendet [23, 156, 157]. Han et al. synthetisierten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten mittels ALD (engl.: Atomic Layer Deposition) unter der sequenziellen Zugabe eines  $\text{O}_3/\text{O}_2$ -Gemischs und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) bei Temperaturen von 50–200 °C. Oudenhoven et al. verwendeten Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) in Kombination mit dem Lithiumpräkursor n-Butyllithium zur Synthese von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten. Schmid et al. verwendeten Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) als MOCVD-Präkursor unter Zugabe von Sauerstoff zur Synthese von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten. Hierbei untersuchten Schmid et al. den Einfluss von Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdruck auf die Schichteigenschaften. Die Autoren zeigen, dass ein Zusammenhang zwischen dem verwendeten Sauerstoffpartialdruck sowie der verwendeten Substrattemperatur und der Oxidationsstufe der in die Schichten eingebauten Kobaltatome besteht. Höhere Sauerstoffpartialdrücke sowie höhere

---

Substrattemperaturen begünstigen die Oxidation der Co-Atome und die Bildung von stöchiometrischem  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Aufgrund der bereits vorhandenen positiven Erfahrungen im Fachgebiet Oberflächenforschung der TU Darmstadt von Schmid et al. wurde Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I), dessen Strukturformel in Abbildung 5.3 dargestellt ist, als Kobaltpräkursor ausgewählt.

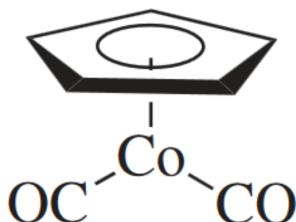


Abbildung 5.3.: Strukturformel von Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I).

---

## 5.2.2 Wahl des Lithiumpräkursors

---

Als Lithium-Präkursoren kommen im Prinzip Lithium acetylacetonate ( $\text{Li}(\text{acac})$ ), 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedionato-lithium ( $\text{Li}(\text{TMHD})$ ), Lithium-tert-butoxid ( $\text{Li}$ -tert-butoxid) und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) infrage. Der flüssige Präkursor *n*-BuLi wurde aus verschiedenen Gründen von Beginn an als untauglich erachtet. Zum einen wurde bereits in vorherigen Arbeiten im Fachgebiet Oberflächenforschung der Versuch unternommen,  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten unter Verwendung der Präkursoren *n*-BuLi und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) zu synthetisieren. Hierbei konnten die Reaktionsraten von *n*-BuLi und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) aufgrund der schwierig zu kontrollierenden Reaktion von *n*-BuLi nicht angeglichen werden. Zum anderen ist *n*-BuLi nur in Lösung erhältlich, was es für die klassische Verwendung im Bubbler ungeeignet macht. Zusätzlich ist der Präkursor bei Anwesenheit von Sauerstoff selbstentzündlich, was ein hohes Gefahrenpotenzial im Labor darstellt.

Die Präkursoren  $\text{Li}(\text{acac})$ ,  $\text{Li}(\text{TMHD})$  und  $\text{Li}$ -tert-butoxid wurden mittels thermogravimetrischer Messungen (TG), die mit einer Differenzthermoanalyse (DTA), einem Massenspektrometer (MS) und Infrarot-Spektroskopie (IR) kombiniert wurden, charakterisiert und miteinander verglichen. Die Daten für  $\text{Li}$ -tert-butoxid wurden der Arbeit eines Doktoranden des Fachbereichs Oberflächenforschung, der zeitgleich mit demselben Präkursor arbeitete, entnommen [123].  $\text{Li}(\text{acac})$  und  $\text{Li}(\text{TMHD})$  wurden von der Firma „Sigma Aldrich“ und  $\text{Li}$ -tert-butoxid von der Firma „IG Catalysts Multivalent“ bezogen.

Abbildung 5.4 zeigt die TG- sowie DTA-Kurven der drei untersuchten Präkursoren. Für den Präkursor  $\text{Li}(\text{acac})$  ist in Abbildung 5.4 a) bei einer Temperatur von  $325\text{ }^\circ\text{C}$  ein exothermer Prozess zu erkennen, der von einem Masseverlust begleitet wird. Der Masseverlust verläuft dabei ab einem TG-Signal von 70 % mit veränderter Steigung, woraus sich ein stufenartiger Verlauf der TG-Kurve ergibt. Zusätzlich sinkt das TG-Signal in dem betrachteten Temperaturbereich nur auf etwa 48 % ab. Als gasförmige Produkte wurden in den Masse- und IR-Spektren ab einer Temperatur von etwa  $250\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{CO}_2$  und ab einer Temperatur von etwa  $300\text{ }^\circ\text{C}$  Methan und Aceton detektiert. Die dazugehörigen IR-Absorptionbanden traten hierbei bei Wellenzahlwerten von  $1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1750\text{ cm}^{-1}$  auf, was charakteristisch für Aceton ist [158].

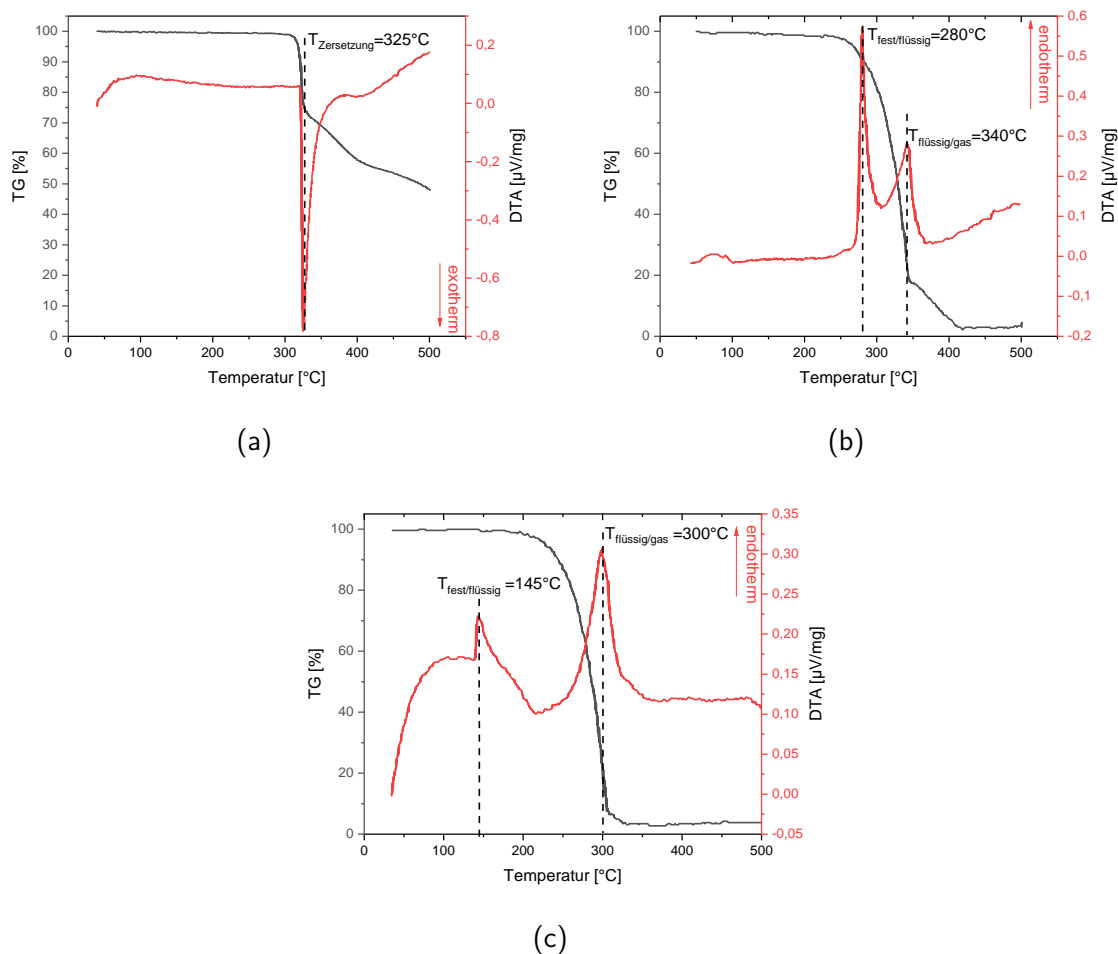
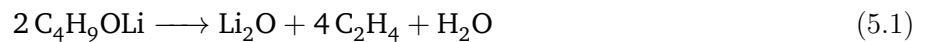


Abbildung 5.4.: TG- und DTA-Kurven der Lithiumpräkursoren Li(acac) (a), Li(TMHD) (b) und Lithium-tert-butoxid (c).

Außerdem traten Absorptionbanden bei Wellenzahlwerten von  $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2900\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  auf, was charakteristisch für  $\text{CO}_2$  und Methan ist [158]. Aufgrund der auftretenden gasförmigen Produkte bei einer Temperatur von etwa  $300\text{ °C}$  ist davon auszugehen, dass sich Li(acac) bei diesen Temperaturen zersetzt. Li(acac) ist dementsprechend als Präkursor, der bei einer bestimmten Temperatur ohne Zersetzung in die Gasphase übergehen soll, ungeeignet. Die TG- und DTA-Kurven von Li(TMHD) sind in Abbildung 5.4 b) dargestellt. Bei den Temperaturen  $280\text{ °C}$  und  $340\text{ °C}$  ist jeweils ein endothermes DTA-Signal zu erkennen. Zusätzlich ist bei Temperaturen von  $260\text{--}420\text{ °C}$  ein Masseverlust zu erkennen, der ab einer Temperatur von  $345\text{ °C}$  einen stufenartigen Verlauf mit veränderter Steigung zeigt. Dem ersten endothermen Signal wird das Aufschmelzen des Li(TMHD) zugeordnet, dem zweiten endothermen Signal der Verdampfungsprozess des Li(TMHD). Die Änderung der Steigung des TG-Signals bei  $345\text{ °C}$  könnte darauf hindeuten, dass Li(TMHD) bei diesen Temperaturen teilweise pyrolysiert und damit die Verdampfungseigenschaften verändert werden. In dem IR-Spektrum treten ab einer Temperatur von etwa  $250\text{ °C}$  Absorptionbanden im Wellenzahlbereich von  $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  auf, was charakteristisch für  $\text{CO}_2$  ist [158]. Dies bestätigt die Vermutung, dass sich Li(TMHD) bei den genannten Temperaturen bereits teilweise zersetzt. Abbildung 5.4 c) zeigt die TG- und DTA-Kurven von Li-tert-butoxid. Es sind zwei endotherme Signale bei den Temperaturen  $145\text{ °C}$  und  $300\text{ °C}$  zu erkennen. Bei einer Temperatur von etwa  $300\text{ °C}$  tritt zusätzlich ein



Masseverlust auf. Das erste endotherme Signal wird dem Aufschmelzen des Li-tert-butoxids zugeordnet. Das zweite endotherme Signal wird dem Verdampfungsprozess zugeordnet. Aus der TG-Kurve ist zu erkennen, dass Li-tert-butoxid bei einer Temperatur von etwa 300 °C vollständig verdampft ist. Bei den während der TG-Analyse durchgeführten in-situ-Massenspektrometernmessungen wurde für Li-tert-butoxid bei Überschreiten der Verdampfungstemperatur ein Massesignal von  $m = 56$  detektiert [123]. Diese Masse wird der chemischen Spezies Ethylen  $C_2H_4$  zugeordnet. In den integrierten IR-Spektren wurde zudem eine steigende Intensität im für Ethylen charakteristischen Wellenzahlenbereich 2901–2999  $cm^{-1}$  festgestellt [123]. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass ab der Verdampfungstemperatur auch die Pyrolyse des Lithium-tert-butoxids beginnt. Der mögliche Reaktionsmechanismus ist in Formel 5.1 dargestellt [123].



Zusammenfassend zeigt Li-tert-butoxid im Vergleich mit Li(TMHD) mit einem Temperaturwert von etwa 300 °C die geringere Verdampfungstemperatur. Zusätzlich verdampft Li-tert-butoxid im Bereich der Verdampfungstemperatur vollständig ohne Änderung der Steigung in der TG-Kurve. Daher wurde Li-tert-butoxid als Lithium-Präkursor gewählt. Der beginnenden Zersetzung in der Nähe der Verdampfungstemperatur wird im weiteren Verlauf mit der Verwendung von Lithiumquellentemperaturen, die unterhalb der Verdampfungstemperatur liegen, entgegengewirkt.

Bei dem verwendeten Lithium-Präkursor Li-tert-butoxid handelt es sich um einen Alkoxid-MOCVD-Präkursor. Abbildung 5.5 zeigt die Strukturformel von Li-tert-butoxid. Mit dieser Art von Präkursoren wurden bereits in den 60er–80er Jahren verschiedene metalloxidische Dünnschichten hergestellt. Bradley gibt als typische Zersetzungstemperatur etwa 250 °C an [159]. Mazdiyasnı und Lynch et al. beschichteten

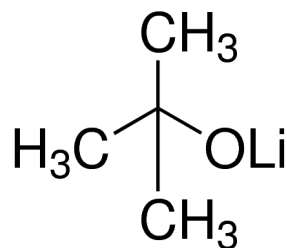


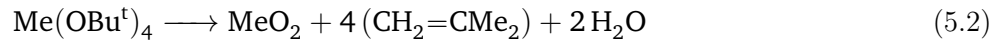
Abbildung 5.5.: Strukturformel von Lithium-tert-butoxid

Graphitsubstrate mit  $ZrO_2$  und  $HfO_2$  unter Verwendung der entsprechenden Isopropoxide und deren Pyrolyse bei Temperaturen von 500–600 °C [160]. Die gleiche Gruppe zeigte zudem, dass sich die Isopropoxide von Yttrium, Dysprosium und Ytterbium bereits bei geringen Temperaturen von 200–300 °C in Stickstoff- oder Luft-Atmosphäre zu den entsprechenden Oxiden zersetzen lassen [161]. Cameron et al. stellten dünne  $Al_2O_3$ -Schichten als Isolator in inversen MOSFET-Strukturen aus Aluminium-Isopropoxiden bei Temperaturen von 250–400 °C her [162]. Weiterhin geben Bradley et al. an, dass auch dünne Schichten aus  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , und  $Ta_2O_5$  auf Basis der entsprechenden Alkoxide synthetisiert werden können [159, 163]. Auch in neueren Arbeiten finden Alkoxide als Präkursoren in LPCVD- und Plasma-unterstützten-CVD-Prozessen Verwendung. So wurden z. B. von Mathur et al. unter Verwendung von Titan-Isopropoxid mit beiden genannten Prozessen  $TiO_2$ -Dünnschichten hergestellt [164]. Li-tert-butoxid wurde bisher unter anderem in der ALD- und CVD-Abscheidung von  $LiOH$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $Li_3PO_4$  sowie LiPON-Filmen verwendet [123,

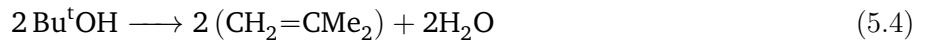
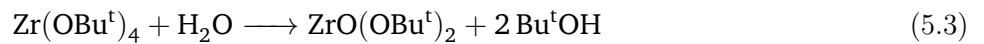
---

165–168].

In den Arbeiten von Bradley et al. wurde die Zersetzungsreaktion dieses Präkursortyps an dem Alkoxid Zirkon-tert-butoxid untersucht. Sie ist in Formel 5.2 dargestellt [159, 163, 169].



Aus Formel 5.2 ist nicht direkt ersichtlich, dass Wasser für den Reaktionspfad eine wichtige Rolle spielt. Bradley et al. gehen von einer Zersetzungsreaktion aus, in der das Zirkonium-Alkoxid durch Wasser hydrolysiert wird. Hierbei wird ein tertiäres Alkoholmolekül gebildet (siehe Gleichung 5.3). Der Alkohol wird in einem weiteren Schritt dehydriert und es wird Wasser gebildet (siehe Gleichung 5.4):



Da bei der Gesamtreaktion Wasser entsteht, wird eine Kettenreaktion in Gang gesetzt. Das zur Initiation des Prozesses benötigte Wasser findet sich für gewöhnlich an den Reaktorwänden oder den verwendeten Substraten, die normalerweise nie komplett wasserfrei präpariert werden können [159]. Wird die allgemeine Zersetzungsformel der Alkoxide von Bradley et al. (siehe Formel 5.2) mit den Ergebnissen aus der TGA-Analyse von Li-tert-butoxid verglichen (siehe Formel 5.1), so ist zu erkennen, dass Li-tert-butoxid mit großer Wahrscheinlichkeit einem ähnlichen Reaktionsmechanismus, bei dem Wasser frei wird, folgt. Eine Zugabe von Wasser als Reaktivgas ist daher im Allgemeinen nicht sinnvoll und der Einfluss von Wasser als Reaktand wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit nicht untersucht.

Der Dampfdruck von Li-tert-butoxid wurde von Saulys et al. untersucht und ist durch Formel 5.5 bestimmt [170].

$$\log p[\text{Torr}] = (9,6 \pm 1,1) - \frac{4250 \pm 350}{T} \quad (5.5)$$

Nach dieser Formel ist ein Dampfdruck von 0,7 mbar, der dem Dampfdruck von Cyclopentadienyldicarbonylcobalt(I) bei Raumtemperatur entspricht, bei einer Temperatur von etwa 160 °C zu erwarten. Dieser liegt weit unterhalb der beobachteten Verdampfungs- und Zersetzungstemperatur des verwendeten Li-tert-butoxids. Der Präkursor kann demnach auf einen Dampfdruck, der in der gleichen Größenordnung des Dampfdrucks des Kobaltpräkursors liegt, eingestellt werden, ohne dass die Zersetzung des Li-tert-butoxids einsetzt.

---

### 5.3 Co-Oxid- und Li-Oxid-Schichtabscheidungen

---

Bei der MOCVD-Synthese von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten spielen die während der Synthese verwendeten Abscheideparameter eine wichtige Rolle. Hierbei sollten die Parameter, wenn möglich, so eingestellt werden, dass Kobalt oxidiert wird, möglichst wenig Kohlenstoff in die Schichten eingebaut wird und zusätzlich die Reaktionsraten der Präkursoren zusammenpassen. Um geeignete Parameter für die Abscheidung von

Tabelle 5.1.: Verwendete Abscheideparameter zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks sowie der Präkursorflüsse auf die chemische Struktur und die Abscheideraten von Co-Oxid- und Li-Oxid-Dünnschichten. Mit  $T_{Sub}$  = Substrattemperatur,  $p_{ges.}$  = Prozessdruck,  $p_{O_2}$  = Sauerstoffpartialdruck,  $F_{ges.}$  = Gesamtfluss,  $F_{Präk}$  = Präkursorfluss und  $T_{Qu.}$  = Quelltemperatur.

Einflussgröße	$T_{Sub}$ [°C ]	$p_{ges.}$ [mbar]	$p_{O_2}$ [mbar]	$F_{ges.}$ [sccm]	$F_{Präk}$ [sccm]	$T_{Qu.}$ [°C ]
$p_{O_2,Co_3O_4}$	430	0,2	<b>0-0,067</b>	60	5	RT
$p_{O_2,Li_2O}$	430	0,2	<b>0-0,1</b>	60	5	120
$T_{Sub,Co_3O_4}$	<b>370-560</b>	0,2	0,067	60	5	RT
$T_{Sub,Li_2O}$	<b>320-550</b>	0,2	0,067	60	5	120
$F_{Cyclopent.-Co(I)}$	370	0,2	0,067	60	<b>5-15</b>	RT
$F_{Li-tert}$	460	0,2	0,067	60	<b>2-10</b>	120

LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten zu bestimmen und um zusätzlich den Einfluss von Prozessparametern auf die chemische Struktur von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten, insbesondere den Einbau von Verunreinigungen, besser zu verstehen, wurden zunächst die Schichtabscheidungen von Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Dünnschichten mit Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) und Li-tert-butoxid betrachtet. Die erarbeiteten Erkenntnisse wurden anschließend zur MOCVD-Synthese von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten verwendet. Aufgrund der erforderlichen Oxidation des Kobaltpräkursors sowie der Abhängigkeit der Abscheideraten von der Temperatur und der Präkursorkonzentration wurden der Sauerstoffpartialdruck, die Substrattemperatur und die Präkursorflüsse als zu untersuchende Parameter festgelegt. Es wurden mit beiden Präkursoren Schichten bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ( $p_{O_2}$ -Reihe) und Substrattemperaturen ( $T_{Sub}$ -Reihe) abgeschieden und der Einfluss der Prozessparameter auf die chemische Zusammensetzung der synthetisierten Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Schichten untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks, der Substrattemperatur und der Präkursorflüsse auf die Abscheideraten untersucht. Hierbei wurden die in Tabelle 5.1 dargestellten Parameter verwendet. Der eingestellte Gesamtgasfluss ergab sich hierbei aus der konstanten Leistung der Systempumpen und dem gewünschten Abscheidedruck im unteren Millibar-Bereich. Die Quelltemperatur sowie der Präkursorfluss wurden auf Grundlage von Vorversuchen mit dem Lithiumpräkursor, in denen untersucht wurde, inwiefern der Lithium-Präkursorfluss und die Quelltemperatur die Verstopfungsfrequenz der Präkursorzufuhrrohre beeinflussen, gewählt. Bei den Vorversuchen wurde festgestellt, dass hohe Quelltemperaturen sowie hohe Präkursorflüsse die Wahrscheinlichkeit der Verstopfung der Präkursorzufuhrrohre erhöhen. Ein Präkursorfluss von 5 sccm sowie eine Quelltemperatur von 120 °C führten zu einer niedrigen Verstopfungswahrscheinlichkeit. Für den Kobaltpräkursor wurde zunächst der gleiche Präkursorfluss gewählt.

### 5.3.1 Einfluss der Abscheideparameter auf die Zusammensetzung von Co-Oxid-Schichten

#### Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Abbildung 5.7 zeigt Co2p-, O1s-, C1s- sowie Valenzband-Emissionen von Kobaltoxid-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken abgeschieden wurden.

---

Der Großteil der beobachteten Co2p-Emissionen zeigt eine Hauptemission bei Bindungsenergien von 779,8 eV sowie Satellitenstrukturen bei Bindungsenergien von 789,0 eV und 786,0 eV. Des Weiteren sind die typischen durch Spin-Bahn-Kopplung entstehenden Emissionen bei höheren Bindungsenergien zu erkennen. Die Co2p-Emission der ohne Sauerstoffzugabe abgeschiedenen Probe zeigt eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 778,3 eV. Die O1s-Emissionen der mit Sauerstoffzugabe abgeschiedenen Schichten zeigen zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 529,8 eV und 531,9 eV. Die bei einem sehr geringen Sauerstoffpartialdruck abgeschiedene Dünnschicht zeigt keine O1s-Emission. In den C1s-Emissionen sind eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 285,3 eV und eine weitere Komponente bei einer Bindungsenergie von 288,7 eV zu erkennen. Die ohne Sauerstoffzugabe abgeschiedene Probe zeigt nur eine Komponente in der C1s-Emission bei einer Bindungsenergie von 284,8 eV. Die Valenzbandstrukturen der unter Sauerstoffzugabe synthetisierten Schichten unterscheiden sich nur geringfügig. Sie zeigen ein Valenzbandmaximum von etwa 0,3 eV sowie eine dominierende Emission bei Bindungsenergien von 0,3 eV–2 eV. Die Valenzbandstrukturen der Probe, die bei einem Partialdruck von <0,017 mbar synthetisiert wurde, zeigt eine geringere Ausprägung der Emission bei Bindungsenergien von 0,3–2 eV. Zusätzlich liegt das Valenzbandmaximum der Probe bei 0 eV.

Die beobachteten Satellitenstrukturen im Co2p-Signal bei Bindungsenergieabständen von 9,2 eV und 6,2 eV zur Hauptemission sind auf das Vorhandensein von Co<sup>2+</sup>- bzw. Co<sup>3+</sup>-Spezies zurückzuführen. [171–173]. Die Co2p-Emission der ohne Zugabe von Sauerstoff abgeschiedenen Schicht kann mithilfe von Literaturdaten metallischem Kobalt (Co<sup>0</sup>) zugeordnet werden [171, 172].

In den O1s-Spektren kann die Hauptkomponente bei 529,8 eV Gittersauerstoff in Kobalt-Oxiden zugeordnet werden [172]. Die bei höheren Bindungsenergien liegende Sauerstoffkomponente kann mit Hilfe von Literaturdaten Hydroxyl-Gruppen oder Sauerstoff-Kohlenstoff-Verbindungen zugeordnet werden [119]. Die Komponenten bei 285,3 eV und 288,7 eV in der C1s-Emission können C-C- und C-H- sowie C-O-Bindungen zugeordnet werden [119]. Eine Betrachtung der integralen Flächen der C-O und C-C bzw. C-H zugeordneten Emissionen liefert ein Intensitätsverhältnis  $\frac{I_{C-C}}{I_{C-O}}$  von  $\frac{1,9}{1}$ . Wird der Kobaltpräkursor CpCo(CO)<sub>2</sub>, in dem sowohl Kohlenstoffatome mit Sauerstoffbindung als auch mit Kohlenstoffwasserstoffbindung vorliegen, betrachtet, so kann ein Verhältnis von  $\frac{I_{C-C}}{I_{C-O}} = \frac{2,5}{1}$  erwartet werden. Es ist daher naheliegend, die gemessenen Kohlenstoffverbindungen Präkursorrückständen an der Oberfläche zuzuordnen. Die beobachteten Emissionen werden daher zusammengefasst als Reste des CpCo(CO)<sub>2</sub>-Präkursors betrachtet. Das C1s-Emissionsspektrum der bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck abgeschiedenen Schicht kann elementarem Kohlenstoff zugeordnet werden [119]. Die im Valenzbandmaximum beobachteten Zustände der mit Sauerstoff abgeschiedenen Proben zeigen den für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erwarteten d-artigen Charakter. Sie werden in der Literatur sowohl Co<sup>3+</sup>- als auch Co<sup>2+</sup>-Ionen zugeordnet [174, 175]. Es ist zu erkennen, dass die Valenzbandstruktur der ohne Sauerstoff abgeschiedenen Probe gegenüber den anderen Valenzbandstrukturen verändert ist, und metallischen Charakter aufweist [176].

Werden die Detailspektren der pO<sub>2</sub>-Reihe miteinander verglichen, so sind Unterschiede mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zu erkennen. Es ist ersichtlich, dass bei der Abwesenheit von Sauerstoff metallisches Kobalt sowie Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstoff-Verbindungen abgeschieden werden. Bei der Zugabe von Sauerstoff steigt zunächst der Anteil an Co<sup>2+</sup>- und Co<sup>3+</sup>-Ionen. Metallisches Kobalt ist in diesem Fall nicht mehr vorhanden. Ein Vergleich der Emissionsstruktur mit Literaturdaten zeigt, dass bei der mit einem Sauerstoffpartialdruck von 0,017 mbar abgeschiedenen Probe ein Gemisch aus CoO und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegt [172,

177]. Die Emissionsstrukturen der Probe, die bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 mbar abgeschieden wurde, zeigt im Vergleich dazu einen Anstieg der mit  $\text{Co}^{3+}$  assoziierten Satellitenstruktur. Ein Vergleich mit Literaturdaten zeigt hier, dass diese Emissionsstruktur typisch für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist [172, 177].

Eine Auswertung der quantitativen Anteile von Kobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff ist mithilfe der integralen

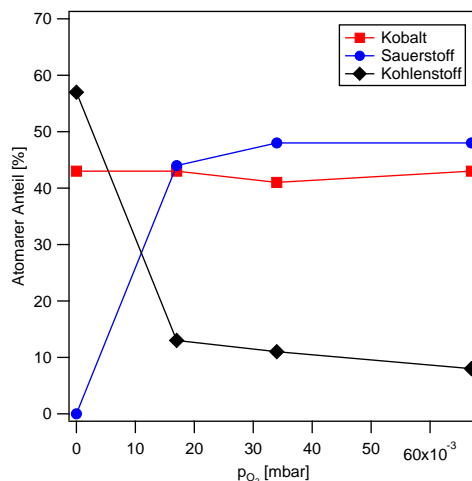


Abbildung 5.6.: Verlauf der atomaren Anteile von Kobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von  $p_{\text{O}_2}$  in Kobaltoxid-Dünnschichten.

Flächen der Emissionen sowie der atomaren Sensitivitätsfaktoren der jeweiligen Emission möglich. Der errechnete Verlauf der atomaren Anteile in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Erniedrigung des Kohlenstoffanteils der Schichten führt. Die Schicht, die ohne Zugabe von Sauerstoff abgeschieden wurde, zeigt starke Kohlenstoffverunreinigungen von über 50 %. Des Weiteren ist in Abbildung 5.6 zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt der Schichten mit Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks steigt und ab einem Sauerstoffpartialdruck von 0,034 mbar annähernd konstant ist. Diese Beobachtungen deuten zum einen darauf hin, dass die Reaktion des Präkursors bei den verwendeten geringen Sauerstoffpartialdrücken gehemmt ist. Zum anderen deuten sie darauf hin, dass die Schichten bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks zunächst weiter aufoxidiert werden. Tabelle 5.2 zeigt die aus den errechneten Atomprozenten gebildeten Co:O:C-Verhältnisse der Schichten. Es ist zu erkennen, dass die Kobaltoxid-Proben verglichen mit den in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt gesputterten Kobaltoxid-Schichten vergleichbare Co:O-Verhältnisse aufweisen [177]. Da bei den hier vorliegenden Proben ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Sauerstoffs in Kohlen-Sauerstoff oder Hydroxyl-Verbindungen gebunden ist, kann davon ausgegangen werden, dass die kobaltoxidischen Anteile der Schichten noch nicht vollständig zu  $\text{Co}_3\text{O}_4$  oxidiert sind. Somit wird im weiteren Verlauf davon ausgegangen, dass neben  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auch ein geringer Zweitphasenanteil an  $\text{CoO}$  vorliegt.

Zusammengefasst führt die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks zu einer Erhöhung des Oxidationszustands des in die Schichten eingebauten Kobalts. Es ist davon auszugehen, dass bei sehr geringem Sauerstoffpartialdruck metallisches Kobalt mit hohen Kohlenstoffverunreinigungen, bei geringem Sauerstoffpartialdruck ein Gemisch aus  $\text{CoO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit geringen  $\text{CoO}$ -Anteilen abgeschieden wird. Der beobachtete Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die chemische Zusammensetzung der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten entspricht auch den in der Literatur beobachteten Zusammenhängen. In der Arbeit von Schmid et al., in der ebenfalls  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten mittels CVD und des Präkursors

Tabelle 5.2.: Kobalt:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Co:O:C) der in Abbildung 5.7 dargestellten Kobaltoxid-Dünnschichten der  $p_{O_2}$ -Reihe. Zusätzlich ist zu Vergleichszwecken das Co:O:C-Verhältnis von in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt gesputterten  $Co_3O_4$ -Dünnschichten dargestellt [177].

Probe	$p_{O_2}$ [mbar]	Co : O : C
1	0	3 : 0 : 4
2	0,017	3 : 3,1 : 0,9
3	0,035	3 : 3,5 : 0,8
4	0,067	3 : 3,3 : 0,6
Sputterschicht	-	3 : 3,3 : 0

Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) abgeschieden wurden, resultieren niedrige Sauerstoffpartialdrücke ebenfalls in der Abscheidung von Schichten, die metallisches Kobalt enthalten [156]. Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks führt auch bei Schmid et al. zunächst zur Bildung von  $Co^{2+}$ -Ionen, bei weiterer Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks zur Bildung von  $Co^{3+}$ -Ionen [156].

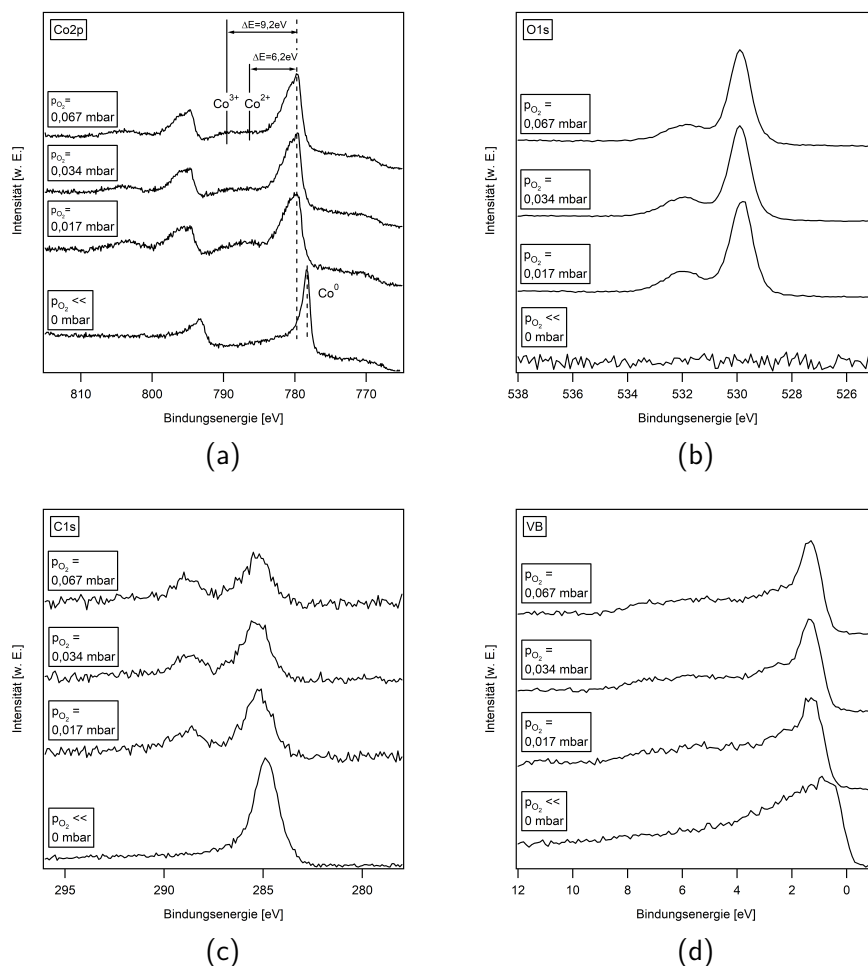


Abbildung 5.7.: Co2p- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und einer Substrattemperatur von  $430^\circ C$  abgeschiedenen Kobaltoxid-Dünnschichten.

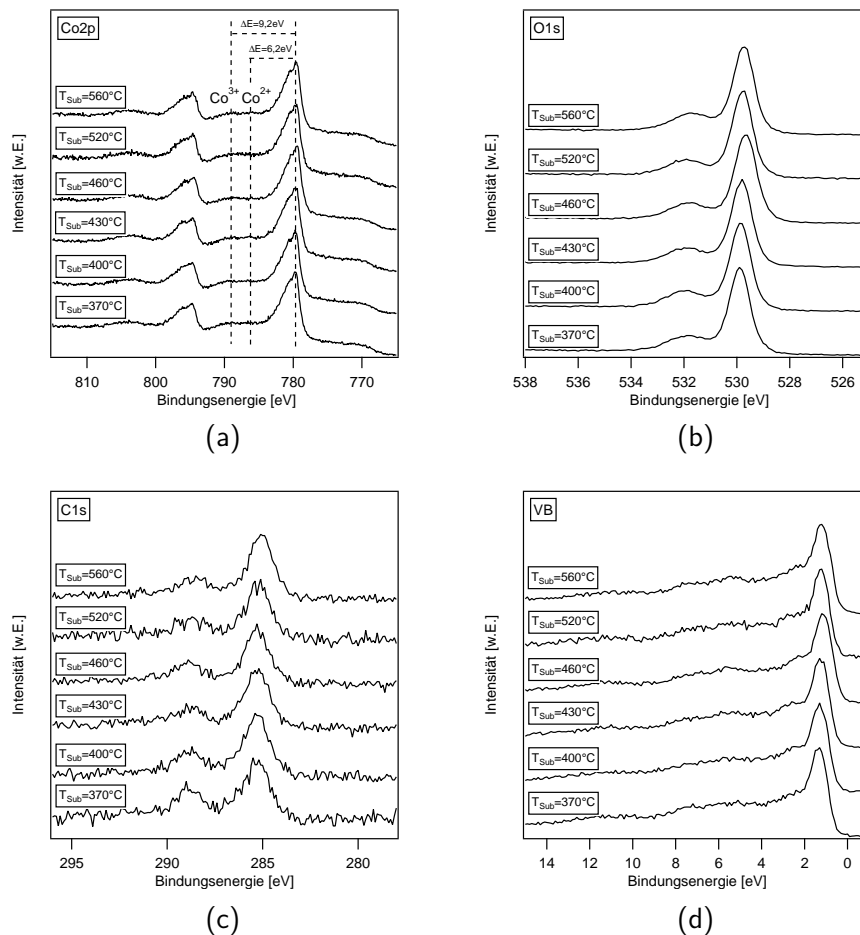


Abbildung 5.8.: Co2p- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,067 mbar abgeschiedenen Kobaltoxid-Dünnschichten.

Abbildung 5.8 zeigt Co2p-, O1s-, C1s- sowie Valenzband-Emissionen von  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Die Co2p-, O1s-, C1s- sowie die Valenzbandspektren der Proben ähneln stark den bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken abgeschiedenen Proben. Wie in Kapitel 5.3.1 können die beobachteten Emissionen im Co2p-Signal  $\text{Co}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zugeordnet werden. Die Komponenten im O1s-Signal können Gittersauerstoff ( $E_B = 529,8 \text{ eV}$ ) und C-O-Bindungen zugeordnet werden ( $E_B = 531,9 \text{ eV}$ ). Die Emissionen im C1s-Signal können analog zu Kapitel 5.3.1 Präkursorresten zugeordnet werden.

Wird der Verlauf der Co2p-Spektren mit der Substrattemperatur betrachtet, so ist ersichtlich, dass das Verhältnis von  $\text{Co}^{3+}$ - zu  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen unabhängig von der Temperatur ist. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt zudem, dass die beobachtete Co2p-Emissionsstruktur typisch für  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ist [172, 177]. Auch in den anderen Spektren ist im Wesentlichen keine Veränderung der Emissionsstruktur mit steigender Substrattemperatur zu erkennen.

Werden die Spektren quantitativ ausgewertet, so ergibt sich der in Abbildung 5.9 dargestellte Verlauf der atomaren Anteile von Kobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Es

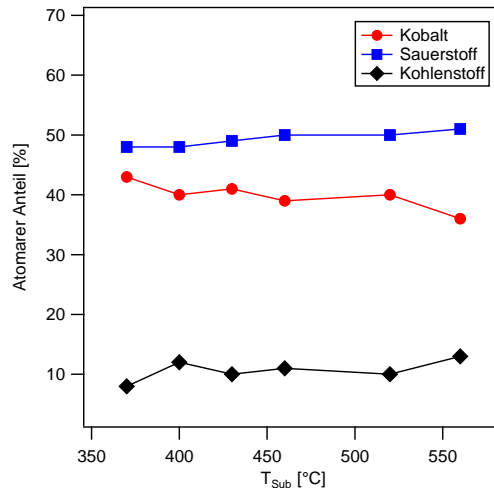


Abbildung 5.9.: Verlauf der atomaren Anteile von Kobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von  $T_{\text{Sub}}$  in Kobaltoxid-Dünnschichten.

ist zu erkennen, dass der Kobaltgehalt mit steigender Temperatur leicht sinkt und der Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur leicht abnimmt. Der Kohlenstoffgehalt der Schichten nimmt mit steigender Substrattemperatur ebenfalls leicht zu. Zusätzlich ist in Tabelle 5.3 das Co:O:C-Verhältnis der Schichten dargestellt. Wie schon in Kapitel 5.3.1 besprochen, deutet das Co:O:C-Verhältnis verglichen mit gesputterten Schichten darauf hin, dass die synthetisierten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Schichten noch weiter aufoxidiert werden können und demnach wahrscheinlich leichte CoO-Verunreinigungen vorliegen.

Der geringe Einfluss der Substrattemperatur auf die chemische Zusammensetzung der Schichten, insbesondere in dem Oxidationszustand der Kobaltatome entspricht, nicht den Erwartungen. Schmid et al., bei denen ebenfalls Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) als Kobaltpräkursor verwendet wurde, berichten, dass bei niedrigen Substrattemperaturen im Bereich von 300 °C Dünnschichten mit Anteilen an metallischem Kobalt abgeschieden wurden. Im mittleren Temperaturbereich 400-500 °C wurden CoO-haltige Dünnschichten abgeschieden. Erst ab einer Substrattemperatur von 650 °C werden bei Schmid et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten erhalten [156]. Hierbei wurden Sauerstoffpartialdrücke verwendet, die in derselben Größenordnung zu den in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffpartialdrücken liegen. Ein Grund für den beobachteten Unterschied zwischen dieser Arbeit und der Arbeit von Schmid et al. könnte der höhere Prozessdruck in Verbindung mit der anderen Art der Substratbeheizung sein. Im Fall von Schmid et al. wurde das Substrat mittels Halogenlampen, die in der Reaktionskammer unter dem Substrat angebracht wurden, aufgeheizt. In der hier vorgestellten Arbeit wurde das Substrat in dem Glasreaktor von außen beheizt. Demzufolge ist bei der in dieser Arbeit verwendeten Heizung zu erwarten, dass die thermische Aktivierung des Präkursors vor dem Auftreffen auf das Substrat deutlich höher ist als bei Schmid et al.

Abbildung 5.10 zeigt REM-Aufnahmen der synthetisierten Schichten. Es ist zu erkennen, dass die Substrattemperatur einen Einfluss auf die Morphologie der Schichten hat. Schichten, die bei geringer Substrattemperatur ( $T_{\text{Sub}} = 370 \text{ °C}$ ) hergestellt wurden, zeigen keine kristallinen Strukturen. Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 430 °C abgeschieden wurden, zeigen nadelartige Strukturen. Wird die Substrattemperatur weiter erhöht ( $T_{\text{Sub}} = 490 \text{ °C}$ ), zeigen die Schichten neben den nadelartigen Strukturen weitere kristalline Strukturen und die Gesamtmorphologie setzt sich aus großen nadelartigen Strukturen in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$  und kristallinen Strukturen mit Korngrößen bis etwa 0,1  $\mu\text{m}$  zusammen.



Tabelle 5.3.: Kobalt:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Co:O:C) der in Abbildung 5.8 dargestellten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten der  $T_{\text{Sub}}$ -Reihe. Zusätzlich ist zu Vergleichszwecken das Co:O:C-Verhältnis von in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt gesputterten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Dünnschichten dargestellt [177].

Probe	$T_{\text{Sub}}$ [°C]	Co:O:C
1	370	3:3,6:0,7
2	400	3:3,4:0,9
3	430	3:3,4:0,9
4	460	3:3,5:0,8
5	520	3:3,4:0,8
6	560	3:3,3:1
Sputterschicht	-	3:3,3:0

Bei hohen Substrattemperaturen ( $T_{\text{Sub}} = 550^\circ\text{C}$ ) sind dichte kristalline Schichten mit Kristallitgrößen von etwa 0,25–0,4  $\mu\text{m}$  zu erkennen, die keine nadelartigen Strukturen aufweisen. Mit Erhöhung der Abscheidetemperatur ist laut Literatur im Allgemeinen mit einer Erhöhung der Kristallitgröße und der Ausbildung von equiaxialen Körnern zu rechnen [178, 179], sodass die beobachteten Zusammenhänge den Erwartungen entsprechen.

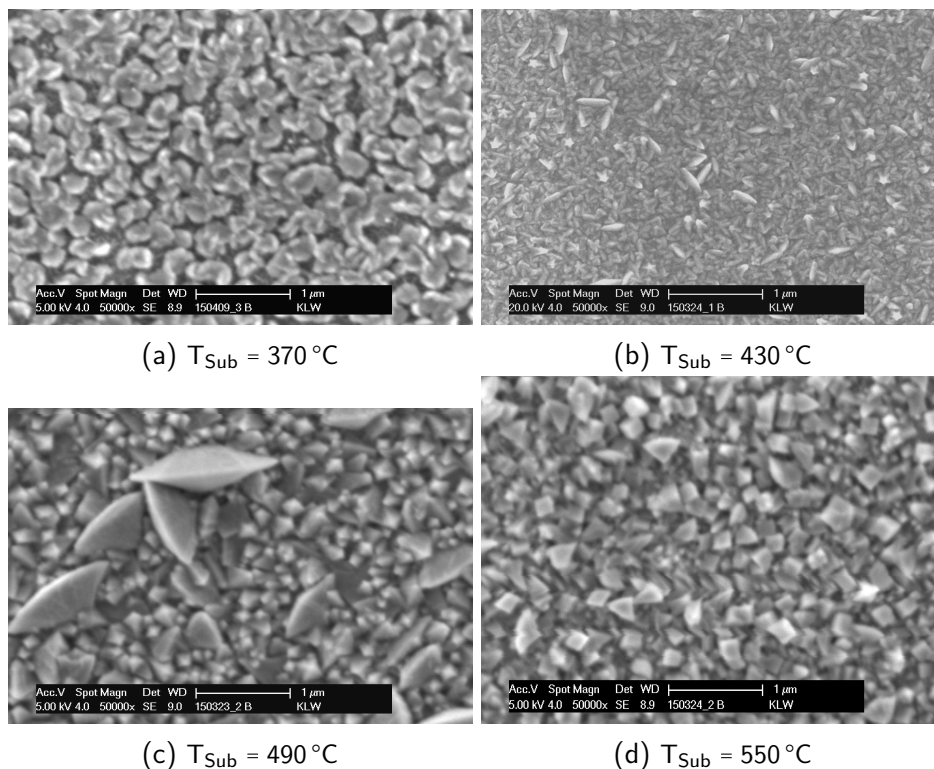


Abbildung 5.10.: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von bei Substrattemperaturen von  $370^\circ\text{C}$  (a),  $430^\circ\text{C}$  (b),  $490^\circ\text{C}$  (c) und  $550^\circ\text{C}$  (d) abgeschiedenen Kobaltoxid-Dünnschichten.

### 5.3.2 Einfluss der Abscheidetemperaturen auf die Zusammensetzung von Li-Oxid-Schichten

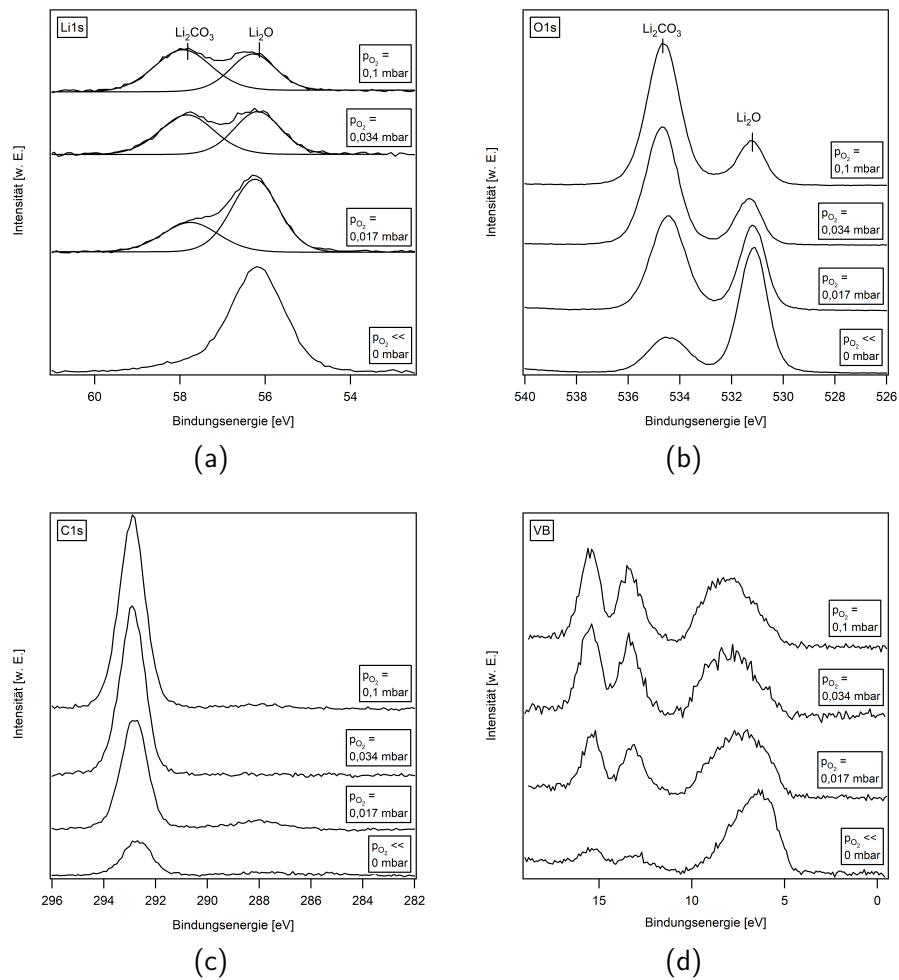


Abbildung 5.11.: Verläufe der Li1s- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und einer Substrattemperatur von 430 °C abgeschiedenen Lithiumoxid-Dünnschichten.

Abbildung 5.11 zeigt Li1s-, O1s-, C1s- sowie Valenzband-Emissionen von  $Li_2O$ -Dünnschichten, die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken synthetisiert wurden.

Die Li1s-Emissionen zeigen jeweils zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 56,2 eV und 57,9 eV. Die O1s-Emissionen zeigen ebenfalls jeweils zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 531,1 eV und 534,4 eV. In der C1s-Emission ist im Wesentlichen eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 292,8 eV zu erkennen. Zusätzlich ist in dem Spektrum der Probe mit  $p_{O_2} = 0,017$  mbar eine vernachlässigbare Komponente bei Bindungsenergien von 288 eV zu erkennen. Die VB-Emissionen zeigen eine Emission im Bindungsenergiebereich von 4,6 eV und 10 eV. Zusätzlich sind weitere Komponenten bei Bindungsenergien von 13,1 eV und 15,4 eV zu erkennen. Weiterhin ist zu erkennen, dass sich die im Bereich von 5-10 eV liegende Emission aus zwei Einzelkomponenten bei Bindungsenergien von etwa 6,1 eV und 8,8 eV zusammensetzt.

Die Zuordnung der Emissionen zu lithiumhaltigen Phasen ist auf der Grundlage von Literaturdaten nicht eindeutig. Für die Verbindungen  $Li_2O$ ,  $Li_2O_2$ ,  $Li_2CO_3$ ,  $LiOH$  finden sich in der Literatur für die gleiche Phase teilweise unterschiedliche Bindungsenergiwerte. Kanamura et al. untersuchten in ihren Arbeiten Lithiumfo-

lien, die je nach Veröffentlichung in unterschiedliche Lösungsmittel mit verschiedenen Leitsalzen eingetaucht wurden [180, 181]. Hierbei ordnen sie Li1s-Emissionen bei einer Bindungsenergie von 53,7 eV der Verbindung Li<sub>2</sub>O und Li1s-Emissionen bei einer Bindungsenergien von 55,3–55,5 eV den Verbindungen Lithiumhydroxid bzw. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu. O1s-Emissionen bei Bindungsenergien von 528,7–528,5 eV werden Li<sub>2</sub>O und O1s-Emissionen einer Bindungsenergie von 532,0 eV den Verbindungen LiOH und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeordnet. Emissionen bei einer Bindungsenergie von 290,2 eV im C1s-Signal werden Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verbindungen zugeordnet. Ensling et al. untersuchten in ihren Arbeiten eine Lithiumfolie, die in einem Vakuumsystem gezielt gereinigt bzw. oxidiert wird. Hierbei wird gezeigt, dass lithiumoxidische Verbindungen bei einer Bindungsenergie von 56,5 eV und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verbindungen bei einer Bindungsenergie von 57,8 eV auftreten [55, 182]. Weiterhin wird gezeigt, dass die dazugehörigen Emissionen im O1s-Signal für Li<sub>2</sub>O bei einer Bindungsenergie von 531,2 eV und für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei einer Bindungsenergie von 534 eV auftreten. Die zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dazugehörige C1s-Emission tritt bei einer Bindungsenergie von 292,4 eV auf. Zusätzlich hierzu ermöglicht die Veröffentlichung von Ensling et al. die Unterscheidung der Verbindungen Li<sub>2</sub>O, LiOH, Lithiumperoxid (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und Lithiumsuperoxid (LiO<sub>2</sub>) auf Fingerprint-Basis anhand der VB-Spektren [55, 182]. Ensling verwendet hierzu mit He-I- und He-II-Strahlung angeregte Emissionsspektren, die Unterscheidung der Verbindungen Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ist allerdings auch auf Basis des mit Al-K<sub>α</sub>-Strahlung gemessenen Emissionsspektrums möglich. Arbeiten von Qiu et al., die ebenfalls in die Arbeiten von Ensling eingeflossen sind, ermöglichen zusätzlich die Unterscheidung der Verbindungen Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und LiO<sub>2</sub> anhand der O1s-Emissionsspektren [183]. Hier werden O1s-Emissionen bei einer Bindungsenergie von 530,5 eV Li<sub>2</sub>O, O1s-Emissionen bei einer Bindungsenergie von 532,5 eV Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und O1s-Emissionen bei einer Bindungsenergie von 534,5 eV LiO<sub>2</sub> zugeordnet [183]. Aufgrund der stichhaltigen Datenlage von Ensling et al. wurden diese Zuordnung und Datenauswertemethodik für die vorliegenden Daten verwendet. Die beobachteten Emissionen bei den Bindungsenergien 56,2 eV und 531,1 eV können so zusammen mit der Valenzbandemission der Phase Li<sub>2</sub>O zugeordnet werden. Die Emissionen bei den Bindungsenergien 57,9 eV (a<sub>2</sub>) und 534,4 eV (b<sub>2</sub>) können auf die gleiche Weise Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeordnet werden [55, 182].

Abbildung 5.12 a) zeigt die aus den Integralen der Emissions-Intensitäten und unter Berücksichtigung der atomaren Sensitivitätsfaktoren berechneten atomaren Anteile von Sauerstoff, Kohlenstoff und Lithium in Abhängigkeit des während der Abscheidung der Schichten verwendeten Sauerstoffpartialdrucks (p<sub>O<sub>2</sub></sub>). Zusätzlich ist in 5.12 b) das Verhältnis von Lithiumatomen, die Li<sub>2</sub>O zugeordnet wurden, zu Lithiumatomen, die Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeordnet wurden, in Abhängigkeit von p<sub>O<sub>2</sub></sub> aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteil der Schichten mit steigendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt und der Lithiumgehalt der Schichten abnimmt. Zusätzlich ist in Abbildung 5.12 b) zu erkennen, dass insbesondere der Anteil an Lithiumatomen, die in der Verbindung Li<sub>2</sub>O vorliegen, bei hohem Sauerstoffpartialdruck gering wird. Der Anteil an Lithiumatomen, die in Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gebunden sind, ist bei hohem Sauerstoffpartialdruck dementsprechend erhöht. Somit zeigen Schichten, die bei hohen Sauerstoffpartialdrücken abgeschieden wurden, nicht nur absolut weniger Lithiumgehalt, der relative Anteil an in Li<sub>2</sub>O gebundenen Lithiumatomen nimmt zusätzlich ab. Dies ist zusätzlich in Tabelle 5.4, in der das Li:O:C-Verhältnis sowie der in Li<sub>2</sub>O gebundene Lithiumanteil zum Gesamtlithium dargestellt sind, zu erkennen.

In Kapitel 5.2 wurde mittels TGA-Untersuchungen gezeigt, dass Li-tert-butoxid in Stickstoffatmosphäre zu Li<sub>2</sub>O sowie C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> und H<sub>2</sub>O pyrolysiert. Es ist vorstellbar, dass diese Reaktion bei der Zugabe von Sauer-

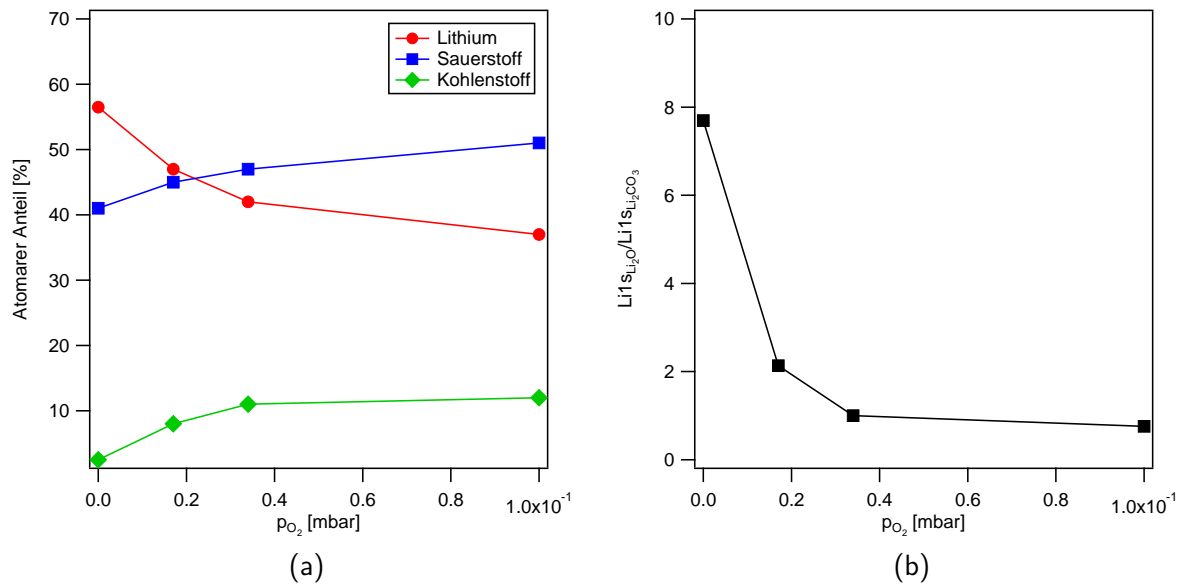


Abbildung 5.12.: Verlauf der atomaren Anteile von Lithium, Sauerstoff und Kohlenstoff (a) sowie der Verlauf des Verhältnisses der in  $Li_2O$  und  $Li_2CO_3$  eingebauten Lithiumatome in Abhängigkeit von  $p_{O_2}$  (b) in Lithiumoxid-Dünnschichten.

Tabelle 5.4.: Lithium:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Li:O:C) der in Abbildung 5.12 dargestellten Lithiumoxid-Dünnschichten der  $p_{O_2}$ -Reihe. Zusätzlich ist das Verhältnis von in  $Li_2O$ -eingebautem Lithium zum Gesamtlithium dargestellt.

Probe	$p_{O_2}$ [mbar]	Li : O : C	$\frac{Li_2O}{Li_{gesamt}}$
1	0	2 : 1,4 : 0,1	0,9
2	0,017	2 : 1,9 : 0,3	0,67
3	0,034	2 : 2,5 : 0,6	0,46
4	0,1	2 : 2,2 : 0,5	0,51

stoff weiterhin abläuft, zusätzlich allerdings nach Gleichung 5.6  $CO_2$  und weiteres Wasser entsteht. Das entstehende  $CO_2$  kann anschließend mit  $Li_2O$  nach Gleichung 5.7 zu  $Li_2CO_3$  reagieren.




---

### Einfluss der Substrattemperatur

---

Abbildung 5.13 zeigt  $Li1s$ -,  $O1s$ -,  $C1s$ - sowie Valenzbandspektren von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen lithiumhaltigen Schichten. Die  $Li1s$ - und  $O1s$ -Emissionsspektren zeigen jeweils zwei Emissionen bei 56,0 eV und 57,5 eV bzw. 531,1 eV und 534,4 eV. Im  $C1s$ -Signal ist im Wesentlichen eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 292,7 eV zu erkennen. Das Valenzbandspektrum zeigt neben einer breiten Emission im Bindungsenergie-Bereich von 5–10 eV zwei weitere Emissionen bei Bindungsenergien von

13,3 eV und 15,3 eV.

Die beobachteten Emissionen lassen sich, wie bereits in Kapitel 5.3.2 diskutiert, den Phasen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  und

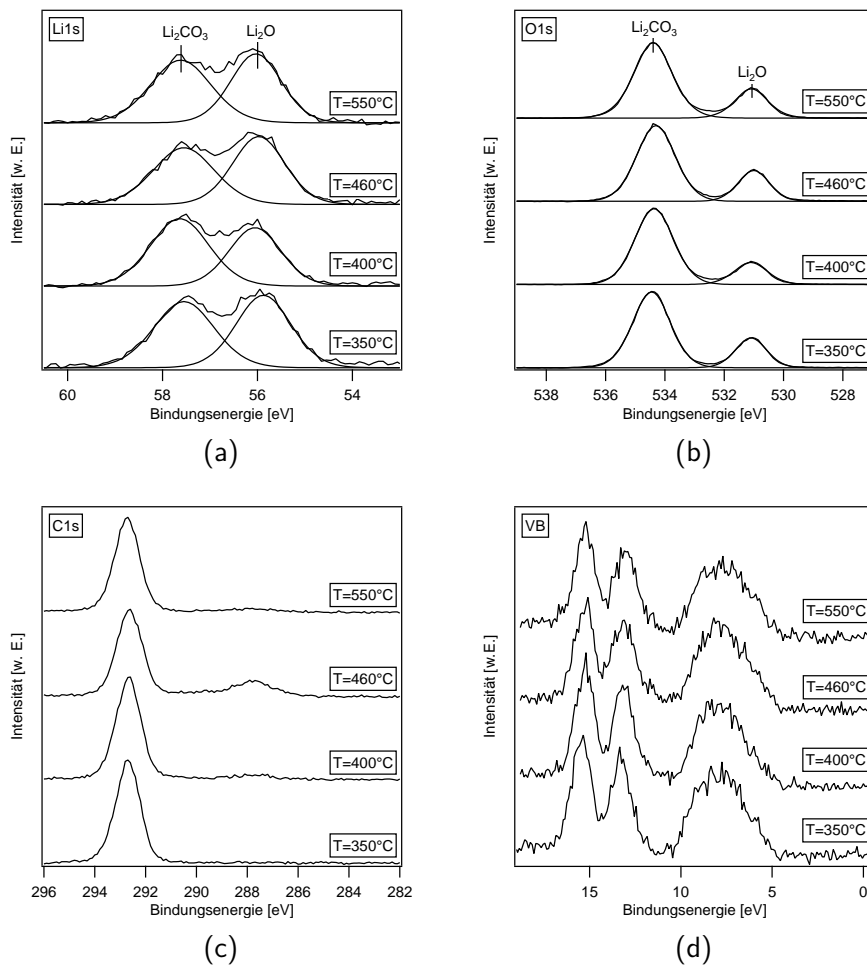


Abbildung 5.13.: Verläufe der Li1s- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,067 mbar abgeschiedenen Lithiumoxid-Dünnschichten.

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  zuordnen. Eine Auswertung der Integrale der Intensitäten der jeweiligen Emissionen liefert die Verläufe der atomaren Anteile von Lithium, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit der Substrattemperatur ( $T_{\text{Sub}}$ ), siehe Abbildung 5.14. Es ist zu erkennen, dass alle Anteile unabhängig von der gewählten Substrattemperatur den gleichen Wert zeigen. Die Substrattemperatur hat in dem beobachteten Temperaturbereich offensichtlich keinen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung der Dünnschichten. Die in Tabelle 5.5 dargestellten Li:O:C-Verhältnisse der Schichten sowie der Anteil an in  $\text{Li}_2\text{O}$  gebundenen Lithiumatomen zum Gesamtlithium bestätigen dies.

Abbildung 5.15 zeigt REM-Aufnahmen der bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten. Es ist ersichtlich, dass bei allen Substrattemperaturen dichte kristalline Schichten synthetisiert werden, deren Korngröße mit zunehmender Substrattemperatur von 50–100 nm auf etwa 0,5  $\mu\text{m}$  zunimmt. Diese Veränderung der Morphologie mit der Substrattemperatur entspricht im Wesentlichen den Erwartungen [178, 179].

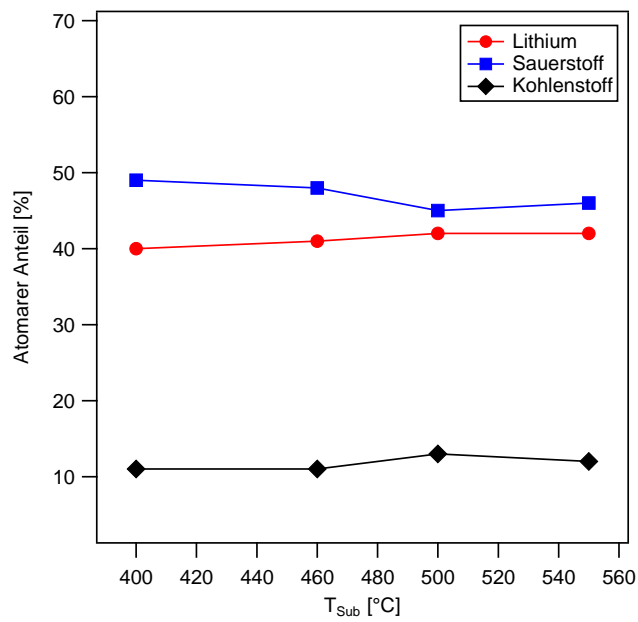


Abbildung 5.14.: Verlauf der atomaren Anteile von Lithium, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von  $T_{\text{Sub}}$  in Lithiumoxid-Dünnschichten.

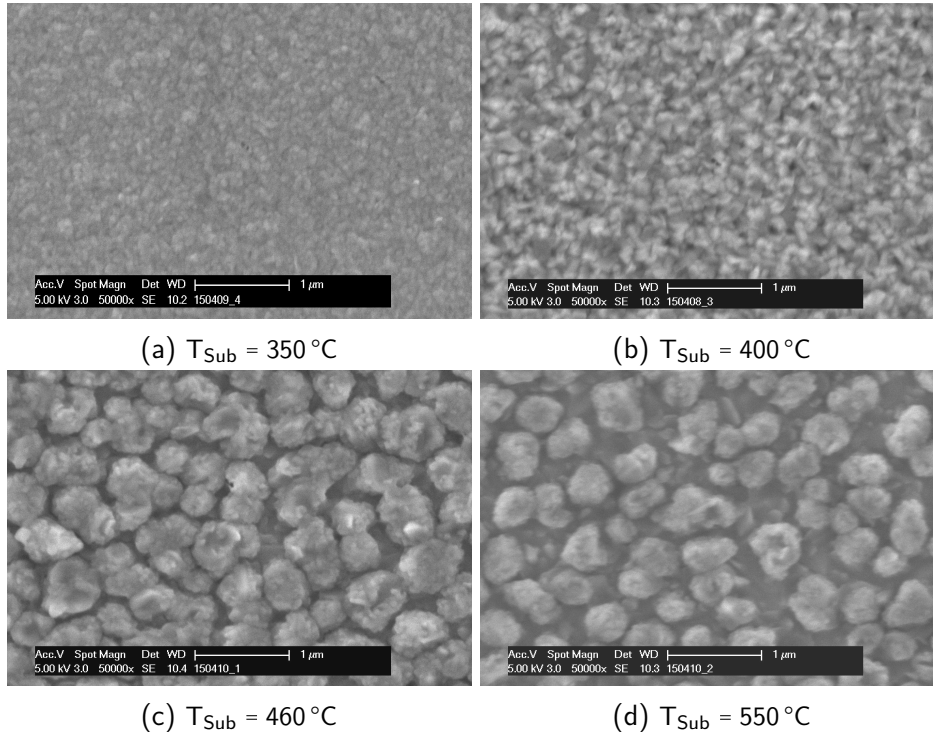


Abbildung 5.15.: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Lithiumoxid-Dünnschichten abgeschieden bei Substrattemperaturen von 350 °C (a), 400 °C (b), 460 °C (c) und 550 °C (d) bei einer Vergrößerung von 50k.

Tabelle 5.5.: Lithium:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Li:O:C) der in Abbildung 5.15 dargestellten Lithiumoxid-Dünnschichten der T<sub>Sub</sub>-Reihe. Zusätzlich ist das Verhältnis von in Li<sub>2</sub>O-eingebautem Lithium zum Gesamtlithium dargestellt.

Probe	pO <sub>2</sub> [mbar]	Li : O : C	$\frac{Li_2O}{Li_{gesamt}}$
1	350 °C	2 : 2,5 : 0,6	0,51
2	400 °C	2 : 2,3 : 0,5	0,44
3	460 °C	2 : 2,2 : 0,5	0,51
4	550 °C	2 : 2,2 : 0,6	0,50

### 5.3.3 Untersuchung der Abscheideraten von Co-Oxid- und Li-Oxid-Schichtabscheidungen

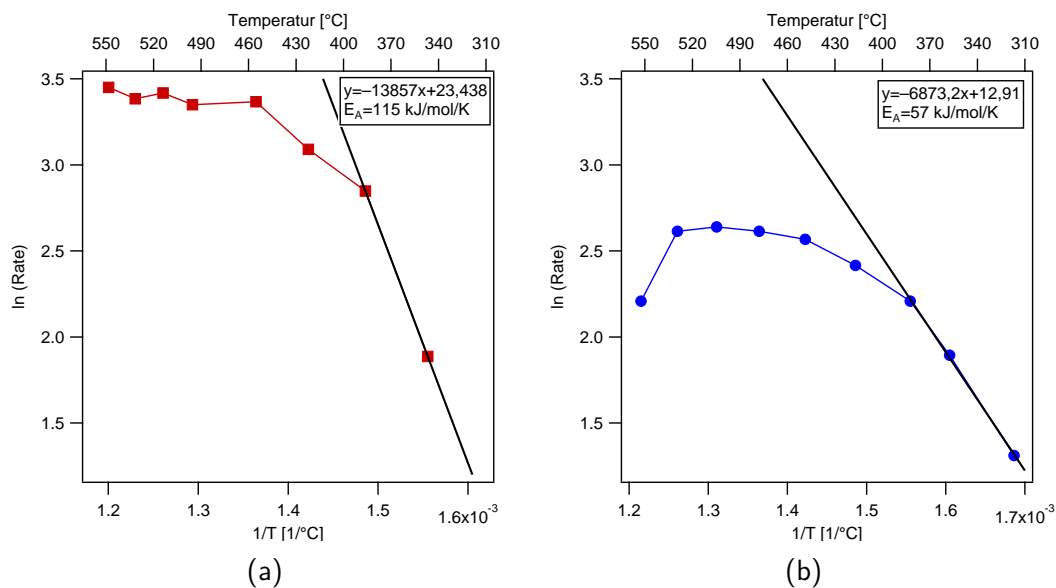


Abbildung 5.16.: Arrhenius-Darstellung der Abscheiderate über der Temperatur für Dünnschichten, die bei der Abscheidung von Kobaltoxid(a)- und Lithiumoxid-Dünnschichten (b) mit den Präkursoren Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) und Li-tert-butoxid bestimmt wurden.

Abbildung 5.16 (a) und (b) zeigt die Arrhenius-Darstellung der Abscheideraten von Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Dünnschichten. Es ist ersichtlich, dass die Abscheideraten-Kurven beider Präkursoren bei niedrigen Substrattemperaturen einen Bereich starker Temperaturabhängigkeit zeigen. Im mittleren bis hohen Temperaturbereich werden die Abscheideraten nur noch wenig von der Substrattemperatur beeinflusst. Dieses Verhalten der Abscheiderate ist charakteristisch für thermisch aktivierte CVD-Dünnschichtabscheidungen und die beiden Bereiche werden als reaktionskontrollierter und transportkontrollierter Bereich bezeichnet (siehe Kapitel 2.2.2). In Abbildung 5.16 (b) ist weiterhin zu erkennen, dass die Abscheiderate der lithiumhaltigen Schichten bei Temperaturen von 550 °C wieder abnimmt. Ein Grund hierfür kann die Verarmung an Präkursormolekülen im Reaktor sein, die bei hohen Temperaturen z. B. aufgrund von ungewollten Gasphasenreaktionen und anschließender Partikelbildung auftritt.

Im reaktionskontrollierten Bereich kann aus der Steigung der Geraden die scheinbare Aktivierungsenergie für die Oberflächenreaktion der beiden Präkursoren errechnet werden. Für Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) ergibt sich ein Wert von  $115 \frac{kJ}{mol}$  und für den Lithiumpräkursor Li-tert-butoxid ein Wert von

57  $\frac{kJ}{mol}$ . In der Literatur finden sich für die Abscheidung von polykristallinen  $Co_3O_4$ -Dünnschichten mit  $\beta$ -Diketonat und Metallalkyl-Präkursoren typische Oberflächenreaktions-Aktivierungsenergien im Bereich von 90–101  $\frac{kJ}{mol}$  [146–148, 184]. Schmid et al. geben aus ihren Experimenten einen Wert von 12  $\frac{kJ}{mol}$  für Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) an [156]. Der Grund für den Unterschied zwischen dem hier vorgestellten Resultat und dem Resultat von Schmid et al. ist unklar. Typische Aktivierungsenergiewerte für die CVD-Abscheidung von lithiumhaltigen Schichten existieren dem Wissen des Autors nach nicht. Für andere Materialsysteme wie z. B. der CVD-Abscheidung polykristalliner Siliziumschichten mittels Silan-Präkursor wurden Aktivierungsenergien im Bereich von 140–193  $\frac{kJ}{mol}$  bestimmt [185–187]. Somit befinden sich die in dieser Arbeit bestimmten Aktivierungsenergien im Energie-Bereich von typischen CVD-Präkursoren.

Abbildung 5.17 (a) und (b) zeigt den Einfluss der Präkursorquellenflüsse auf die Abscheiderate von

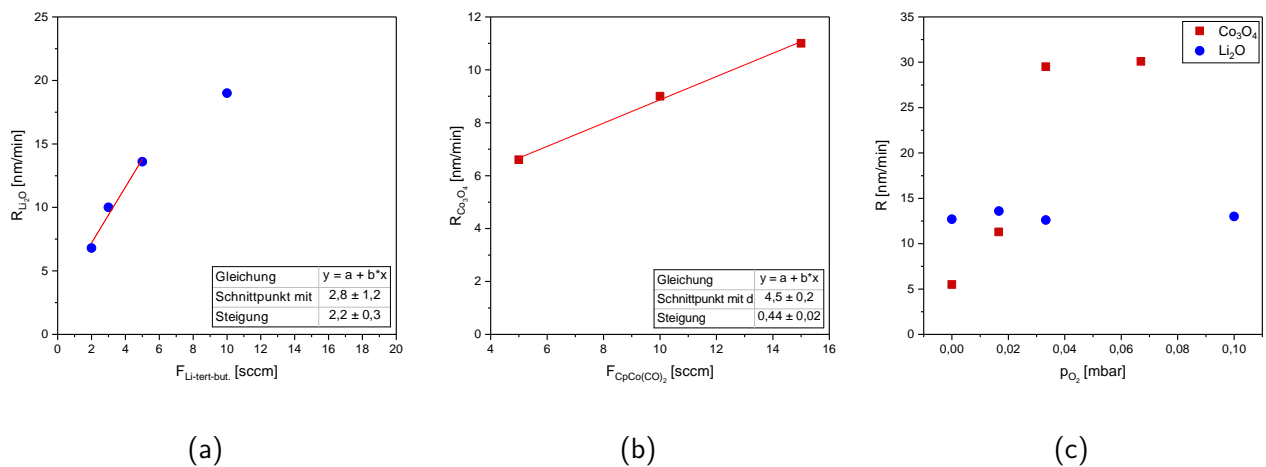


Abbildung 5.17.: Verlauf der Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit des Lithiumpräkursorflusses  $F_{Li-Tert-Butoxid}$  (a), des Kobaltpräkursorflusses  $F_{CpCo(CO)_2}$  (b) und des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{O_2}$  (c).

Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Schichten. Es ist zu erkennen, dass die Abscheideraten bei Erhöhung der Präkursorquellenflüsse wie erwartet bei Abwesenheit von Gasphasenreaktionen zunehmen. Bei der Abscheidung von Kobaltoxid ist ein linearer Zusammenhang zwischen Präkursorfluss und Abscheiderate zu erkennen. Die Abscheiderate der Lithiumoxid-Schichten nimmt bei Erhöhung des Präkursorquellenflusses zunächst linear zu, bei höheren Präkursorflüssen ist allerdings keine lineare Abhängigkeit mehr zu erkennen. Das Abknicken bei höheren Präkursorflüssen könnte durch die unzureichende bzw. langsame Verdampfung des Lithium-Präkursors bedingt sein. In den Abbildungen 5.17 (a) und (b) sind zudem für die linearen Bereiche die Abhängigkeiten der Abscheideraten von den Präkursorflüssen durch einen linearen Fit dargestellt. Hiermit kann in den Folgekapiteln die Änderung der Abscheiderate durch eine Präkursorflussänderung abgeschätzt werden.

Abbildung 5.17 (c) zeigt den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Abscheideraten der Lithiumoxid- bzw. Kobaltoxid-Abscheidung. Es ist zu erkennen, dass der Sauerstoffpartialdruck einen geringen Einfluss auf die Abscheiderate der Lithiumoxid-Abscheidung hat, während er einen starken Einfluss auf die Abscheiderate der Kobaltoxid-Abscheidung hat. Dies ist einsichtig, da zur Umsetzung des Kobaltpräkursors Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) Sauerstoff benötigt und die Reaktionsrate bei geringem Sauerstoffpartialdruck durch die Sauerstoffkonzentration limitiert wird. Für kobalthaltige Abscheidungen bedeutet diese Beobachtung, dass eine unzureichende Mischung des Kobaltpräkursors mit Sauerstoff zu starken



Reaktivitätsänderungen führen kann und somit vermieden werden sollte. Dies ist unter anderem ein Grund, aus dem der Reaktor mit einer Mischkammer, in der die Präkursoren vor Eintritt in den Reaktor vorgemischt werden, ausgestattet wurde.

Neben der Änderung der Präkursorkonzentrationen durch die Präkursorflussänderung ist zudem auch eine Änderung der Präkursorkonzentrationen durch eine Veränderung der Quellentemperaturen herbeizuführen. Dieser Einfluss der Quellentemperaturen wurde jedoch nicht untersucht.

---

### 5.3.4 Zusammenfassung

---

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Substrattemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks auf die Zusammensetzung von Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Dünnschichten untersucht. Zusätzlich wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie sowie der Einfluss der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und der Präkursorflüsse auf die Abscheideraten untersucht.

Hierbei wurde für beide Schichtabscheidungen ein geringer Einfluss der Substrattemperatur und ein starker Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Zusammensetzung beobachtet. Ein besonderer Fall liegt bei beiden Abscheidungen bei sehr geringem Sauerstoffpartialdruck vor. Dünnschichten von Kobaltoxid, die bei einem sehr geringen Sauerstoffpartialdruck abgeschieden werden, zeigen Verunreinigungen in Form von Kohlenstoff- oder Kohlenwasserstoffverbindungen. Zusätzlich liegen Kobaltatome im metallischen Zustand vor. Beim Hinzufügen von Sauerstoff werden Kobaltoxidschichten abgeschieden, die aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{CoO}$  zusammengesetzt sind. Je nach Sauerstoffpartialdruck variiert das Verhältnis von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zu  $\text{CoO}$ . Dünnschichten von Lithiumoxid, die bei einem sehr geringen Sauerstoffpartialdruck abgeschieden werden, bestehen vollständig aus  $\text{Li}_2\text{O}$  und weisen wenige Verunreinigungen auf. Das Hinzufügen von Sauerstoff führt hier zu einer Erhöhung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen. Die beobachteten Einflüsse sind in Tabelle 5.6 zusammenfassend dargestellt. Aus der Betrachtung der Abscheideraten konnten die Aktivierungsenergien der beiden Präkursoren bestimmt werden. Mit einem Wert von  $115 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  für Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) und einem Wert von  $57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  für Li-tert-butoxid ist davon auszugehen, dass eine Co-Abscheidung möglich ist. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Abscheideraten der Schichtabscheidungen durch Veränderung der Präkursorenkonzentrationen wie erwartet einstellbar sind und somit die Einstellung der Stöchiometrie möglich erscheint. Zusätzlich ist bei der Kobaltoxid-Abscheidung bei geringen Sauerstoffpartialdrücken eine starke Abhängigkeit der Abscheiderate vom Sauerstoffpartialdruck zu erkennen. Da zur chemischen Reaktion des Kobaltpräkursors Sauerstoff benötigt wird, entspricht diese Beobachtung den Erwartungen. Für die Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten ist festzuhalten, dass eine ausreichende Reaktivität des Kobaltpräkursors nur bei Sauerstoffpartialdrücken im mittleren Bereich gewährleistet werden kann.

Tabelle 5.6.: Zusammenfassung der Einflüsse des Sauerstoffpartialdrucks auf die Schichtzusammensetzung der bei der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und  $\text{Li}_2\text{O}$ -Abscheidung erhaltenen Dünnschichten.

$p_{\text{O}_2}$ [mbar]	Schichtzusammensetzung	
	Li-Oxid-Abscheidung	Co-Oxid-Abscheidung
$p_{\text{O}_2} = 0$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Co (0)} + \text{C-C/C-H}$
$p_{\text{O}_2} > 0$	$\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{CoO}$

---

Zusätzlich ist anzunehmen, dass die Stöchiometrie der  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten über die Präkursorflüsse eingestellt werden kann.

---

## 5.4 MOCVD-Synthese von $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten

---

In diesem Kapitel wird zunächst beschrieben, auf welche Weise aus XPS- und Raman-Spektroskopiedaten Fremdphasen in den synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten identifiziert wurden. Anschließend werden die Abscheideraten der Lithium- und Kobaltpräkursorreaktionen betrachtet und ein erster Startparametersatz zur Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit einem Li/Co-Verhältnis von 1 ermittelt. Zusätzlich wird der Einfluss der verwendeten Temperschritte auf die chemische Zusammensetzung und die Struktur der  $\text{LiCoO}_2$ -Proben beschrieben. Auf Grundlage der Startparameter werden  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten synthetisiert und es wird, um eine weitere Optimierung der Abscheidung zu erzielen, der Einfluss von Prozessparametern auf die Zusammensetzung, insbesondere das Li/Co-Verhältnis, untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchung wird zusätzlich der Zusammenhang zwischen dem Li/Co-Verhältnis und der Schichtzusammensetzung diskutiert. Anschließend werden die chemischen, strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften einer  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht, die einem Hochtemperaturschritt ausgesetzt wurde, behandelt und diskutiert und zusätzlich der 3D-Bedeckungsgrad der Schichten auf einem 3D-strukturierten Substrat untersucht.

---

### 5.4.1 Identifikation von Fremdphasen

---

---

#### Identifikation von Lithium-Fremdphasen in $\text{LiCoO}_2$ mittels Photoelektronenspektroskopie

---

Die Identifikation von lithiumhaltigen Verunreinigungen in  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten erfolgte in dieser Arbeit mittels XPS-Messungen auf Grundlage der in Kapitel 5.3.2 synthetisierten Lithiumoxid-Proben. Diese Proben bestehen im Wesentlichen aus einem Gemisch aus  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und eignen sich daher als Referenzproben zur Identifikation von lithiumhaltigen Fremdphasen. Um dies näher zu veranschaulichen, sind in Abbildung 5.18 a), b), c) und d) die  $\text{Co}2p$ -,  $\text{Li}1s$ -,  $\text{O}1s$ - und  $\text{C}1s$ -Spektren einer gesputterten, fremdphasenfreien  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht, die Spektren einer mittels MOCVD abgeschiedenen Lithiumoxid-Dünnschicht mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen sowie die typischen Spektren einer in dieser Arbeit synthetisierten MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht dargestellt.

Das in Abbildung 5.18 dargestellte  $\text{Co}2p$ -Spektrum zeigt neben der Hauptemission bei einer Bindungsenergie von 779,7 eV die durch Spin-Bahn-Kopplung zustande kommenden Nebenemissionen bei Bindungsenergien  $> 792$  eV. Zusätzlich sind Satellitenstrukturen bei einer Bindungsenergie-Differenz zur Hauptemission von 9,9 eV zu erkennen. Das  $\text{Li}1s$ -Spektrum zeigt drei Emissionen bei Bindungsenergien von 53,3 eV, 54,2 eV und 55,0 eV. In der  $\text{O}1s$ -Emission sind ebenfalls drei Komponenten bei Bindungsenergien von 528,1 eV, 529,3 eV und 531,6 eV zu erkennen. Das  $\text{C}1s$ -Spektrum zeigt im Wesentlichen eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 289,9 eV. Werden die Emissionsspektren der drei Proben miteinander verglichen, so ist zu erkennen, dass sich die Emissionsspektren der mittels CVD hergestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Probe durch eine Superposition der gesputterten und der Lithiumoxid-Probe rekonstruieren lassen. Hierbei werden die bei niedrigen Bindungsenergien auftretenden Emissionen in dem  $\text{Li}1s$ - und dem  $\text{O}1s$ -Signal  $\text{Li}_2\text{O}$ , und die bei hohen Bindungsenergien auftretenden Emissionen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zugeordnet. Die bei 54,2 eV und 529,3 eV auftretenden Emissionen werden  $\text{LiCoO}_2$  zugeordnet.

Zusätzlich sind in Abbildung 5.19 die Valenzbandspektren der drei Proben sowie das aus dem Valenzbandspektrum der CVD- $\text{LiCoO}_2$ -Probe und der gesputterten  $\text{LiCoO}_2$ -Probe gebildete Differenzspektrum

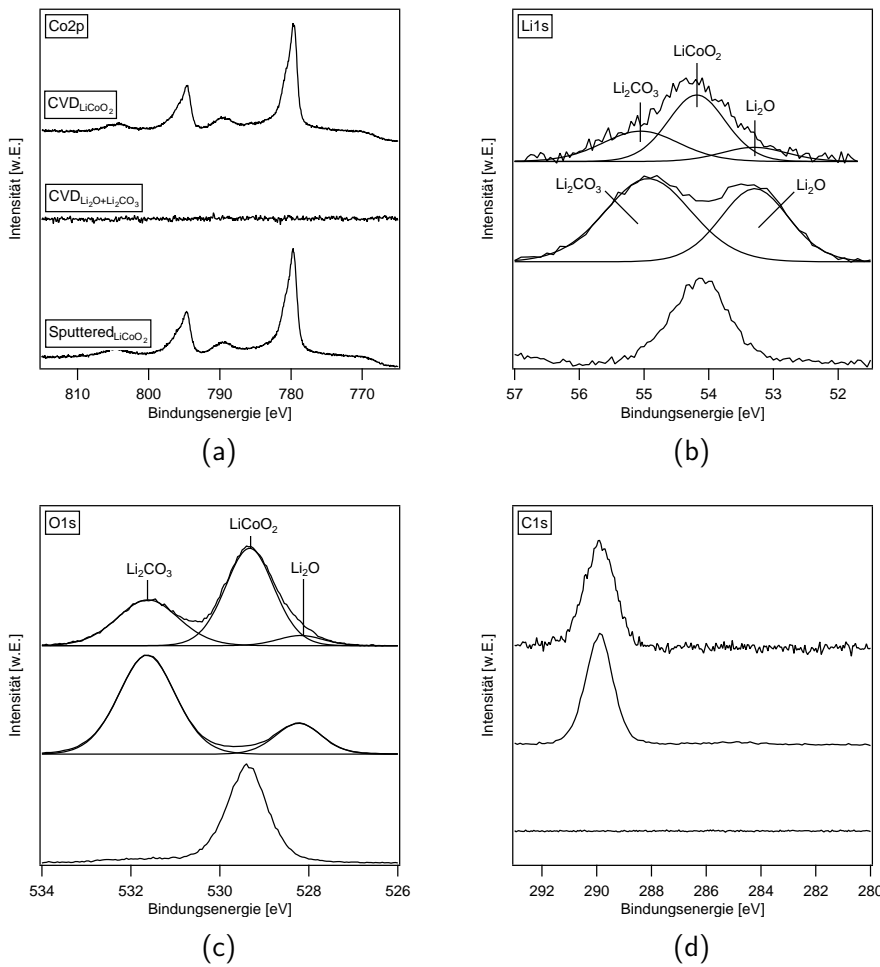


Abbildung 5.18.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionen (d) einer gesputterten, einer Lithiumoxid-MOCVD-Probe sowie einer typischen in dieser Arbeit synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-MOCVD-Probe.

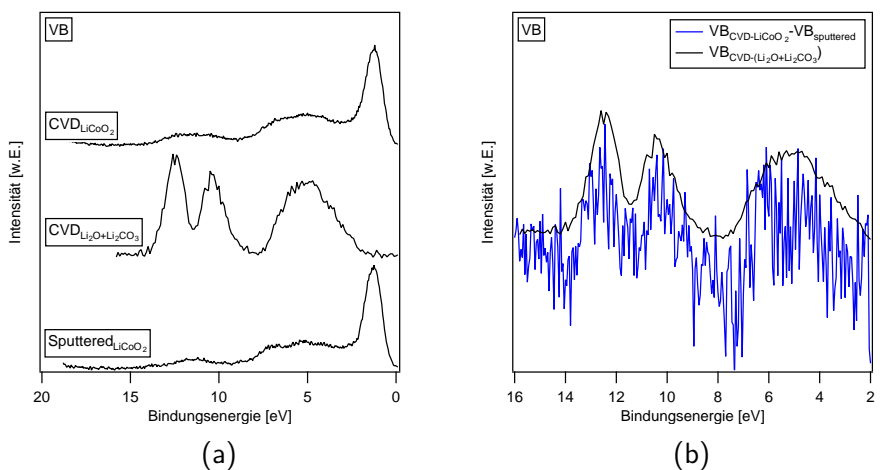


Abbildung 5.19.: Valenzbandspektren einer gesputterten, einer mittels MOCVD synthetisierten Lithiumoxid-Dünnschicht, einer mittels MOCVD synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht (a) sowie das aus den Valenzbandspektren der MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>- und der gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Probe gebildete Valenzband-Differenzspektrum im Vergleich zum Valenzbandspektrum der Lithiumoxid-Probe (b). Das Differenzspektrum ist um den Faktor 10<sup>3</sup> hochskaliert.

Tabelle 5.7.: Li:O- und Li:C:O-Verhältnisse der  $\text{Li}_2\text{O}$ - und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen in den mittels MOCVD abgeschiedenen Dünnschichten aus Abbildung 5.19.

Probe	Li:O	Li:C:O
$\text{CVD}_{\text{LiCoO}_2}$	1,9:1	2:1:3,2
$\text{CVD}_{\text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3}$	1,8:1	2:0,8:3,2

in Relation zu dem Valenzbandspektrum der Lithiumoxid-Probe dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Valenzbandspektrum der Lithiumoxid-Probe und das Differenzspektrum die gleiche Signatur aufweisen. Dies bestätigt die bei den Rumpfniveaus durchgeführte Zuordnung der Emissionen der  $\text{LiCoO}_2$ -Probe zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Tabelle 5.7 zeigt die aus den Emissionsflächen, die  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zugeordnet wurden, errechneten Li:O- und Li:C:O-Verhältnisse der beiden MOCVD-Proben. Es ist zu erkennen, dass die ermittelten Verhältnisse für  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  annähernd den zu erwartenden Stöchiometrien der beiden Verbindungen entsprechen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Zuordnung der Emissionen zu den Verbindungen  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  korrekt ist.

#### Identifikation von Fremdphasen mittels Raman-Spektroskopie

Die in dieser Arbeit synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten zeigten unterschiedliche Signaturen in den Raman-Messungen. Das generelle Erscheinungsbild der Spektren lag dabei im Wesentlichen zwischen den in Abbildung 5.20 dargestellten Extremen, die im weiteren Verlauf als Probe 1 und 2 bezeichnet werden. An diesen beiden Proben wird das in dieser Arbeit verwendete Auswerteprinzip der Raman-Spektren von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtproben erläutert.

In den Spektren sind Raman-Banden der beiden  $\text{LiCoO}_2$ -Phasen HT- $\text{LiCoO}_2$  und LT- $\text{LiCoO}_2$  sowie von

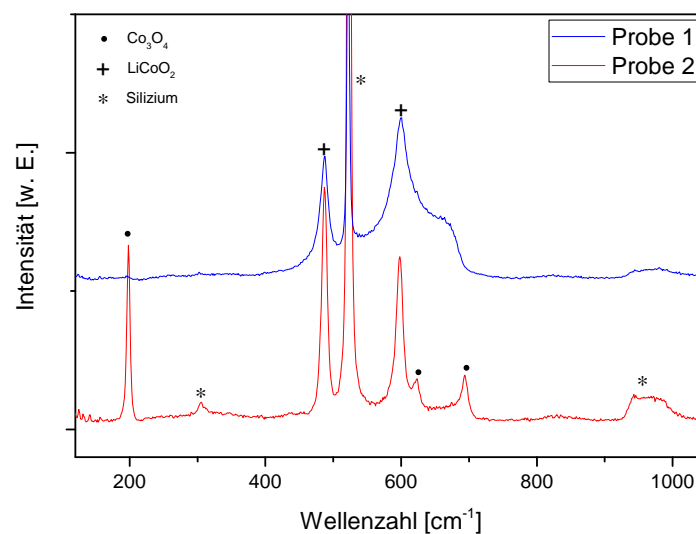


Abbildung 5.20.: Raman-Spektren zweier typischer in dieser Arbeit synthetisierter  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtproben.

potenziellen Verunreinigungsphasen wie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu erwarten. Zusätzlich ist auch das

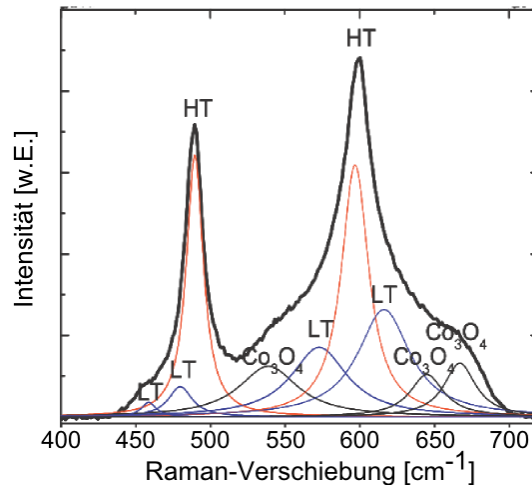
---

Signal des Siliziumsubstrats zu berücksichtigen. Nach gruppentheoretischer Analyse folgt, dass die kubische Spinellphase des  $\text{LiCoO}_2$  (LT- $\text{LiCoO}_2$ ) mit der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  vier Raman-aktive Moden mit den Symmetrien  $\text{A}_{1\text{g}}$ ,  $\text{E}_{\text{g}}$ ,  $\text{F}_{2\text{g}}$  aufweist [188]. Die hexagonale  $\text{LiCoO}_2$ -Phase (HT-Phase) mit der Raumgruppe  $\text{R}\bar{3}\text{m}$  sollte hingegen nur die  $\text{A}_{1\text{g}}$ - sowie  $\text{E}_{\text{g}}$ -Moden aufweisen [188]. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass die vier Ramanbanden der LT- $\text{LiCoO}_2$ -Phase bei Wellenzahlen von etwa  $603\text{ cm}^{-1}$ ,  $583\text{ cm}^{-1}$ ,  $478\text{ cm}^{-1}$  und  $445\text{ cm}^{-1}$  auftreten [50, 188, 189]. Die Streubanden der HT- $\text{LiCoO}_2$ -Phase treten bei Wellenzahlen von  $595\text{ cm}^{-1}$  und  $486\text{ cm}^{-1}$  auf [50, 188–190].

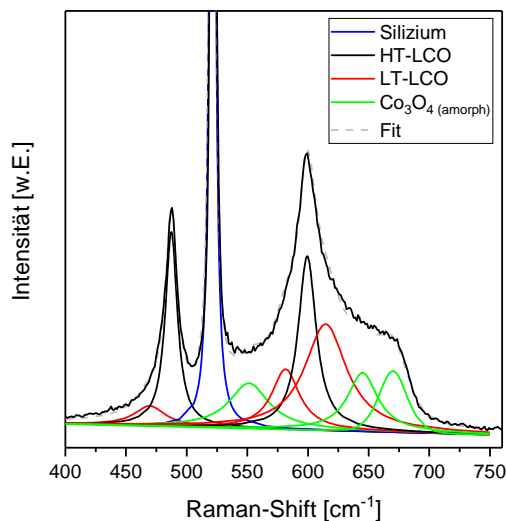
$\text{Co}_3\text{O}_4$  kristallisiert in Spinellstruktur. In der kubisch dichten Kugelpackung aus Sauerstoff-Ionen besetzen die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen  $\frac{1}{8}$  der Tetraederlücken und  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen die Hälfte der Oktaederlücken [191]. Die Verbindung wird der Raumgruppe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  zugeordnet. Laut Literatur zeigt die Verbindung fünf Raman-aktive Streubanden bei den Wellenzahlen  $194,4\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2\text{g}}$ ),  $482,4\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{E}_{\text{g}}$ ),  $521,6\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2\text{g}}$ ),  $618,4\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{F}_{2\text{g}}$ ) und  $691,0\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}_{1\text{g}}$ ) [192]. Für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{Li}_2\text{O}$ -Verbindungen wurden Raman-Banden bei Wellenzahlwerten von  $711\text{ cm}^{-1}$  und  $748\text{ cm}^{-1}$  [193] bzw.  $523\text{ cm}^{-1}$  [194] beobachtet. Silizium zeigt laut Literatur Raman-Schwingungsbanden bei  $303\text{ cm}^{-1}$ ,  $521\text{ cm}^{-1}$  sowie  $930\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$  [195, 196].

Werden die in Abbildung 5.20 dargestellten Spektren betrachtet, so sind Streubanden bei den Wellenzahlen  $196,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $302,1\text{ cm}^{-1}$ ,  $488,1\text{ cm}^{-1}$ ,  $521,0\text{ cm}^{-1}$ ,  $599,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $620,5\text{ cm}^{-1}$ ,  $692,5\text{ cm}^{-1}$  und  $930\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese Streubanden liegen bei den für HT- $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und Silizium zu erwartenden Werten und werden daher diesen drei Verbindungen zugeordnet. Des Weiteren ist eine breite Bande bei Wellenzahlen von  $440\text{--}670\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die zunächst keiner der erwarteten Streubanden zuzuordnen ist. Tintignac et al. deuten diese breite Bande, wie in Abbildung 5.21 a) dargestellt, als eine Superposition der Streubanden von LT- $\text{LiCoO}_2$  und schwach kristallisierten  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verunreinigungen. Sie werden im weiteren Verlauf als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amorph) bezeichnet. Die Wellenzahlwerte der Schwingungen werden bei der Kurvenanpassung nach Tintignac et al. jeweils leicht verschoben und es werden verhältnismäßig hohe Halbwertsbreiten verwendet [197]. Diese Art der Kurvenanpassung ist, wie in Abbildung 5.21 b) und c) dargestellt, auch auf die in dieser Arbeit vorliegenden Raman-Messungen anwendbar. Hierbei wird zwischen Schwingungsbanden von HT- $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , LT- $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amorph) und Silizium unterschieden.  $\text{Li}_2\text{O}$ - und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen, deren Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von  $523\text{ cm}^{-1}$ ,  $711\text{ cm}^{-1}$  und  $748\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten sind, wurden in den vorliegenden Ramanspektren nicht detektiert. Für  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kann ein Grund hierfür der geringe Streuquerschnitt von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  im Vergleich zu den anderen detektierten Schwingungen sein. Die Detektion von  $\text{Li}_2\text{O}$  mittels Raman-Spektroskopie gestaltete sich in dieser Arbeit als schwer, da überwiegend Siliziumsubstrate verwendet wurden, die in dem für  $\text{Li}_2\text{O}$  relevanten Wellenzahlbereich eine ausgeprägte Schwingungsbande aufweisen.

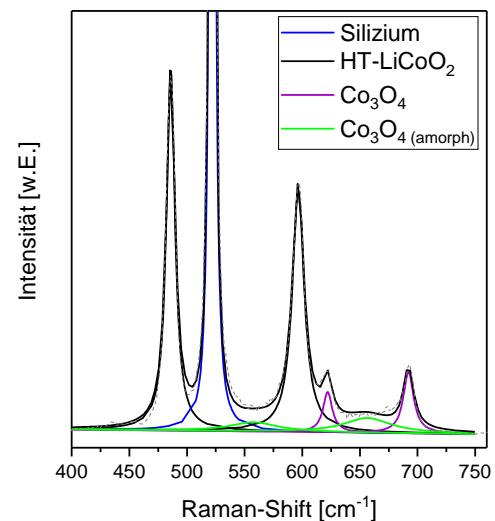
Mithilfe einer Kurvenanpassung ist eine semi-quantitative Auswertung dieser Daten auf Grundlage bestimmter Annahmen durchführbar. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt, hängt die Intensität einer Raman-Streubande unter anderem vom Raman-Streuquerschnitt ab. Eine quantitative Analyse von Raman-Spektren ist im Wesentlichen nur möglich, wenn der Streuquerschnitt der verwendeten Spezies bekannt ist und der Streuquerschnitt unabhängig von der Probenzusammensetzung ist [121]. Für gewöhnlich werden zur Bestimmung des Streuquerschnitts und der Abhängigkeit des Streuquerschnitts von der Probenzusammensetzung Kalibrierproben mit bekannten Verunreinigungskonzentrationen zur Korrelation der Raman-Intensität mit der jeweiligen Verunreinigungsart verwendet [121]. Die Synthese von Kalibrierproben gestaltete sich in dieser Arbeit allerdings als schwer, da ein komplexes Phasengemisch aus LT- $\text{LiCoO}_2$ , HT- $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -



(a)



(b)



(c)

Abbildung 5.21.: Kurvenanpassung des Raman-Spektrums einer  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht nach Tintignac et al. (a) sowie Anwendungsbeispiel der Kurvenanpassung nach Tintignac auf die in Abbildung 5.20 dargestellten Raman-Spektren (b) und (c) [197].

und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Fremdphasenanteilen nicht gezielt hergestellt werden konnte. Bei der Auswertung der Raman-Spektren wurde daher angenommen, dass der Streuquerschnitt aller untersuchten Verbindungen nicht von der Probenzusammensetzung abhängt. Da alle in dieser Arbeit quantitativ verglichenen Proben nach der Synthese dem selben Temperschnitt ausgesetzt wurden und davon auszugehen ist, dass der Kristallinitätsgrad sowie die Nahordnungsbildung überwiegend von der Temperatur der Probe beeinflusst werden, wurde zudem angenommen, dass die Polarisierbarkeit der untersuchten Verbindungen in allen Proben gleich ist. Zur Berechnung des relativen Anteils der jeweiligen Verbindung an der Gesamtschicht wurden die integralen Intensitäten der zu  $\text{LT-LiCoO}_2$ ,  $\text{HT-LiCoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amorph) gehörenden Komponenten in Relation zur Gesamtstreuintensität gesetzt. Das Silizium-Signal wurde hierbei in der Gesamtintensität nicht

Tabelle 5.8.: Aus Raman-Messungen bestimmte Anteile der kristallinen HT-LiCoO<sub>2</sub>-, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- sowie der teilmorphen LT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4(amorph)</sub>-Phasen der in Abbildung 5.21 dargestellten Proben 1 und 2.

Probe	Anteil <sub>HT-LiCoO<sub>2</sub></sub>	Anteil <sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></sub>	Anteil <sub>LT-LiCoO<sub>2</sub>(teilmorph)</sub>	Anteil <sub>Co<sub>3</sub>O<sub>4(amorph)</sub></sub>
1	0,33	0	0,41	0,25
2	0,65	0,23	0	0,12

berücksichtigt. Die zugehörigen mathematischen Beschreibungen finden sich in den Formeln 5.8, 5.9, 5.9, 5.11 und 5.12.

$$I_{Gesamt} = I_{HT-LiCoO_2} + I_{Co_3O_4} + I_{LT-LiCoO_2} + I_{Co_3O_4(amorph)} \quad (5.8)$$

$$Anteil_{HT-LiCoO_2} = \frac{I_{HT-LiCoO_2}}{I_{Gesamt}} \quad (5.9)$$

$$Anteil_{Co_3O_4} = \frac{I_{Co_3O_4}}{I_{Gesamt}} \quad (5.10)$$

$$Anteil_{LT-LiCoO_2(teilmorph)} = \frac{I_{LT-LiCoO_2(teilmorph)}}{I_{Gesamt}} \quad (5.11)$$

$$Anteil_{Co_3O_4(amorph)} = \frac{I_{Co_3O_4(amorph)}}{I_{Gesamt}} \quad (5.12)$$

Die auf diese Weise ermittelten relativen Verbindungsanteile für die in Abbildung 5.21 dargestellten Kurvenanpassungen sind in Tabelle 5.8 dargestellt. Probe 1 zeigt einen hohen Anteil an LT-LiCoO<sub>2</sub>- und Co<sub>3</sub>O<sub>4 (amorph)</sub>-Verunreinigungen sowie geringe kristalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und HT-LiCoO<sub>2</sub>-Anteile. Probe 2 zeigt einen hohen Anteil an HT-LiCoO<sub>2</sub> und kristallinem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und geringe Anteile an LT-LiCoO<sub>2</sub>- und Co<sub>3</sub>O<sub>4 (amorph)</sub>-Verunreinigungen. Die in diesem Kapitel dargestellte Auswertemethodik findet im weiteren Verlauf der Arbeit Anwendung und wird unter anderem dazu verwendet, die Anteile der in die Proben eingebauten Verunreinigungen miteinander zu vergleichen.

---

#### 5.4.2 Betrachtung zur Angleichung der Abscheideraten

---

Die Stöchiometrie von ternären Metalloxiden, die mit mehreren Präkursoren synthetisiert werden, kann bei der MOCVD-Synthese über zwei Parameter, die Präkursorkonzentration und die Substrattemperatur, kontrolliert werden. Je nachdem, ob die Abscheidung Transport- oder Reaktions-limitiert abläuft, wirkt sich eine Temperatur- bzw. Präkursorkonzentrationsänderung hierbei unterschiedlich auf die Reaktionsrate der beiden Präkursoren aus (siehe Kapitel 2.2). Zusätzlich hat die Substrattemperatur zusätzlich auch einen Einfluss auf die Ausbildung von Kristallphasenarten, die hier zunächst jedoch nicht beachtet wird. Je nach Eigenschaften der Präkursoren und dem verwendeten Reaktorsystem ist das Einstellen der richtigen Stöchiometrie sowie der erwünschten Kristallarten und Morphologien eine große Herausforderung. In dieser



Arbeit wurde der Fokus zunächst auf die Einstellung der gewünschten Stöchiometrie gelegt. Die erwünschte Kristallstruktur wurde anschließend über einen der MOCVD-Beschichtung folgenden Temperschritt definiert. Wird eine stöchiometrische  $\text{LiCoO}_2$ -Abscheidung mit einem Li/Co-Verhältnis von 1:1 angestrebt, so muss durch die Reaktion der beiden Präkursoren die gleiche Anzahl an Lithium- und Kobaltatomen auf das Substrat aufgebracht werden. Im Folgenden wird ein vereinfachter Ansatz, der zur Bestimmung geeigneter Parameter für die  $\text{LiCoO}_2$ -Abscheidung verwendet werden kann, vorgestellt. Bei diesem Ansatz werden die Abscheideraten der beiden Schichtabscheidungen miteinander verglichen. Dieser Ansatz vernachlässigt die durch die Vermischung der Präkursoren potenziell auftretende Wechselwirkung der beiden Präkursoren in der Gasphase sowie an anderen im Reaktor vorhandenen Oberflächen. Die Gesamtreaktion ist bei diesem Ansatz eine Superposition der beiden Einzelreaktionen.

Die Abscheiderate einer Schicht mit einem bestimmten Präkursor hängt im Allgemeinen von den Parametern Druck, Temperatur und Präkursorkonzentration ab. Abbildung 5.22 zeigt die logarithmische Darstellung

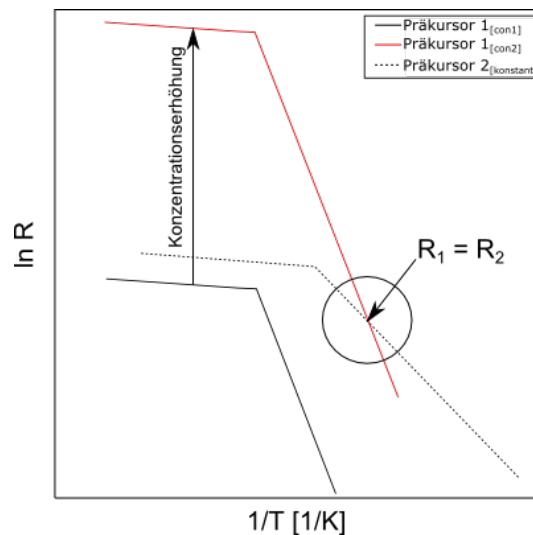


Abbildung 5.22.: Schematische Darstellung des Verlaufs der Abscheideraten von zwei Schichtabscheidungen, die unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Präkursoren durchgeführt wurden in Abhängigkeit der inversen Temperatur und der Konzentrationen  $[\text{con}_1]$  und  $[\text{con}_2]$ .

der Abscheideratenkurven von zwei beispielhaften Abscheidungsreaktionen mit den Präkursoren 1 und 2 bei einem konstanten Druck in Abhängigkeit der inversen Temperatur. Für Präkursor 1 ist die Abscheideratenkurve für zwei unterschiedliche Konzentrationen eingezeichnet. Hierbei ist Konzentration 2  $[\text{con}_2]$  größer als Konzentration 1  $[\text{con}_1]$ . Aufgrund der erhöhten Präkursorkonzentration liegt die Abscheideratenkurve bei Verwendung von  $[\text{con}_2]$  im Vergleich zu  $[\text{con}_1]$  bei höheren Abscheideraten.

Zur Abscheidung einer stöchiometrischen Schicht sei das optimale Abscheideratenverhältnis ( $V_{\text{Raten}}$ ) der beiden Schichtabscheidungen  $V_{\text{Raten}}=1$ . Um dieses Abscheideratenverhältnis zu erreichen, ist die Präkursorkonzentration so anzupassen, dass sich die Abscheideratenkurven bei der gewählten Abscheidetemperatur schneiden. Dieser Fall ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Durch die Konzentrationserhöhung von Präkursors 1 wird die Abscheideratenkurve so verschoben, dass  $R_1=R_2$  gilt.

Bei der Verwendung des vorgestellten Ansatzes auf reale Schichtabscheidungen ist zu beachten, dass die Abscheiderate nicht der Menge an eingebauten Teilchen pro Schichtvolumen entspricht. Dieser Wert hängt mit dem Molvolumen der betrachteten Schicht zusammen. Hierdurch ergibt sich je nach betrachteten

Tabelle 5.9.: Molare Masse (M), Dichte ( $\rho$ ) und berechnetes molares Volumen ( $V_M$ ) der Phasen  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Phase	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	M [ $\text{g}/\text{mol}$ ]	$V_M$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
$\text{Co}_3\text{O}_4$	6,11 [198]	240,8 [198]	40,1
$\text{Li}_2\text{O}$	2,01 [198]	29,88 [198]	14,9
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	2,1 [198]	73,9 [198]	35,0

Schichtsystemen ein unterschiedlicher Wert für das optimale Abscheideratenverhältnis. Im Folgenden wird unter der Annahme, dass die  $\text{LiCoO}_2$ -Schichtabscheidung als Superposition der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Abscheidungen angesehen werden kann, das optimale Abscheideratenverhältnis für die Schichtabscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  bestimmt. Hieraus können zusammen mit den real gemessenen Abscheideraten der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Schichten im weiteren Verlauf der Arbeit Präkursorkonzentrationen und Substrattemperaturen, die zur Schichtabscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  geeignet sind, abgeschätzt werden.

Zunächst muss die Abscheiderate bezogen auf die Schichtdicke in eine Abscheiderate bezogen auf die Teilchenmenge umgerechnet werden. Für die Abscheiderate bezogen auf die Teilchenmenge wird im weiteren Verlauf der Ausdruck molare Abscheiderate verwendet. Ihre Einheit ist  $[\frac{\text{mol}}{\text{s}}]$ . Für die molaren Abscheideraten  $R_{m,\text{Co}}$  und  $R_{m,\text{Li}}$  gelten die Formeln 5.13 und 5.14. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Schichtbestandteile in perfekter Stöchiometrie abgeschieden werden.  $R_{\text{Co}_3\text{O}_4}$  und  $R_{(\text{Li}_2\text{O}+x\text{Li}_2\text{CO}_3)}$  sind dabei die Abscheideraten von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und einer Mischschicht mit der Zusammensetzung  $(1-x)\text{Li}_2\text{O} + x\text{Li}_2\text{CO}_3$  in der Einheit  $[\frac{\text{m}}{\text{s}}]$ .  $A$  ist die Grundfläche der Abscheidung und  $V_{M,\text{Co}_3\text{O}_4}$  und  $V_{(\text{Li}_2\text{O}+x\text{Li}_2\text{CO}_3)}$  sind die molaren Volumina der abgeschiedenen Schichten in der Einheit  $[\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}]$ .

$$R_{m,\text{Co}} = 3 * \frac{R_{\text{Co}_3\text{O}_4} * A}{V_{M,\text{Co}_3\text{O}_4}} \quad (5.13)$$

$$R_{m,\text{Li}} = 2 * \frac{R_{(\text{Li}_2\text{O}+x\text{Li}_2\text{CO}_3)} * A}{(1-x)V_{M,\text{Li}_2\text{O}} + xV_{M,\text{Li}_2\text{CO}_3}} \quad (5.14)$$

Zur Abscheidung einer stöchiometrischen  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht müssen genau so viele Lithium- wie Kobaltatome eingebaut werden und es muss Formel 5.15 gelten.

$$R_{m,\text{Li}} = R_{m,\text{Co}} \quad (5.15)$$

Aus der Bedingungen in Formel 5.15 ergibt sich zusammen mit den Formeln 5.13–5.14 das optimale Abscheideratenverhältnis  $V$ , dargestellt in Formel 5.16.

$$V_{\text{Raten}} = \frac{R_{\text{Co}_3\text{O}_4}[\frac{\text{nm}}{\text{min}}]}{R_{\text{Li}_2\text{O}}[\frac{\text{nm}}{\text{min}}]} = \frac{2}{3} * \frac{V_{M,\text{Co}_3\text{O}_4}}{(1-x)V_{M,\text{Li}_2\text{O}} + xV_{M,\text{Li}_2\text{CO}_3}} \quad (5.16)$$

Für eine rein aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ - und  $\text{Li}_2\text{O}$ - zusammengesetzte Dünnschicht ergibt sich beispielsweise mit den in Tabelle 5.9 dargestellten molaren Volumina ein optimaler  $V_{\text{Raten}}$ -Wert von 1,79. Da im weiteren Verlauf

allerdings Sauerstoffpartialdrücke verwendet werden, in denen die  $\text{Li}_2\text{O}$ -Dünnschichten auch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen aufweisen, müssen die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen bei der Ermittlung von  $V_{\text{Raten}}$  mit berücksichtigt werden. Etwa 50 % der Lithiumatome werden in Form von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  die anderen 50 % in Form von  $\text{Li}_2\text{O}$  abgeschieden (siehe Kapitel 5.3.2). Für eine solche Schicht ergibt sich mit den in Tabelle 5.9 dargestellten molaren Volumina ein optimales Ratenverhältnis von  $V_{\text{Raten}}=1,1$ .

Die Abscheiderate der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Abscheidung sollte also um den Faktor 1,1 höher sein als die Abscheiderate der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Schicht. Da diese Rechnung jedoch davon ausgeht, dass Schichten idealer Dichte und ohne Verunreinigungen abgeschieden werden, muss das tatsächliche optimale Ratenverhältnis empirisch ermittelt werden. Die durchgeführten Überlegungen können allerdings bereits dazu verwendet werden, qualitativ geeignete Abscheideratenverhältnisse abzuschätzen. Als Grundlage können hierzu die in Kapitel 5.3.3 ermittelten Abscheideratenkurven der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Abscheidungen als Funktion der inversen Temperatur verwendet werden.

### Auswahl geeigneter Abscheideparameter für die $\text{LiCoO}_2$ -Abscheidung

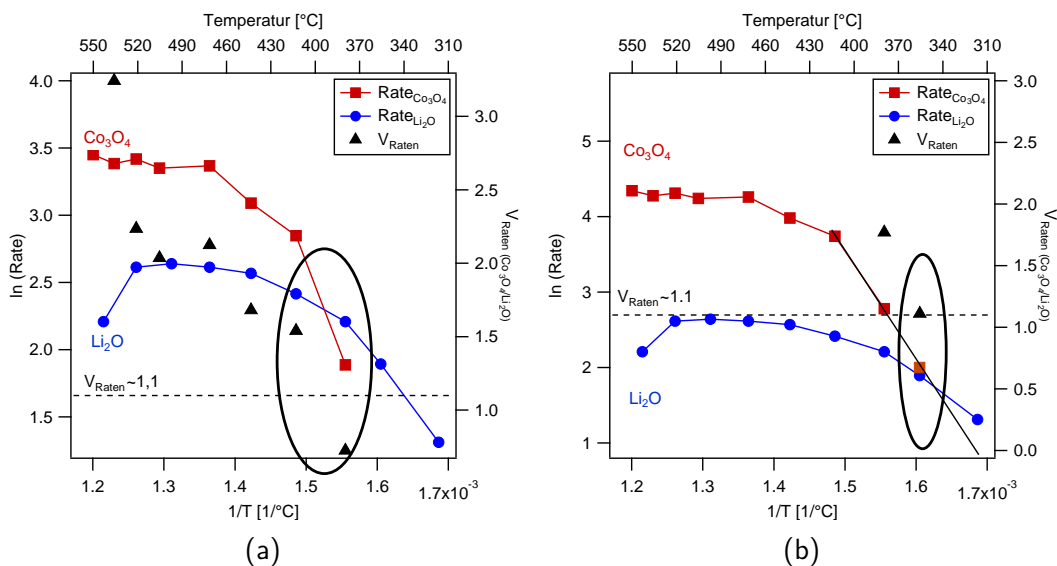


Abbildung 5.23.: Vergleich der in Kapitel 5.3.3 ermittelten Arrhenius-Auftragungen der Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur (a) sowie Arrhenius-Auftragungen der Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten mit um den Faktor 2,4 erhöhter Kobaltoxid-Abscheiderate (b). In beiden Graphen ist zusätzlich der Verlauf des Ratenverhältnisses  $V_{\text{Raten}}$  dargestellt.

Abbildung 5.23 a) zeigt die in Kapitel 5.3.3 ermittelten Abscheideratenkurven der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Schichtabscheidungen sowie das daraus bestimmte Abscheideratenverhältnis  $V_{\text{Raten}}$ . Für die  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtabscheidung wurde entschieden, in einem Temperaturbereich zu arbeiten, in dem die Reaktion beider Präkursoren oberflächenreaktionskontrolliert abläuft. Die Abscheidung im reaktionskontrollierten Bereich lässt einen höheren 3D-Bedeckungsgrad sowie eine bessere Homogenität der Beschichtung erwarten. Um eine homogene Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  zu realisieren, sollte das Ratenverhältnis, wie in Kapitel 5.4.2 erläutert,  $V_{\text{Raten}}=1,1$  betragen. In Abbildung 5.23 a) ist ersichtlich, dass dieser Fall bei

Tabelle 5.10.: Ermitteltes Start-Parameterset zur Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

$p_{ges}$ [mbar]	$F_{ges}$ [sccm]	$T_{Sub}$ [°C]	$p_{O_2}$ [mbar]	$F_{Co}$ [sccm]	$F_{Li}$ [sccm]	$T_{Li-Quelle}$ [°C]
0,2	60	350 °C	0,05	12,2	5	120

Temperaturen von etwa 450 °C eintrifft. In diesem Bereich läuft allerdings nur die Kobaltoxid-Abscheidung reaktionskontrolliert ab. Um eine Abscheidung, bei denen beide Abscheidungen reaktionskontrolliert ablaufen, durchzuführen, müssen die Abscheideraten, wie in Abbildung 5.23 b) dargestellt, über die Präkursorkonzentrationen verändert werden. In Abbildung 5.23 b) wurde die Depositionsrate der Kobaltoxid-Abscheidung um den Faktor 2,4 erhöht. Zusätzlich wurden die Abscheideratenwerte der Kobaltoxid-Abscheidung bei 350 °C linear interpoliert und in den Graphen eingefügt. Es ist zu erkennen, dass durch die Verschiebung der Kobaltoxid-Abscheideratenkurve bei einer Temperatur von 350 °C ein  $V_{Raten}$ -Wert von 1,1 erreicht wird. Zusätzlich ist die Abscheidungsreaktion beider Präkursoren reaktionskontrolliert.

Die Präkursorkonzentrationen und damit die Abscheideraten können, wie in Kapitel 5.3.3 gezeigt, durch die Änderung der Präkursorflüsse gezielt verändert werden. Werden die in Kapitel 5.3.3 ermittelten Abhängigkeiten zwischen Präkursorflüssen und Abscheideraten verwendet, so ergibt sich das in Tabelle 5.10 dargestellte Startparameterset zur Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Es dient im weiteren Verlauf als Startpunkt zur weiteren empirischen Optimierung der Abscheideparameter. In diesem Temperaturbereich ist im Allgemeinen davon auszugehen, dass es zur Ausbildung der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase kommt. Aus diesem Grund wird der MOCVD-Synthese ein Temperschritt bei 550 °C nachgeschaltet.

---

#### 5.4.3 Einfluss der Temperschritte auf Zusammensetzung und Struktur von MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten

---

Während der Arbeit wurden zwei unterschiedliche Temperschritte verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurden die Proben nach der MOCVD-Abscheidung einem Temperschritt bei 550 °C in der Anodenkammer des Daisy-Bat unterzogen. Im fortgeschrittenem Stadium der Arbeit wurden die Proben einem Temperschritt bei 800 °C in einem Rohofen in Sauerstoffatmosphäre unterzogen. Er wird im weiteren Verlauf als HT-Temperschritt bezeichnet. Nähere Details zu den Temperschritten finden sich in Kapitel 3.1.1. Im Folgenden wird der Einfluss der Temperschritte auf die chemische Zusammensetzung sowie die Struktur von typischen CVD-Proben dargestellt. Die Proben wurde hierzu mittels XPS und Raman-Spektroskopie untersucht. Abbildung 5.24 zeigt die Co2p-, Li1s-, O1s- sowie C1s-Emissionen von unbehandelten und getemperten Proben. Die Co2p-Emissionen der unbehandelten Proben zeigen eine Hauptkomponente bei einer Bindungsenergie von 780,1 eV, sowie Satellitenstrukturen bei Bindungsenergien von 786,0 eV und 790,0 eV. Zusätzlich sind die aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung auftretenden Komponenten bei Bindungsenergien von 795,3 eV bis 805,2 eV zu erkennen. Die Li1s-Emissionen der unbehandelten Proben zeigen zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 54,5 eV und 55,3 eV. Die Sauerstoffemissionen zeigen ebenfalls zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 529,8 eV und 532 eV und die Kohlenstoffemissionen zeigen drei Komponenten bei Bindungsenergien von 285,2 eV, 288,9 eV und 290,1 eV. Aus der Satellitenstruktur des Co2p-Signals kann geschlossen werden, dass die Kobaltatome in den unbehandelten Schichten in den Oxidationsstufen Co<sup>2+</sup>

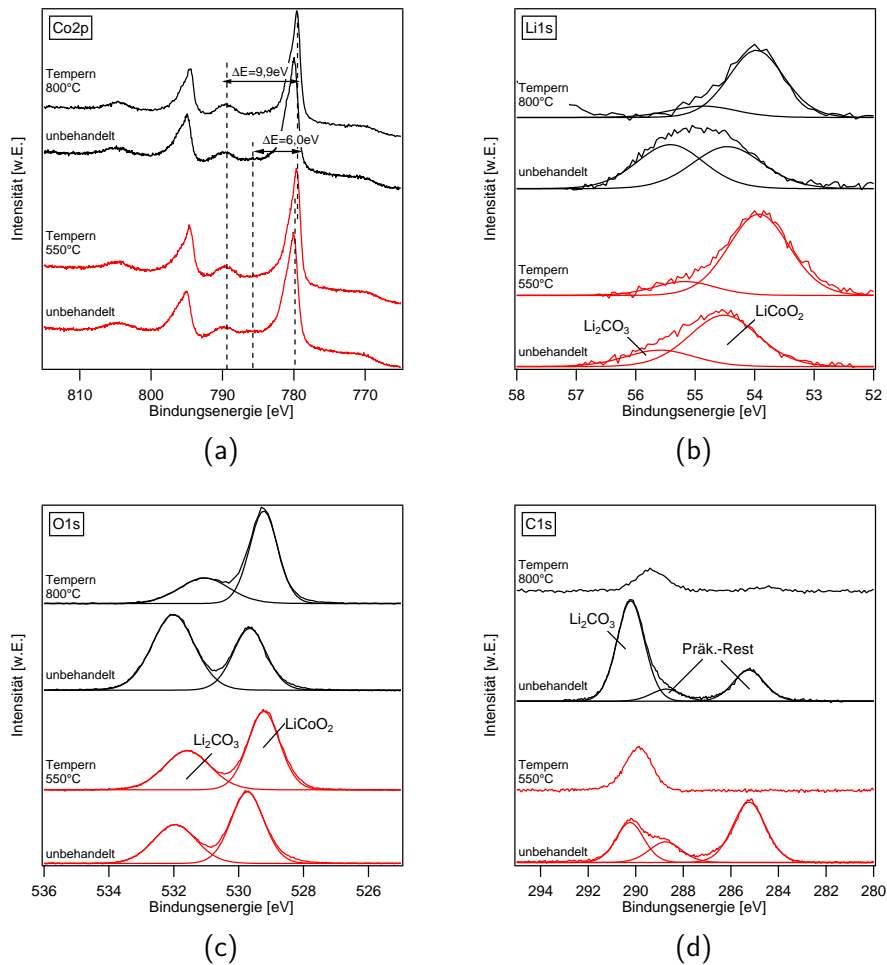


Abbildung 5.24.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) von unbehandelten und bei 550 °C bzw. 800 °C getemperten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

und Co<sup>3+</sup> vorliegen (siehe Kapitel 5.3.1). Die Komponenten in der Li1s-Emission können, wie in Kapitel 5.4.1 erläutert, Lithiumatomen im LiCoO<sub>2</sub>-Gitter und Lithiumatomen in Karbonatverbindungen zugeordnet werden. Die beiden Komponenten der Sauerstoffemission werden Sauerstoff im LiCoO<sub>2</sub>-Gitter sowie Karbonatverbindungen zugeordnet [119, 199]. Die Emissionen bei Bindungsenergien von 285,2 eV und 288,9 eV im C1s-Signal werden Karbonatverbindungen sowie, aufgrund der Ergebnisse aus den XPS-Messungen an Kobaltoxid-Dünnschichten in Kapitel 5.3.1, Kobaltpräkursorresten zugeordnet.

Die Emissionsspektren der getemperten Proben zeigen deutliche Unterschiede zu den unbehandelten Proben. Zum einen ist die zuvor bei einer Bindungsenergie von 785,6 eV vorhandene Satellitenstruktur nach dem Tempersschritt nicht mehr zu erkennen. Zum anderen sind die den Präkursorresten zugeordneten Emissionen in den C1s-Spektren nicht mehr zu erkennen. Bei der bei 800 °C getemperten Probe sind zudem die den Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen zugeordneten Emissionen stark verringert.

Tabelle 5.11 zeigt die atomaren Anteile der unbehandelten und getemperten Proben, einer in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Schicht sowie das daraus berechnete Li:Co:O:C-Verhältnis. Es ist ersichtlich, dass ein Großteil der Kohlenstoffverunreinigungen durch den Tempersschritt bei 550 °C entfernt wird. Die nach dem 550 °C -Tempersschritt vorhandenen Kohlenstoffatome liegen dabei, wie in Abbildung 5.24 ersichtlich, in Form von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vor. Beim HT-Tempersschritt ist ebenfalls

Tabelle 5.11.: Atomare Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile einer unbehandelten, einer bei 550 °C und bei 800 °C getemperten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht sowie einer gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Zusätzlich ist das Li:Co:O:C-Verhältnis dargestellt.

Bezeichnung	Li [at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	Li : Co : O : C
Unbehandelte Probe 1	21	13	53	13	1,6 : 1 : 4,1 ; 1
550 °C Probe	27	16	51	6	1,7 : 1 : 3,2 ; 0,4
Unbehandelte Probe 2	23	12	52	13	1,9 : 1 : 4,3 : 1,1
800 °C Probe	24	22	52	2	1,1 : 1 : 2,4 : 0,1
Sputter-Probe	23	28	49	0	0,8 : 1 : 1,8 : 0

zu erkennen, dass ein Großteil der Kohlenstoffverunreinigungen entfernt wird. Im Vergleich zu der 550 °C -Probe ist bei Betrachtung der XPS-Spektren allerdings zu erkennen, dass neben den Präkursorresten auch der Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Anteil stark gesunken ist und nach der HT-Temperung somit weniger Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen vorliegen. Des Weiteren wird in Tabelle 5.11 deutlich, dass das Li/Co-Verhältnis durch den Tempersschritt bei 550 °C unverändert bleibt, während es bei dem HT-Tempersschritt von 1,9 auf 1,1 sinkt. Verglichen mit dem theoretischen Wert von 1 und der gesputterten Probe, die ein Li/Co-Verhältniss von 0,8 aufweist, zeigt die HT-getemperte Probe entsprechend ein optimales Li/Co-Verhältnis. Die Änderung des Li/Co-Verhältnisses deutet darauf hin, dass Lithium aufgebraucht wird. Im Prinzip ist unklar, warum Lithium während des HT-Temperschritts aufgebraucht werden sollte. Ein möglicher Mechanismus könnte die homogene Verteilung aller Lithiumatome und Kobaltatome über das gesamte Probenvolumen durch die hohe Temperatur während des Temperschritts sein.

Abbildung 5.25 zeigt Raman-Spektren einer typischen LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht im unbehandelten, im 550 °C -getemperten und im HT-getemperten Zustand. In den Spektren sind Raman-Banden bei 302,5 cm<sup>-1</sup>, 488,5 cm<sup>-1</sup>, 521,5 cm<sup>-1</sup>, 598,6 cm<sup>-1</sup>, 683,9 cm<sup>-1</sup> sowie eine breite Bande bei 955 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Des Weiteren zeigt die bei Temperaturen von 550 °C getemperte Probe eine breite Bande im Bereich von 500–700 cm<sup>-1</sup>. Wie in Kapitel 5.4.1 erläutert, können die beobachteten Streubanden HT-LiCoO<sub>2</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zugeordnet werden.

Aus dem Verlauf der Spektren ist ersichtlich, dass durch einen Tempersschritt bei 550 °C bereits teilweise kristallines HT-LiCoO<sub>2</sub> gebildet wird. Aufgrund der Anwesenheit von breiten Banden im Wellenzahlbereich vom 500–690 cm<sup>-1</sup> ist allerdings festzustellen, dass amorphes Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und LT-LiCoO<sub>2</sub> in den Schichten zurückbleiben. Bei einer Temperung bei 800 °C ist die breite Bande bei 500-690 cm<sup>-1</sup> nicht mehr zu erkennen und es sind im Wesentlichen nur die Banden der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase zu erkennen. Das Gemisch aus LiCoO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird somit zu HT-LiCoO<sub>2</sub> umgesetzt.

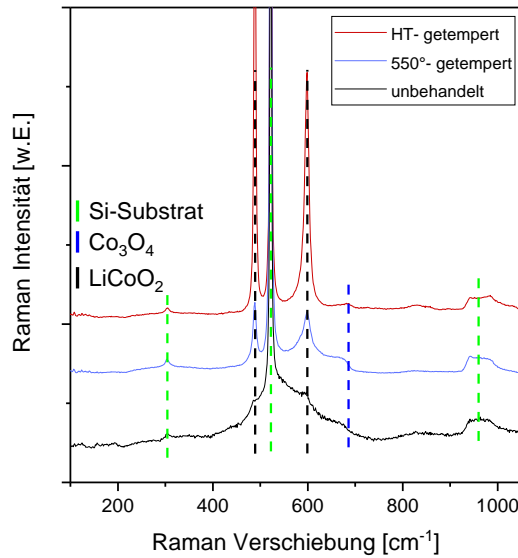
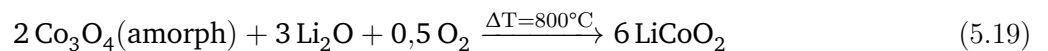


Abbildung 5.25.: Raman-Spektren einer unbehandelten, einer bei 550 °C getemperten sowie einer HT-getemperten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtprobe.

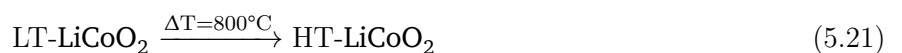
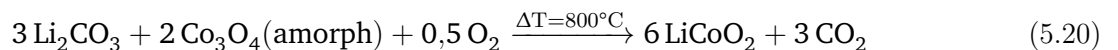
Die XPS- und Raman-Ergebnisse deuten zusammenfassend darauf hin, dass während des Temperschritts bei 550 °C der in Formel 5.17 dargestellte Vorgang abläuft. Zusätzlich kommt es bereits teilweise zur Ausbildung der HT-LiCoO<sub>2</sub>- und LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phasen. Weiterhin werden Präkursorreste umgesetzt, die die Probe verlassen.



Bei dem Tempersschritt bei 800 °C laufen zusätzlich die in den Formeln 5.18, 5.19, 5.20 und 5.21 dargestellten chemischen Reaktionen ab.



Gesamtreaktion:



Beim HT-Tempersschritt werden demnach Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen zersetzt und das frei werdende Li<sub>2</sub>O kann mit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> zu HT-LiCoO<sub>2</sub> reagieren. Hierbei wird CO<sub>2</sub> frei. Zusätzlich geht LT-LiCoO<sub>2</sub> in HT-LiCoO<sub>2</sub> über. Die Zersetzungstemperatur von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liegt laut Literatur bei etwa 750 °C [198, 200]. Dieser

Temperaturbereich wird auch von Lundblad et al. zur Synthese von  $\text{LiCoO}_2$  aus Lithiumkarbonat und Kobaltkarbonat verwendet [201]. Aufgrund der hohen Zersetzungstemperaturen können die strukturellen Änderungen, die bei dem HT-Tempersschritt auftreten, daher bei Proben, die bei nur  $550^\circ\text{C}$  getempert wurden, nicht beobachtet werden. Hier werden die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen nicht zersetzt und verbleiben in den  $\text{LiCoO}_2$ -Proben.

#### 5.4.4 Einfluss der Prozessparameter auf Zusammensetzung und Struktur von $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten

Aus der Abscheideratenbetrachtung in Kapitel 5.4.2 wurden bereits erste Startparameter ermittelt. Um die Syntheseparameter im Hinblick auf das Li/Co-Verhältnis weiter zu optimieren und um den Einfluss der Prozessparameter auf die Schichtzusammensetzung besser zu verstehen, wurde im weiteren Verlauf der Einfluss der Substrattemperatur ( $T_{Sub}$ ), des Sauerstoffpartialdrucks ( $p_{O_2}$ ) sowie der Lithiumquellentemperatur ( $T_{Li-Quelle}$ ) und damit der Lithiumpräkursorkonzentration auf das Li/Co-Verhältnis und die dabei auftretende Schichtzusammensetzung der Proben untersucht. Zur MOCVD-Synthese der Proben wurden hierzu während der Synthese die in Tabelle 5.12 dargestellten Parameter verwendet und anschließend ein Tempersschritt bei  $550^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Vergleich zu den in Kapitel 5.4.2 ermittelten Startparametern wurde hierbei ein leicht verringerter Lithiumpräkursorfluss verwendet, da erste Experimente zeigten, dass die mit den Startparametern synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten einen sehr hohen atomaren Lithiumanteil aufweisen. Die Schichten wurden nach dem Tempersschritt mittels XPS- und Raman-Spektroskopie untersucht.

Aufgrund des bei allen Proben verwendeten Tempersschritts ist die Ausbildung der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsphasen zu erwarten. Das Li/Co-Verhältnis sowie die Schichtzusammensetzung werden im Wesentlichen von den während der Synthese herrschenden Präkursorkonzentrationen und Präkursoraktivitäten vorgegeben.

Die Abbildungen 5.26, 5.27 und 5.28 zeigen  $\text{Co}2p$ -,  $\text{Li}1s$ -,  $\text{O}1s$ - und  $\text{C}1s$ -Emissionsspektren von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten, die bei unterschiedlichen  $T_{Sub}$ -,  $p_{O_2}$ - und  $T_{Li-Quelle}$ -Werten abgeschieden wurden. Die Spektren sind jeweils untergrundkorrigiert und auf ihre Gesamtintensität normiert.

Alle  $\text{Co}2p$ -Spektren zeigen neben der Hauptemission bei Bindungsenergien von etwa  $779,6\text{ eV}$  die typischen Satellitenstrukturen bei einer um  $\Delta E_B = 9,9\text{ eV}$  zur Hauptemission verschobenen Bindungsenergie sowie die aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung auftretende Emission bei Bindungsenergien von  $794,6\text{--}810\text{ eV}$ . Die  $\text{Li}1s$ -Emissionen zeigen bis zu drei Komponenten bei einer Bindungsenergie von etwa  $53,1\text{ eV}$ , im Bindungsenergiebereich von  $53,9\text{--}54,5\text{ eV}$  sowie im Bindungsenergiebereich von  $54,8\text{--}55,0\text{ eV}$ . Die  $\text{O}1s$ -

Tabelle 5.12.: Übersicht der zur Untersuchung der Einflüsse von Substrattemperatur, Sauerstoffpartialdruck und Lithiumquellentemperatur verwendeten Parameter.

Bezeichnung	$p_{ges}$ [mbar]	$F_{ges}$ [sccm]	$T_{Sub}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$p_{O_2}$ [mbar]	$F_{Co}$ [sccm]	$F_{Li}$ [sccm]	$T_{Li-Quelle}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	Zeit [Min.]
$T_{Sub}$ -Reihe	0,02	60	<b>300-550</b>	0,05	12	3,5	120	5
$p_{O_2}$ -Reihe	0,02	60	350	<b>0,034-0,085</b>	12	3,5	120	10
$T_{Li-Quelle}$ -Reihe	0,02	60	350	0,05	12	3,5	<b>60-240</b>	10



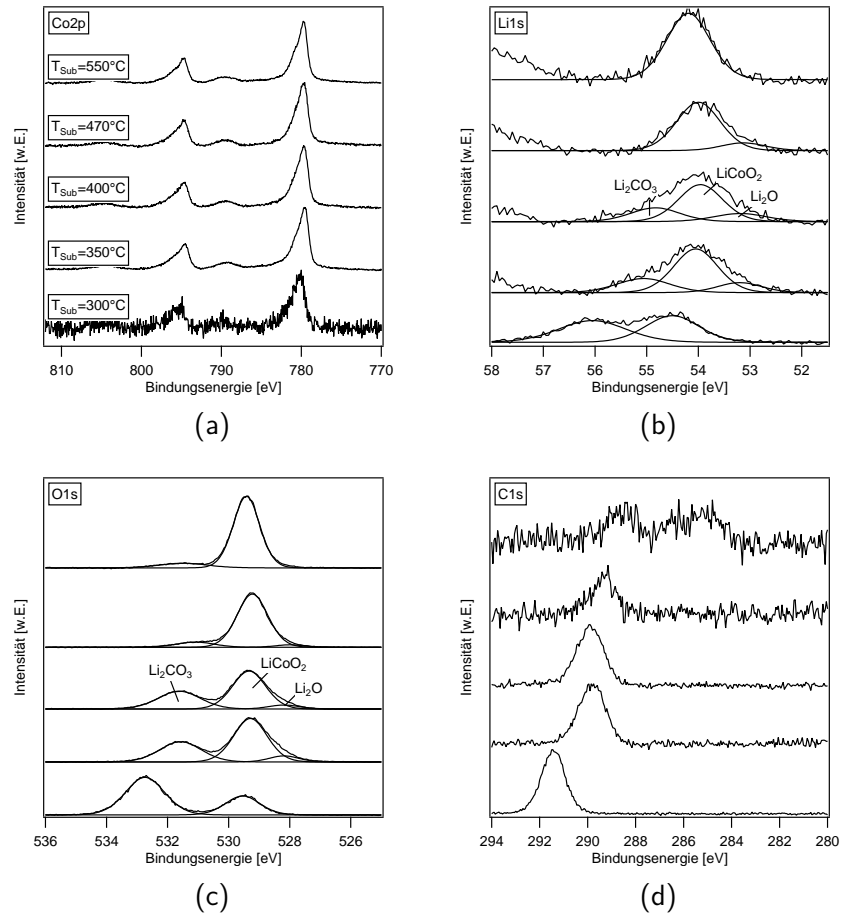


Abbildung 5.26.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionsspektren von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen  $T_{\text{Sub}}$ -Werten synthetisiert wurden. Sauerstoffpartialdruck und Lithiumquellentemperatur betragen hierbei  $p_{\text{O}_2}=0,05$  mbar und  $T_{\text{Li-Quelle}}=120$  °C .

Emissionsspektren zeigen drei Komponenten bei Bindungsenergien von etwa 528,1 eV, 529,2 eV und 531,6 eV. Die C1s-Emissionsspektren zeigen Emissionen bei Bindungsenergien von etwa 289,8 eV, 288,5–289,2 eV und 285,1 eV. Die Emissionsspektren der bei einer Substrattemperatur von  $T_{\text{sub}} = 300$  °C abgeschiedenen Probe in Abbildung 5.26 zeigen zudem eine Bindungsenergieverschiebung von 1,5 eV zu höheren Bindungsenergien. Da diese Probe, wie sich im weiteren Verlauf zeigen wird, überwiegend aus Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> besteht, wird angenommen, dass diese Bindungsenergieverschiebung aufgrund von Aufladungseffekten zustande kommt. Aus der Satellitenstruktur der Co2p-Emission kann geschlossen werden, dass die Kobaltatome in allen Proben in der Oxidationsstufe Co<sup>3+</sup> vorliegen (siehe Kapitel 5.3.1). Die beobachteten Emissionen im Li1s- und O1s-Signal werden analog zu Kapitel 5.4.1 Li<sub>2</sub>O-, LiCoO<sub>2</sub> - sowie Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verbindungen zugeordnet. Im C1s-Spektrum resultieren die bei 288,5–289,2 eV auftretenden Emissionen im C1s-Spektrum ebenfalls analog zu Kapitel 5.4.1 von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verbindungen und die restlichen im C1s-Spektrum auftretenden Emissionen bei Bindungsenergien von 285 eV Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoff-Verbindungen [119].

Tabelle 5.13 zeigt die atomaren Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoffanteile der synthetisierten Schichten. Zusätzlich sind der Anteil von Li<sub>2</sub>O- und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verbindungen an der gesamten Lithiumemission ( $Li_{\text{Fremd}}/Li_{\text{ges}}$ ) sowie das Li/Co-Verhältnis dargestellt. ( $Li_{\text{Fremd}}/Li_{\text{ges}}$ ) wird im weiteren Verlauf der Arbeit als ein Maß für den Anteil an Li<sub>2</sub>O- und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Fremdphasenanteilen in den Schichten verwendet. Es

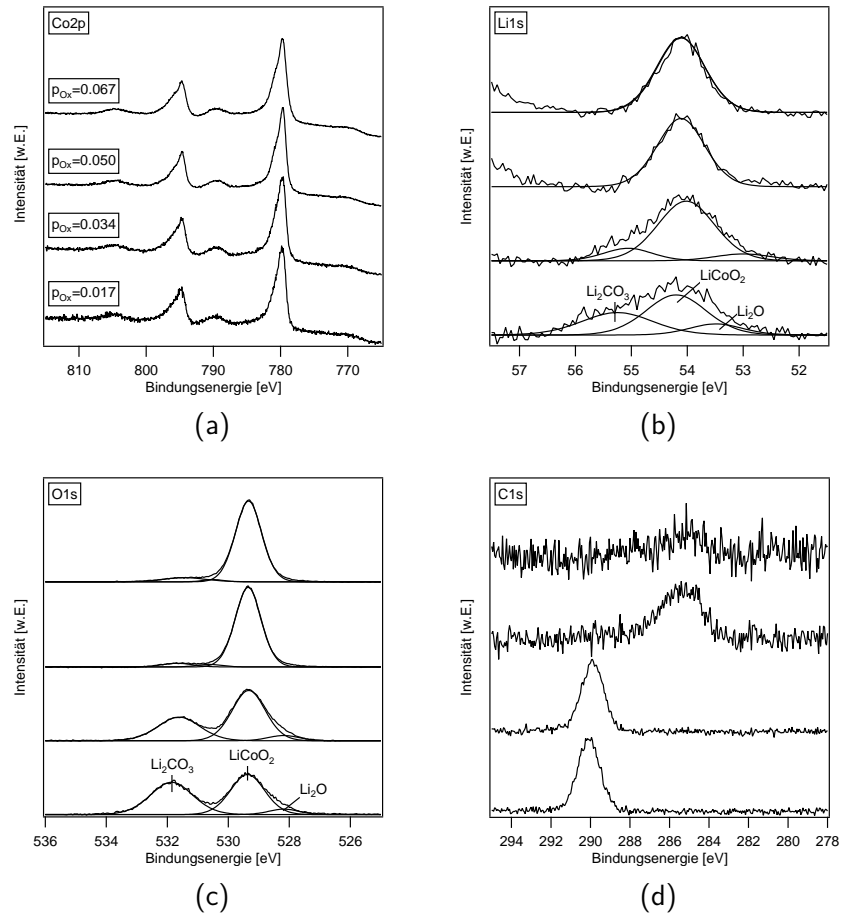


Abbildung 5.27.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionsspektren von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen p<sub>O<sub>2</sub></sub>-Werten synthetisiert wurden. Substrattemperatur und Lithiumquellentemperatur betragen hierbei T<sub>Sub</sub>=350 °C und T<sub>Li-Quelle</sub>=120 °C .

ist zu erkennen, dass bei der Verwendung eines niedrigen Sauerstoffpartialdrucks sowie von niedrigen Substrattemperaturen Schichten mit hohem Li/Co-Verhältnis und hohen Li<sub>2</sub>O- und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Anteilen synthetisiert wurden. Wird der Sauerstoffpartialdruck bzw. die Substrattemperatur erhöht, führt dies zu einer Verringerung des Li/Co-Verhältnisses. Zusätzlich ist erkennbar, dass die Verwendung hoher Lithiumquellentemperaturen und damit hoher Lithiumpräkursorkonzentrationen in der Synthese von Schichten mit hohem Li/Co-Verhältnis und hohen Li<sub>2</sub>O- und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Anteilen mündet. Wird die Lithiumquellentemperatur verringert, so verringert sich auch das Li/Co-Verhältnis. Werden diese Beobachtungen mit den in Kapitel 5.4.2 erarbeiteten Abhängigkeiten der Abscheideraten der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Schichtabscheidungen von den Abscheideparametern verglichen, so kann ein Zusammenhang aus erwarteten Änderungen der Abscheideraten und dem in diesem Abschnitt beobachteten Li/Co-Verhältnis der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten erkannt werden. Niedrige Sauerstoffpartialdrücke führen zu einer Verringerung der Reaktionsrate des Kobaltpräkursors und es ist eine Erhöhung von Li/Co in den LiCoO<sub>2</sub>-Schichten zu erwarten. Da der Kobaltpräkursor aufgrund der höheren Aktivierungsenergie stärker von der Temperatur abhängt als der Lithiumpräkursor, kann bei geringer Substrattemperatur ebenfalls ein hohes Li/Co-Verhältnis erwartet werden. Die Erhöhung des Li/Co-Verhältnisses aufgrund der Erhöhung der Lithiumpräkursorkonzentration durch Erhöhung der Lithium-Quellentemperatur ist ebenfalls zu erwarten. Die MOCVD-Abscheidung der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten

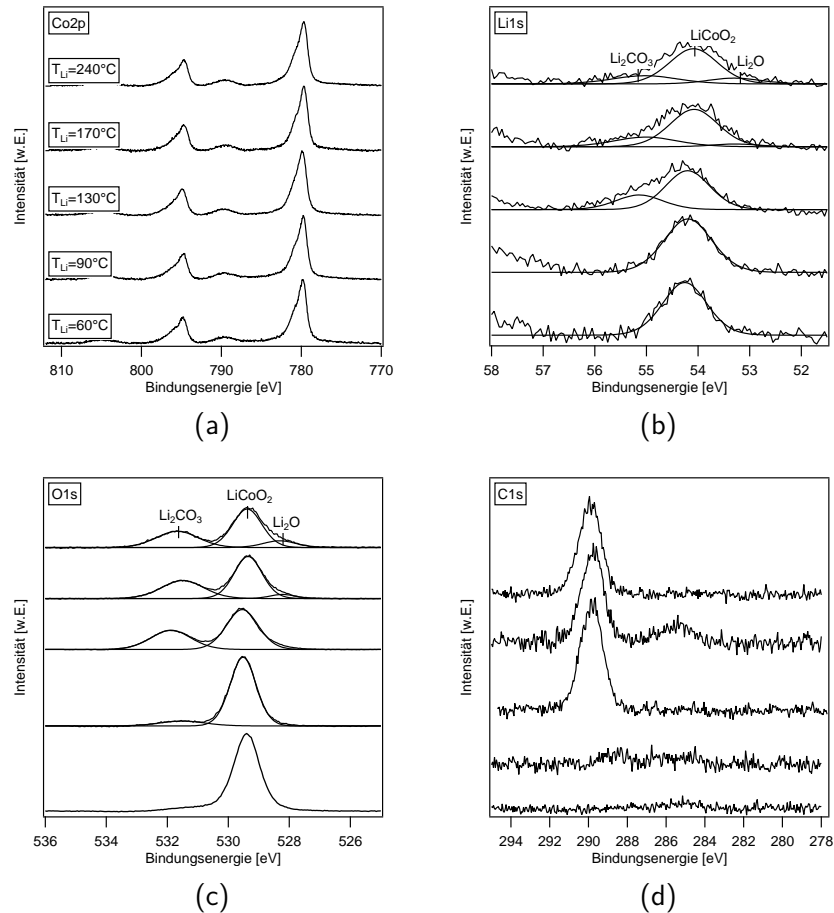


Abbildung 5.28.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionsspektren von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten, die bei unterschiedlichen T<sub>Li-Quelle</sub>-Werten synthetisiert wurden. Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur betragen hierbei p<sub>O<sub>2</sub></sub>=0,05 mbar und T<sub>Sub</sub>=350 °C .

ist somit als eine Superposition der Schichtabscheidungen von Lithiumoxid- und Kobaltoxid zu verstehen. Das Li/Co-Verhältnis der Proben wird dabei durch die Änderung der Präkursorreaktivitäten bzw. der Präkursorkonzentration je nach Parameterwahl zugunsten von Lithium bzw. Kobalt verschoben. In Tabelle 5.13 ist zudem ersichtlich, dass durch geeignete Parameterwahl LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit einem Li/Co-Verhältnis nahe eins synthetisiert werden können.

Tabelle 5.13.: Atomare Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile der in den Abbildungen 5.26, 5.27 und 5.28 dargestellten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Zusätzlich ist das  $Li/Co$ -Verhältnis sowie das  $Li_{Fremd}/Li_{ges}$ -Verhältnis dargestellt. Schichten, die mit gleichem Parameterset abgeschieden wurden, sind durch kursive Schrift markiert. Grün markierte Proben zeigen ein Li/Co-Verhältnis von etwa eins.

$T_{Sub}$ [°C]	Li[at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	$Li/Co$	$Li_{Fremd}/Li_{ges}$
300	39	4	48	9	9,8	1,0
<i>350</i>	<i>26</i>	<i>16</i>	<i>52</i>	<i>6</i>	<i>1,6</i>	<i>0,4</i>
400	27	17	52	4	1,6	0,4
470	21	28	49	2	0,8	0,4
550	23	26	50	2	0,9	0,1
$p_{O_2}$ [mbar]	Li[at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	$Li/Co$	$Li_{Fremd}/Li_{ges}$
0,034	24	16	54	7	1,5	0,5
<i>0,051</i>	<i>26</i>	<i>17</i>	<i>53</i>	<i>4</i>	<i>1,5</i>	<i>0,4</i>
0,067	22	27	49	2	0,8	0
0,081	17	33	50	0	0,5	0
$T_{Li-Quelle}$ [mbar]	Li[at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	$Li/Co$	$Li_{Fremd}/Li_{ges}$
60	20	30	49	1	0,7	0
90	20	30	48	3	0,7	0
<i>120</i>	<i>24</i>	<i>17</i>	<i>55</i>	<i>5</i>	<i>1,4</i>	<i>0,3</i>
170	24	17	53	6	1,4	0,4
240	26	15	52	7	1,7	0,3
Sputterschicht	Li[at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]	$Li/Co$	$Li_{Fremd}/Li_{ges}$
Sputterschicht	23	28	49	0	0,8	0

Die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, Sauerstoffpartialdrücken und Lithiumquellentemperaturen hergestellten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurden zudem mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Raman-Spektroskopie ermöglicht die Analyse des Schichtvolumens, die Unterscheidung von HT- und LT-LiCoO<sub>2</sub> sowie die Detektion von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen. Abbildung 5.29 zeigt die dabei erhaltenen Raman-Spektren der untersuchten Proben. Die Spektren zeigen scharfe Raman-Banden bei Wellenzahlen von etwa 197 cm<sup>-1</sup>, 300 cm<sup>-1</sup>, 307 cm<sup>-1</sup>, 483 cm<sup>-1</sup>, 521 cm<sup>-1</sup>, 594 cm<sup>-1</sup>, 621 cm<sup>-1</sup>, 624 cm<sup>-1</sup> sowie breite Raman-Banden im Wellenzahlbereich von 600–690 cm<sup>-1</sup> und 925–1000 cm<sup>-1</sup>. Nach dem in Kapitel 5.4.1 vorgestellten Auswerteprozess kann der Großteil der Raman-Banden den kristallinen Verbindungen HT-LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub> sowie schwach kristallisierten Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph)) zugeordnet werden. Zusätzlich resultieren Banden bei 307 cm<sup>-1</sup>, 521 cm<sup>-1</sup> sowie 925–1000 cm<sup>-1</sup> vom Siliziumsubstrat.

Nach dem in Kapitel 5.4.1 dargestellten Prinzip wurden die relativen Intensitätsanteile der Streubanden von HT-LiCoO<sub>2</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) an der Gesamtintensität bestimmt. Sie sind in Abbildung 5.30 in Abhängigkeit von der Substrattemperatur, dem Sauerstoffpartialdruck sowie der Lithiumquellentemperatur dargestellt und werden im weiteren Verlauf als Maß für den Anteil der jeweiligen Verbindung an den Dünnschichten verwendet. Bei der Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse ist zu beachten, dass alle Proben dem gleichen Temperschnitt ausgesetzt wurden und daher davon ausgegangen wird, dass sich die thermodynamischen Gleichgewichtsphasen ausgebildet haben. In Abbildung 5.30 a) ist ersichtlich, dass

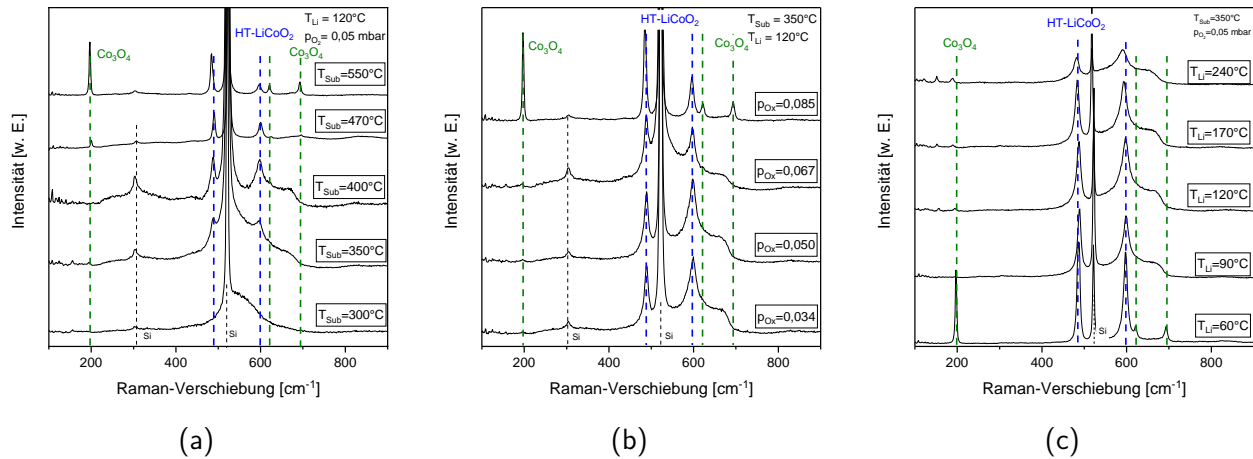


Abbildung 5.29.: Verlauf der Raman-Spektren der Proben der T<sub>Sub</sub>- (a), p<sub>O<sub>2</sub></sub>- (b), T<sub>Li</sub>-Quelle-Reihen (c).

die Substrattemperatur einen Einfluss auf die Anteile der untersuchten Verbindungen hat. Schichten, die bei niedrigen Substrattemperatur abgeschieden wurden, zeigen einen geringen Anteil an HT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und einen hohen Anteil an LT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph). Bei Erhöhung der Substrattemperatur steigt erwartungsgemäß der Anteil an HT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und der Anteil an LT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) sinkt. In Abbildung 5.30 b) ist zu erkennen, dass Schichten, die bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken abgeschieden wurden, die Verbindungen HT-LiCoO<sub>2</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub>, und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) enthalten. Bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks sinkt der Anteil an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) und LT-LiCoO<sub>2</sub>, während der Anteil an HT-LiCoO<sub>2</sub> steigt. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,085 mbar ist zusätzlich der Anteil an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> erhöht. Des Weiteren ist in 5.30 c) zu erkennen, dass Schichten, die mit niedrigen Lithiumquellentemperaturen abgeschieden wurden, im Wesentlichen die Verbindungen HT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> enthalten. Wird die Lithiumquellentemperatur erhöht, so nimmt der Anteil an LT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) zu, während der Anteil an HT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> abnimmt. Aufgrund der in den XPS-Messungen beobachteten erhöhten Lithiumkonzentration bei höheren Quellentemperaturen wurde erwartet, dass der Anteil an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen mit steigender Quellentemperatur abnimmt. Die Raman-Daten deuten allerdings nicht darauf hin. Werden diese Beobachtungen mit den in Kapitel 5.3.3 erarbeiteten Zusammenhängen zwischen Abscheideraten und Prozessparametern für die Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Abscheidung verglichen, so ist festzuhalten, dass der Verlauf der Fremdphasen in Abhängigkeit der Prozessparameter zumindest teilweise den Erwartungen entspricht. So führt die Verwendung von hohen Substrattemperatur und Sauerstoffpartialdrücken sowie geringen Lithiumquellentemperaturen erwartungsgemäß zu erhöhter Kobaltpräkursoraktivität bzw. geringer Lithiumpräkursorkonzentration und somit zu Schichten mit einem hohen Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Anteil. Der Verlauf der Fremdphasen HT-LiCoO<sub>2</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) in Abhängigkeit der Prozessparameter entspricht jedoch nicht den Erwartungen. Da alle Schichten einem Temperschnitt bei 550 °C unterzogen wurden, ist das Auftreten der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase prinzipiell bei keiner Probe zu erwarten. Zusätzlich ist auch das Auftreten von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) bei z. B. hohen Lithiumquellentemperaturen nicht zu erwarten.

Zusammenfassend beeinflussen die Abscheideparameter damit erwartungsgemäß das Li/Co-Verhältnis. Zusätzlich werden auch die Li<sub>2</sub>O- und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Fremdphasenanteile der Proben sowie der Anteil der LT-LiCoO<sub>2</sub>-, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph)-Fremdphasen der Proben von der Parameterwahl beeinflusst. Um den

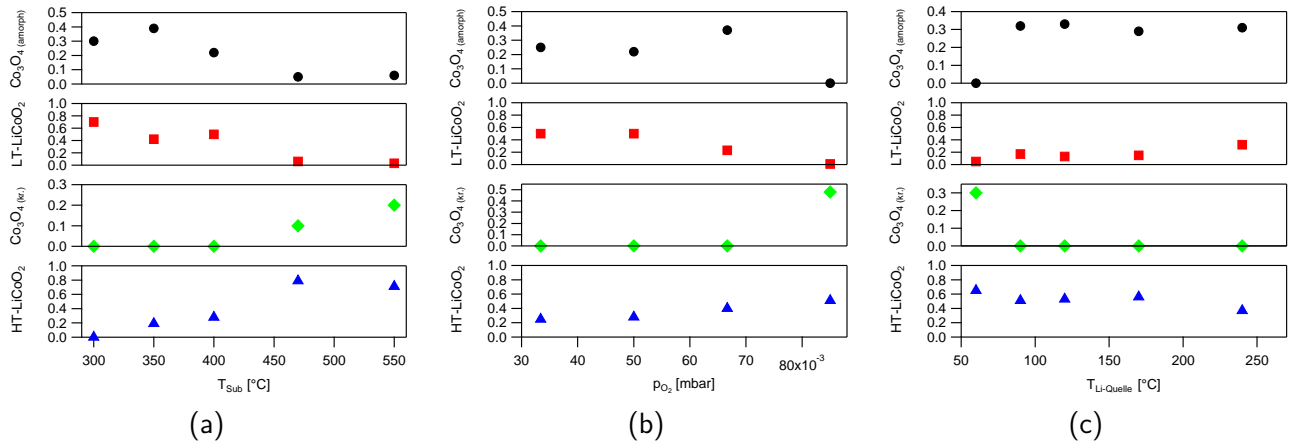


Abbildung 5.30.: Verlauf der aus den Raman-Intensitäten bestimmten relativen Anteile von HT-LiCoO<sub>2</sub>, kristallinem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub> sowie amorphem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Abhängigkeit von T<sub>Sub</sub> (a), p<sub>O<sub>2</sub></sub> (b) und T<sub>Li-Quelle</sub> (c).

Zusammenhang zwischen dem Li/Co-Verhältnis der Proben und den eingebauten Fremdphasen besser zu verstehen, ist in Abbildung 5.31 der Zusammenhang aus dem durch XPS-Messungen ermittelten Li/Co-Verhältnis sowie der mittels Raman-Messung ermittelten Phasenanteile dargestellt.

Abbildung 5.31 zeigt im oberen Teil die aus den Raman-Spektren ermittelten relativen Intensitätsanteile der

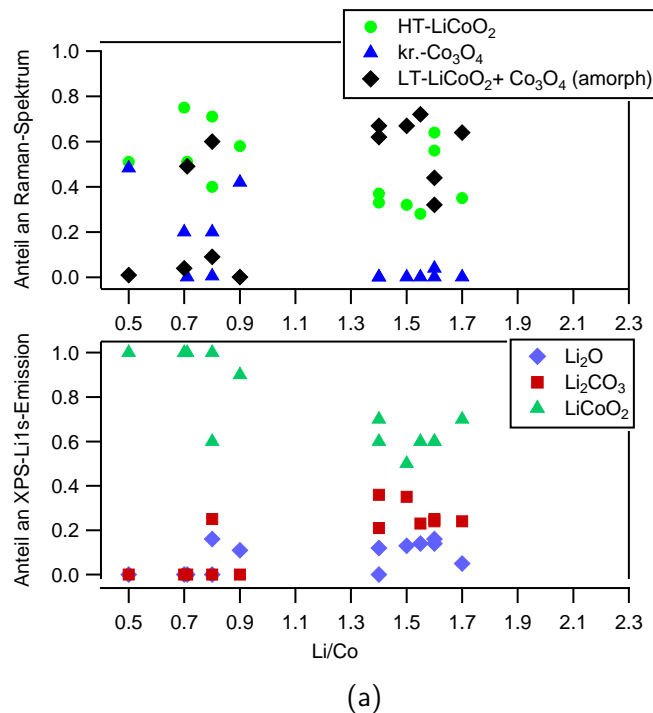


Abbildung 5.31.: Verlauf der Anteile der zu Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiCoO<sub>2</sub> zugeordneten Komponenten an der gesamten Li1s-Emission (a) sowie Verlauf des Anteils der zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- sowie sonstigen Kohlenstoffverunreinigungen zugeordneten Emissionen an der Gesamtkohlenstoffemission (b) in Abhängigkeit des mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmten Li/Co-Verhältnisses.

Streubanden von HT-LiCoO<sub>2</sub>, kristallinem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub> sowie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) an der Gesamtintensität in Abhängigkeit des aus XPS-Messungen ermittelten Li/Co-Verhältnisses. Li<sub>2</sub>O ist hier nicht dargestellt, da

die Verbindung in Raman-Messungen nicht detektiert werden kann. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind LT-LiCoO<sub>2</sub>- und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph)-Anteile zusammengefasst aufgetragen. Im unteren Teil werden die aus den Li1s-Photoemissionsspektren ermittelten relativen Anteile von in Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiCoO<sub>2</sub> gebundenen Lithiumatomen in Abhängigkeit des Li/Co-Verhältnisses der Proben präsentiert. Der obere Teil der Abbildung zeigt somit den relativen Anteil der in Raman-Messungen beobachteten Verunreinigungen in Abhängigkeit von Li/Co und der untere Teil den relativen Anteil der in XPS-Messungen beobachteten Verunreinigungen in Abhängigkeit von Li/Co. Es ist zu erwähnen, dass XPS-Daten und Raman-Daten nur bedingt verglichen werden können, da es sich bei der Photoelektronenspektroskopie um eine Oberflächencharakterisierungsmethode und bei der Raman-Spektroskopie um eine Methode handelt, die das gesamte Schichtvolumen charakterisiert. Unter der Annahme, dass die an der Oberfläche vorliegenden Spezies den im Volumen vorliegenden Spezies entsprechen, können die Daten allerdings miteinander verglichen werden.

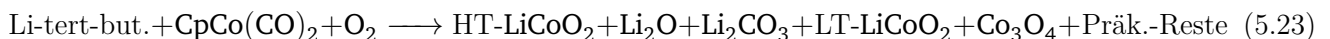
In Abbildung 5.31 ist zu erkennen, dass Proben mit einem Li/Co-Verhältnis größer eins neben der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase Verunreinigungen in Form von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) und LT-LiCoO<sub>2</sub> sowie Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufweisen. Proben mit einem Li/Co-Verhältnis kleiner eins zeigen hingegen im Allgemeinen einen höheren Anteil an HT-LiCoO<sub>2</sub> und kristallinem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Einige Proben zeigen zudem geringe Anteile an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph) und LT-LiCoO<sub>2</sub> sowie Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Zusätzlich ist zu erkennen, dass es trotz der aufwendigen Parametervariation nicht gelungen ist, eine Probe mit einem Li/Co-Verhältnis von eins beziehungsweise eine Probe ohne Li<sub>2</sub>O-, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- oder Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen zu synthetisieren. Lediglich eine Probe kommt dem erwünschten Li/Co-Verhältnis von eins mit 0,9 sehr nahe. Diese Probe enthält jedoch Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen und wird daher ebenfalls als nicht geglückter Syntheseversuch von HT-LiCoO<sub>2</sub> gewertet.

Die Daten deuten somit insgesamt darauf hin, dass Schichten mit gleichem Li/Co-Verhältnis auch die gleichen Verunreinigungen aufweisen. Bei einer Abscheideparameterwahl, aus der sich ein Li/Co-Verhältnis kleiner eins ergibt, ist die in Formel 5.22 dargestellte Reaktion als Gesamtreaktion vorstellbar. Bei einer Abscheideparameterwahl aus der sich ein Li/Co-Verhältnis kleiner eins ergibt, ist die in Formel 5.23 dargestellte Reaktion als Gesamtreaktion vorstellbar. Aufgrund der komplexen Reaktion wurden die Formeln hinsichtlich der korrekten Anzahl an Atomen auf Edukt- und Produkt-Seite nicht korrigiert.

Li/Co < 1:



Li/Co > 1:



Bei einem Li/Co-Verhältnis kleiner eins werden somit nach Formel 5.22 HT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gebildet. Dies entspricht den Erwartungen, da aufgrund des unzureichenden Lithiumangebots als einzige mögliche Phase neben HT-LiCoO<sub>2</sub> Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gebildet werden kann. Bei einem Li/Co-Verhältnis größer eins werden nach Formel 5.22 HT-LiCoO<sub>2</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph), Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gebildet. Die Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist bei Lithiumüberschuss im Allgemeinen nicht zu erwarten. Zusätzlich ist auch die Bildung von LT-LiCoO<sub>2</sub> aufgrund des durchgeführten Temperschritts nicht zu erwarten. Es wird vermutet, dass die vorhandenen Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen die Ausbildung von kristallinem HT-LiCoO<sub>2</sub> aus Li<sub>2</sub>O und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hemmen und somit Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nach dem Temperschritt in den Proben verbleibt. Zudem wird vermutet, dass

---

auch die Umwandlung von LT-LiCoO<sub>2</sub> zu HT-LiCoO<sub>2</sub> von den Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen gehemmt wird. Ein Zusammenhang zwischen dem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Anteil von LiCoO<sub>2</sub>-Proben und dem Anteil an eingebautem LT-LiCoO<sub>2</sub> wurde bereits in der Arbeit von Rossen et al. beobachtet [43]. Die Gruppe untersuchte in der Arbeit unter anderem die Synthese von LT-LiCoO<sub>2</sub> und insbesondere die Synthese von LT-Li<sub>x</sub>Co<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> mit  $x \neq 1$ . Lithiumdefiziente Schichten zeigten dabei neben HT-LiCoO<sub>2</sub> auch Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen. Proben mit einem höheren Li/Co-Verhältniss bestanden aus HT-LiCoO<sub>2</sub> und den Verunreinigungen LT-LiCoO<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. In der Arbeit von Rossen et al. wurde vermutet, dass die LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase nur bei Li/Co-Verhältnissen in der Nähe von 1 stabil ist und somit in unterstöchiometrischen Schichten mit Li/Co < 1 nicht auftritt. Das in dieser Arbeit beobachtete verstärkte Auftreten der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase bei Erhöhung des Li/Co-Verhältnisses könnte demnach auch auf den Stabilitätsbereich der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase im Hinblick auf das Li/Co-Verhältnis zurückzuführen sein.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen mittels Photoelektronen- und Raman-Spektroskopie, dass LiCoO<sub>2</sub>-Schichten mit unterschiedlichen Li/Co-Verhältnissen synthetisiert werden konnten. Die Abscheidewahl beeinflusst hierbei das Li/Co-Verhältnis stark. Zusammenhänge zwischen den Abscheidewahlparametern und den Reaktivitäten der Präkursoren, die bei den Schichtabscheidungen der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten ermittelt werden konnten, gelten auch bei der kombinierten Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>. Trotz der Verwendung unterschiedlicher Abscheidewahlparameter konnte keine fremdphasenfreie LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit einem Li/Co-Verhältnis nahe eins synthetisiert werden. Je nach Abscheidewahl werden entweder Schichten mit Li/Co-Verhältnis kleiner oder größer eins abgeschieden. Bei einem Li/Co-Verhältnis kleiner eins setzen sich die Schichten für gewöhnlich aus HT-LiCoO<sub>2</sub> und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, bei einem Li/Co-Verhältnis größer eins aus HT-LiCoO<sub>2</sub>, LT-LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (amorph), Li<sub>2</sub>O und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zusammen. Dies ist zusammenfassend in Abbildung 5.32 dargestellt. Da sich die Synthese von fremdphasenfreien LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten unter Verwendung des Temperschnitts bei 550 °C als anspruchsvoll herausstellte, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die MOCVD-Abscheidung nicht weiter optimiert. Um fremdphasenfreie HT-LiCoO<sub>2</sub>-Schichten zu erhalten, wurden Schichten mit einem Li/Co-Verhältnis größer eins einem Hochtemperatur-Temperschnitt ausgesetzt, was für gewöhnlich, wie in Kapitel 5.4.3 dargestellt, in einer LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit geringen Fremdphasenanteilen resultierte. In Probeläufen wurde während dieser Arbeit allerdings demonstriert, dass die Abscheidung einer nahezu fremdphasenfreien LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit dem hier verwendeten Reaktor, den Präkursoren und dem Temperschnitt prinzipiell möglich ist (siehe Anhang A). Dieses Ergebnis konnte jedoch nicht auf systematische Weise reproduziert werden.



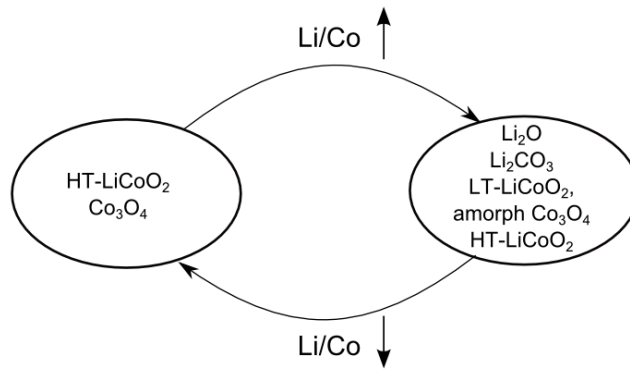


Abbildung 5.32.: Schematische Darstellung des Einflusses des Li/Co-Verhältnisses auf die Zusammensetzung der synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten.

## 5.5 Eigenschaften von HT-getemperten MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten

Im folgenden Kapitel werden die Struktur, die Morphologie, der 3D-Bedeckungsgrad sowie die elektrochemischen Eigenschaften von typischen MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten untersucht. Hierzu wurden MOCVD-Dünnschichten verwendet, die mit den in Tabelle 5.14 dargestellten Abscheidparametern abgeschieden wurden und anschließend einem Tempersschritt bei 800 °C unterzogen wurden. Bei diesen Parametern zeigen die Schichten für gewöhnlich ein Li/Co-Verhältnis im Bereich von 1,4 und nach dem HT-Tempersschritt eine geringe Menge an Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Fremdphasenanteilen. Zur Untersuchung der Struktur, der Morphologie und der elektrochemischen Eigenschaften wurden planare, oxidierte, mit Gold beschichtete Siliziumwafer als Substrat und eine Abscheidedauer von 10 Minuten verwendet. Zur Untersuchung des 3D-Bedeckungsgrades wurden strukturierte, mit Gold beschichtete Siliziumwafer und eine Abscheidedauer von 15 Minuten verwendet.

### 5.5.1 Struktur und Morphologie

In Kapitel 5.4.3 wurde der Einfluss des HT-Tempersschritts auf LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten mittels XPS- und Raman-Spektroskopie untersucht. Die dabei erhaltene Schicht wurde zusätzlich mittels XRD und REM charakterisiert. Abbildung 5.33 zeigt das Diffraktogramm der HT-getemperten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Die rot markierten Reflexe können der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase, die blau markierten Reflexe kubischem Gold und die grün markierten Reflexe SiO<sub>2</sub> in Quartz-Struktur zugeordnet werden [41, 45, 202–204]. Die Gold- und SiO<sub>2</sub>-Reflexe können dem Substrat zugeschrieben werden. Neben den Gold- und SiO<sub>2</sub>-Reflexen konnten keine weiteren Reflexe, die auf Fremdphasen hindeuten, detektiert werden. Verglichen mit den aus den Literaturdaten bekannten Reflexintensitätsverhältnissen von LiCoO<sub>2</sub>-Pulvern ist zu erkennen, dass keine

Tabelle 5.14.: Übersicht der zur Untersuchung der Struktur, der Morphologie, des 3D-Bedeckungsgrades sowie der elektrochemischen Eigenschaften verwendeten Parameter.

$p_{ges}$ [mbar]	$F_{ges}$ [sccm]	$T_{Sub}$ [°C]	$p_{O_2}$ [mbar]	$F_{Co}$ [sccm]	$F_{Li}$ [sccm]	$T_{Li-Quelle}$ [°C]
0,02	60	350	0,05	12	3,5	120

ausgeprägte Vorzugsorientierung der Schichten vorliegt. Das Diffraktogramm deutet somit insgesamt darauf hin, dass mit den gewählten Parametern fremdphasenfreie  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten ohne Vorzugsorientierung synthetisiert werden können.

Abbildung 5.34 a) zeigt zusätzlich die REM-Aufnahme der HT-getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht. Es ist

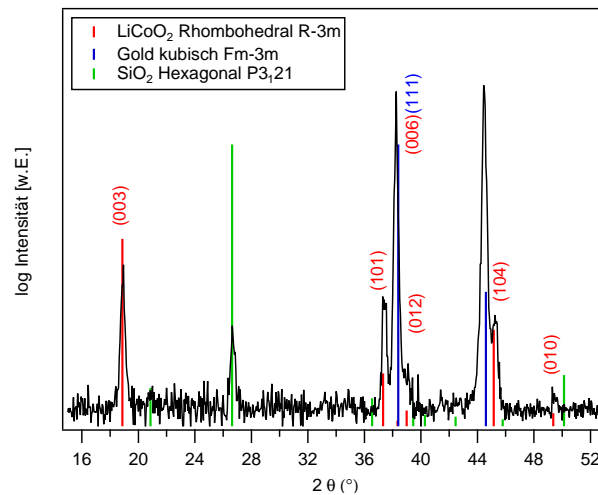


Abbildung 5.33.: Röntgendiffraktogramm einer HT-getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht. Zur Indizierung wurden die Quellen [45, 203, 204] verwendet.

eine partikuläre Morphologie mit stäbchenförmigen Partikeln einer Länge von etwa 200 nm zu erkennen. Ähnliche Morphologien wurden bereits von Pan et al. bei RF-geputterten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten sowie Tang et al. bei mittels Laserstrahlverdampfung hergestellten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten beobachtet [205, 206]. Tang et al. zeigten hierbei, dass die zufällig orientierten Partikel eine erhöhte Kapazität, höhere Coulomb'sche Effizienz sowie bessere Zyklenstabilität zeigten als (003)-orientierte Vergleichselektroden. Es ist davon auszugehen, dass die beobachtete Morphologie zu einer höheren aktiven Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und einem Elektrolyten führen kann, wodurch ein geringerer Übergangswiderstand der Elektrode zu erwarten ist.

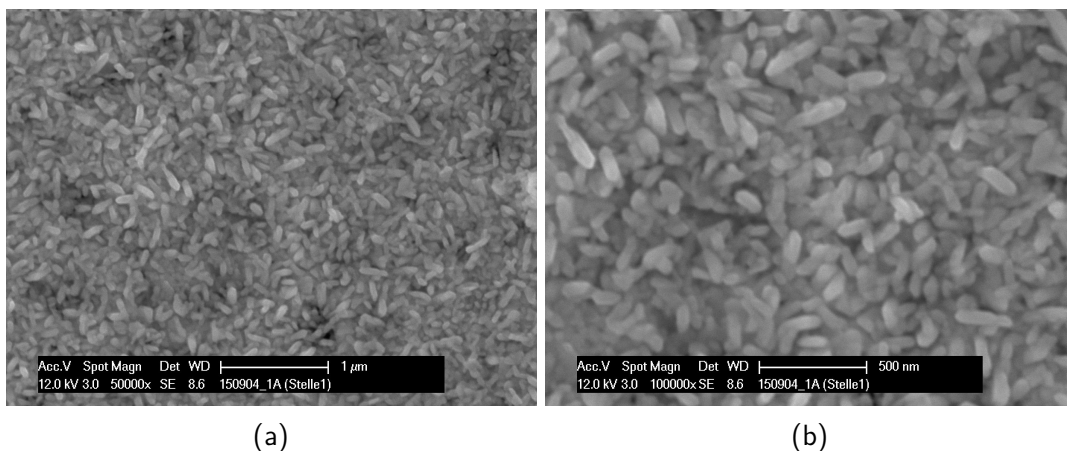


Abbildung 5.34.: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer HT-getemperten MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht mit 50k-facher (a) und 100k-facher Vergrößerung (b).

## 5.5.2 3D-Bedeckungsgrad von MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten

Der MOCVD-Prozess sollte dazu verwendet werden, 3D-Strukturen zu beschichten. Daher wurde untersucht, inwiefern der verwendete Prozess dazu geeignet ist. Hierzu wurde ein 3D-strukturiertes, mit Gold beschichtetes Substrat mit MOCVD-LiCoO<sub>2</sub> beschichtet und es wurde die in Abbildung 5.35 a) dargestellten Probenpositionen mittels REM und Raman-Spektroskopie untersucht. Zusätzlich wurde der HT-Tempersschritt durchgeführt. Die Grabenbreite des MOCVD-Substrats betrug 90  $\mu\text{m}$  und die Grabentiefe 210  $\mu\text{m}$ . Bei der betrachteten Struktur handelte es sich somit um eine relativ grobe Struktur.

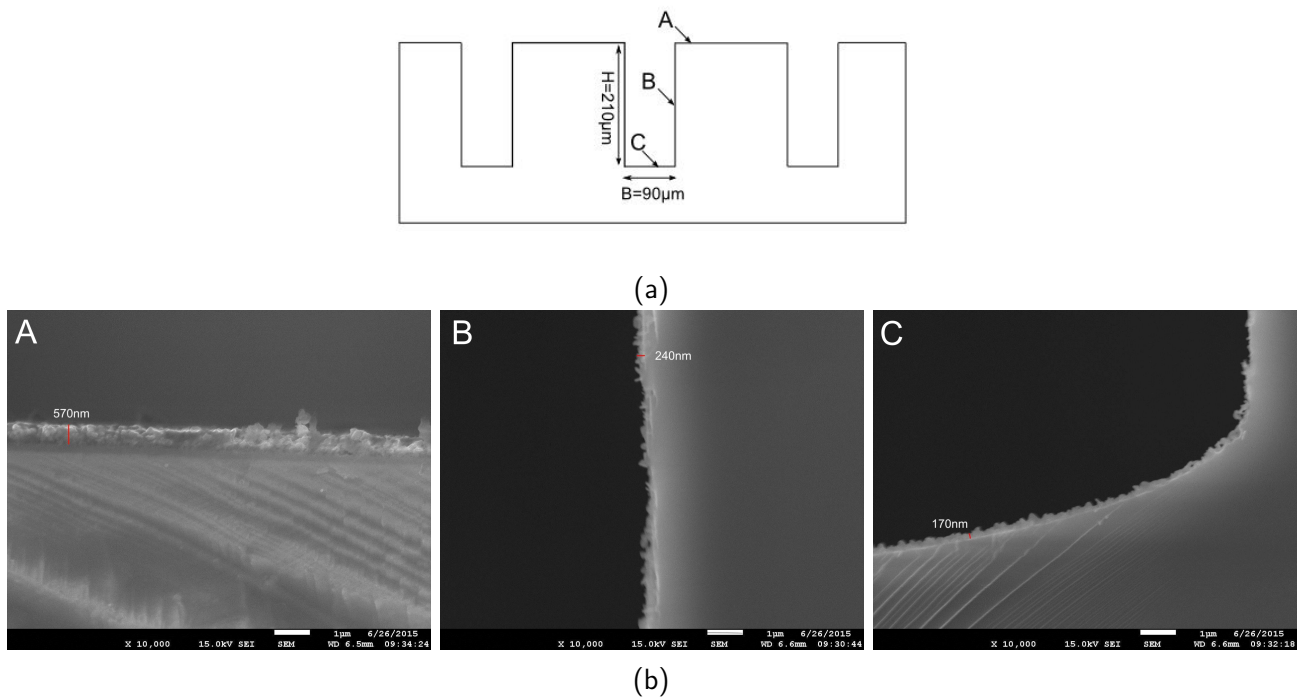


Abbildung 5.35.: Schematische Darstellung der Grabenstruktur eines 3D-strukturierten Substrates mit den Messpositionen A, B und C (a) sowie die dazugehörigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer CVD-LiCoO<sub>2</sub>-beschichteten Grabenstruktur (b).

Abbildung 5.35 b) zeigt REM-Messungen der synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht in der Grabenstruktur des Substrats. Es ist ersichtlich, dass die Schichtdicke an den Flanken und dem Boden des Grabens deutlich dünner ist als an der direkten Oberfläche des Substrates. Während die Schichtdicke bei Position A 570 nm beträgt, liegen die Schichtdicken an Messposition B und C bei Werten von 240 nm und 170 nm. Dies entspricht einer Abnahme der Abscheiderate um den Faktor 2,4 an der Flanke und den Faktor 3,2 am Grabenboden. Abbildung 5.36 zeigt zusätzlich Raman-Spektren, die an den Messpunkten A und C aufgenommen wurden. Die Spektren zeigen Banden bei  $482\text{ cm}^{-1}$ ,  $596\text{ cm}^{-1}$  und  $672\text{ cm}^{-1}$ . Diese können der E<sub>g</sub>- und A<sub>1g</sub>-Bande der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase sowie der F<sub>2g</sub>-Bande der Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Phase zugeordnet werden (siehe Kapitel 5.4.1). Zusätzlich ist ein Untergrund zu erkennen, der aufgrund der Fluoreszenz-Anregung des Substrats auftritt. In Abbildung 5.36 ist zu erkennen, dass sich die Spektren außerhalb und innerhalb des Grabens kaum unterscheiden. Beide Messpositionen zeigen Raman-Spektren, wie sie für HT-LiCoO<sub>2</sub>-Schichten mit leichten Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Verunreinigungen zu erwarten sind (siehe Kapitel 5.4.1). Es ist lediglich zu erkennen, dass die

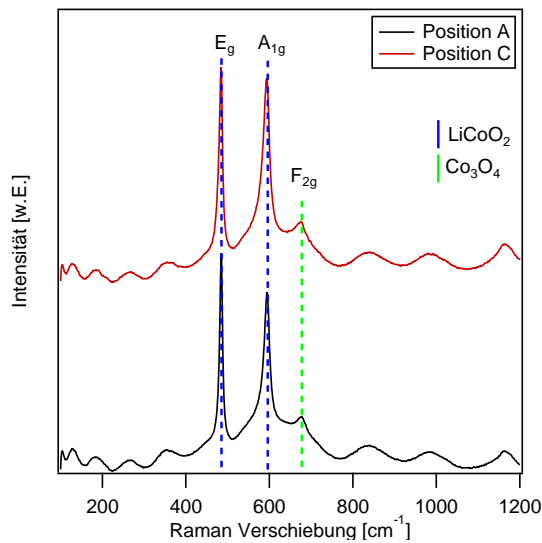


Abbildung 5.36.: Raman-Messungen außerhalb und innerhalb der Grabenstruktur eines 3D-strukturierten Gold-Substrats.

Intensität der E<sub>g</sub>-Bande innerhalb des Grabens erhöht ist. Dies kann nach Inaba et al. einer Zunahme der Orientierung der Dünnschicht in (003)-Richtung zugeordnet werden [190].

Die beobachtete unterschiedliche LiCoO<sub>2</sub>-Schichtdicke zwischen Oberfläche und Grabenboden bzw. Grabenflanke lässt den Schluss zu, dass im Graben und an der Oberfläche unterschiedliche Präkursorkonzentrationen vorliegen. Aus der Abwesenheit von großen Mengen an Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oder LT-LiCoO<sub>2</sub> im Graben kann zudem geschlossen werden, dass das Verhältnis der Lithiumpräkursorkonzentration zur Kobaltpräkursorkonzentration an der Substratoberfläche und am Grabenboden annähernd konstant ist. Komiyama et al. diskutieren im Kontext der 3D-Beschichtungsfähigkeit von CVD-Präkursoren den sogenannten Sticking-Koeffizienten [207]. Dieser gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Präkursormolekül an der Oberfläche, auf die es auftrifft, haften bleibt. Präkursormoleküle mit einem geringen Sticking-Koeffizienten erreichen einen tiefen Graben aufgrund von zahlreichen Adsorptions- und Desorptionsvorgängen einfacher als Präkursormoleküle mit einem hohen Sticking-Koeffizienten. Um 3D-Strukturen mit zwei unterschiedlichen Präkursoren homogen beschichten zu können, sollten beide Präkursoren einen ähnlichen Sticking-Koeffizienten aufweisen. Eine detaillierte Untersuchung des Sticking-Koeffizienten der beiden Präkursoren wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt, die Raman-Messungen innerhalb und außerhalb des Grabens deuten allerdings darauf hin, dass sich die Konzentrationsverhältnisse beider Präkursoren innerhalb und außerhalb des Grabens nicht sonderlich unterscheiden. Dies lässt den Schluss zu, dass sich der Sticking-Koeffizient der beiden Präkursoren ebenfalls nicht sonderlich voneinander unterscheidet.

Insgesamt kann aus den gezeigten REM- und Raman-Spektroskopie-Daten geschlossen werden, dass mit den in dieser Arbeit verwendeten Präkursoren und dem verwendeten MOCVD- und HT-Temper-Prozess 3D-Strukturen beschichtet werden können. Die Schichtabscheidungsrate an den Flanken und an dem Grund des Grabens unterscheiden sich dabei um einen Faktor von 2,3 bis 3,2.

### 5.5.3 Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften einer synthetisierten MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht wurden in einer Modellzelle gegen Li/Li<sup>+</sup> mittels galvanostatischer Zyklierung untersucht und mit einer gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht verglichen. Aus der galvanostatischen Zyklierung der Proben wurden die Lade-/Entladecharakteristik der ersten 10 Zyklen der jeweiligen Elektrode sowie der Verlauf der differentiellen Kapazität der Elektroden als Funktion des Elektrodenpotentials bestimmt und miteinander verglichen.

Abbildung 5.37 zeigt die ersten beiden Ladezyklen der MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtelektrode sowie der

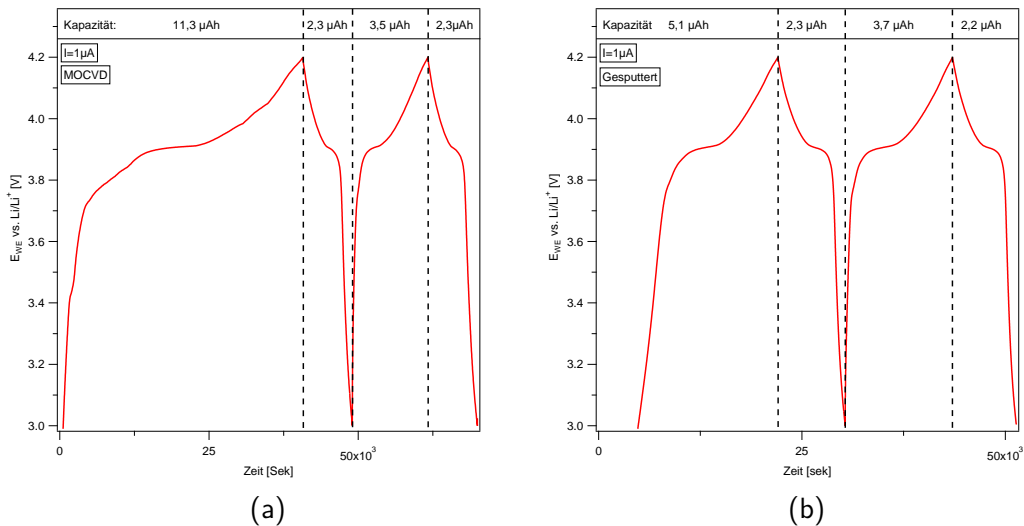


Abbildung 5.37.: Lade-/Entladekurven der MOCVD-Probe (a) sowie einer gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht (b).

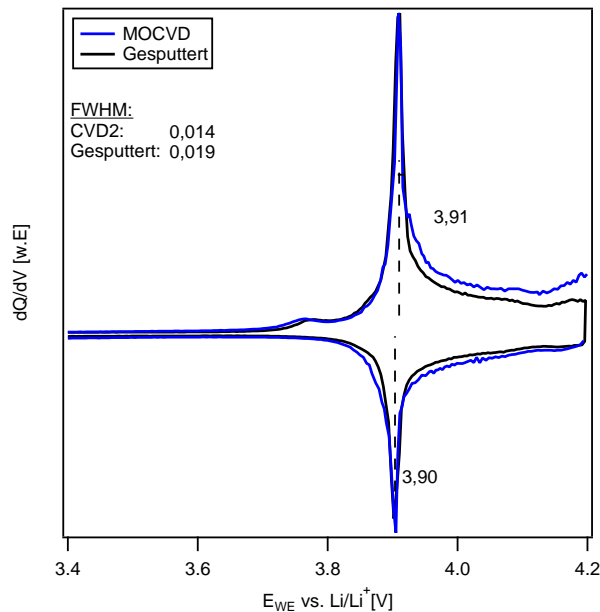


Abbildung 5.38.: Normierter Verlauf der differentiellen Kapazität von einer mittels MOCVD abgeschiedenen sowie einer gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Zusätzlich sind die Halbwertsbreiten (FWHM) des Oxidationspeaks der jeweiligen Probe dargestellt.

gesputterten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtelektrode. In den Graphen sind zusätzlich die berechneten Lade- bzw.

Tabelle 5.15.: Fläche, Dicke und Volumen der untersuchten Proben.

Probe	Fläche [cm <sup>2</sup> ]	Dicke [nm]	Volumen [cm <sup>3</sup> ]
MOCVD	0,183	325	$5,9 * 10^{-6}$
Sputtered	0,502654825	190	$9,6 * 10^{-6}$

Entladekapazitäten der jeweiligen Elektroden eingetragen. Das zur Berechnung der Kapazitäten verwendete Volumen der LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode ist in Tabelle 5.15 dargestellt. Das Volumen wurde hierbei, wie in Kapitel 3 beschrieben, bestimmt.

Beide Lade-/Entlade-Kurven in Abbildung 5.37 zeigen im Spannungsbereich von 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> einen Plateaubereich. Beim Wechsel von Ladung zu Entladung zeigen beide Elektroden einen geringen Spannungsabfall, woraus geschlossen werden kann, dass die an den Elektroden abfallenden Überspannungen gering sind. Die beobachtete Plateauregion bei 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> kann der Oxidation bzw. Reduktion der LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode und der damit einhergehenden Ein- und Auslagerung von Lithium zugeordnet werden. Dieser Wert entspricht dem zu erwartenden Wert für HT-LiCoO<sub>2</sub> [56].

Der Verlauf der differentiellen Kapazität in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials der beiden Elektroden im zweiten Zyklus der galvanostatischen Zyklierung ist in Abbildung 5.38 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Proben einen Oxidations- und Reduktionspeak bei einer Spannung von 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> zeigen. Die Proben zeigen zudem einen Oxidationspeak bei einer Spannung von 3,76 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Der oxidative und reduktive Peak im Bereich von 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> wird, wie zuvor bereits erwähnt, der HT-Phase von LiCoO<sub>2</sub> zugeordnet [56]. Der oxidative Peak bei 3,76 V vs. Li/Li<sup>+</sup> kann der LT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase zugeordnet werden [43, 52, 202]. Für gewöhnlich können bei HT-LiCoO<sub>2</sub>-Elektroden auch oxidative Peaks im Bereich von 4,05 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und 4,15 V vs. Li/Li<sup>+</sup> beobachtet werden. Sie werden von Reimers et al. einem Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang zugeordnet, bei dem eine Gitterverzerrung der LiCoO<sub>2</sub>-Gitterstruktur von hexagonaler zu monokliner Symmetrie, bei der die Li-Ionen eine Überstruktur bilden [208], stattfindet. Die Abwesenheit dieser Peaks wird von Reimers et al. mit Verunreinigungen des LiCoO<sub>2</sub>-Gitters in Verbindung gebracht [208]. Es ist daher davon auszugehen, dass die untersuchten Proben leichte Verunreinigungen beinhalten, die den Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang nicht zulassen.

In Abbildung 5.38 sind zusätzlich die Peakbreiten (FWHM) der Oxidationspeaks der gezeigten Proben dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die MOCVD-Probe mit einem Wert von 0,014 V verglichen zur Sputter-Probe mit einem Wert von 0,019 V eine geringere Peakbreite aufweist. Da während der Zyklierung ein sehr geringer Strom von 1  $\mu$ A verwendet wurde und somit anzunehmen ist, dass kinetische Effekte vernachlässigbar sind, deutet die beobachtete unterschiedliche Breite des Oxidationspeaks auf eine weniger scharf definierte Struktur des LiCoO<sub>2</sub>-Gitters in der jeweiligen Elektrode hin. Die MOCVD-Probe besitzt demnach, qualitativ betrachtet, einen höheren Kristallisationsgrad, was aufgrund der hohen Synthesetemperaturen während des HT-Temperschritts zu erwarten ist.

Des Weiteren wurde der Kapazitätsverlauf der untersuchten Elektroden in den ersten zehn Zyklen untersucht. Bei der gesputterten Probe wurden hierbei nur die ersten sechs Zyklen aufgenommen. Der Kapazitätsverlauf der Lade- und Entladekapazitäten sowie die Coulomb'schen Effizienzen (CE) sind für die beiden betrachteten Proben in Abbildung 5.39 in Abhängigkeit der Zyklenzahl dargestellt. Die initiellen Entladekapazitäten der Schichten betragen 39  $\mu$ Ah/cm<sup>2</sup>/ $\mu$ m (MOCVD) und 24  $\mu$ Ah/cm<sup>2</sup>/ $\mu$ m (Sputtered). Bei der MOCVD-

Probe ist zu erkennen, dass die Entladekapazität vom ersten bis zum letzten gezeigten Zyklus absinkt. In Abbildung 5.39 ist des Weiteren die Coulomb'sche Effizienz der Proben dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Coulomb'sche Effizienz der Proben mit steigender Zyklenzahl zunimmt. Die Werte am Ende der Untersuchung liegen für die MOCVD-Probe bei 82 % und bei der gesputterten Probe bei 79 %. Es wird angenommen, dass die niedrigen Effizienzen in den ersten Zyklen aufgrund von SEI-Bildungsreaktionen, die nach einigen Zyklen abgeschlossen sind, zustande kommen.

Tabelle 5.16 zeigt eine ausführliche Aufstellung der in der Literatur erreichten Kapazitäten von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtelektroden sowie den dazugehörigen Herstellungsprozess mit der aufgeprägten Prozesstemperatur. Aus Tabelle 5.16 wird ersichtlich, dass die theoretische Kapazität von  $76 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  (Berechnung siehe Anhang A) nur selten von Dünnschichtelektroden erreicht wird. Insgesamt reichen die berichteten Kapazitätswerte von  $27 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  bis  $68 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ . Die höchsten erreichten Kapazitäten mit einem CVD-Prozess liegen bei  $38 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ . Die in dieser Arbeit synthetisierte Schicht zeigt somit mit einem Wert von  $38 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  im Vergleich zu Literaturdaten die zu erwartende Kapazität.

Es muss noch erwähnt werden, dass die betrachteten Proben aufgrund ihrer unterschiedlichen Dicke mit unterschiedlichen C-Raten beaufschlagt wurden. Die verwendete C-Rate hat für gewöhnlich einen Einfluss auf die Zyklenzahl der Elektrode [27]. Da die Beträge der aufgetragenen Ströme in der gleichen Größenordnung liegen, ist allerdings davon auszugehen, dass der C-Raten-Effekt relativ gering ist. Die C-Rate wurde bei der Diskussion daher nicht weiter beachtet.

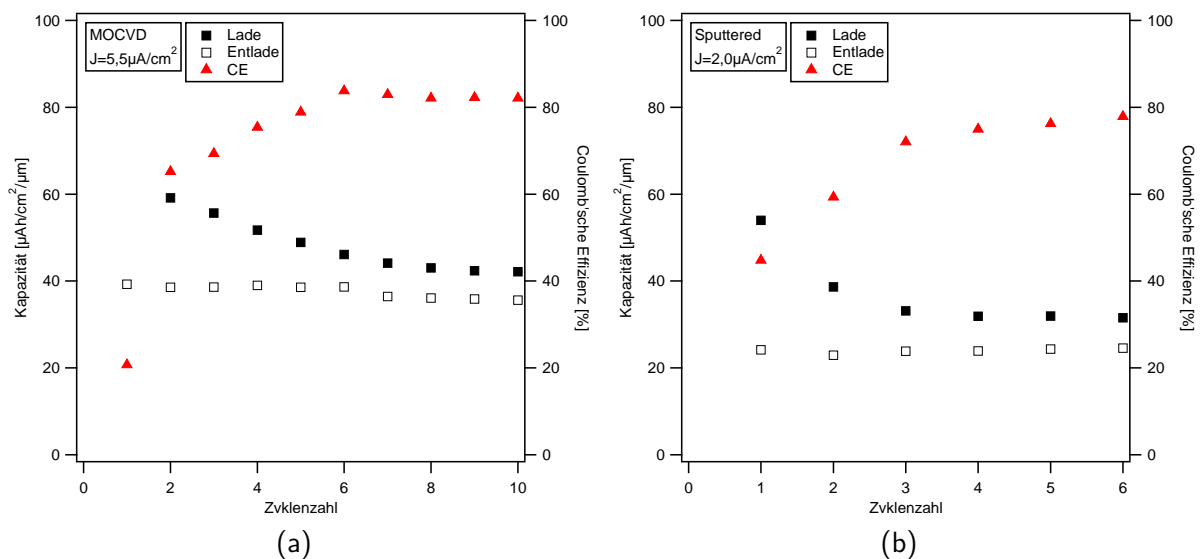


Abbildung 5.39.: Lade-/Entlade-Kapazitäten sowie Coulomb'sche Effizienz der MOCVD-Probe (a) sowie einer gesputterten Probe (b) in Abhängigkeit der Zyklenzahl.

Tabelle 5.16.: Aufstellung der in der Literatur erreichten Kapazitäten von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten sowie der zur Synthese verwendeten Methode und die verwendeten Prozess- und Temper-Temperaturen. Kapazitätsangaben, die in der Literatur in mAh/g angegeben sind, wurden mit der volumetrischen Kapazität von 76 μAh/cm<sup>2</sup>/μm umgerechnet.

Methode	T <sub>Synthese</sub> [°C]	T <sub>Tempern</sub> / t <sub>Tempern</sub> [°C] / [St.]	Kapazität [μAh/cm <sup>2</sup> /μm]	Quelle
Sputtern	800	-	27	[209]
Sputtern	300	-	64	[210]
Sputtern	100–500	-	25–60,5	[211]
Sputtern	100	-	59	[212]
Sputtern	nicht verfügbar	-	61	[205]
Sputtern	400	-	38	[213]
Sputtern	600	-	39,1	[214]
Sputtern	RT	-	60	[215]
Sputtern	500–700	-	41–61	[216, 217]
Sputtern	700	-	67	[218]
PLD	700	-	60	[219]
PLD	300	-	54	[220]
PLD	600	-	68	[206]
PLD	600	-	58	[221]
Sol-gel	380	600–750 / $\frac{1}{6}$	26–47	[222]
LD-CVD	450–550	700 / 0,5	38	[22]
CVD	450	750 / 0,5	34	[21]

## 5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein MOCVD-Prozess zur Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden, die in 3D-Dünnschichtbatterien Verwendung finden sollten, entwickelt. Zu Beginn wurden in Kapitel 5.1 ein MOCVD-Reaktor konzipiert und aufgebaut. Anschließend wurden die Kobalt- und Lithiumpräkursoren ausgewählt. Der Kobaltpräkursor, Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) wurde auf Grundlage von in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung vorhandenen Erfahrungswerten ausgewählt. Als Lithiumpräkursoren standen zunächst die Verbindungen Li(acac), Li(TMHD) und Li-tert-butoxid zur Auswahl. Die thermischen Eigenschaften dieser Lithiumpräkursoren wurden mittels einer Kombination aus TG, DTA, IR und MS-Analysen untersucht. Aufgrund der relativ geringen Verdampfungstemperaturen wurde Li-tert-butoxid als Lithiumpräkursor ausgewählt. Weiterhin wurde festgestellt, dass Li-tert-butoxid bei Temperaturen von etwa 140 °C einen Schmelzvorgang durchläuft und bei Temperaturen von 300 °C pyrolysiert.

Darauffolgend wurden in Abschnitt 5.3 Ergebnisse bezüglich der Schichtabscheidung von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten, unter der Verwendung von jeweils nur einem Präkursor, vorgestellt. Es wurde festgestellt, dass der Sauerstoffpartialdruck einen großen Einfluss auf die chemische Zersetzungsreaktion von Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) hat. Bei der Lithiumoxid-Abscheidung führen niedrige Sauerstoffpartialdrücke zu verunreinigungsfreien Li<sub>2</sub>O-Schichten. Bei der Kobaltoxid-Abscheidung führen niedrige Sauerstoffpartialdrücke aufgrund der unvollständigen Zersetzung des Kobaltpräkursors zur Abscheidung von Kobaltoxid-Schichten mit einem hohen Anteil an Kohlenstoffverunreinigungen und metallischem Kobalt. Erhöhte Sauerstoffpartialdrücke führen bei der Lithiumoxid-Abscheidung zu Li<sub>2</sub>O-Dünnschichten



---

mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verunreinigungen und bei der Kobaltoxid-Abscheidung zu Schichten bestehend aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$  sowie geringen Mengen an Kohlenstoffverunreinigungen. Zusätzlich wurde in Abschnitt 5.3 der Einfluss der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks sowie der Lithium- und Kobalt-Präkursorflüsse auf die Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Schichten untersucht. Hierbei wurde der Einfluss der Substrattemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks auf die Reaktivität der Präkursoren ermittelt. Zusätzlich wurde die Aktivierungsenergie von Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) bestimmt. Sie beträgt nach den Daten in dieser Arbeit für Li-tert-butoxid  $57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  und für Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I)  $115 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Abscheideraten der Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten wurde in Kapitel 5.4.2 ein Startparameterset zur Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten erarbeitet. Hierbei wurde vor allem darauf geachtet, dass die Reaktionen der beiden Präkursoren im reaktionskinetischlimitierten Abscheidungsgebiet ablaufen. Hiervon erhoffte man sich eine höhere 3D-Beschichtungsfähigkeit des Prozesses sowie eine hohe laterale Homogenität der Abscheidung. Im Anschluss daran wurden in Kapitel 5.4.3 der Einfluss der verwendeten Temperschritte auf  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten dargestellt. Hierbei wurde festgestellt, dass der Temperschritt bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  im Wesentlichen dazu führt, dass Kobaltatome zur Oxidationsstufe 3+ aufoxidiert werden, Präkursorreste aus der Probe entfernt werden und es bereits teilweise zur Ausbildung der HT- $\text{LiCoO}_2$ - und LT- $\text{LiCoO}_2$ -Phase kommt. Beim HT-Temperschritt werden zusätzlich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verbindungen zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt. Kobaltoxidrückstände können mit dem frei gewordenen  $\text{Li}_2\text{O}$  zu HT- $\text{LiCoO}_2$  reagieren. Zusätzlich wurde festgestellt, dass LT- $\text{LiCoO}_2$  zu HT- $\text{LiCoO}_2$  umgesetzt wird. In Kapitel 5.4.4 wurde anschließend der Einfluss der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und der Lithiumquellentemperatur auf die Schichtzusammensetzung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten, insbesondere auf das Li/Co-Verhältnis, mittels XPS- und Raman-Messungen untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtabscheidung im Wesentlichen als Superposition der beiden Einzelschichtabscheidungen von Lithiumoxid und Kobaltoxid verstanden werden kann. Zudem wurde festgestellt, dass eine Veränderung der Substrattemperatur und des Sauerstoffpartialdrucks die Reaktivität der beiden Präkursoren beeinflusst, wodurch das Li/Co-Verhältnis der Dünnschichten verändert wird. Eine Veränderung der Lithiumquellentemperatur vordefiniert ebenfalls erwartungsgemäß über die Veränderung der Lithiumpräkursorkonzentration das Li/Co-Verhältnis. Die beobachteten Einflüsse konnten mit den zuvor für die Einzelabscheidungen erarbeiteten Zusammenhängen zwischen Prozessparametern und Abscheideraten verbunden werden. Hohe Substrattemperaturen, hohe Sauerstoffpartialdrücke sowie niedrige Lithiumquellentemperaturen führten zur Abscheidung von Schichten mit niedrigem Li/Co-Verhältnis. Niedrige Substrattemperaturen, geringe Sauerstoffpartialdrücke sowie hohe Lithiumquellentemperaturen führten zur Abscheidung von Schichten mit hohem Li/Co-Verhältnis. Es wurde des Weiteren festgestellt, dass Schichten je nach Li/Co-Verhältnis typische Fremdphasen aufweisen. Schichten mit niedrigem Li/Co weisen für gewöhnlich Fremdphasen in Form von kristallinem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  auf, während Schichten mit hohem Li/Co-Verhältnis Verunreinigungen in Form von  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , LT- $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amorph) aufwiesen. In Abschnitt 5.4 wurde zudem gezeigt, dass die Synthese von HT- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten mit einem Li/Co-Verhältnis von 1 sowie frei von Fremdphasen in dem untersuchten Parameterfeld nicht möglich ist.

Um  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten mit einem Li/Co-Verhältnis von 1 zu erhalten, wurden im Anschluss Dünnschichten mit Lithiumüberschuss einem HT-Temperschritt bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  unterzogen. Hierdurch konnten annähernd fremdphasenfreie HT- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten erhalten werden, die in Kapitel 5.5 untersucht wurden. Die auf

---

diesem Weg erhaltenen Dünnschichten zeigten in REM-Messungen eine partikuläre Morphologie. Zusätzlich konnte mittels REM-Messungen gezeigt werden, dass die entwickelte MOCVD-Beschichtung in der Lage ist, 3D-Strukturen zu beschichten. Auch die Präkursorkombination stellte sich dabei als gute Wahl heraus. In Raman-Messungen außerhalb und innerhalb einer 3D-Grabenstruktur konnten keine Veränderungen in der Fremdphasenstruktur der abgeschiedenen Schichten festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass der Haft-Koeffizient der beiden Präkursoren einen ähnlichen Wert aufweist. Bei der Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurde festgestellt, dass die Schichten die typischen für HT-LiCoO<sub>2</sub> zu erwartenden elektrochemischen Eigenschaften und eine gute elektrochemische Funktionalität aufweisen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Schichten im Vergleich zu gesputterten Schichten und im Vergleich mit Literaturdaten mit einer Kapazität von  $\sim 37 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$  in dem für LiCoO<sub>2</sub>-CVD-Schichten zu erwartenden Bereich liegen.

---

## 6 CVD-Elektroden im Dünnschichtbatterieverbund

---

Um zu überprüfen, ob die synthetisierten Silizium- und  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten auch in einem Feststoffbatterieverbund elektrochemische Aktivität zeigen, wurden Dünnschichtbatterien mit Silizium- und MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden hergestellt und elektrochemisch charakterisiert. In der Arbeit von Schwöbel finden sich Referenzdaten zu typischen in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt hergestellten Dünnschichtbatterien. Diese Batterien bestehen aus Stromsammlern aus Gold, der  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode, dem Feststoffelektrolyten LiPON sowie einer Lithium-Anode, die im ersten Ladezyklus der Batterie an der LiPON/Gold-Grenzfläche abgeschieden wird [123]. Alle Schichten werden hierbei mittels Kathodenzerstäubung hergestellt.

Um die elektrochemische Aktivität der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Siliziumdünnschichten zu überprüfen, wurde eine Dünnschichtbatterie der Schichtfolge Au/ $\text{LiCoO}_2$ /LiPON/HW-Si/Au hergestellt. Bis auf die mittels HW-CVD hergestellte Siliziumanode wurden dabei alle Schichten mittels Kathodenzerstäubung nach den in Kapitel 3 beschriebenen Parametern hergestellt. Vor der Herstellung wurden zunächst die spezifische Kapazität der Siliziumanode mit der spezifischen Kapazität der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden verglichen und anschließend ein Volumenverhältnis von Anode zu Kathode gewählt, welches eine nicht vollständige Lithium-Beladung der Siliziumanode erlaubt. Hierdurch wird die Siliziumanode während des Zyklirens nicht vollständig geladen, was zu einer geringeren mechanischen Ausdehnung der Siliziumanode und somit zu geringeren mechanischen Belastungen des Batterieverbunds führt. Auf Grundlage der in Tabelle 6.1 dargestellten volumetrischen Kapazitäten sowie Elektrodenflächen wurde eine Schichtdicke von 100 nm für die Siliziumanode und eine Schichtdicke von 250 nm für die  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode gewählt. Dies entspricht einer Kapazität der Silizium- und  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden von  $1,98\mu\text{Ah}$  und  $1,58\mu\text{Ah}$  und dementsprechend einem Kapazitätsverhältnis von Anode zu Kathode von  $\frac{1,3}{1}$ . Als Abscheidparameter wurden für die Siliziumschicht eine Substrattemperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  und ein Prozessdruck von 0,06 mbar verwendet, was eine Schicht mit einer Mikrokrystallinität von  $\rho=0,3$  erwarten lässt.

Um die elektrochemische Aktivität der mittels MOCVD abgeschiedenen  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten zu überprüfen, wurde eine Dünnschichtbatterie der Schichtfolge Au/MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ /LiPON/HW-Si/Au synthetisiert. Hierbei wurde die Siliziumabscheidung im Vergleich zur zuvor beschriebenen Dünnschichtbatterie nicht verändert. Die Schichtdicke der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode wurde hingegen über die Standardabscheidedauer von 10 Minuten definiert. Bei den typischen in Tabelle 6.2 dargestellten MOCVD-Abscheidparametern und einem darauffolgenden HT-Tempersschritt bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ist eine  $\text{LiCoO}_2$ -Dicke von 350 nm zu erwarten. Mit den in Tabelle 6.1 dargestellten Kapazitäten ergeben sich somit für die Siliziumelektrode und die  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode

Tabelle 6.1.: Volumetrische Kapazität sowie Elektrodenfläche der in Dünnschichtbatterien verwendeten Silizium- und  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden.

	Vol. Kapazität $[\frac{\mu\text{Ah}}{\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2}]$	Elektrodenfläche $[\text{cm}^2]$
Silizium	220	0,09
$\text{LiCoO}_2$	70	0,09

Tabelle 6.2.: Verwendete Abscheideparameter zur Herstellung der verwendete MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtelektrode. Mit  $T_{Sub}$  = Substrattemperatur,  $p_{ges.}$  = Prozessdruck,  $p_{O_2}$  = Sauerstoffpartialdruck,  $F_{ges.}$  = Gesamtfluss,  $F_{Co}$  = Kobaltpräkursorfluss,  $F_{Li}$  = Lithiumpräkursorfluss und  $T_{Qu.}$  = Quelltemperatur.

$T_{Sub}$ [°C]	$p_{ges.}$ [mbar]	$p_{O_2}$ [mbar]	$F_{ges.}$ [sccm]	$F_{Co}$ [sccm]	$F_{Li}$ [sccm]	$T_{Qu.}$ [°C]
400	0,2	0,05	60	12	3,5	120

eine Kapazität von 1,98  $\mu$ Ah und 2,21  $\mu$ Ah sowie ein Kapazitätsverhältnis von Anode zu Kathode von  $\frac{0,90}{1}$ .

### 6.0.1 HW-CVD-Siliziumelektroden im Dünnschichtbatterieverbund

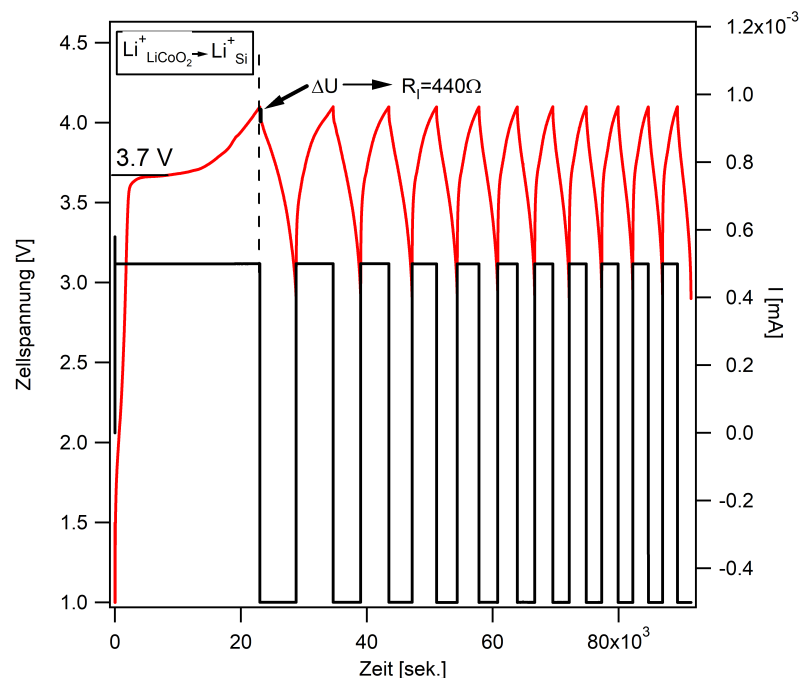


Abbildung 6.1.: Lade/Entladekurven einer Dünnschichtbatterie des Schichtaufbaus Au/LiCoO<sub>2,sputtered</sub>/LiPON/HW-Si/Au (250 nm/250 nm/900 nm/100 nm/250 nm)

Abbildung 6.1 zeigt den Spannungs- und Stromverlauf einer Dünnschichtbatterie mit Siliziumdünnschichtanode bei galvanostatischer Zyklierung. Es ist ersichtlich, dass sich im ersten Zyklus ein Ladepotential bei 3,7 V vs. Li/Li<sup>+</sup> ausbildet. Dieses Potential kann aufgrund des elektrochemischen Einlagerungspotentials von Silizium von 0,25 V vs. Li/Li<sup>+</sup> sowie des typischen Einlagerungspotentials der Hochtemperaturphase von LiCoO<sub>2</sub> von 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> erwartet werden.

Die aus Abbildung 6.1 berechnete Ladekapazität im ersten Batteriezyklus beträgt  $3,2 \cdot 10^{-3}$   $\mu$ Ah. Aus der LiCoO<sub>2</sub>-Schichtdicke sowie der Siliziumschichtdicke von 250 nm und 100 nm kann für die LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode eine Kapazität von 1,58  $\mu$ Ah und für die Siliziumelektrode eine Kapazität von 1,98  $\mu$ Ah erwartet werden. Demnach ist die Kapazitäts-limitierende Elektrode in diesem Fall die LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode. Die synthetisierte Dünnschichtbatterie zeigt daher verglichen mit dem Erwartungswert eine erhöhte Kapazität. Eine mögliche

---

Fehlerquelle ist hierbei die Schichtdicke, die nur indirekt über Abscheideraten bestimmt wurde, an der Dünnschichtbatterie selbst allerdings nicht bestimmt wurde.

Beim Übergang vom Lade- zum Entladezustand ist zu erkennen, dass der interne Widerstand der Dünnschichtbatterie, der in Abbildung 6.1 als  $R_I$  bezeichnet wird, mit  $440 \Omega$  im Vergleich zu in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung hergestellten Dünnschichtbatterien mit Werten von  $1440 \Omega$  gering ist [123]. Bei der ersten Entladung der Batterie ist zu erkennen, dass sich nur ein sehr schwach ausgeprägtes Entladeplateau einstellt. Dies bedeutet, dass die eingelagerten Lithium-Ionen nicht ausgelagert werden können. Hierfür kann es verschiedene Gründe geben. So kann zum Beispiel ein Kontaktverlust zwischen den beteiligten Materialien die Lithiumauslagerung behindern oder die Lithium-Ionen können irreversibel in Reaktionsprodukten gebunden sein. Abbildung 6.2 a) und b) zeigen REM-Aufnahmen der Oberfläche der unzyklierten sowie der zyklierten Dünnschichtbatterie. Die Aufnahme der zyklierten Dünnschichtbatterie deutet auf keine Delami-

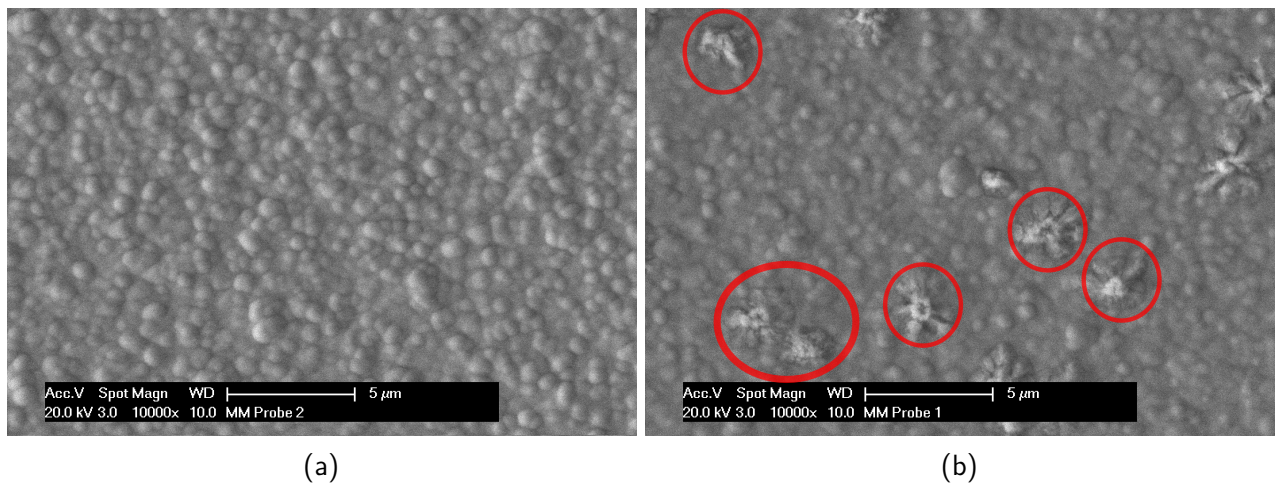


Abbildung 6.2.: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer unzyklierten (a) sowie einer zyklierten Dünnschichtbatterie mit Siliziumanode.

nation der Siliziumanodenschicht hin. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass ein Kontaktverlust zwischen den Schichten zu der schlechten Zyklrierbarkeit führt. Abbildung 6.2 b) zeigt allerdings die Ausbildung von Agglomeraten auf der Oberfläche der Batterie (rot markiert). In den Arbeiten von Schwöbel und Neudecker wurden bei ungekapselten Dünnschichtbatterien ähnliche Kapazitätsverluste im ersten Zyklus beobachtet [11, 123]. Beide Autoren kommen zu dem Schluss, dass Lithium an die Dünnschichtbatterieoberfläche diffundiert und dort irreversibel in Form von  $\text{Li}_2\text{O}$  bzw.  $\text{LiOH}$  gebunden wird und zur elektrochemischen Zyklisierung nicht mehr zur Verfügung steht. Die in dieser Arbeit beobachteten Strukturen an der Oberfläche einer zyklierten Dünnschichtbatterie ähneln den in der Arbeit von Neudecker et. al. beobachteten Oberflächen [11]. Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass der beobachtete Kapazitätsverlust im ersten Zyklus wie bei Neudecker, aufgrund der Diffusion der Lithium-Ionen an die Dünnschichtbatterieoberfläche und dem damit verbundenen irreversiblen Lithiumverlust zustande kommt.

---

### 6.0.2 MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden im Dünnschichtbatterieverbund

---

Abbildung 6.3 zeigt die elektrochemische Ladekurve einer Dünnschichtbatterie mit MOCVD- $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode. Zunächst steigt die Spannung der Dünnschichtbatterie wie erwartet mit zunehmender Ladezeit an. Bei einem Wert von  $3,64 \text{ V vs. Li/Li}^+$  bricht die Zellspannung ein. Bei weiterer Ladung ist keine Zunahme

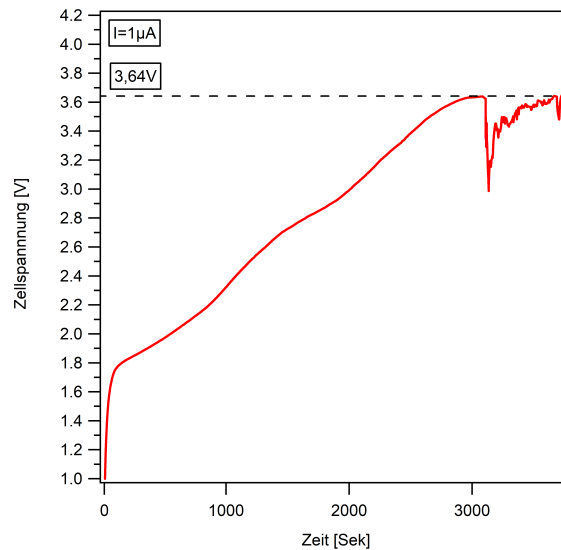


Abbildung 6.3.: Ladekurve einer Dünnschichtbatterie des Schichtaufbaus Au/LiCoO<sub>2,CVD</sub>/LiPON/HW-Si/Au (250 nm/350 nm/900 nm/100 nm/250 nm).

der Zellspannung zu erkennen. Es ist zu erwarten, dass der Li-Auslagerungsprozess in LiCoO<sub>2</sub>, wie in Kapitel 5.5.3 dargestellt, bei 3,9 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und der Lithium-Einlagerungsprozess in Silizium, wie in Kapitel 4 dargestellt, bei 0,19–0,23 V vs. Li/Li<sup>+</sup> stattfindet. Es wird daher ein Ladeplateau bei einer Zellspannung von etwa 3,77 V vs. Li/Li<sup>+</sup> erwartet. Dies entspricht in etwa dem in Abbildung 6.3 beobachteten Spannungswert, bei dem die Zellspannung zunächst ein kurzes Plateau aufweist und anschließend abbricht. Zu Beginn des Ladevorgangs sind der Dünnschichtbatterieverbund und somit auch die Grenzfläche zwischen der MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Schicht und LiPON daher als funktional einzustufen. Anschließend scheint es zur Ausbildung von elektrisch leitenden Pfaden zwischen Anode und Kathode zu kommen, was am Einbruch der Zellspannung zu erkennen ist. Aufgrund der Fluktuation der Zellspannung ist zudem davon auszugehen, dass der Widerstand dieser Pfade zeitlich nicht konstant ist. Es ist vorstellbar, dass die in Kapitel 5.5.2 diskutierte partikuläre Morphologie hierbei einen Einfluss auf das Ladeverhalten der Schichten hat und eine ausreichend dicke und dichte Beschichtung der Elektrode mit Elektrolyt nicht gewährleistet ist. Beim Einsetzen des Ladevorgangs könnte es dann, wie in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt, zur Ausbildung der elektrisch leitenden Pfade zwischen Anode und Kathode kommen. Eine solche unzureichende Bedeckung der Elektrode mit Elektrolyt kann an Bereichen auftreten, die während des Kathodenzerstäubungsprozesses des Feststoffelektrolyten durch die LiCoO<sub>2</sub>-Kathodenschicht abgeschattet sind. Eine weiterführende Untersuchung dieser Grenzfläche während des Ladevorgangs war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Es ist allerdings festzuhalten, dass die synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten ohne weitere Optimierung der Morphologie und der LiCoO<sub>2</sub>/LiPON-Grenzfläche nicht zur Verwendung in Dünnschichtbatterien geeignet sind.

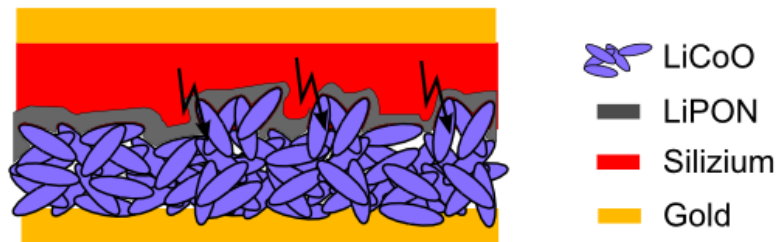


Abbildung 6.4.: Schematische Darstellung eines möglichen Ausfallmechanismus der untersuchten Dünnschichtbatterie. An Positionen, an denen die Bedeckung der LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode mit LiPON-Elektrolyt unzureichend ist, können sich während des Ladevorgangs Kontaktstellen zwischen LiCoO<sub>2</sub>-Kathode und Silizium-Anode ausbilden.

### 6.0.3 Zusammenfassung

Die Dünnschichtbatterie mit HW-CVD-Siliziumanode zeigt im ersten Ladezyklus elektrochemische Funktionalität. Der Lithium-Ionen-Transfer über die LiCoO<sub>2</sub>/LiPON- und die LiPON/Silizium-Grenzfläche ist möglich. Die Dünnschichtbatterie zeigt einen geringen Serienwiderstand von 440 Ω, der im Vergleich zu Referenzbatterien aus der Arbeit von Schwöbel mit einem Serienwiderstand von 1440 Ω gering ist [123]. Nach dem ersten Ladezyklus verliert die Dünnschichtbatterie hingegen ihre Funktionalität. Als Ursache wird eine mangelnde Passivierung der Batterieoberfläche vermutet, die sich durch Ausscheidungen an der Oberfläche, bei denen es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um Lithium handelt, bemerkbar macht. Zur erfolgreichen Verwendung von Silizium als Elektrode im Dünnschichtbatterieverbund bedarf es daher zunächst der weiteren Optimierung in der Passivierung der Dünnschichtbatterie oder der Entwicklung von Diffusionsbarrieren.

Die Dünnschichtbatterie mit der MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Kathode zeigt bereits im ersten Ladezyklus keine elektrochemische Funktionalität. Es wird vermutet, dass es zur Ausbildung von elektrisch leitenden Pfaden innerhalb der Elektrode kommt, die den Ladevorgang der Dünnschichtbatterie behindern. Eine Ursache hierfür kann die schlechte Bedeckung der LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode mit Feststoffelektrolyt sein, die sich aufgrund der Morphologie der Elektrode ergibt. Ohne weitere Optimierung hinsichtlich der Morphologie der LiCoO<sub>2</sub>-Schichten sind die MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten daher in dem in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtbatterieverbund ungeeignet. Auch die Entwicklung einer LiPON-Abscheidungs-methode mit hoher 3D-Beschichtungsfähigkeit kann hier zum Erfolg führen. .

---

## 7 Einfluss von gasförmigen Spezies im Reaktionsgas auf die chemische und elektronische Struktur von LiCoO<sub>2</sub>-Oberflächen

---

### 7.1 Einleitung

---

Die Reaktion von Elektrodenmaterialien mit gasförmigen, molekularen Spezies ist sowohl für die Herstellung als auch zur weiteren Prozessierung von Elektroden interessant. So wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die mittels MOCVD hergestellten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten nach der Synthese teilweise hohe Anteile an Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Verunreinigungen aufweisen. Es ist anzunehmen, dass diese Verunreinigungen zum einen aufgrund der chemischen Zersetzungsreaktion der beiden Präkursoren entstehen können, zum anderen allerdings auch durch die Reaktion der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit in dem Reaktorgasgemisch enthaltenen Gasen. Diese Gase können auch Reaktionsprodukte wie z. B. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O oder auch O<sub>2</sub> sein. Um die Wechselwirkung dieser Gase mit der abgeschiedenen LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht zu untersuchen, wurden in diesem Kapitel LiCoO<sub>2</sub>-Modellelektroden nach der Sputter-Synthese ohne Verlassen des Vakuums mit O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Laborluft in Kontakt gebracht und mittels XPS und UPS charakterisiert. Zusätzlich wurde eine LiCoO<sub>2</sub>-Oberfläche an Luft mit einem Wassertropfen benetzt und anschließend charakterisiert. Neben der chemischen Struktur wurde im Rahmen dieser Untersuchungen zudem die elektronische Struktur der LiCoO<sub>2</sub>-Oberflächen charakterisiert.

Teilergebnisse des vorliegenden Kapitels wurden in [223] veröffentlicht.

---

### 7.2 Einfluss von O<sub>2</sub>

---

Zur Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf die chemische und elektronische Struktur von LiCoO<sub>2</sub>-Oberflächen wurden mittels Sputterdeposition synthetisierte LiCoO<sub>2</sub>-Proben für eine Stunde bei den in Tabelle 7.1 dargestellten Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen getempert. Die Probenpräparation wurde in der Anodenkammer des Daisy-Bats durchgeführt, die anschließende Analyse erfolgte in der Analyseeinheit des Daisy-Bats. Der Sauerstoffpartialdruck wurde hierbei über das Argon zu Sauerstoffverhältnis eingestellt.

Abbildung 7.1 zeigt Co2p-, Li1s-, O1s- sowie C1s-Spektren der untersuchten Proben. Alle Spektren zeigen mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck eine Verschiebung der Emissionen zu höheren Bindungsenergien,

Tabelle 7.1.: Probenübersicht der in Sauerstoff getemperten Proben.

Probe	T <sub>Substrat</sub> [°C]	Kammerdruck [mbar]	p <sub>O<sub>2</sub></sub> [mbar]	Zeit [h]
Ox 1	550	8*10 <sup>-3</sup>	0	1
Ox 2	550	8*10 <sup>-3</sup>	8*10 <sup>-4</sup>	1
Ox 3	550	8*10 <sup>-3</sup>	7,2*10 <sup>-3</sup>	1
Ox 4	550	0,7	0,7	1



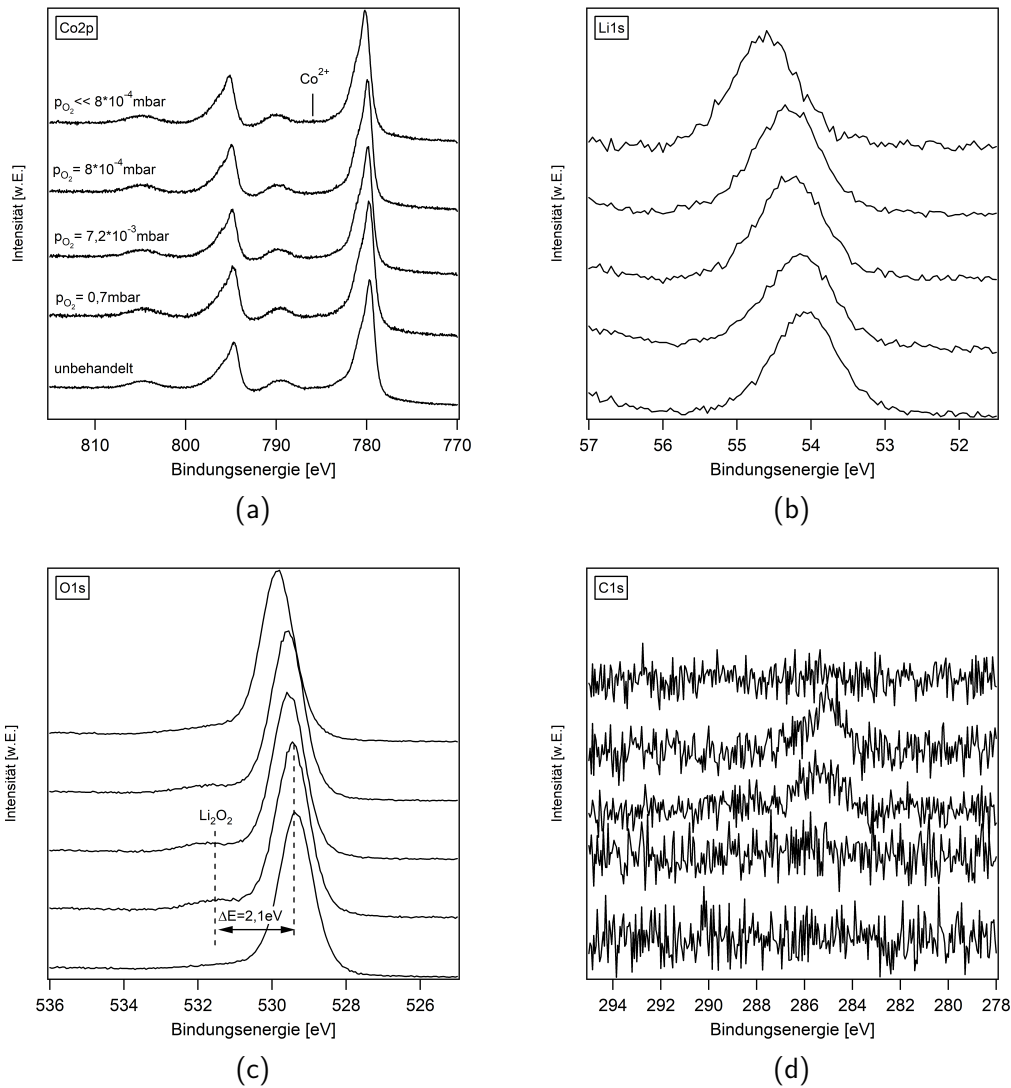


Abbildung 7.1.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) von  $LiCoO_2$ -Dünnschichtproben die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken getempert wurden.

was darauf hindeutet, dass eine Bandverbiegung vorliegt. Die Co2p-Spektren zeigen eine Hauptemission bei Bindungsenergien von 779,7–780,0 eV sowie Satellitenstrukturen bei einer Bindungsenergie von 789,9 eV. Zusätzlich sind die durch Spin-Bahn-Kopplung auftretenden Nebenemissionen bei Bindungsenergien von größer 795 eV zu erkennen. Die bei einem Sauerstoffpartialdruck von weniger als  $8 \cdot 10^{-4}$  mbar getemperte Probe zeigt zudem ein Signal bei 785,9 eV. Die Li1s-Emissionen zeigen eine Komponente bei Bindungsenergien von 54,1 eV–54,6 eV. In den O1s-Emissionen sind zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 529,4 eV–529,8 eV sowie bei höheren Bindungsenergien von 531,5–531,9 eV zu erkennen. Die C1s-Emissionen zeigen eine Komponente bei einer Bindungsenergie von 285,1 eV.

Die bei Bindungsenergien von 779,7–780,0 eV, 54,1–54,6 eV und 529,4–529,8 eV auftretenden Emissionen in den Co2p-, Li1s- und O1s-Spektren sind Kobalt, Sauerstoff und Lithium-Atomen des  $LiCoO_2$ -Gitters zuzuordnen. Die Satellitenstruktur im Co2p-Spektrum der in reinem Argon getemperten Probe bei einer Bindungsenergie von 785,9 eV wird dem Auftreten von  $Co^{2+}$ -Spezies (siehe Kapitel 5.3) zugeschrieben. Auf Grundlage der Arbeit von Späth wird die Emission mit einem Abstand von 2,1 eV von der O1s-Hauptemission

$\text{Li}_2\text{O}_2$  zugeordnet [224]. Die bei 285,1 eV auftretende Komponente im C1s-Spektrum resultiert vom Kohlenstoff bzw. von Kohlenwasserstoffen [119].

In den XPS-Spektren ist insgesamt zu erkennen, dass sich das Fermi-niveau aufgrund der Temperung in den verwendeten Sauerstoffpartialdrücken verschiebt. Zusätzlich kommt es zur Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  sowie bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken zu einer Reduktion der Kobalt-Atome von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{2+}$ . Abbildung 7.2 a) zeigt die Bindungsenergie der Co2p-, O1s- und Li1s-Kernniveaus in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Es ist zu erkennen, dass alle Emissionen bei geringen Sauerstoffpartialdrücken zu höheren

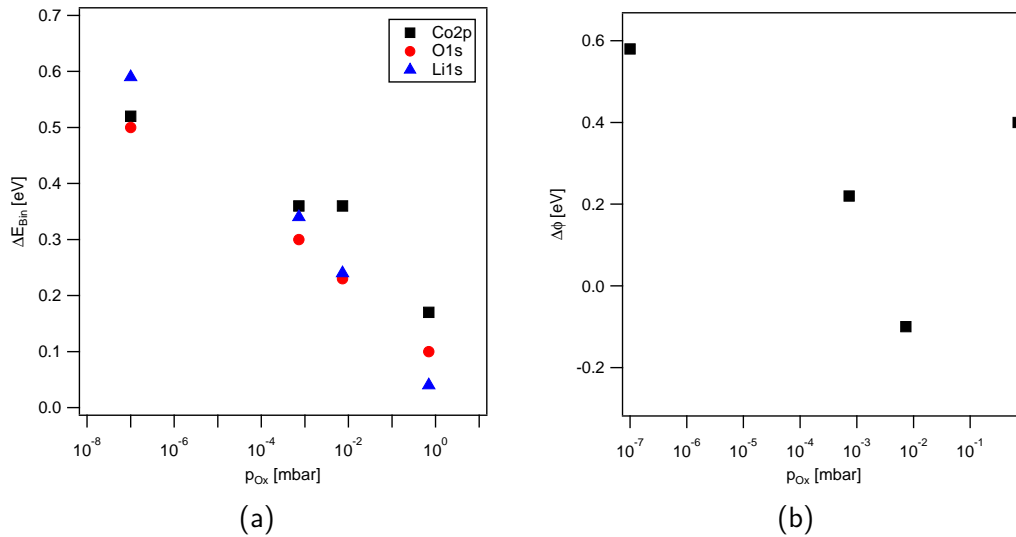


Abbildung 7.2.: Verlauf der Bindungsenergieverschiebung der Li1s-, Co2p und O1s-Kernniveaus (a) sowie der Austrittsarbeit (b) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks.

Bindungsenergien verschoben sind. Bei Temperung in einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 1 mbar beträgt die Verschiebung 0,1 eV und nimmt bis auf den Wert 0,5 eV in reinem Argon zu. Zusätzlich ist in Abbildung 7.2 b) die aus UPS-Messungen bestimmte Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks dargestellt. Da die Proben Ox2 und Ox3 in den C1s-Spektren Kohlenstoffreste zeigen, ist davon auszugehen, dass die bestimmten Austrittsarbeiten dieser beiden Proben von den Kohlenstoffadsorbaten beeinflusst sein können. Aus diesem Grund werden im weiteren Verlauf nur die Austrittsarbeiten der Proben Ox1 und Ox4 betrachtet. Es ist zu erkennen, dass die Änderung der Austrittsarbeit nach Tempern in hohem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar 0,4 eV und bei Temperung in sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck 0,6 eV beträgt. Werden diese Werte mit der Bindungsenergieverschiebung der Kernniveaus von 0,1 eV und 0,5 eV verglichen, so ist ersichtlich, dass Oberflächendipole ausgebildet werden.

Aus den Bindungsenergie- und Austrittsarbeitsveränderungen kann die elektronische Struktur der untersuchten Elektroden bestimmt werden. Abbildung 7.3 zeigt die schematischen Bandverläufe der beiden Extremfälle von niedrigem ( $p_{\text{O}_2} \leq 10^{-4}$  mbar) und hohem ( $p_{\text{O}_2} \sim 0,7$  mbar) Sauerstoffpartialdruck. Es ist zu erkennen, dass das Fermi-niveau in beiden Fällen erhöht ist und dass Oberflächendipole von 0,1 bzw. 0,3 eV ausgebildet werden. Diese Art der Bandverbiegung tritt im Allgemeinen auf, wenn negative Ladung an der Oberfläche akkumuliert. Tukamoto und Wolfenstine et al. diskutieren im Zusammenhang mit der Leitfähigkeitsminderung von in sauerstoffarmen Atmosphären getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Proben die Bildung von Sauerstoffleerstellen unter der Zurücklassung von Elektronen als mögliche Ursache der Leitfähigkeitsminderung [225, 226]. Dieser Mechanismus führt zur Auslöschung von Löchern und damit zu einer Erhöhung des

Ferminiveaus und kann auch die Ursache für den hier beobachteten Anstieg des Ferminiveaus sein. In Bezug auf die CVD-Synthese, bei der typischerweise Sauerstoffpartialdrücke von 0,03–0,1 mbar vorliegen, ist davon auszugehen, dass die gebildeten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten während der Synthese in der Oberflächenregion an Sauerstoff verarmen und das Ferminiveau an der Oberfläche der Schichten erhöht ist. Wird die Bindungsenergieverschiebung bei einem Partialdruck von 0,1 mbar über Abbildung 7.2 a) abgeschätzt, ist ein Wert zwischen 0,1 eV und 0,2 eV zu erwarten. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass  $\text{Li}_2\text{O}_2$  an der Oberfläche gebildet wird.

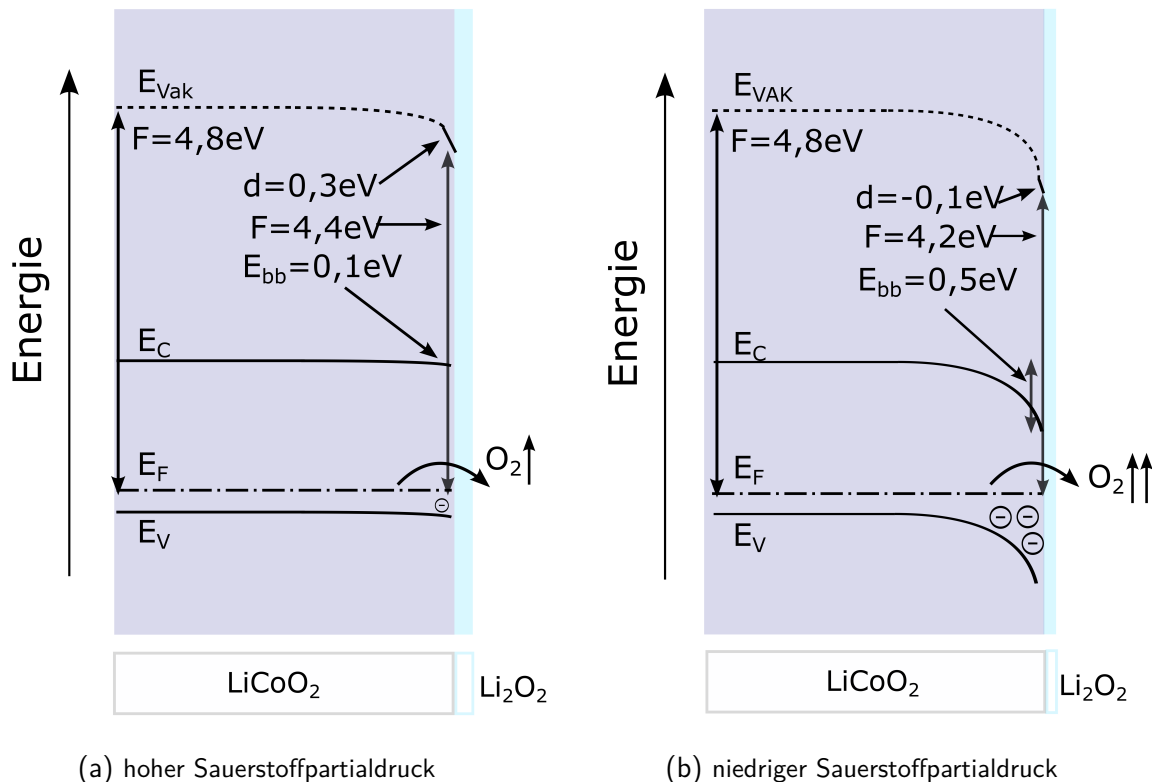


Abbildung 7.3.: Schematische Darstellung des Banddiagramms einer in niedrigem Sauerstoffpartialdruck und in hohem Sauerstoffpartialdruck getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtelektrode.

### 7.3 Einfluss von $\text{CO}_2$

Zur Untersuchung des Einflusses von  $\text{CO}_2$  auf die chemische Struktur der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode wurde eine  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtprobe in der Anodenkammer bei einem Druck von  $10^{-2}$  mbar für 30 Minuten einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre ausgesetzt. Anschließend wurden XPS- und UPS-Messungen durchgeführt.

Abbildung 7.4 zeigt  $\text{Co}2p$ -,  $\text{Li}1s$ -,  $\text{O}1s$ - sowie  $\text{C}1s$ -Emissionsspektren der unbehandelten und der  $\text{CO}_2$ -ausgesetzten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht. Die  $\text{Co}2p$ -Spektren der Proben weisen neben den Hauptkomponenten bei 779,8 eV die typischen Spin-Bahn-aufgespaltenen Komponenten bei Bindungsenergien größer 792 eV sowie die typischen Satellitenstrukturen bei einer Bindungsenergie von 789,6 eV auf. Die  $\text{Li}1s$ -Emissionen der Proben zeigen eine Komponente bei Bindungsenergien von 54,2–54,1 eV. In der  $\text{O}1s$ -Emission sind drei Komponenten bei Bindungsenergien von 529,6 eV, 531,0 eV und 532,0 eV zu erkennen. Die  $\text{C}1s$ -Emission der  $\text{CO}_2$ -ausgesetzten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtprobe zeigt zwei Komponenten bei Bindungsenergien von 284,7 eV und

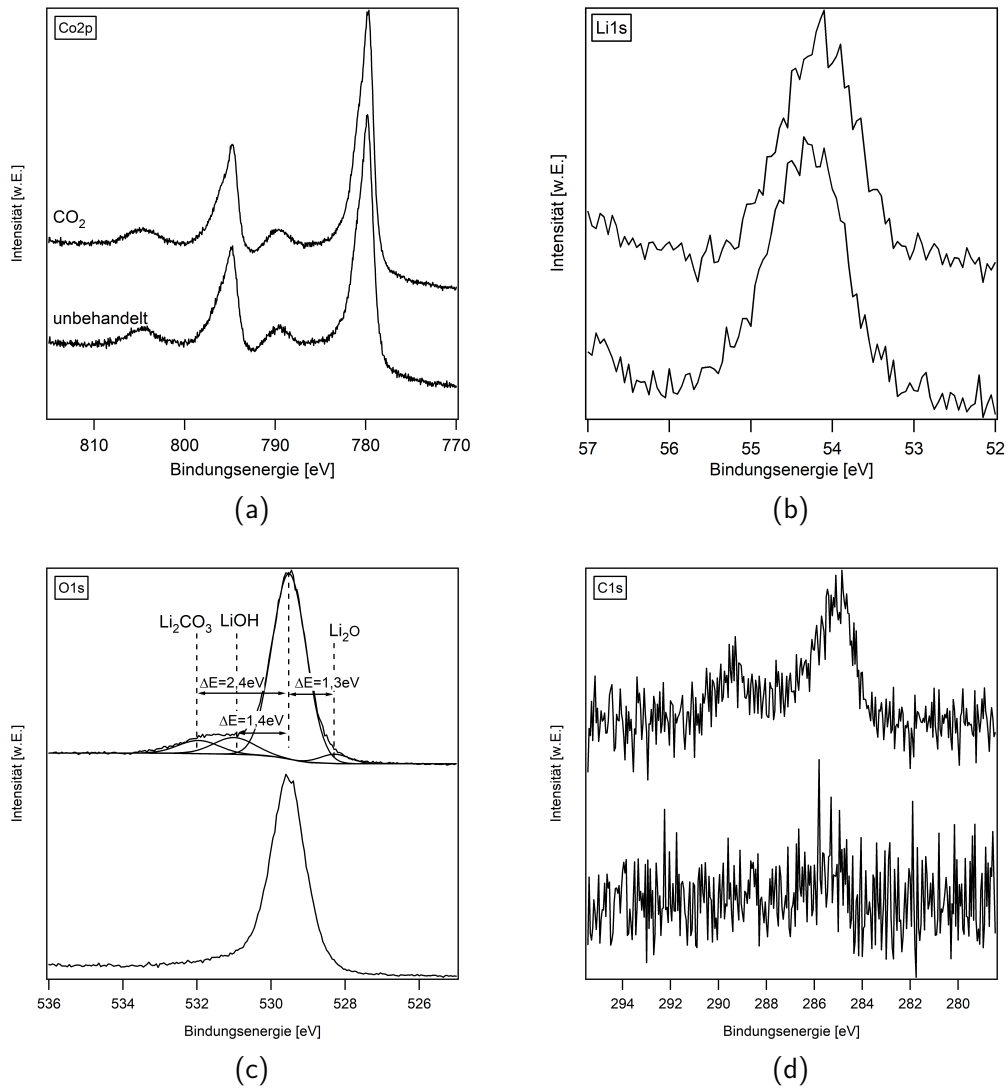
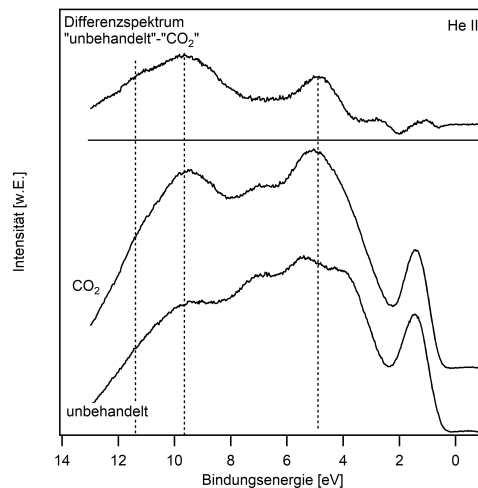


Abbildung 7.4.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) einer unbehandelten und einer CO<sub>2</sub> ausgesetzten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtprobe.

288,9 eV. In Abbildung 7.5 ist zusätzlich das mittels UPS-Messungen bestimmte Valenzbandspektrum der unbehandelten und der mit CO<sub>2</sub> in Kontakt gebrachten Probe abgebildet. Hier sind zwei breite Emissionen bei 4,9 eV und 9,6 eV sowie eine sehr schwache Emission bei einer Bindungsenergie von 11,4 eV zu erkennen. Die Komponenten bei 779,8 eV, 54,1 eV und 529,6 eV werden LiCoO<sub>2</sub> zugeordnet. Die zusätzlich auftretenden Komponenten in den O1s- sowie C1s-Emissionen können im Allgemeinen Kohlenstoffsauerstoff- oder Kohlenwasserstoff-Verbindungen zugeordnet werden [119, 227]. Aufgrund der im C1s-Spektrum auftretenden Emission bei einer Bindungsenergie von 288,9 eV, die eindeutig Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zuzuordnen ist, wird die Sauerstoffemission bei 531,1 eV ebenfalls Karbonatverbindungen zugeordnet. Die Komponente bei 532 eV kann prinzipiell sowohl LiOH als auch Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeordnet werden [119]. Zur Identifikation wird im Folgenden unterstützend das Valenzbandspektrum herangezogen. In der Arbeit von Enslin et al. wurden die Valenzbandsignaturen der Materialien Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und LiOH mittels UPS und der Bildung von Differenzspektren identifiziert [182]. Für Li<sub>2</sub>O wurde eine (relativ breite) Komponente bei 6,0 eV, für Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zwei Komponenten bei 8,5 eV und 12,5 eV, für LiOH zwei Komponenten bei 7,5 eV und 11,0 eV und für Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> drei Komponenten



(a)

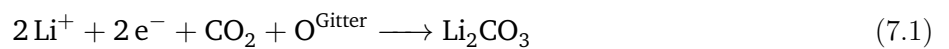
Abbildung 7.5.: VB-Spektrum einer unbehandelten und einer  $\text{CO}_2$  ausgesetzten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtprobe sowie das dazugehörige Differenzspektrum.

bei 8,4 eV, 13,1 eV und 15,2 eV gefunden. Durch die Zuordnung von Lithiumoxid in den XPS-Spektren wird die Komponente bei 5,2 eV Lithiumoxid zugeordnet. Die Abweichungen in der Bindungsenergie zu den Ergebnissen von Enslin et al. können durch unterschiedliche Positionen des Fermi-niveaus zustande kommen. Die Peakmaxima werden somit bei den dargestellten Messungen tendenziell bei kleineren Bindungsenergien erwartet. Unter Berücksichtigung dieser Tendenz kann der Peak bei 4,9 eV  $\text{Li}_2\text{O}$ , der Peak bei 9,6 eV Lithiumhydroxid und die leichte Erhöhung bei 11,4 eV Lithiumcarbonat zugeordnet werden. Die zusätzlich zu erwartende Emission für Karbonate bei etwa 7 eV ist nicht zu erkennen. Es wird davon ausgegangen, dass sie sich aufgrund der geringen Mengen an  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und der unterschiedlichen Emissionen, die in diesem Bereich aufgrund der vorhandenen Verbindungen auftreten, nicht stark vom Untergrund abhebt. Die C1s-Komponente bei höheren Bindungsenergien kann, wie bereits erwähnt, Karbonatverbindungen, die Komponente bei kleineren Bindungsenergien Kohlenstoff zugeordnet werden. Da weder die Co2p- noch die Li1s-Emission auf eine Veränderung der chemischen Umgebung der jeweiligen Atomsorte hindeutet, können die Hydroxid- und Karbonatverbindungen nicht eindeutig Lithium oder Kobalt zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Menge an Karbonat- und Hydroxid-Verbindungen, des geringen Wirkungsquerschnitts des Lithiumatoms und der relativ nahen energetischen Lage der Li1s-Signale in  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiOH}$  wird klar, dass die XPS-Analyse nicht fähig ist, die geringen Mengen an gebildetem Lithiumkarbonat und Lithiumhydroxid im Li1s-Niveau aufzulösen. Da zudem bekannt ist, dass auf  $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Passivierungsschichten gebildet werden [228], wird im weiteren Verlauf angenommen, dass es sich bei den gemessenen Karbonat- und Hydroxid-Komponenten um  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  handelt. Insgesamt ist zu erkennen, dass durch den Kontakt der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode mit Kohlendioxid die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}$  auf der Oberfläche gebildet werden. Zusätzlich ist auch Kohlenstoff an der Oberfläche zu erkennen. In der Literatur wurden bei der Adsorption von  $\text{CO}_2$  auf unterschiedlichen Materialien verschiedene Adsorbate nachgewiesen. In der Arbeit von Freud et al. wurden die Ergebnisse hierzu zusammengefasst [229]. Im Wesentlichen wurden die Physisorption, die Chemisorption und die Dissoziation von  $\text{CO}_2$  sowie die Karbonatbildung beobachtet. Die Karbonate können dabei nach der Adsorption auch bei höheren Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur stabil sein [229, 230]. Bei der Bildung von Karbonaten ist

Tabelle 7.2.: Co2p-, Li1s-, O1s-Bindungsenergie sowie Austrittsarbeit der untersuchten Probe im unbehandelten und im CO<sub>2</sub> ausgesetzten Zustand.

	nach Synthese	nach CO <sub>2</sub> -Kontakt
E <sub>Bin</sub> Li1s	54,3 eV	54,2 eV
E <sub>Bin</sub> O1s	529,5 eV	529,4 eV
E <sub>Bin</sub> Co2p	779,7 eV	779,6 eV
Austrittsarbeit	4,9 eV	4,4 eV

für gewöhnlich der Gittersauerstoff des Substrats beteiligt. Auf Grundlage der hier vorgestellten Ergebnisse ist daher der in Formel 7.1 dargestellte Bildungsmechanismus für die beobachteten Karbonate denkbar.



Diese Reaktion zeigt, dass Lithium an der Oberfläche von LiCoO<sub>2</sub> reaktiv ist. Da die gebildeten Karbonate nach dem Kontakt mit CO<sub>2</sub> auf dem Substrat verbleiben, ist es wahrscheinlich, dass die auf der Oberfläche gebildeten Karbonate stabil sind. Zur Bildung von Li<sub>2</sub>O an der Oberfläche bedarf es zusätzlichen Sauerstoff. Dieser sollte in dem verwendeten Aufbau prinzipiell nicht vorhanden sein. In der Literatur [230] wird auf Metall- und Metalloxid-Oberflächen auch eine Zersetzung von chemisorbierten Karbonaten beobachtet. Hierbei werden auf Metall-Oxiden als Reaktionsprodukte für gewöhnlich CO<sub>2</sub> und auf der Oberfläche gebundener Sauerstoff beobachtet. Es ist vorstellbar, dass dieser Sauerstoff als Quelle zur Li<sub>2</sub>O-Bildung zur Verfügung steht. Eine weitere potenzielle Quelle könnte adsorbierter Sauerstoff sein. Für die zusätzlich zu erkennenden LiOH- und Kohlenstoffverbindungen kann auf Grundlage der Ergebnisse kein Reaktionsmechanismus erarbeitet werden. Es ist vorstellbar, dass adsorbiertes Wasser eine Rolle bei der Bildung dieser Verbindungen spielt, hierauf wird allerdings im weiteren Verlauf nicht detaillierter eingegangen. Tabelle 7.2 zeigt die Bindungsenergien der Li1s-, O1s- und Co2p-Kernniveaus sowie die Austrittsarbeit nach der Synthese sowie nach Kontakt mit CO<sub>2</sub>. Es ist zu erkennen, dass eine sehr geringe Bandverbiegung nach oben vorliegt. Dies deutet auf eine Akkumulation von positiven Ladungsträgern in LiCoO<sub>2</sub> an der Grenzfläche hin. Da Lithium-Ionen aus LiCoO<sub>2</sub> in die Oberflächenschicht eingebaut werden, ist die Akkumulation von Lithium-Ionen an der Grenzfläche unwahrscheinlich und es ist davon auszugehen, dass ein Elektronentransfer von LiCoO<sub>2</sub> zu CO<sub>2</sub> stattfindet. Diese Beobachtung passt auch zu dem in Formel 7.1 erarbeiteten Reaktionsmechanismus.

---

## 7.4 Einfluss von H<sub>2</sub>O

---

Zur Untersuchung des Einflusses von Wasser auf die chemische und elektronische Struktur der LiCoO<sub>2</sub>-Oberfläche wurde ein Adsorptionsexperiment an SoLiAS bei BESSY 2 durchgeführt. Die untersuchte LiCoO<sub>2</sub>-Probe wurde hierbei mittels Kathodenzertäubung in der zum BESSY 2 transferierten Anodenkammer des Daisy-Bat synthetisiert. Zusätzlich wurde die Probenaufnahme mithilfe von flüssigem Stickstoff auf 103 K gekühlt. Anschließend wurde schrittweise Wasser auf der Probe adsorbiert und zwischen jedem Adsorptionsschritt wurden XPS-Messungen durchgeführt. Der Kammerdruck betrug hierbei 1x10<sup>-7</sup> mbar und es wurden unterschiedliche Expositionszeiten verwendet, die einer nominellen Adsorption von 0,1 L bis

3,1 L entsprechen. Nach dem letzten Adsorptionsschritt wurde die Probe von dem gekühlten Manipulator entfernt, das adsorbierte Wasser dementsprechend desorbiert und die Probe anschließend mittels XPS charakterisiert.

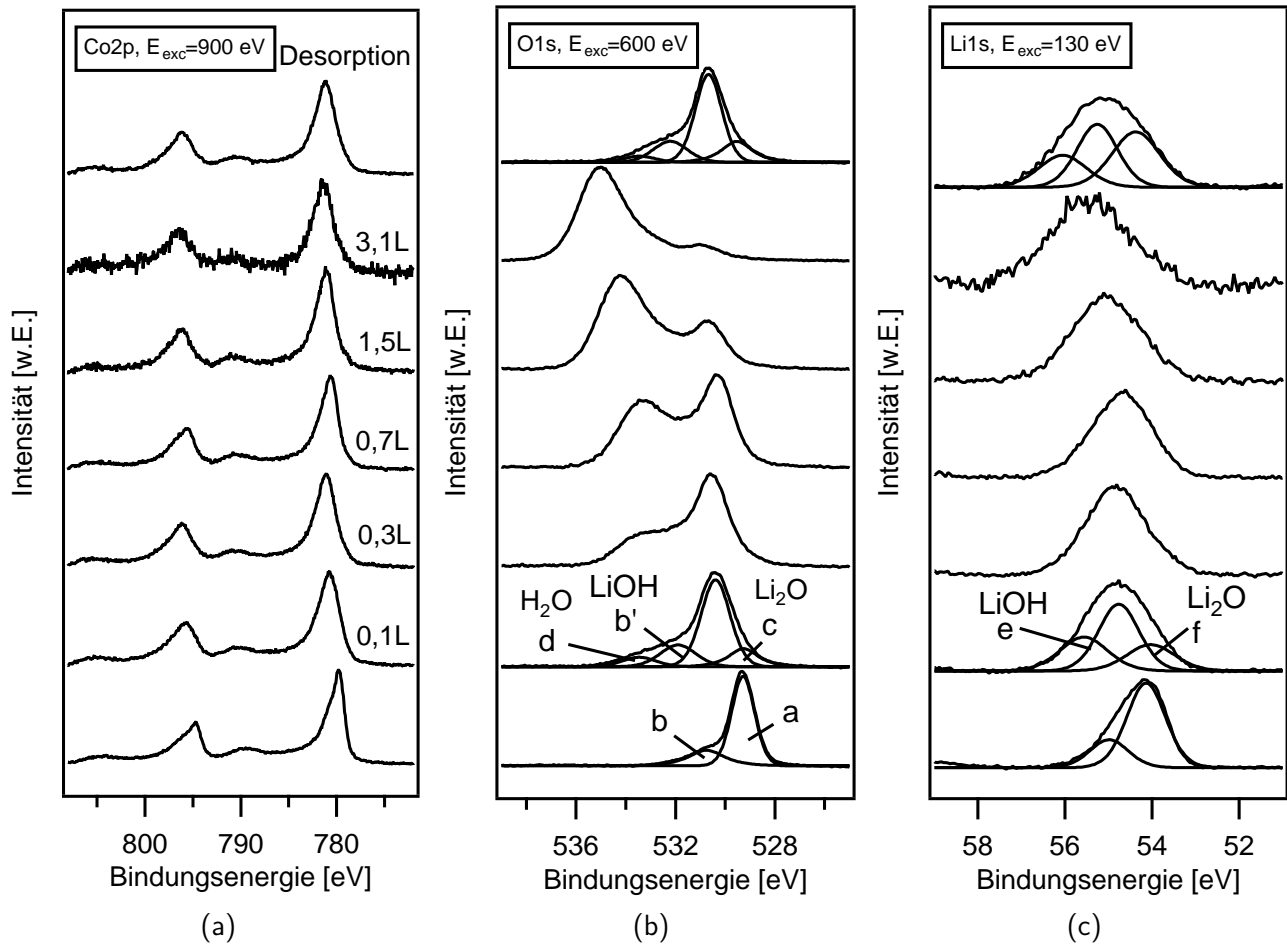


Abbildung 7.6.: Verlauf der Co2p- (a), O1s- (b), Li1s-Detaillspektren (c) während des Wasser-Adsorptionsexperiments. Die Spektren wurden nach Shirley Untergrund-korrigiert [231] und auf die Maximalintensität normiert.

Abbildung 7.6 zeigt den Verlauf der Co2p-, O1s- und der Li1s-Spektren im unbehandelten Zustand, nach Exposition von unterschiedlichen Mengen Wasser sowie nach dem Desorptionsschritt. Alle Detailspektren zeigen eine ähnliche Bindungsenergieverschiebung während des Experiments, was auf eine Bandverbiegung an der Oberfläche der Probe hindeutet.

Das Co2p-Emissionsspektrum der unbehandelten LiCoO<sub>2</sub>-Probe zeigt die typische Signatur mit Multiplett-Aufspaltung aufgrund von Spin-Bahn-Kopplungseffekten [232–234]. Des Weiteren sind typische Satellitenstrukturen zu erkennen. Die Position der Co2p-Emission bei 779,7 eV sowie der Abstand zwischen Hauptemission und Satellit von 9,9 eV sind typische Werte für LiCoO<sub>2</sub> und für Kobalt im Oxidationszustand +3 [232, 235]. Nach dem ersten Adsorptionsschritt sind geringe, aber signifikante Veränderungen in der Co2p-Emission zu erkennen, die sich im weiteren Verlauf des Adsorptionsexperiments nicht weiter verändern.

---

Die Hauptemission zeigt dabei eine leichte Verbreiterung sowie eine Bindungsenergieverschiebung zu höheren Bindungsenergien mit einem leicht verringerten Abstand der Satellitenstruktur von der Hauptemission von 9,5 eV. Es kann mit diesem Experiment nicht abschließend geklärt werden, was diese Veränderung der Co2p-Emission zu bedeuten hat. Weder die Veränderung des Oxidationszustands zu 2+ noch zu 4+ würde die Emission auf diese Weise verändern. Die Bildung von  $\text{Co}^{4+}$  ist für gewöhnlich nicht mit einer Veränderung der Hauptemission-Satellit-Distanz, dafür aber mit einer Verringerung der relativen Intensität des Satelliten verbunden [236, 237]. Die Bildung von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen ist für gewöhnlich mit dem Auftreten einer Satellitenstruktur mit einem Hauptemission-Satelliten-Abstand von etwa 6 eV verbunden [238, 239]. Es ist daher naheliegend, nicht von einer Änderung des Oxidationszustands der Kobaltatome auszugehen. Die Oxidation der Kobalt-Ionen kann zusätzlich auch aufgrund der Natur der Bandverbiegung ausgeschlossen werden. Die beobachtete Bandverbiegung nach unten deutet darauf hin, dass negative Ladungen an der Grenzfläche akkumuliert werden, was eine Reduktion des Kobalts hervorrufen sollte.

Die O1s-Emission der unbehandelten  $\text{LiCoO}_2$ -Probe zeigt die typische Hauptkomponente bei 529,3 eV (Komponente a) sowie eine Oberflächenkomponente bei 530,6 eV (Komponente b) [240]. Nach dem ersten Adsorptionsschritt kommen weitere Emissionen bei kleineren und geringeren Bindungsenergien hinzu, die durch vier Emissionsprofile angefitet werden können. Die Hauptkomponente liegt hierbei bei einer Bindungsenergie von 531 eV, die Komponenten c, b' und d bei Bindungsenergien von 529,3 eV, 532 eV und 533,4 eV. Die Komponente bei höchster Bindungsenergie (d) wird nach Henderson et al. adsorbiertem  $\text{H}_2\text{O}$  zugeordnet [241]. Der Verlauf der Valenzbandspektren in Abbildung 7.7 wird weiter unten beschrieben und bestätigt diese Zuordnung. Die Komponente b' bei geringer Bindungsenergie wird LiOH-Verbindungen zugeordnet [181, 242]. Hierzu muss vermerkt werden, dass diese Komponente auch den zuvor bereits anwesenden Oberflächenkomponenten zugeordnet werden kann, in diesem Fall aber nicht zugeordnet wurde. Die Komponente c kann Verbindungen des Typs  $\text{LiO}_x$  zugeordnet werden. Für  $\text{Li}_2\text{O}$  können unterschiedliche Bindungsenergie-Werte in der Literatur gefunden werden [180, 182]. Daher ist eine Zuordnung zunächst nicht eindeutig möglich. In der Doktorarbeit von Ensling finden sich jedoch Referenzspektren, in denen  $\text{Li}_2\text{O}$ -Verbindungen, die in  $\text{LiCoO}_2$  als Verunreinigungen eingebaut wurden, in Relation zu den  $\text{LiCoO}_2$ -Emissionen gesetzt werden [55], was eine Auswertung ermöglicht. Die Spektren zeigen, dass  $\text{Li}_2\text{O}$ -Verbindungen als einzige lithiumhaltige Verunreinigungsverbindung bei kleineren Bindungsenergien als die Hauptemission von  $\text{LiCoO}_2$  auftreten, was die Zuordnung zu  $\text{Li}_2\text{O}$  schlüssig macht.

Mit weiterer Adsorption steigt die Intensität der Wasser zugeordneten Komponente an. Bei hohen Adsorptionismengen verschiebt sich diese Komponente zusätzlich zu höheren Bindungsenergien, was auf Aufladungseffekte zurückzuführen ist. Die Hydroxid- und Oxidkomponenten nehmen während der Adsorption nur wenig an Intensität zu. Nach der Desorption zeigt die O1s-Emission im Wesentlichen die gleichen Komponenten wie beim ersten Adsorptionsschritt. Der Verlauf der O1s-Emissionen deutet daher insgesamt darauf hin, dass zunächst eine chemische Wechselwirkung zwischen Wasser und der Elektrode stattfindet und anschließend  $\text{H}_2\text{O}$  molekular über H-Brückenbindungen physisorbiert wird. Die auftretenden Bindungsenergieverschiebungen der einzelnen Komponenten können im Fall der Wasserkomponente auf Aufladungseffekte zurückgeführt werden. Aufgrund der nach der Desorption weiterhin bestehenden Bindungsenergieverschiebung im Fall der Komponenten a, b und c kann hier davon ausgegangen werden, dass eine Bandverbiegung vorliegt.



Tabelle 7.3.: Übersicht der im Wasseradsorptionsexperiment auftretenden Emissionen mit zugehöriger Bindungsenergie (BE) und der zugeordneten chemischen Verbindung.

Komponente	BE [eV]	Zuordnung
O1s		
a	529,3	Gittersauerstoff [199, 240]
b	530,6	Gittersauerstoff [199, 240]
b'	532	LiOH [242, 243]
c	529,3	Li <sub>2</sub> O [55]
d	533	adsorbiertes H <sub>2</sub> O [241]
Li1s		
e	55,6	LiOH [55, 180, 243]
f	53,9	Li <sub>2</sub> O[55]

Die Li1s-Emission der unbehandelten Probe zeigt ebenfalls die typische, leicht asymmetrische Form von LiCoO<sub>2</sub>-Proben mit einer Hauptkomponente bei 54,1 eV und einer Oberflächenkomponente bei 54,9 eV die bei kleinen Anregungsenergien gemessen wurden [233, 234, 242]. Nach dem ersten Adsorptionsschritt verschiebt sich die Li1s-Emission zu höheren Bindungsenergien und zeigt eine signifikante Verbreiterung. Dies deutet darauf hin, dass mindestens eine zusätzliche Komponente bei einer im Vergleich zur Hauptemission kleineren Bindungsenergie auftritt. Das Spektrum kann mit drei Komponenten angefitet werden. Die Komponente f bei kleineren Bindungsenergien von 53,9 eV kann prinzipiell Li<sub>2</sub>O oder Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeordnet werden [182]. In diesem Fall ist die Zuordnung zu Li<sub>2</sub>O aufgrund der korrelierenden Komponenten in der Sauerstoffemission schlüssiger. Die Komponente e bei hohen Bindungsenergien von 55,6 eV wird einer Kombination aus Lithiumhydroxid [55, 180, 243] sowie den verbleibenden Oberflächenkomponenten zugeordnet, die aufgrund unterschiedlicher chemischer Umgebungen der Lithiumatome an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen zustande kommt.

Abbildung 7.7 zeigt den Verlauf der Valenzbandspektren während des Experiments. Nach dem ersten

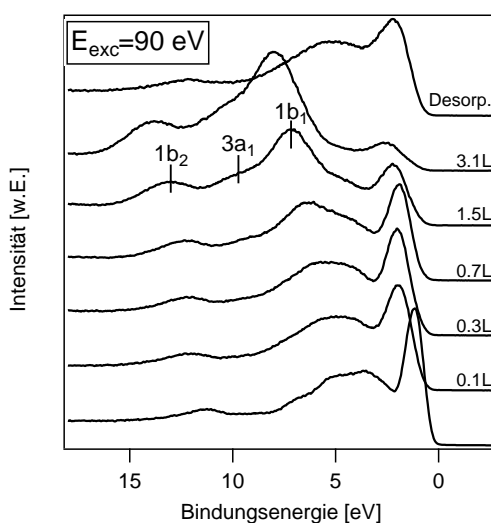


Abbildung 7.7.: Verlauf der Valenzbandspektren während des Wasseradsorptionsexperiments. Die HOMO-Level von Wasser wurden aus der Literatur entnommen [241, 244].

Adsorptionsschritt zeigt das Spektrum zusätzliche Emissionen bei Bindungsenergien von 4–9 eV. Typische Emissionen liegen für Li<sub>2</sub>O im Bindungsenergiebereich von 4,5 eV bis 10 eV, für LiOH im Bindungsenergiebereich von 7–10 eV [182, 245]. Die im Valenzbandspektrum beobachteten Emissionen sind somit konsistent mit den zuvor durchgeführten Zuordnungen der XPS-Emissionen zu Li<sub>2</sub>O und LiOH. Dies ist konsistent

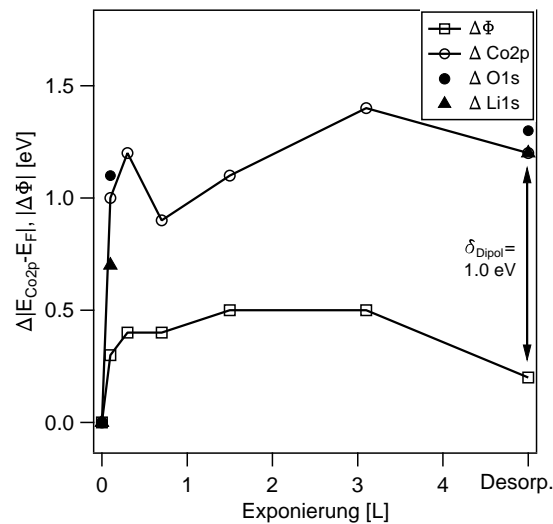


Abbildung 7.8.: Verlauf der Bindungsenergien der Co2p-, O1s- und Li1s-Rumpfniveaus sowie der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Wasser-Exponierung. Die Ausbildung des Grenzflächendipols  $\delta_{\text{Dipol}}$  ist ebenfalls angedeutet.

mit der Anwesenheit von Li<sub>2</sub>O und LiOH, deren typische Emissionen im Bindungsenergiebereich von 4,5 eV–10 eV für Li<sub>2</sub>O und 7–10 eV für LiOH liegen [182, 245]. In den nachfolgenden Adsorptionsschritten sind keine großen Veränderungen bei kleinen Bindungsenergien zu erkennen. Bei hohen Bindungsenergien von 6–13 eV sind hingegen signifikante Änderungen in der Emissionsstruktur zu erkennen, die den drei besetzten Wasserorbitalen 1b<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub>, 3a<sub>1</sub> von molekular adsorbiertem Wasser in Form von Eis zugeordnet werden [241, 244]. Nach dem Desorptionsschritt ist zu erkennen, dass das Erscheinungsbild der Valenzbandemission dem Spektrum des ersten Adsorptionsschrittes gleicht, was konsistent mit den Beobachtungen in den Rumpfniveaus ist.

Abbildung 7.8 zeigt den Verlauf der Bindungsenergieverschiebung der Co2p-, O1s-, und Li1s-Emissionen sowie den Verlauf des Betrags der Austrittsarbeit während des Adsorptionsexperiments. Es ist zu erkennen, dass sich die Rumpfniveaus annähernd parallel zu höheren Bindungsenergien verschieben. Dies deutet darauf hin, dass es während der Adsorption zu einer Bandverbiegung nach unten kommt (siehe Abb. 7.9). Die Rumpfniveau-Verschiebung beträgt für die Co2p-Emission 1,0 eV nach dem ersten Adsorptionsschritt, steigt während der Adsorption auf Werte von 1,3 eV an und beträgt nach der Desorption 1,2 eV. Die relative Änderung der Austrittsarbeit beim ersten Adsorptionsschritt beträgt -0,3 eV und folgt während des Adsorptionsexperiments annähernd dem Verlauf der Rumpfniveau-Verschiebungen. Nach langen Expositionen ist ein Maximum von -0,5 eV zu erkennen, welches nach der Desorption auf einen Wert von -0,2 eV sinkt.

Zusammenfassend kann aus den Daten geschlossen werden, dass die Wasserexposition von geringen Wassermengen zur Ausbildung einer Grenzflächenschicht führt, was durch das Auftreten von neuen chemischen Spezies im O1s- und Li1s-Spektrum ersichtlich ist. Nach der Ausbildung dieser Grenzschicht findet die

Physisorption von Wasser statt, bei der sich die Oberflächenchemie der Elektrode nur wenig ändert. Die nach dem Desorptionsschritt zu beobachtende Grenzflächenschicht ähnelt stark der beobachteten Grenzflächenschicht nach dem ersten Adsorptionsschritt. Wird eine homogene Schicht angenommen, so kann mit Formel 2.24 (Abschnitt 2.3) und mit der Signaldämpfung des Co2p-Signals nach dem Desorptionsschritt die Schichtdicke der Grenzflächenschicht auf 0,5 nm abgeschätzt werden. Die Ausbildung der Grenzflächenschicht wird von einer starken Bandverbiegung nach unten sowie einer Änderung der Austrittsarbeit begleitet. Da die Bandverbiegung betragsmäßig die Änderung in der Austrittsarbeit überschreitet, ist davon auszugehen, dass ein Grenzflächendipol an der Grenzfläche ausgebildet wird. Er ist ebenfalls in Abbildung 7.8 angedeutet. Im Folgenden wird zunächst die Ausbildung der Grenzflächenschicht und anschließend die Eigenschaften der bedeckten Elektrode diskutiert. Hierbei müssen vor allem Ladungstransfer-Aspekte berücksichtigt werden. Zu beachten ist auch, dass sowohl elektronischer Ladungstransfer in Form von Löchern und Elektronen als auch der ionische Ladungstransfer eine Rolle spielen können.

Die Ausbildung der Grenzflächenschicht ist im Wesentlichen nach dem ersten Kontakt zu Wasser abgeschlossen und es ist daher relativ schwer, den Bildungsmechanismus genauer aufzuklären. Arbeiten von Hausbrand et al., in denen geringe Wassermengen an LiCoO<sub>2</sub>-Elektroden adsorbiert wurden, berichten davon, dass der Kontakt mit Wasser zur Bildung von LiOH führt [242]. Es kann daher vermutet werden, dass Wasser zunächst dissoziativ auf LiCoO<sub>2</sub> adsorbiert. Die in der Arbeit von Hausbrand et al. vermessene, mit LiOH bedeckte Elektrode zeigt jedoch keine Bandverbiegung nach unten und keine Ausbildung von LiO<sub>x</sub>-Verbindungen. Daraus kann geschlossen werden, dass im Vergleich zu dem hier vorliegenden Experiment kaum elektrische Ladungsträger transferiert wurden.

In dem hier gezeigten Fall führt die Exposition mit Wasser zusätzlich zur Bildung von Li<sub>2</sub>O und zur Ausbildung einer Bandverbiegung nach unten. Die Bandverbiegung sowie die damit korrelierten Veränderungen in den Austrittsarbeiten zeigen, dass Ladungstransfer an der Grenzfläche stattfindet und dabei eine elektrochemische Grenzfläche ausgebildet wird, bei der negative Ladungen in der LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode akkumulieren. Es ist davon auszugehen, dass die Bildung der Grenzflächenschicht, die mit einem signifikanten Lithium-Ionen-Transport zur und über die Grenzfläche verbunden ist, aufgrund einer energetisch günstigen Lithium-Ionen-Position an der Grenzfläche oder einer hohen Solvationsenergie von Li<sup>+</sup>-Ionen in H<sub>2</sub>O angetrieben wird.

Das daraus resultierende, bei negativerem Elektrodenpotential gelegene Fermi-niveau kann den Elektronenübertrag zu H<sup>+</sup>-abgeleiteten Spezies an der Elektrodenoberfläche oder im Adsorbat begünstigen und so die Bildung von Li<sub>2</sub>O ermöglichen. Dieser Vorgang ist in den Formeln 7.2–7.6 dargestellt.





Der direkte Elektronentransfer zu Wasser wird aufgrund der großen Bandlücke von Wasser ausgeschlossen. Zur Diskussion der Eigenschaften der mit der Grenzschicht bedeckten Elektrode ist in Abbildung 7.9 das Banddiagramm der Elektrode nach dem Desorptionsschritt abgebildet. Zur Diskussion der experimentellen Daten sind ebenfalls die elektronischen Niveaus von Wasser hinzugefügt.

Die Valenzbandposition ( $E_V$ ) und Vakuumniveauposition ( $E_{\text{vac}}$ ) der ursprünglichen  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode

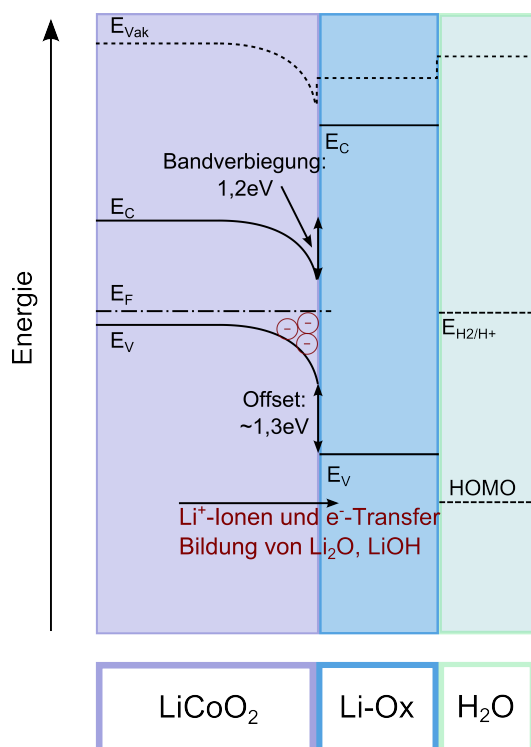


Abbildung 7.9.: Banddiagramm der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode nach dem Desorptionsschritt. Zusätzlich eingezeichnete Energieniveaus sind das Homo-Niveau von Wasser sowie das Potential der Standardwasserstoffelektrode nach Sato [246]. Es sind zusätzlich die Reduktion von Wasser sowie die Generation von Wasserstoff dargestellt.

sind aus dem Abstand des Valenzbandmaximums zur Fermienergie aus dem Valenzbandspektrum und der Austrittsarbeit mit  $0,2\text{ eV}$  bestimmt. Die Austrittsarbeit wurde über die Sekundärelektronenkante für die unbedeckte und bedeckte Probe bestimmt und beträgt jeweils  $5,1\text{ eV}$  und  $4,9\text{ eV}$ . Das Leitungsbandmaximum von  $\text{LiCoO}_2$  wurde mithilfe des in der Literatur veröffentlichten Werts der Bandlücke für  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten von  $2,1\text{ eV}$  konstruiert [247]. Die Bandverbiegung wurde aus den Bindungsenergieverschiebungen der  $\text{Co}2p$ -Spektren ermittelt (siehe Abb. 7.8). Der Grenzflächendipol von  $1,0\text{ eV}$  wurde aus der Änderung der Austrittsarbeit von unbehandeltem  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiCoO}_2$  nach dem Desorptionsschritt bestimmt. Die Valenzbandposition der überwiegend aus  $\text{Li}_2\text{O}$  bestehenden Grenzflächenschicht wurde mithilfe der Bindungsenergieposition der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Komponente aus den  $\text{O}1s$ -Emissionen und typischen Rumpfniveau-Valenzband-Abständen für  $\text{Li}_2\text{O}$  von  $526,5\text{ eV}$  bestimmt [182, 183, 245]. Das Leitungsband der Oberflächengrenzschicht wurde unter Verwendung der Bandlücke von  $>6\text{ eV}$  für  $\text{Li}_2\text{O}$  abgeschätzt [248]. Der Abstand vom HOMO-Level von Wasser zum Fermienergielevel ( $3,4\text{ eV}$ ) wurde aus der Lage des  $1b_1$ -Orbitals im Valenzbandspektrum des vierten Adsorptionsschritts, bei dem Aufladungseffekte eine geringe Rolle

---

spielen, bestimmt. Das Energieniveau der Standard-Wasserstoff-Elektrode  $\text{H}_2/\text{H}^+$  ist nach der Literatur bei einem Abstand von  $\Delta E = 4,5 \text{ eV}$  in Relation zum Vakuumlevel angedeutet [249]. Bei der Betrachtung von Abbildung 7.9 ist weiterhin zu beachten, dass die angedeutete Oberflächenschicht extrem dünn ist. Die Elektrode wird somit nicht unbedingt komplett bedeckt und die Oberflächenschicht ist in Abbildung 7.9 überproportional dick dargestellt.

Das dargestellte Banddiagramm zeigt, dass eine Bandverbiegung nach unten vorliegt und ein Grenzflächendipol ausgebildet wird, der in Abbildung 7.9 tendenziell an der Wasser-Reaktionsschicht-Grenzfläche eingezeichnet wurde. Eine Bandverbiegung nach unten deutet darauf hin, dass negative Ladung im oberflächennahen Volumen des  $\text{LiCoO}_2$ -Substrates akkumuliert und dementsprechend Löcher abgezogen werden. Die negative Ladung in der Oberflächenregion des  $\text{LiCoO}_2$  wird mit Lithium-Ionen-Leerstellen, die eine negative Ladung tragen, in Zusammenhang gebracht [242]. Die Bildung dieser Leerstellen sollte keine Veränderung des Oxidationszustandes des Kobalts hervorrufen, weil die Elektronen im Gegensatz zur Interkalationsreaktion in der  $\text{LiCoO}_2$ -Phase verbleiben. Ihr Bildungsmechanismus kann mit diesem Experiment jedoch nicht vollständig geklärt werden. Da die Bildung der Reaktionsschicht einen Elektronentransfer von  $\text{LiCoO}_2$  zu Wasser erfordert, ist es unwahrscheinlich, dass Elektronen, die zur Herstellung des elektrochemischen Gleichgewichts beitragen, aus dem Wasser stammen. Ein möglicher Ursprung dieser Elektronen ist zusammen mit den in die Oberflächenschicht eingebauten  $\text{Li}^+$ -Ionen das Volumen des- $\text{LiCoO}_2$ .

Der  $\text{Li}^+$ -Ionen-Transfer aus  $\text{LiCoO}_2$  in eine adsorbierende Phase wurde bereits von anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung beobachtet [233]. So wurde der Elektrolyt Diethylcarbonat an einer  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode adsorbiert. Dies resultierte in einem  $\text{Li}^+$ -Ionen-Transfer aus der  $\text{LiCoO}_2$ -Phase in die Adsorbatphase. Der Unterschied zu den hier vorgestellten Experimenten ist, dass keine Reaktionsschicht auf der Oberfläche gebildet wurde und die  $\text{Li}^+$ -Ionen beim Desorptionsschritt zurück in die  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht migrierten.

Zusammenfassend hat der Kontakt zu Wasser mehrere Effekte auf die Elektrode. Zum einen wird die Ausbildung einer Grenzflächenschicht auf der Oberfläche der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode beobachtet. Diese Schicht besteht aus oxidischen und hydroxidischen Lithiumverbindungen und besitzt eine Dicke im Subnanometerbereich. Zum anderen wird durch die diskutierten Ladungstransfermechanismen eine Akkumulationsschicht von negativen Ladungsträgern an der Grenzfläche ausgebildet. Die ausgebildete Grenzflächenschicht scheint bei den gewählten experimentellen Parametern einen passivierenden Charakter zu besitzen, da sie bereits nach dem ersten Adsorptionsschritt ausgebildet wird und in den Folgeschritten keine weitere elektrochemische Reaktion mehr stattfindet.

---

## 7.5 Einfluss von Luft und eines Luft-Wasser-Gemischs

---

Bisher wurde der Einfluss von  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  separat untersucht. Während der MOCVD-Abscheidung können allerdings alle drei Adsorbate in der Reaktoratmosphäre auftreten. Zur Untersuchung des Einflusses einer solchen Atmosphäre wurde in diesem Kapitel Laborluft, die ein Gemisch aus  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  darstellt, verwendet. Eine  $\text{LiCoO}_2$ -Probe wurde nach ihrer Synthese aus dem UHV-System entfernt und zwei Minuten der Laborluft ausgesetzt und anschließend wieder eingeschleust. Um zusätzlich eine erhöhte Wasserkonzentration in der Atmosphäre nachzustellen, wurde eine weitere Probe aus dem UHV-System entfernt, für eine Minute mit einem Wassertropfen benetzt, mit Stickstoff abgeblasen und anschließend wieder in das UHV-System eingeschleust.

Abbildung 7.10 zeigt Co2p-, Li1s-, O1s- sowie C1s-Detailspektren einer unbehandelten Probe sowie der

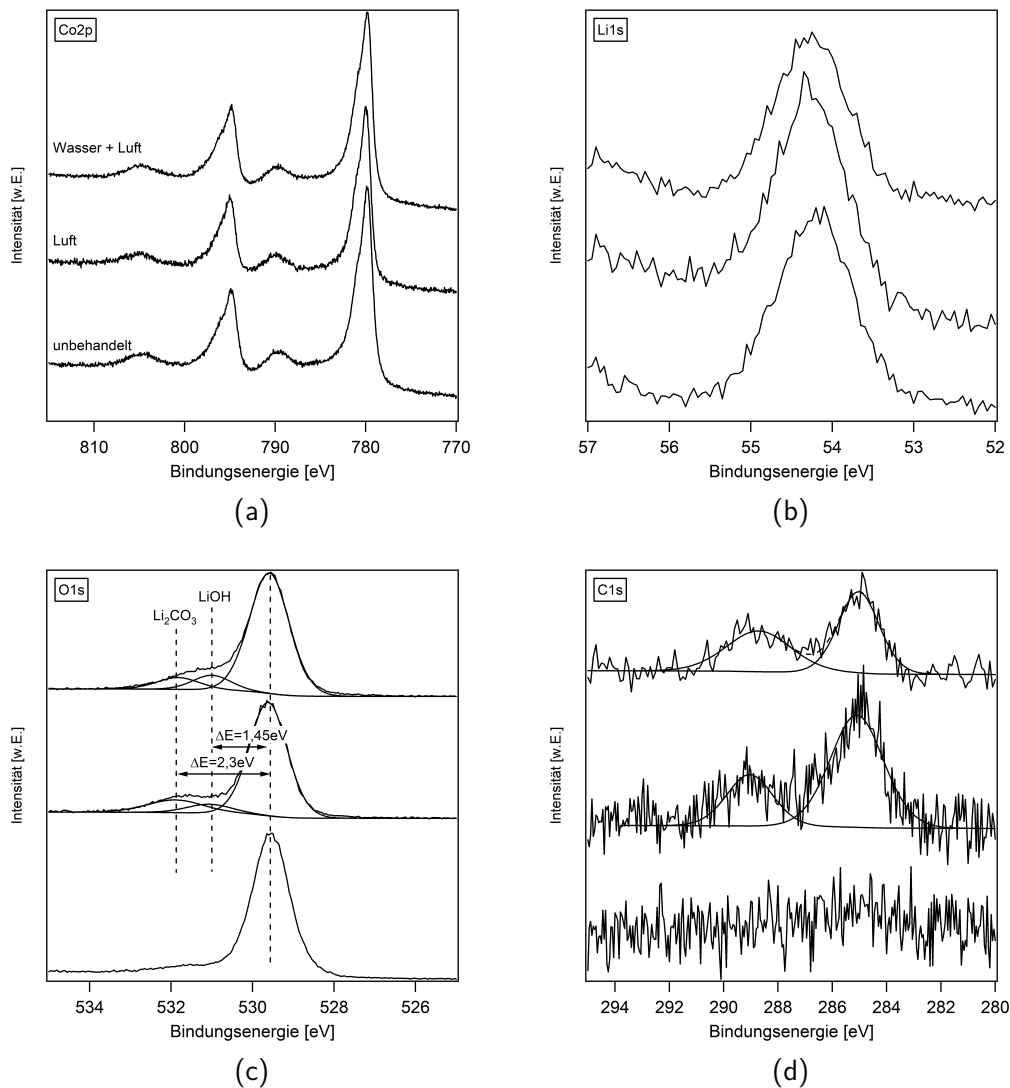
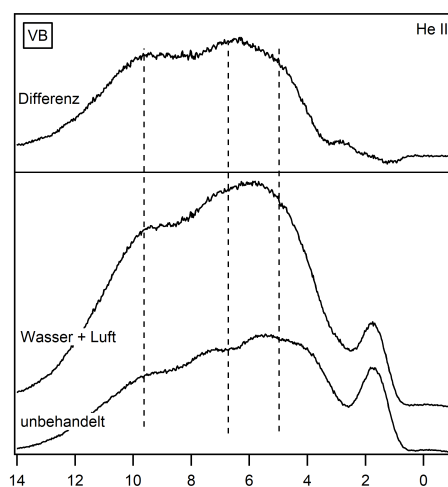


Abbildung 7.10.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s (d)-Emissionsspektren einer unbehandelten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht, der Laborluft ausgesetzten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht sowie der mit einem Wassertropfen benetzten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht.

behandelten Proben. Die Co2p-Emission der unbehandelten Proben zeigt das typische Erscheinungsbild einer LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit einer Hauptemission bei einer Bindungsenergie von 779,8 eV, den durch Spin-Bahn-Kopplung entstehenden Emissionen sowie den typischen Satellitenstrukturen für Co<sup>3+</sup>-Ionen in LiCoO<sub>2</sub>. Die Co2p-Emissionen der Luft und Wasser ausgesetzten Proben zeigen nach dem Kontakt mit Luft bzw. Wasser keine neu auftretenden Emissionen. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass keine neuen chemischen Spezies unter Beteiligung von Kobalt gebildet wurden. Das O1s-Detailspektrum der unbehandelten Probe zeigt ebenfalls die typische Form einer LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit einer Hauptemission bei 529,5 eV sowie einer weiteren Komponente bei höheren Bindungsenergien, die Hydroxidverbindungen zugeordnet wird [119]. Die mit Luft und dem Wassertropfen in Kontakt gebrachten Proben zeigen jeweils zwei neue Komponenten in der O1s-Emission bei Bindungsenergien von 531,1 eV und 531,9 eV. Die Emission bei 531,9 eV wird Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeordnet. Die Emission bei 531,1 eV kann, wie in Kapitel 7.3 bereits bespro-

chen, im Prinzip sowohl LiOH als auch Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeordnet werden. Aus diesem Grund wird zusätzlich das Valenzbandspektrum betrachtet. Abbildung 7.11 zeigt das Valenzbandspektrum der unbehandelten und der mit Wasser und Luft in Kontakt gebrachten Probe sowie das aus beiden Spektren erhaltene Differenzspektrum. Es sind Emissionen bei Bindungsenergien von 5 eV, 6,7 eV und 9,6 eV zu erkennen. Wie bereits in Kapitel 7.3 besprochen, können die Emissionen nach Ensling et al. den Verbindungen Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH und Li<sub>2</sub>O zugeordnet werden [182]. Aus diesem Grund wird auch die im Sauerstoffsignal auftretende Emission bei 531,1 eV LiOH zugeordnet. Die C1s-Spektren zeigen nach dem Kontakt jeweils zwei neue Komponenten bei Bindungsenergien von 285,1 eV und 288,8–288,9 eV. Die Komponente bei geringeren Bindungsenergien kann Kohlenwasserstoff, die Komponente bei höherer Bindungsenergie Karbonatverbindungen zugeordnet werden. Bei der Betrachtung aller Spektren kann zusätzlich keine wesentliche Bindungsenergieverschiebung nach dem Kontakt mit Luft bzw. Wasser erkannt werden.

Insgesamt ist somit zu erkennen, dass bei Kontakt mit Laborluft oder bei Kontakt mit Wasser und Luft auf LiCoO<sub>2</sub>-Oberflächen die Verbindungen Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiOH entstehen. Auf Grundlage des Valenzbandspektrums ist zudem davon auszugehen, dass geringe Mengen Li<sub>2</sub>O an der Oberfläche vorliegen. Werden die in diesem Abschnitt gezeigten Spektren mit den Spektren der mit CO<sub>2</sub> in Kontakt gebrachten Probe in Kapitel 7.3 verglichen, so ist zu erkennen, dass die Spektren eine starke Ähnlichkeit aufweisen und ebenfalls Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und LiOH an der Oberfläche gebildet werden. Für die Bildung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wird daher der gleiche Bildungsmechanismus, bei dem Lithium-Ionen und Elektronen aus dem LiCoO<sub>2</sub> entfernt werden, angenommen (siehe Kapitel 7.3). Für die Bildung von LiOH und Li<sub>2</sub>O können ebenfalls die in den Formeln 7.5 und 7.6 in Kapitel 7.4 dargestellten Reaktionen angenommen werden.



(a)

Abbildung 7.11.: VB-Spektrum einer unbehandelten sowie einer Wasser und Luft ausgesetzten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtprobe sowie das dazugehörige Differenzspektrum.

## 7.6 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von unterschiedlichen Gasen sowie eines Wasser-Luft-Gemischs auf die chemische und elektronische Struktur von LiCoO<sub>2</sub>-Oberflächen untersucht. Je nach verwendetem Gas sind unterschiedliche Bandverbiegungen und Zusammensetzungen der Oberflächen, die in Tabelle 7.4 zusammen-

Tabelle 7.4.: Einfluss von gasförmigen Spezies auf die chemische Struktur sowie die an der Oberfläche auftretende Bandverbiegung ( $\Delta E_{bb}$ ) von  $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen.

	$\Delta E_{bb}$ [eV]	chemische Zusammensetzung der Oberfläche
$\text{O}_2$ ( $p_{\text{O}_2} \leq 10^{-4}$ mbar)	0,5	$\text{LiOH}/\text{Co}^{2+}$
$\text{O}_2$ ( $p_{\text{O}_2} \sim 0,7$ mbar)	0,1	$\text{LiOH}$
$\text{H}_2\text{O}$	1,2	$\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$
$\text{CO}_2$	-0,1	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$
Luft	-0,1	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$
Luft + $\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$

gefasst sind, zu erkennen. Sowohl das Tempern in niedrigen und hohen Sauerstoffpartialdrücken als auch die Adsorption von Wasser führen zu einer Veränderung der elektronischen Struktur der Oberfläche und einer Erhöhung der Fermienergie. Im Vergleich hierzu beeinflussen  $\text{CO}_2$ , Luft sowie ein Luft- und Wasser-Gemisch die elektronische Struktur der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen nur gering. Zusätzlich ist in Tabelle 7.4 zu erkennen, dass je nach den verwendeten Gasen Spezies unterschiedliche Zusammensetzungen der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche erhalten werden. Beim Tempern in unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken kommt es zur Ausbildung von  $\text{LiOH}$  und zur Reduktion von  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen an der Oberfläche. Bei Kontakt von  $\text{LiCoO}_2$  mit Wasser bildet sich eine Oberflächenschicht, die aus  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}$  zusammengesetzt ist. Der Kontakt von  $\text{CO}_2$ , Luft oder einem Luft-Wasser-Gemisch mit der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode ergibt  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  an der Oberfläche. Es ist weiterhin ersichtlich, dass in allen Gasphasen  $\text{LiOH}$ -Verbindungen gebildet werden. Diese treten sowohl bei atmosphärischen Drücken als auch im UHV-System auf. Da diese Verbindung nur bei der Anwesenheit von Wasser entsteht, ist anzunehmen, dass bereits sehr geringe Mengen an Wasser ausreichen, um mit der  $\text{LiCoO}_2$ -Elektrode zu  $\text{LiOH}$  zu reagieren.

Zur Ausbildung der genannten Oberflächenschichten werden in allen Fällen Lithium-Ionen aus der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche entfernt und in die neu gebildete Oberflächenschicht eingebaut. Zusätzlich werden auch elektronische Ladungsträger zwischen Elektrode und Adsorbat transferiert oder an der Grenzfläche akkumuliert. Im Fall des Temperns in geringen Sauerstoffpartialdrücken wurde die Verschiebung der Fermienergie auf die Kompensation von Löchern durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen zurückgeführt. Bei der Adsorption von Wasser akkumulieren hingegen Lithiumleerstellen an der  $\text{LiCoO}_2$ -Oberfläche, die aufgrund des Li-Ionen-Ladungstransfers von  $\text{LiCoO}_2$  in die adsorbierte Phase entstehen. Zusätzlich ist auch bei den Oberflächen, an denen keine starke Bandverbiegung vorliegt, davon auszugehen, dass bei der Bildung der  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$ -Oberflächenschichten sowohl Elektronen als auch Li-Ionen von  $\text{LiCoO}_2$  in die Oberflächenschicht transferiert werden.

Im Hinblick auf die MOCVD-Abscheidung ist davon auszugehen, dass die an den Oberflächen beobachteten chemischen Reaktionen auch bei der Abscheidung der  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten auftreten. Weiterhin ist eine  $\text{LiOH}$ - und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -freie Abscheidung nur unter dem Ausschluss von sowohl Wasser als auch  $\text{CO}_2$  im Reaktionsgemisch zu erreichen. Da bereits sehr geringe Mengen an Wasser zur Bildung von  $\text{LiOH}$  führen und Wasser bei der Zersetzung des Lithiumpräkursors Li-tert-butoxid als Reaktionsprodukt entsteht, ist es schwer vorstellbar, dass die Synthese von  $\text{LiCoO}_2$ -Oberflächen ohne geringe  $\text{LiOH}$ -Verunreinigungen möglich ist. Ähnlich schwer ist es,  $\text{CO}_2$ , welches durch die Reaktion des Kobaltpräkursors Cyclopentadienyldicarbonylcobalt(I) mit Sauerstoff und auch als Reaktionsprodukt bei der Zersetzung von Li-tert-butoxid entstehen



---

kann, im Reaktionsgemisch zu vermeiden. Da im Reaktionsgemisch weder Wasser noch  $\text{CO}_2$  vermieden werden kann, ist die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  während der  $\text{LiCoO}_2$ -Synthese bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen, die unterhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  liegen, kaum zu verhindern.

Um die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei der MOCVD-Synthese von  $\text{LiCoO}_2$  zu vermeiden, sollte  $\text{CO}_2$  im Reaktionsgemisch vermieden werden. Dies kann z. B. durch die Wahl von anderen Präkursoren realisiert werden. Zusätzlich kann  $\text{LiCoO}_2$  auch oberhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  abgeschieden werden. Aufgrund der Resultate der in dieser Arbeit synthetisierten und getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten ist davon auszugehen, dass hierbei bereits Temperaturen ab  $800\text{ °C}$  zum Erfolg führen können.

---

Teil III.

Zusammenfassung und Ausblick

---

---

## 8 Zusammenfassung

---

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zum einen die Entwicklung eines MOCVD-Prozesses zur Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichtelektroden. Zum anderen sollte auch der HW-CVD-Prozess als Herstellungsprozess von 3D-Dünnschicht-Siliziumanoden betrachtet und die Eigenschaften der Siliziumdünnschichten in Bezug auf die Verwendung als Elektroden optimiert werden. Im Rahmen der Entwicklung des MOCVD-Prozesses zur Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden wurde zusätzlich die Interaktion von  $\text{LiCoO}_2$  mit verschiedenen im Reaktorgasgemisch auftretenden Gasen untersucht.

In Kapitel 4 wurde zunächst die HW-CVD-Abscheidung von Siliziumdünnschichten und deren Eigenschaften behandelt. Hierbei wurde zunächst die Struktur der Siliziumschichten in Abhängigkeit vom Prozessdruck und der Substrattemperatur untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Substrattemperatur und der Prozessdruck die Mikrokristallinität der Schichten beeinflussen. Hohe Substrattemperaturen führen hierbei zu Schichten mit einer hohen Mikrokristallinität von  $\rho=0,7$ , hohe Drücke und niedrige Substrattemperaturen führen zu Schichten mit einer geringen Mikrokristallinität von  $\rho=0$ . Anschließend wurden die chemischen Eigenschaften der Schichten untersucht und es wurde festgestellt, dass die Schichten nach der Synthese fast keine Verunreinigungen aufweisen, bei Kontakt mit Luft allerdings eine  $\text{SiO}_2$ -Passivschicht mit einer Dicke von etwa 5 nm ausbilden. Um zu überprüfen, ob der verwendete Prozess zur Beschichtung von 3D-Substraten geeignet ist, wurde ebenfalls die 3D-Bedeckungsfähigkeit der abgeschiedenen Schichten untersucht. Sie wurde als unzureichend eingestuft, was den HW-CVD-Prozess zur Beschichtung von 3D-Strukturen ungeeignet macht. Anschließend wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Siliziumelektroden untersucht. Hierzu wurden zunächst geeignete, elektrochemisch inaktive, Substrate getestet und Nickel als Substrat ausgewählt. Die synthetisierten Silizium-Dünnschichten zeigten in CV-Messungen je nach eingestellter Mikrokristallinität ein unterschiedliches Lithiumeinlagerungsverhalten. Schichten mit hoher Mikrokristallinität zeigten das für kristallines Silizium zu erwartende Verhalten mit einer Lithiumeinlagerung bei einem Potential von etwa 0,06 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Schichten mit geringer Mikrokristallinität zeigten das für amorphes Silizium zu erwartende Verhalten mit der typischen Nieder- und Hochvolt-Lithiumeinlagerung bei Potentialen von etwa 0,06 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  und 0,19 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ . Mittels galvanostatischer Zyklisierung wurde zusätzlich festgestellt, dass die Mikrokristallinität einen Einfluss auf die Zyklenstabilität hat. Schichten mit einer Mikrokristallinität von 0,5 zeigten hierbei die höchste Zyklenstabilität, während amorphe Siliziumschichten die schlechteste Zyklenstabilität zeigten. Um zu evaluieren, inwiefern Schichtspannungen, die aufgrund der mechanischen Ausdehnung des Siliziums während der Lithiumein- und -Auslagerung auftreten, die Zyklierbarkeit der Elektroden minimieren, wurde eine Siliziumdünnschicht auf einem Nickelnetz aufgebracht und anschließend galvanostatisch zyklisiert. Hierbei wurde festgestellt, dass die Zyklierbarkeit dieser Elektrode im Vergleich zu Referenzelektroden, die auf einem planaren Substrat aufgebracht wurden, erheblich gesteigert werden konnte. Hieraus wurde geschlossen, dass die Zyklierbarkeit aufgrund der während des Zyklisierens auftretenden mechanischen Spannungen in den Schichten limitiert ist. Auf Grundlage dieser Erkenntnis und von Literaturdaten wurde geschlossen, dass die unterschiedlichen Zyklierbarkeiten der Proben mit verschiedenen Mikrokristallinitäten aufgrund von mechanischen Spannungen, die sich im ersten Einlagerungszyklus ausbilden, auftreten. Verglichen mit Literaturdaten zeigten die Silizium-Dünnschichtelektroden auf dem planaren Nickel-Substrat relativ schlechte Zyklenstabilitäten. Zur Verwendung als Modellelektroden in

---

Dünnschichtbatterien wurde ihre Funktionalität allerdings als ausreichend eingestuft.

In Kapitel 5 wurde die Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten mittels MOCVD behandelt. Hierbei wurde zunächst der Aufbau des MOCVD-Reaktors beschrieben. Anschließend wurde auf Grundlage von TGA-Untersuchungen Li-tert-butoxid als Lithiumpräkursor ausgewählt. Als Kobaltpräkursor wurde Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) ausgewählt. Anschließend wurden zunächst die Abscheidungen von Kobaltoxid- und Lithiumoxid unabhängig voneinander betrachtet. Hier wurde der Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur auf die chemische Zusammensetzung und die Morphologie von Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Dünnschichten erarbeitet. Bei der Kobaltoxid-Abscheidung wurde festgestellt, dass ein höherer Sauerstoffpartialdruck die Abscheidung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gegenüber  $\text{CoO}$  begünstigt. Geringe Sauerstoffpartialdrücke führen hingegen zur Abscheidung von metallischem Kobalt. Zusätzlich wurde festgestellt, dass Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) bei Abwesenheit von Sauerstoff kaum reaktiv ist und Schichten mit hohem Kohlenstoffgehalt und metallischem Kobalt erhalten wurden. Bei der Lithiumoxid-Abscheidung wurde festgestellt, dass geringe Sauerstoffpartialdrücke zur Abscheidung von nahezu verunreinigungsfreien Schichten führen, während erhöhte Sauerstoffpartialdrücke Schichten mit hohen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Gehalten ergeben. Sowohl für die Kobaltoxid- als auch die Lithiumoxid-Abscheidung hat die Substrattemperatur keinen Einfluss auf die chemische Struktur der Schichten. Weiterhin wurde der Einfluss der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks sowie der Präkursorflüsse auf die Abscheideraten von Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Abscheidung untersucht. Hierbei wurden für beide Abscheidungen Temperaturbereiche identifiziert, in denen die Dünnschichten transport- bzw. reaktionskontrolliert abgeschieden werden. Die Aktivierungsenergien der Abscheidereaktionen von Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) wurden bestimmt. Aus diesen Untersuchungen konnte abgeleitet werden, dass zur Synthese von  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten mittlere Sauerstoffpartialdrücke verwendet werden sollten.

Auf Grundlage der Abhängigkeit der Abscheideraten der Kobaltoxid- und Lithiumoxid-Abscheidungen von Substrattemperatur, Sauerstoffpartialdruck sowie den Präkursorflüssen wurde zunächst ein zur Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  geeignetes Parameterfeld erarbeitet. Anschließend wurde der Einfluss der verwendeten Temperaturschritte auf  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten berücksichtigt. Es wurde festgestellt, dass ein Tempersschritt bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  im Wesentlichen dazu führt, dass Kobaltatome zur Oxidationsstufe 3+ aufoxidiert werden, Präkursorreste aus der Probe entfernt werden und es teilweise zur Ausbildung der HT- $\text{LiCoO}_2$ - und LT- $\text{LiCoO}_2$ -Phase kommt. Bei dem HT-Tempersschritt werden zusätzlich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Verbindungen zu  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  zersetzt und Kobaltoxidrückstände können mit dem frei gewordenen  $\text{Li}_2\text{O}$  zu HT- $\text{LiCoO}_2$  reagieren. Zusätzlich wird LT- $\text{LiCoO}_2$  verstärkt zu HT- $\text{LiCoO}_2$  umgesetzt. Weiterhin wurde der Einfluss der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und der Lithiumquellentemperatur auf die Schichtzusammensetzung, insbesondere das Li/Co-Verhältnis, von bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  getemperten  $\text{LiCoO}_2$ -Proben untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass die untersuchten Prozessparameter die Reaktionsrate oder die Konzentration einer der beiden Präkursoren verändern und somit das Li/Co-Verhältnis der synthetisierten Schichten beeinflussen. Es konnte zusätzlich festgestellt werden, dass Schichten unabhängig von den verwendeten Abscheideparametern bei gleichem Li/Co-Verhältnis auch die gleiche Schichtzusammensetzung mit den gleichen Fremdphasen aufweisen. Schichten mit hohem Li/Co-Verhältnis setzen sich aus den Verbindungen  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (amorph), LT- $\text{LiCoO}_2$  und HT- $\text{LiCoO}_2$  zusammen. Schichten mit niedrigem Li/Co-Verhältnis bilden die Verbindungen  $\text{Co}_3\text{O}_4$  und HT- $\text{LiCoO}_2$ . Die Synthese von  $\text{LiCoO}_2$ -Schichten mit einem Li/Co-Verhältnis von eins war trotz der umfangreichen Variation unterschiedlicher Prozessparameter nicht möglich. Um verunreinigungsfreie

---

LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten zu erhalten, wurde im weiteren Verlauf ein Tempersschritt bei 800 °C verwendet. Hiermit konnten nahezu verunreinigungsfreien HT-LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten erhalten werden. Die Charakterisierung mittels REM zeigte zusätzlich, dass die auf diese Weise synthetisierten Schichten eine partikuläre nadelförmige Morphologie aufweisen und dass 3D-Strukturen mit dem verwendeten Prozess beschichtet werden können. Hierbei unterscheidet sich die Abscheiderate zwischen Grabenboden und dem Zwischengrabenbereich um den Faktor 3,2. Die elektrochemischen Eigenschaften der mittels MOCVD synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten wurden mit gesputterten Schichten und der Literatur verglichen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass MOCVD-Schichten im Vergleich zu gesputterten Schichten und zu Literaturdaten gute Kapazitäten und gute Zyklierbarkeiten aufweisen.

Zusätzlich wurden auch die elektrochemischen Eigenschaften beider Elektrodenarten, der Silizium- und der LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtelektroden, im Dünnschichtbatterieverbund untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass beide Elektrodenschichten zunächst die erwartete Aktivität aufweisen. Bei der Siliziumanode ist eine Lithiumauslagerung nach dem ersten Ladevorgang allerdings nicht mehr möglich. Als Ursache wird hier die Lithium-Ionen-Diffusion an die Oberfläche der Dünnschichtbatterie vermutet, wo Li<sub>2</sub>O gebildet wird und die Lithium-Ionen dementsprechend gebunden werden. Bei der Dünnschichtbatterie mit LiCoO<sub>2</sub>-Kathode konnte die Dünnschichtbatterie nur bis zu einem Potential von 3,6 V vs. Li/Li<sup>+</sup> geladen werden, anschließend kam es zu einem Bauteilversagen. Das Versagen der Dünnschichtbatterie mit MOCVD-LiCoO<sub>2</sub>-Elektrode wurde der nadelartigen Struktur der Elektrode, die zu einem leichteren elektrischen Durchbruch der Elektrolytschicht führt, zugeschrieben.

In Kapitel 7 wurde anschließend die Wechselwirkung zwischen LiCoO<sub>2</sub>-Schichten und typischen im Reaktionsgas vorkommenden gasförmigen Spezies untersucht. Hierzu wurden LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichten mit den chemischen Spezies O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O sowie Laborluft ausgesetzt und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass bei Kontakt zu den verschiedenen Gasen unterschiedliche chemische Grenzschichten ausgebildet werden. Bei allen Gasen entstand LiOH an der Oberfläche. Bei zusätzlicher CO<sub>2</sub>-Exposition wurde durch die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit LiOH zusätzlich Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> an der Oberfläche gebildet. Die durchgeführten Experimente zeigten damit, dass bereits sehr geringe Mengen an Wasser ausreichen, um durch die Reaktion von Wasser und CO<sub>2</sub> Lithiumkarbonat-Verunreinigungen auf der LiCoO<sub>2</sub>-Oberfläche zu bilden. Da Wasser im Prinzip nie komplett aus einem Reaktor ausgeschlossen werden kann, wurde hieraus geschlossen, dass die Synthese von verunreinigungsfreiem LiCoO<sub>2</sub> in dem verwendeten Prozessfenster daher nur bei vollständigem Ausschluss von CO<sub>2</sub> durchführbar ist. Der Kontakt zwischen LiCoO<sub>2</sub> und Wasser bzw. Sauerstoff führt dazu, dass sich die Bandstruktur aufgrund der Bildung von Sauerstoff- und Lithiumleerstellen ändert und eine Bandverbiegung nach unten ausgebildet wurde. Die Bildung solcher Grenzflächenphasen beeinflusst durch veränderte Barrieren die weitere Reaktivität oder, in Batterieanordnungen, den Lithium-Ionen-Transfer.

Zusammenfassend wurde mit den in dieser Arbeit erarbeiteten Abscheidungsprozessen und synthetisierten Elektroden ein weiterer Teilschritt für die Realisierung einer 3D-Dünnschichtbatterie erarbeitet. Der HW-CVD-Prozess eignet sich zur Abscheidung von Siliziumdünnschichtanoden, die als Modellelektroden für planare Dünnschichtbatterien verwendet werden können. Es ist anzunehmen, dass die Zyklenstabilität durch eine Strukturierung oder durch eine großzügige Kapazitätsauslegung der Silizium-Anoden weiter erhöht werden kann. Der entwickelte MOCVD-Prozess ist eine wichtige Grundlage zur weiteren Entwicklung und Erforschung von 3D-Dünnschichtbatterien, da mit der Entwicklung des Abscheideprozesses die Möglichkeit

---

geschaffen wurde, 3D-strukturierte Substrate mit einem Kathodenmaterial mit guten elektrochemischen Eigenschaften zu beschichten. Die Erkenntnisse im Bereich der Wechselwirkung zwischen im Reaktionsgas vorkommenden chemischen Spezies und der  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht legen jedoch nahe, zur weiteren Optimierung des MOCVD-Abscheideprozesses weitere Präkursormaterialien zu testen. Zum anderen liefern sie einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis ionischer Grenzflächen zwischen Ionen-leitenden Materialien und reaktiven Gase.

Weiterführend bieten sich unter anderem Untersuchungen an der Siliziumelektrode an. Neben der Mikrostruktur kann beispielsweise der Einfluss des Wasserstoff-Gehalts auf die elektrochemischen Eigenschaften der Schichten untersucht werden. Zusätzlich bietet sich die weitere Optimierung der 3D-Beschichtungsfähigkeit der Silizium-Abscheidung an. Hierzu können beispielsweise andere Siliziumverbindungen als Präkursoren verwendet werden. Auf Grundlage der in dieser Arbeit erarbeiteten Ergebnisse sind zudem weitere Grenzflächenuntersuchungen an Siliziumanoden von Interesse, wie z. B. die Untersuchung der Silizium/LiPON-Grenzfläche. Zum anderen können auch Bauteileigenschaften wie z. B. der Zelleninnenwiderstand, der unter anderem von Ladungstransferwiderständen abhängt, oder die Verkapselung der Dünnschichtbatterien untersucht bzw. weiterentwickelt werden.

Für die MOCVD-Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  ist ebenfalls weiteres Verbesserungspotential zu erkennen. Zum einen kann der bestehende Prozess weiter verbessert werden. So konnte in dieser Arbeit der Sauerstoffpartialdruck, der im Zusammenspiel mit Li-tert-butoxid die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fördert, aufgrund der schwachen Reaktivität des Kobaltpräkursors bei geringen Sauerstoffpartialdrücken nicht verringert werden. Die Unterstützung des Abscheidungsprozesses mittels einer Plasmaanregung könnte eine Zersetzung des Kobaltpräkursors bei geringen Sauerstoffpartialdrücken erlauben und somit eine Möglichkeit bieten, die Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu unterbinden. Die  $\text{LiCoO}_2$ -Abscheidung kann zudem bei Temperaturen durchgeführt werden, die deutlich oberhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  liegen. Dies war aufgrund der Temperaturbegrenzung der verwendeten Probenheizung in dieser Arbeit nicht möglich. Zum anderen können die Reaktionen der Präkursoren Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) sowie weiterer potenziell geeigneter Präkursoren mit Gasen, die während des Prozesses entstehen, wie z. B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , mittels XPS noch detaillierter untersucht werden. Auf Grundlage der in dieser Arbeit generierten Daten sollten hierbei auch die Reaktionsprodukte, z. B. mittels Massenspektroskopie, untersucht werden. Von besonderem Interesse ist hierbei die Bildung von  $\text{CO}_2$ , da dadurch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in die Schichten eingebaut wird. Zur Untersuchung der Reaktionen unterschiedlicher Präkursoren mit unterschiedlichen Reaktivgasen bieten sich der bereits aufgebaute Reaktor und die XPS-Analyse am Daisy-Bat an.

In Bezug auf 3D-Dünnschichtzellen wurde in dieser Arbeit durch die Entwicklung eines Beschichtungsprozesses, der in der Lage ist, 3D-Strukturen zu beschichten, die Möglichkeit eröffnet, erste 3D-Dünnschichtelektroden herzustellen und zu charakterisieren. In weiterführenden Arbeiten können mit der zusätzlichen Entwicklung eines Feststoffelektrolyt-Beschichtungsprozesses prinzipiell 3D-Batterien hergestellt und charakterisiert werden. Von besonders großem Interesse ist hierbei die Untersuchung des Kapazitätszuwachses und des Ladungstransferwiderstandes, die mittels elektrochemischer Methoden untersucht werden können.

Als weiterführende Arbeiten zum Einfluss von Gasen auf die chemischen und strukturellen Eigenschaften von  $\text{LiCoO}_2$ -Elektroden bietet sich die detailliertere Untersuchung von Lithium-Ionen-Transferprozessen an. Bei der Bildung von Oberflächenschichten scheint der Lithium-Ionen-Transfer eine wesentliche Rolle zu spielen. Weiterführend bietet sich hierzu die Untersuchung der Grenzflächen von  $\text{LiCoO}_2$  zu unterschiedlichen Materialien an. Potenzielle Modellsysteme können der Kontakt von  $\text{LiCoO}_2$  zu Feststoffpräkursoren oder zu typischen Anodenmaterialien sein. Beim Kontakt zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und Anodenmaterialien ist davon

---

auszugehen, dass der Lithium-Ionen-Transfer thermodynamisch bevorzugt ist und somit bei Kontakt für gewöhnlich stattfinden sollte.



---

### Erste Resultate der MOCVD-Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>

---

Bei der Vermischung der Präkursoren kann es zu Wechselwirkungen der beiden Präkursoren in der Gasphase kommen, die z. B. zur Bildung von Verunreinigungen oder zur Bildung von Partikeln führen können und eine Abscheidung der gewünschten Schicht erschweren. Zusätzlich können die Reaktivitäten der Präkursoren sehr weit auseinander liegen, so dass ein Li/Co-Verhältnis von eins unabhängig von der Parameterwahl nicht erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurde nach der Auswahl der Präkursoren in ersten Experimenten getestet, inwiefern sich die gewählte Präkursorkombination zur Abscheidung von LiCoO<sub>2</sub>-Schichten eignet. Hierzu wurden in einem ersten Reaktoraufbau Abscheideraten der beiden Präkursoren in Abhängigkeit der Substrattemperatur bestimmt. Anschließend wurde eine LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht synthetisiert, bei der über die Substrattemperatur ein geeignetes Li/Co-Verhältnis eingestellt wurde. Die Synthesetemperatur betrug 430 °C und die Schicht wurde nach der Synthese einem Tempersschritt von 550 °C in Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt. Als Substrat wurde ein platinisiertes Siliziumsubstrat verwendet. Die Schicht wurde anschließend mittels XPS, XRD, Raman-Spektroskopie sowie mittels Rasterelektronenmikroskops charakterisiert. Im Folgenden sind zunächst die Abscheideratenbestimmung und die zur LiCoO<sub>2</sub>-Abscheidung verwendeten Abscheideparameter dargestellt. Anschließend sind die Ergebnisse der Charakterisierungen dargestellt. Wesentliche Unterschiede zu dem in Kapitel 5.1 dargestellten Reaktor sind die Probenheizung, die nicht vorhandene Vorheizung der Prozessgase sowie die Präkursorzufuhr, die in getrennten Rohren ohne Verwendung einer Mischkammer von der Seite erfolgt. Als Probenheizung wurde eine Halogenlampenheizung verwendet. Nähere Informationen zur Probenheizung finden sich in Referenz [123].

#### Abscheideratenkurven und verwendete Abscheideparameter

Abbildung A.1 zeigt die logarithmische Auftragung der Abscheideraten der mittels Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) synthetisierten Dünnschichten. Zur Synthese dieser Schichten wurde jeweils nur ein Präkursor in den Reaktorraum eingeleitet. Wird eine komplette Umsetzung der beiden Präkursoren zu Li<sub>2</sub>O und Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> angenommen, so ist bei einem Abscheideratenverhältnis von 1,79 mit der Abscheidung einer stöchiometrischen LiCoO<sub>2</sub>-Schicht zu rechnen. Aus diesem Grund wurde für den ersten Versuch der LiCoO<sub>2</sub>-Schichtabscheidung eine Substrattemperatur von 430 °C verwendet. Tabelle A.1 zeigt alle zur Abscheidung der in Kapitel A vorgestellten Schicht verwendeten Abscheideparameter.

Tabelle A.1.: Verwendete Abscheideparameter der in Kapitel A synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht. Mit  $T_{Sub}$  = Substrattemperatur,  $p_{Reaktor}$  = Prozessdruck,  $p_{Ox}$  = Sauerstoffpartialdruck,  $F_{gesamt}$  = Gesamtfluss,  $F_{Li}$  = Lithiumpräkursorfluss,  $T_{Li}$  = Lithiumquellentemperatur und  $F_{Co}$  = Kobaltpräkursorfluss.

$T_{Sub}$ [°C]	$p_{Reaktor}$ [mbar]	$p_{Ox}$ [mbar]	$F_{gesamt}$ [sccm]	$F_{Li}$ [sccm]	$T_{Li}$ [°C]	$F_{Co}$ [sccm]
430	0,2	0,017	60	5	240	5

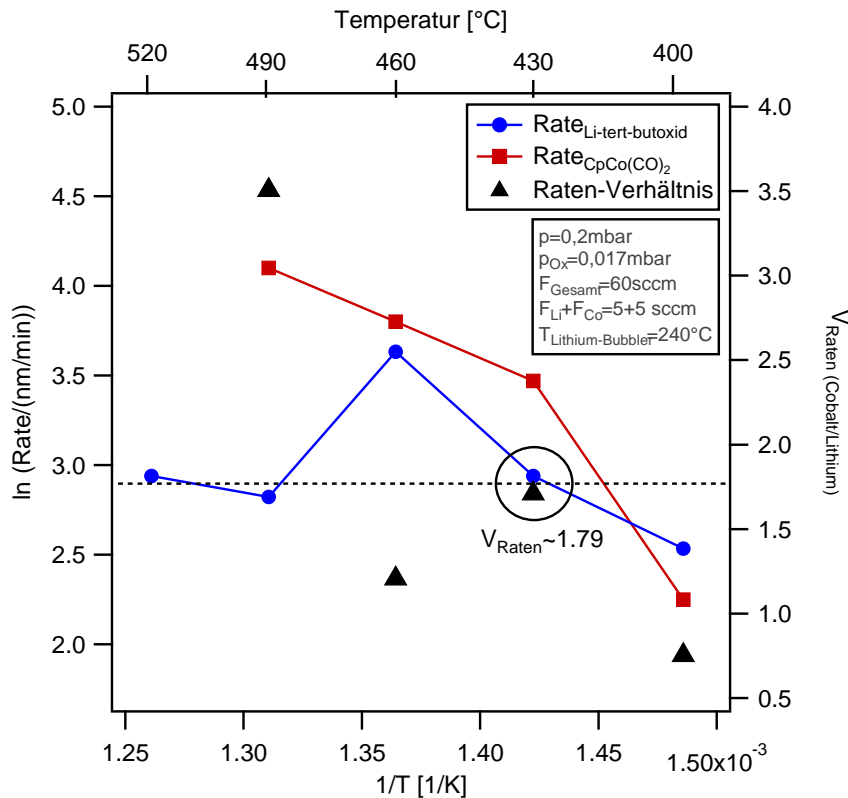


Abbildung A.1.: Logarithmische Auftragung der Abscheideraten von Dünnschichten aus Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) sowie das daraus errechneten Abscheideratenverhältnis  $V_{\text{Raten}}$  in Abhängigkeit der inversen Substrattemperatur.

#### Eigenschaften von $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten

Abbildung A.2 zeigt die  $\text{Co}2p$ -,  $\text{Li}1s$ -,  $\text{O}1s$ - sowie  $\text{C}1s$ -Emissionen der synthetisierten Probe. Die  $\text{Co}2p$ -Emission der synthetisierten Probe zeigt eine Hauptkomponente bei einer Bindungsenergie von 780,1 eV, sowie Satellitenstrukturen bei einer Bindungsenergie von 790,0 eV. Zusätzlich sind die aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung auftretenden Komponenten bei Bindungsenergien von 795,3 eV bis 805,2 eV zu erkennen. Die  $\text{Li}1s$ -Emission der unbehandelten Probe zeigt drei Komponenten bei Bindungsenergien von 52,9 eV, 53,9 eV und 55,2 eV. Die Sauerstoffemission zeigt ebenfalls drei Komponenten bei Bindungsenergien von 528,0 eV, 529,2 eV und 531,6 eV und die Kohlenstoffemissionen zeigen eine Emission bei Bindungsenergien von 289,9 eV.

Anhand der Satellitenstruktur im  $\text{Co}2p$ -Signal ist zu erkennen, dass die Kobaltatome im Oxidationszustand  $\text{Co}^{3+}$  vorliegen [171–173]. Die beobachteten Komponenten in der  $\text{Li}1s$ -Emission können, wie in Kapitel 5.4.1 erläutert, Lithiumatomen im  $\text{LiCoO}_2$ -Gitter sowie in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  zugeordnet werden. Die drei Komponenten der Sauerstoffemission werden Sauerstoff im  $\text{LiCoO}_2$ -Gitter, in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  zugeordnet

Tabelle A.2.: Atomare Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile der synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht.

	Li [at%]	Co [at%]	O [at%]	C [at%]
Probe 1	27	15	54	4

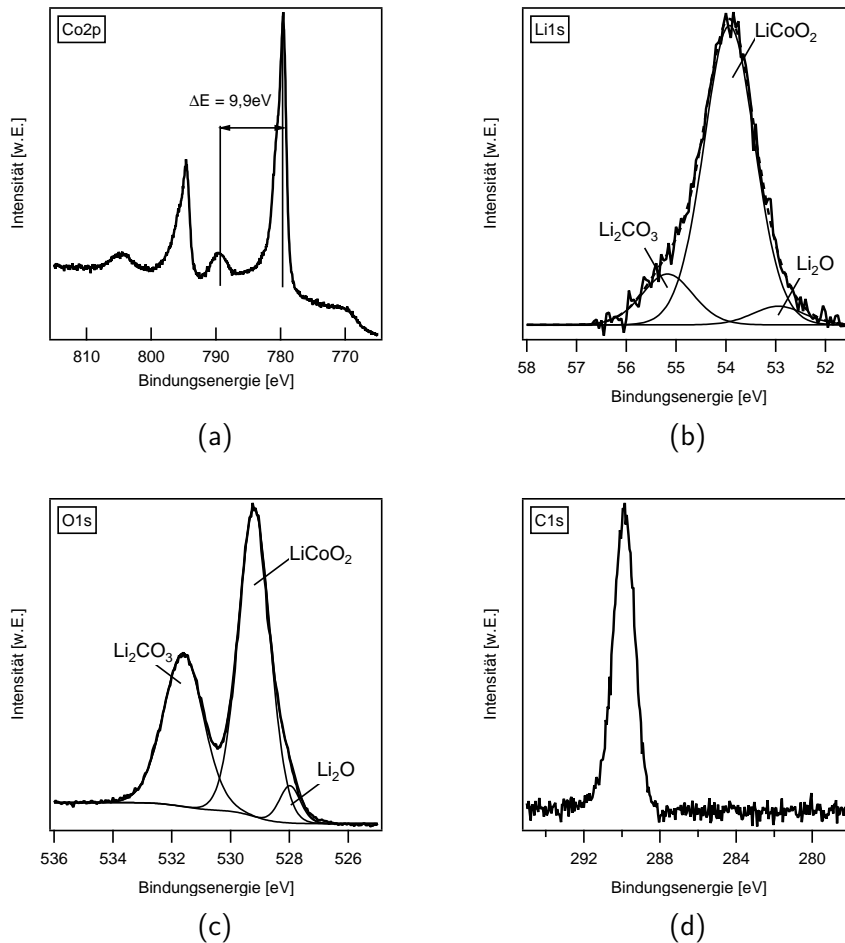


Abbildung A.2.: Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) der zur Überprüfung der Eignung der Präkursorkombination synthetisierten LiCoO<sub>2</sub>-Probe. Zur Fremdphasenidentifikation sei auf Kapitel 5.4.1 verwiesen.

[119, 199]. Die C1s-Emission wird Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugeordnet. Tabelle A.2 zeigt die aus den XPS-Daten bestimmten atomaren Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile der synthetisierten Schicht. Es ist zu erkennen, dass die Schicht mit einem atomaren Li-Anteil von 27% und einem atomaren Co-Anteil von 15% einen leichten Lithiumüberschuss aufweist. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die LiCoO<sub>2</sub>-Schicht einen Kohlenstoffanteil von 4% enthält. Aus den XPS-Spektren ist ersichtlich, dass die Kohlenstoffatome im Wesentlichen in Form von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorliegen. Auf Grundlage der XPS-Messungen ist insgesamt zu schließen, dass eine LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- und Li<sub>2</sub>O-Verunreinigungen abgeschieden wurde.

Abbildung A.3 a) zeigt das Diffraktogramm sowie die Raman-Messung b) der synthetisierten Probe. Zusätzlich sind die zu erwartenden Reflexe mit ihrer relativen Intensität aus Pulverdaten durch farbige Striche angedeutet. Es ist zu erkennen, dass das Diffraktogramm bei den für HT-LiCoO<sub>2</sub> zu erwartenden Werten Reflexe zeigt [41, 45, 202]. Zusätzlich sind Reflexe zu erkennen, die kubischem Platin, also dem Substrat, zugeordnet werden können [250]. Ein weiterer Reflex bei 21° konnte keiner infrage kommenden Verbindung zugeordnet werden. Im Bereich von 65°–67° sind die (018)- und (110)-Reflexe der HT-LiCoO<sub>2</sub>-Phase zu erkennen. Verglichen mit den dargestellten relativen Reflexintensitäten aus Pulverdaten ist die relative Intensität des (003)-Reflexes im Diffraktogramm der gemessenen Probe stark erhöht. Hieraus kann geschlos-

sen werden, dass die synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht eine Vorzugsorientierung in (003)-Orientierung aufweist.

Abbildung A.3 b) zeigt die gemessenen Raman-Spektren der synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht. Es

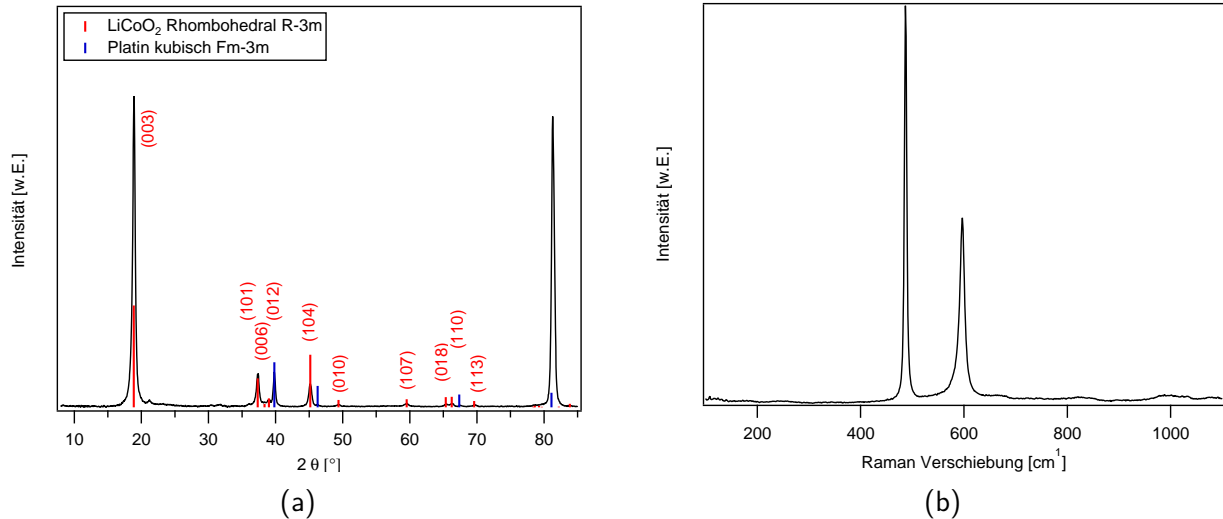
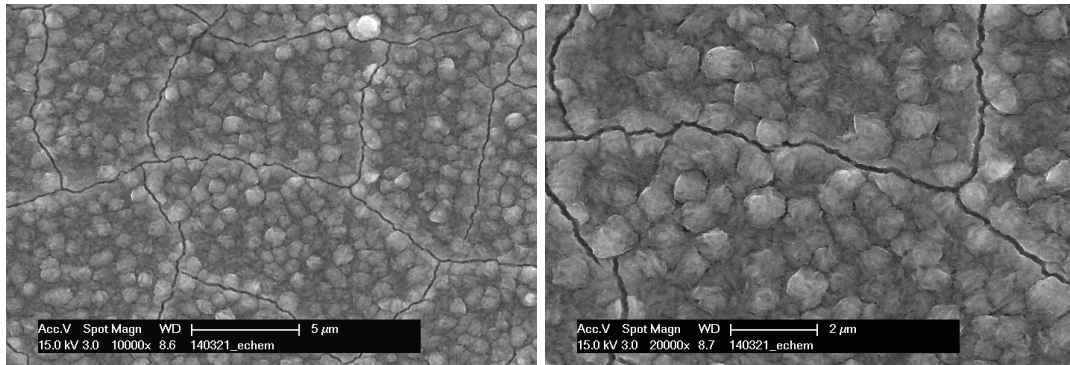


Abbildung A.3.: Röntgendiffraktogramm sowie Raman-Spektrum der synthetisierten  $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht. Zur Indizierung der Reflexe wurden die Quellen [45, 250] verwendet.

ist zu erkennen, dass zwei Streubanden bei  $487,1 \text{ cm}^{-1}$  und  $597,2 \text{ cm}^{-1}$  auftreten. Nach Kapitel 5.4.1 können diese Streubanden der HT-Phase von  $\text{LiCoO}_2$  zugeordnet werden. Geringe LT- $\text{LiCoO}_2$ - und  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Verunreinigungen, die in Raman-Messungen einfacher zu identifizieren sein sollten als in XRD-Messungen, können aufgrund der Raman-Messung ausgeschlossen werden. Zusammenfassend zeigen sowohl XRD- als auch Raman-Messungen, dass mit der verwendeten Präkursorkombination und dem verwendeten Prozess die Synthese von HT- $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschichten mit einem geringen Anteil an Fremdphasen möglich ist.

Abbildung A.4 zeigt REM-Aufnahmen der synthetisierten Probe. Es ist zu erkennen, dass die abgeschiedene Schicht Risse aufweist. Bei der Verwendung von platinieren Siliziumwafern als Substrat wurde ein Ablösen der Schichten direkt nach dem Tempersschritt bzw. nach Lagerung in der Glovebox festgestellt. Das Substrat wurde daher als ungeeignet eingestuft und es wurden im weiteren Verlauf der Arbeit andere Substrate verwendet. Werden die Risse nicht weiter beachtet, so ist zu erkennen, dass eine kompakte multikristalline  $\text{LiCoO}_2$ -Schicht mit Kristallitgrößen von etwa  $0,75 \mu\text{m}$  abgeschieden wurde.

Zusammenfassend deuten diese XPS-, XRD-, Raman- und REM-Daten darauf hin, dass mit dem Präkursorsystem Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I)/Li-tert-butoxid HT- $\text{LiCoO}_2$ -haltige Schichten mit geringen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{Li}_2\text{O}$ -Verunreinigungsanteilen synthetisiert werden können. Hierzu reichen Temperaturen von  $430 \text{ }^\circ\text{C}$  und ein anschließender Tempersschritt bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  in Sauerstoffatmosphäre aus. Die Präkursorkombination Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I)/Li-tert-butoxid wird daher als für die Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  geeignete Präkursorkombination eingestuft. Die hier vorgestellten Ergebnisse konnten im weiteren Verlauf der Arbeit nicht reproduziert werden. Aus diesem Grund wurde der Reaktor während der Arbeit einige Male weiterentwickelt und die Reaktionen von Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) wurden systematisch untersucht.



(a)

(b)

Abbildung A.4.: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei 430 °C abgeschiedenen LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht in 10000-facher (a) und 20000-facher (b) Vergrößerung.

---

### Berechnung der volumetrischen Kapazität einer LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschicht

---

Die volumetrische Kapazität kann aus der gravimetrischen Kapazität sowie der Dichte des Elektrodenmaterials berechnet werden. Die zur Berechnung der volumetrischen Kapazität der LiCoO<sub>2</sub>-Elektroden verwendeten Daten wurden aus Quelle [27] entnommen. Tabelle A.3 listet die entnommenen Daten sowie die daraus berechnete volumetrische Kapazität von 76 μAh/cm<sup>2</sup>/μm auf.

---

### Siliziumabscheideraten in Abhängigkeit der Prozessparameter

---

Die Untersuchung zum Einfluss der Prozessparameter Substrattemperatur und Prozessdruck auf die Abscheiderate erfolgte an Schichten, die mit den in Tabelle A.4 dargestellten Parametern abgeschieden wurden. Die Abscheiderate wurde nach der Abscheidung über eine Schichtdickenmessung bestimmt. Abbildung A.5 zeigt den Einfluss der Substrattemperatur und des Prozessdrucks auf die Abscheideraten in der Dünnschichtsynthese.

Tabelle A.3.: Übersicht der zur Berechnung der volumetrischen Kapazität von LiCoO<sub>2</sub> verwendeten theoretisch nutzbaren Kapazität und Dichte von LiCoO<sub>2</sub>. Entnommen aus [27].

nutzbare Kapazität LiCoO <sub>2</sub> [mAh/g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	berechnete volumetrische Kapazität LiCoO <sub>2</sub> μAh/μm/cm <sup>2</sup>
150	5,1	76,5

Tabelle A.4.: Verwendete Abscheideparameter zur Synthese der Proben der Substrattemperatur-Reihe.

Probenbezeichnung	$T_{\text{Substrat}} [^{\circ}\text{C}]$	Prozessdruck [mbar]	Abscheidedauer [h]
P1	RT	$6 \cdot 10^{-2}$	6
P2	50	$6 \cdot 10^{-2}$	6
P3	100	$6 \cdot 10^{-2}$	6
P4	150	$6 \cdot 10^{-2}$	6
P5	200	$6 \cdot 10^{-2}$	6
P6	200	$0,6 \cdot 10^{-2}$	6
P7	200	$6 \cdot 10^{-2}$	6
P8	200	$60 \cdot 10^{-2}$	6

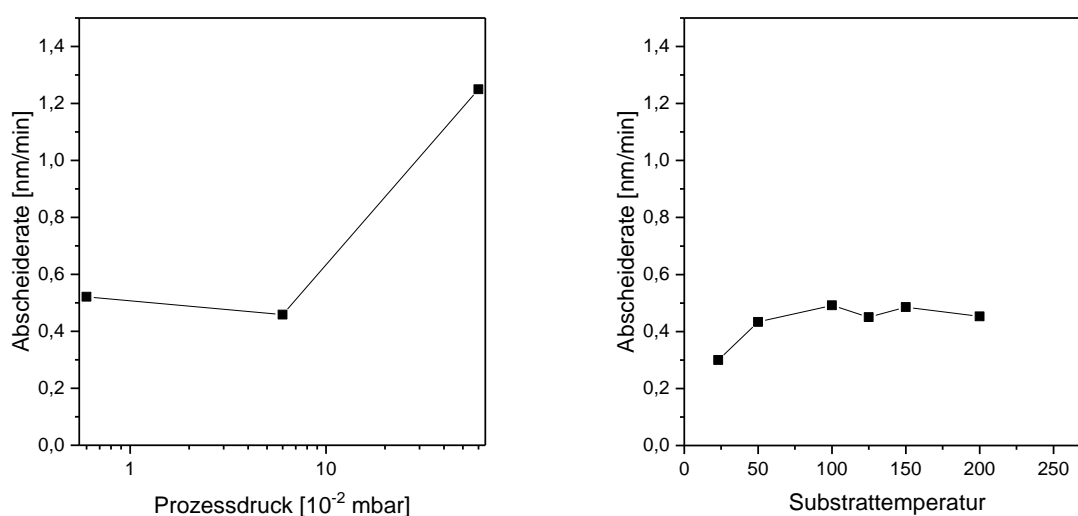


Abbildung A.5.: Einfluss von Substrattemperatur und Prozessdruck auf die Abscheiderate von mittels HW-CVD hergestellten Siliziumdünnschichten.

#### Einfluss der elektrochemischen Zyklisierung auf die Struktur von Siliziumdünnschichten

Abbildung A.6 zeigt die Raman-Spektren einer unbehandelten Siliziumdünnschicht ( $\rho=0,5$ ) vor und nach der ersten elektrochemischen Zyklisierung (CV) zwischen den Potentialen 0,05 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und 1,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>. Die unbehandelte Probe zeigt ein Raman-Signal, das sich aus Banden bei 520 cm<sup>-1</sup> und 480 cm<sup>-1</sup> und bei 507 cm<sup>-1</sup> zusammensetzt. Dies ist die typische Signatur einer mikrokristallinen Siliziumdünnschicht (siehe Kapitel 4.2.1). Das Raman-Signal der elektrochemisch zyklisierten Probe zeigt eine breite Bande zwischen 400 cm<sup>-1</sup> und 550 cm<sup>-1</sup>. Dies ist ein typisches Spektrum von amorphem Silizium (siehe Kapitel 4.2.1). Die Kristallstruktur der mikrokristallinen Probe wird demnach durch die elektrochemische Zyklisierung verändert. Es findet demnach auch bei Dünnschichtproben die aus der Literatur bekannte "solid-state amorphization" (siehe Kapitel 2.1.5) statt.

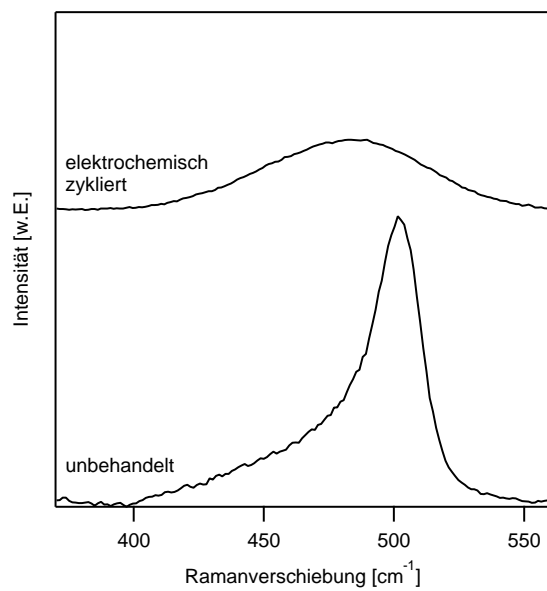


Abbildung A.6.: Raman-Spektren einer unbehandelten Siliziumdünnschicht ( $\rho=0,5$ ) vor und nach der ersten elektrochemischen Zyklisierung zwischen den Potentialen 0,05 V vs. Li/Li<sup>+</sup> und 1,1 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

---

## Abbildungsverzeichnis

---

1.1. Anwendungsgebiete von Lithium-Ionen-Batterien mit den zugehörigen typischen Energiedichten. Die Energiedichten wurden den Produktspezifikationen entnommen [2–8] . . . . .	6
1.2. Schematische Darstellung der Erweiterung des Dünnschichtbatteriekonzepts in die dritte Dimension, modifiziert nach [1]. . . . .	7
2.1. Vergleich der gravimetrischen und volumetrischen Energiedichte der auf Blei-Säure (engl.: Lead-acid), NiCd, Ni-MH und Lithium-Ionen basierenden Batterietechnologien nach [26]. . .	10
2.2. Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie nach [27]. Die Bewegung der $\text{Li}^+$ -Ionen und Elektronen ist für den Entladefall dargestellt. . . . .	10
2.3. Schematische Darstellung des Verlaufs der chemischen Potentiale $\mu_e$ und $\mu_{\text{Li}^+}$ sowie der elektrochemischen Potentiale $\tilde{\mu}_e$ und $\tilde{\mu}_{\text{Li}^+}$ von Elektronen und Ionen nach [28]. Zusätzlich sind der Verlauf der Galvanispannung, die Elektrodenpotentiale $\Delta\varphi_2$ und $\Delta\varphi_1$ sowie die EMF dargestellt. . . . .	12
2.4. Schematische Darstellung einer kommerziellen Dünnschichtbatterie nach [29]. . . . .	14
2.5. Schematische Darstellung eines 3D-Dünnschichtkonzepts mit a) der Kathode als letzter aufzubringender Schicht [39] sowie eine alternative Anordnung b) mit der Anode als letzter aufzubringender Schicht. . . . .	15
2.6. Darstellung der Struktur von HT-LiCoO <sub>2</sub> . Die Abbildung wurde auf Grundlage der Daten von Lin et al. mit der Software VESTA erstellt [51]. . . . .	17
2.7. Röntgendiffraktogramme der LT- (a) sowie der HT-LiCoO <sub>2</sub> -Phase (b), nach [49]. . . . .	17
2.8. Cyclovoltammogramm von LT- (a), HT-LiCoO <sub>2</sub> (b) sowie Lade/Entladekurven von LT- bzw. HT-LiCoO <sub>2</sub> (c) nach [41, 52]. . . . .	18
2.9. Phasendiagramm von HT-LiCoO <sub>2</sub> nach [56]. I entspricht hierbei der hexagonalen O3-Phase und II einer stärker deinterkalierten LiCoO <sub>2</sub> -Phase. . . . .	18
2.10. Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von LiCoO <sub>2</sub> im vollständig lithiierten Zustand nach [66]. . . . .	20
2.11. Gravimetrische und volumetrische Kapazität typischer Anodenmaterialien nach [74]. . . . .	21
2.12. Li-Si-Phasendiagramm nach [75] (a) sowie Lade/Entladekurven von kristallinem Silizium im elektrochemischen Gleichgewicht bei 415 °C sowie bei Raumtemperatur nach [76–78] (b). . .	22
2.13. a) Lade/Entladekurve von amorphem Silizium nach [86] sowie b) dQ/dE-Kurve von galvanostatisch zyklisiertem amorphem Silizium nach [73]. . . . .	23
2.14. Schematische Darstellung der während einer CVD-Reaktion ablaufenden Vorgänge nach [99].	26
2.15. Typische Abhängigkeit der Depositionsrate $R$ von Temperatur (a), Druck (b) sowie dem Präkursorpartialdruck (c) bei einer CVD-Abscheidung aus [100, 101]. . . . .	27
2.16. Schematische Darstellung des Konzentrationsverlaufs $C$ und der Masseflüsse $F_1$ und $F_2$ zwischen der Substratoberfläche ( $C_S$ ) und dem Hauptgasfluss ( $C_G$ ) während eines CVD-Prozesses nach [100]. . . . .	28



2.17. Schematische Darstellung des äußeren Photoelektrischen Effekts sowie schematische Darstellung des Detektionsvorgangs. Hierbei ist $h\nu$ die Energie des eintreffenden Photons, $E_{Bin}$ die Bindungsenergie, $\phi_{Probe}$ die Austrittsarbeit und $E_{kin}$ die kinetische Energie der emittierten Elektronen. $\phi_{Spek}$ ist die Austrittsarbeit des Spektrometers und $E_F$ die Fermienergie. Nach [118]. . . . .	32
2.18. Mittlere freie Weglänge $\lambda_e$ in Abhängigkeit der kinetischen Energie von Photoelektronen in unterschiedlichen Materialien nach [119] . . . . .	33
2.19. Schematische Darstellung des Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuprozesses mit energetisch niedrigstem Schwingungszustand $m$ sowie dem angeregten Schwingungszustand $n$ nach [120]. . . . .	34
2.20. Schematische Darstellung einer Cyclovoltammetrie-Kurve (CV-Kurve) eines reversiblen Redoxvorgangs. Mit $j_p^+$ und $j_p^-$ = positive bzw. negative Peakstromdichte, $j_p^a$ und $j_p^k$ = anodische und kathodische Peakteilstromdichte, $\varphi_p^k$ und $\varphi_p^a$ = kathodisches und anodisches Peakpotential, $\varphi_{rev}$ = reversibles Nernst-Potential und $\varphi_u$ = Umkehrpotential nach [122]. . . . .	36
2.21. Schematische Darstellung eines Lade/Entlade-Zyklus bei der galvanostatischen Zyklisierung (a) sowie die aus den Lade/Entlade-Kurven ermittelte differenzielle Kapazitätskurve (b). . . . .	37
3.1. Schematische Darstellung einer Magnetronspalteranlage nach [123]. . . . .	38
3.2. Schematische Darstellung der HW-CVD-Abscheidungsanlage. . . . .	40
3.3. Bildaufnahme einer Dünnschichtbatterie. . . . .	42
3.4. Schematische Darstellung des Darmstädter integrierten Systems für Batterieforschung (Daisy-Bat) [123]. . . . .	43
3.5. Schematische Darstellung der SoLiAS [125]. . . . .	44
3.6. Schematische Darstellung einer „Swagelok“-Zelle. . . . .	45
3.7. Darstellung der Flächenauswertung einer LiCoO <sub>2</sub> -Elektrode mittels ImageJ. . . . .	45
3.8. Bildaufnahme der Dünnschichtbatteriehaltevorrichtung zur elektrochemischen Charakterisierung der Zellen aus [126] . . . . .	46
4.1. Raman-Spektren von $\mu$ -kristallinen und amorphen Siliziumproben und eines kristallinen Siliziumwafers (a) sowie Kurvenanpassung des Ramanspektrums einer $\mu$ -kristallinen Probe mit 3 Gaußprofilen (b). . . . .	49
4.2. Verlauf der Raman-Spektren in Abhängigkeit der Substrattemperatur (a) und des Prozessdrucks (b). . . . .	51
4.3. Verlauf der Raman-Kristallinität in Abhängigkeit von $T_{Sub}$ (a) und $p$ (b). . . . .	51
4.4. Übersichts- (a) sowie Si2p-Photoemissionsspektren einer amorphen und $\mu$ -kristallinen Siliziumdünnschicht. . . . .	52
4.5. Si2p-Photoemissionsspektren einer mit Luft in Kontakt gebrachten $\mu$ -kristallinen Siliziumschicht, sowie einer mittels Ar-Sputtern nachbehandelten Schicht. . . . .	53
4.6. Schematische Darstellung einer Grabenstruktur mit den Messpositionen A, B und C (a) sowie die dazugehörigen REM-Aufnahmen einer mit Silizium beschichteten Grabenstruktur (b)	55

4.7. Cyclovoltogramme eines Platinsubstrats (a), eines Kupfersubstrats (b) sowie eines Nickelsubstrats (c). Gemessen in LP30-Elektrolyt mit Vorschubgeschwindigkeiten von: Platin: 0,1mV/sek, Kupfer: 0,1mV/sek, Nickel: 0,05mV/sek. . . . .	56
4.8. Spannungs- (a) und Stromverlauf (b) während der galvanostatischen Zyklisierung eines unbeschichteten und eines mit Silizium beschichteten Nickel-Substrats. Als Ladeschlussspannungen wurden 0,05 und 0,9 V vs. Li/Li <sup>+</sup> verwendet. . . . .	57
4.9. Verlauf der Entlade- und Ladekapazitäten eines unbehandelten Nickelsubstrats und eines mit Silizium beschichteten Nickelsubstrats (a) sowie der Verlauf des Quotienten der Kapazitäten von einem unbeschichteten und mit Silizium beschichteten Nickelsubstrat (b). . . . .	58
4.10. Cyclovoltammogramm von Proben mit den Mikrokrystallinitäten 0,05 (a), 0,2 (b), 0,5 (c) und 0,7 (d). Dargestellt sind Zyklus 1, 2 und 5 sowie die zugehörigen reduktiven Peakströme. . . . .	59
4.11. Verlauf der Lade- und Entladekapazitäten (a) sowie Verlauf der normierten Entladekapazitäten von Siliziumdünnschichten (b) unterschiedlicher Raman-Kristallinitäten von $\rho=0$ , $\rho=0,3$ , $\rho=0,5$ und $\rho=0,7$ mit der Zyklenzahl. Die Proben wurden zwischen den Ladeschlusspotentialen 0,05 V vs. Li/Li <sup>+</sup> und 0,9 V vs. Li/Li <sup>+</sup> zyklisiert. . . . .	61
4.12. Lade/Entladekapazitäten einer Siliziumdünnschicht auf einem Nickelnetz-Substrat und auf einem Standard-Nickelsubstrat (a) sowie zugehöriger relativer Kapazitätsverlauf normiert auf Zyklus 2 in Abhängigkeit der Zyklenzahl (b). Die Proben wurden zwischen den Ladeschlusspotentialen 0,05 V vs. Li/Li <sup>+</sup> und 0,9 V vs. Li/Li <sup>+</sup> zyklisiert. . . . .	62
5.1. a) Aufnahme des MOCVD-Reaktors und b) schematische Darstellung des MOCVD-Reaktors. . . . .	66
5.2. Bildaufnahmen der Lithiumquelle ohne Lithiumquellenheizung (a), der Lithiumquelle mit montierter Lithiumquellenheizung (b) sowie eine schematische Darstellung der Lithiumquelle und der Lithiumquellenheizung (c). . . . .	67
5.3. Strukturformel von Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I). . . . .	69
5.4. TG- und DTA-Kurven der Lithiumpräkursoren Li(acac) (a), Li(TMHD) (b) und Lithium-tert-butoxid (c). . . . .	70
5.5. Strukturformel von Lithium-tert-butoxid . . . . .	71
5.6. Verlauf der atomaren Anteile von Kobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von $p_{O_2}$ in Kobaltoxid-Dünnschichten. . . . .	75
5.7. Co2p- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und einer Substrattemperatur von 430 °C abgeschiedenen Kobaltoxid-Dünnschichten. . . . .	76
5.8. Co2p- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,067 mbar abgeschiedenen Kobaltoxid-Dünnschichten. . . . .	77
5.9. Verlauf der atomaren Anteile von Kobalt, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von $T_{Sub}$ in Kobaltoxid-Dünnschichten. . . . .	78
5.10. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von bei Substrattemperaturen von 370 °C (a), 430 °C (b), 490 °C (c) und 550 °C (d) abgeschiedenen Kobaltoxid-Dünnschichten. . . . .	79

5.11. Verläufe der Li1s- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken und einer Substrattemperatur von 430 °C abgeschiedenen Lithiumoxid-Dünnschichten. . . . .	80
5.12. Verlauf der atomaren Anteile von Lithium, Sauerstoff und Kobalt (a) sowie der Verlauf des Verhältnisses der in Li <sub>2</sub> O und Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> eingebauten Lithiumatome in Abhängigkeit von p <sub>O<sub>2</sub></sub> (b) in Lithiumoxid-Dünnschichten. . . . .	82
5.13. Verläufe der Li1s- (a), O1s- (b), C1s- (c) und Valenzband-Emissionen (d) von bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,067 mbar abgeschiedenen Lithiumoxid-Dünnschichten. . . . .	83
5.14. Verlauf der atomaren Anteile von Lithium, Sauerstoff und Kohlenstoff in Abhängigkeit von T <sub>Sub</sub> in Lithiumoxid-Dünnschichten. . . . .	84
5.15. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Lithiumoxid-Dünnschichten abgeschieden bei Substrattemperaturen von 350 °C (a), 400 °C (b), 460 °C (c) und 550 °C (d) bei einer Vergrößerung von 50k. . . . .	84
5.16. Arrhenius-Darstellung der Abscheiderate über der Temperatur für Dünnschichten, die bei der Abscheidung von Kobaltoxid(a)- und Lithiumoxid-Dünnschichten (b) mit den Präkursoren Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) und Li-tert-butoxid bestimmt wurden. . . . .	85
5.17. Verlauf der Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit des Lithiumpräkursorflusses F <sub>Li-Tert-Butoxid</sub> (a), des Kobaltpräkursorflusses F <sub>CpCo(CO)<sub>2</sub></sub> (b) und des Sauerstoffpartialdrucks p <sub>O<sub>2</sub></sub> (c). . . . .	86
5.18. Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionen (d) einer gesputterten, einer Lithiumoxid-MOCVD-Probe sowie einer typischen in dieser Arbeit synthetisierten LiCoO <sub>2</sub> -MOCVD-Probe.	90
5.19. Valenzbandspektren einer gesputterten, einer mittels MOCVD synthetisierten Lithiumoxid-Dünnschicht, einer mittels MOCVD synthetisierten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht (a) sowie das aus den Valenzbandspektren der MOCVD-LiCoO <sub>2</sub> - und der gesputterten LiCoO <sub>2</sub> -Probe gebildete Valenzband-Differenzspektrum im Vergleich zum Valenzbandspektrum der Lithiumoxid-Probe (b). Das Differenzspektrum ist um den Faktor 10 <sup>3</sup> hochskaliert. . . . .	90
5.20. Raman-Spektren zweier typischer in dieser Arbeit synthetisierter LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtproben.	91
5.21. Kurvenanpassung des Raman-Spektrums einer LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht nach Tintignac et al. (a) sowie Anwendungsbeispiel der Kurvenanpassung nach Tintignac auf die in Abbildung 5.20 dargestellten Raman-Spektren (b) und (c) [197]. . . . .	93
5.22. Schematische Darstellung des Verlaufs der Abscheideraten von zwei Schichtabscheidungen, die unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Präkursoren durchgeführt wurden in Abhängigkeit der inversen Temperatur und der Konzentrationen [con <sub>1</sub> ] und [con <sub>2</sub> ]. . . . .	95
5.23. Vergleich der in Kapitel 5.3.3 ermittelten Arrhenius-Auftragungen der Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur (a) sowie Arrhenius-Auftragungen der Abscheideraten von Lithiumoxid- und Kobaltoxid-Dünnschichten mit um den Faktor 2,4 erhöhter Kobaltoxid-Abscheiderate (b). In beiden Graphen ist zusätzlich der Verlauf des Ratenverhältnisses V <sub>Raten</sub> dargestellt. . . . .	97
5.24. Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) von unbehandelten und bei 550 °C bzw. 800 °C getemperten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten. . . . .	99

5.25. Raman-Spektren einer unbehandelten, einer bei 550 °C getemperten sowie einer HT-getemperten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtprobe. . . . .	101
5.26. Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionsspektren von LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten, die bei unterschiedlichen T <sub>Sub</sub> -Werten synthetisiert wurden. Sauerstoffpartialdruck und Lithiumquellentemperatur betragen hierbei p <sub>O2</sub> =0,05 mbar und T <sub>Li-Quelle</sub> =120 °C . . . . .	103
5.27. Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionsspektren von LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten, die bei unterschiedlichen p <sub>O2</sub> -Werten synthetisiert wurden. Substrattemperatur und Lithiumquellentemperatur betragen hierbei T <sub>Sub</sub> =350 °C und T <sub>Li-Quelle</sub> =120 °C . . . . .	104
5.28. Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s-Emissionsspektren von LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten, die bei unterschiedlichen T <sub>Li-Quelle</sub> -Werten synthetisiert wurden. Sauerstoffpartialdruck und Substrattemperatur betragen hierbei p <sub>O2</sub> =0,05 mbar und T <sub>Sub</sub> =350 °C . . . . .	105
5.29. Verlauf der Raman-Spektren der Proben der T <sub>Sub</sub> - (a), p <sub>O2</sub> - (b), T <sub>Li-Quelle</sub> -Reihen (c). . . . .	107
5.30. Verlauf der aus den Raman-Intensitäten bestimmten relativen Anteile von HT-LiCoO <sub>2</sub> , kristallinem Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , LT-LiCoO <sub>2</sub> sowie amorphem Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> in Abhängigkeit von T <sub>Sub</sub> (a), p <sub>O2</sub> (b) und T <sub>Li-Quelle</sub> (c). . . . .	108
5.31. Verlauf der Anteile der zu Li <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und LiCoO <sub>2</sub> zugeordneten Komponenten an der gesamten Li1s-Emission (a) sowie Verlauf des Anteils der zu Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - sowie sonstigen Kohlenstoffverunreinigungen zugeordneten Emissionen an der Gesamtkohlenstoffemission (b) in Abhängigkeit des mittels Photoelektronenspektroskopie bestimmten Li/Co-Verhältnisses. . . . .	108
5.32. Schematische Darstellung des Einflusses des Li/Co-Verhältnisses auf die Zusammensetzung der synthetisierten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten. . . . .	111
5.33. Röntgendiffraktogramm einer HT-getemperten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht. Zur Indizierung wurden die Quellen [45, 203, 204] verwendet. . . . .	112
5.34. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer HT-getemperten MOCVD-LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht mit 50k-facher (a) und 100k-facher Vergrößerung (b). . . . .	112
5.35. Schematische Darstellung der Grabenstruktur eines 3D-strukturierten Substrates mit den Messpositionen A, B und C (a) sowie die dazugehörigen Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer CVD-LiCoO <sub>2</sub> -beschichteten Grabenstruktur (b). . . . .	113
5.36. Raman-Messungen außerhalb und innerhalb der Grabenstruktur eines 3D-strukturierten Gold-Substrats. . . . .	114
5.37. Lade-/Entladekurven der MOCVD-Probe (a) sowie einer gesputterten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht (b). . . . .	115
5.38. Normierter Verlauf der differentiellen Kapazität von einer mittels MOCVD abgeschiedenen sowie einer gesputterten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht. Zusätzlich sind die Halbwertsbreiten (FWHM) des Oxidationspeaks der jeweiligen Probe dargestellt. . . . .	115
5.39. Lade-/Entlade-Kapazitäten sowie Coulomb'sche Effizienz der MOCVD-Probe (a) sowie einer gesputterten Probe (b) in Abhängigkeit der Zyklenzahl. . . . .	117
6.1. Lade/Entladekurven einer Dünnschichtbatterie des Schichtaufbaus Au/LiCoO <sub>2,sputtered</sub> /LiPON/HW-Si/Au (250 nm/250 nm/900 nm/100 nm/250 nm) . . . . .	122
6.2. REM-Aufnahmen der Oberfläche einer unzyklierten (a) sowie einer zyklierten Dünnschichtbatterie mit Siliziumanode. . . . .	123

6.3.	Ladekurve einer Dünnschichtbatterie des Schichtaufbaus Au/LiCoO <sub>2,CVD</sub> /LiPON/HW-Si/Au (250 nm/350 nm/900 nm/100 nm/250 nm). . . . .	124
6.4.	Schematische Darstellung eines möglichen Ausfallmechanismus der untersuchten Dünnschichtbatterie. An Positionen, an denen die Bedeckung der LiCoO <sub>2</sub> -Elektrode mit LiPON-Elektrolyt unzureichend ist, können sich während des Ladevorgangs Kontaktstellen zwischen LiCoO <sub>2</sub> -Kathode und Silizium-Anode ausbilden. . . . .	125
7.1.	Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) von LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtproben die bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken getempert wurden. . . . .	127
7.2.	Verlauf der Bindungsenergieverschiebung der Li1s-, Co2p und O1s-Kernniveaus (a) sowie der Austrittsarbeit (b) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. . . . .	128
7.3.	Schematische Darstellung des Banddiagramms einer in niedrigem Sauerstoffpartialdruck und in hohem Sauerstoffpartialdruck getemperten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtelektrode. . . . .	129
7.4.	Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) einer unbehandelten und einer CO <sub>2</sub> ausgesetzten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtprobe. . . . .	130
7.5.	VB-Spektrum einer unbehandelten und einer CO <sub>2</sub> ausgesetzten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtprobe sowie das dazugehörige Differenzspektrum. . . . .	131
7.6.	Verlauf der Co2p- (a), O1s- (b), Li1s-Detailspektren (c) während des Wasser-Adsorptionsexperiments. Die Spektren wurden nach Shirley Untergrund-korrigiert [231] und auf die Maximalintensität normiert. . . . .	133
7.7.	Verlauf der Valenzbandspektren während des Wasseradsorptionsexperiments. Die HOMO-Level von Wasser wurden aus der Literatur entnommen [241, 244]. . . . .	135
7.8.	Verlauf der Bindungsenergien der Co2p-, O1s- und Li1s-Rumpfniveaus sowie der Austrittsarbeit in Abhängigkeit der Wasser-Exponierung. Die Ausbildung des Grenzflächendipols $\delta_{\text{Dipol}}$ ist ebenfalls angedeutet. . . . .	136
7.9.	Banddiagramm der LiCoO <sub>2</sub> -Elektrode nach dem Desorptionsschritt. Zusätzlich eingezeichnete Energieniveaus sind das Homo-Niveau von Wasser sowie das Potential der Standardwasserstoffelektrode nach Sato [246]. Es sind zusätzlich die Reduktion von Wasser sowie die Generation von Wasserstoff dargestellt. . . . .	138
7.10.	Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) und C1s (d)-Emissionsspektren einer unbehandelten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht, der Laborluft ausgesetzten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht sowie der mit einem Wassertropfen benetzten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht. . . . .	140
7.11.	VB-Spektrum einer unbehandelten sowie einer Wasser und Luft ausgesetzten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtprobe sowie das dazugehörige Differenzspektrum. . . . .	141
A.1.	Logarithmische Auftragung der Abscheideraten von Dünnschichten aus Li-tert-butoxid und Cyclopentadienyldicarbonyl-cobalt(I) sowie das daraus errechneten Abscheideratenverhältnis $V_{\text{Raten}}$ in Abhängigkeit der inversen Substrattemperatur. . . . .	152
A.2.	Co2p- (a), Li1s- (b), O1s- (c) sowie C1s-Emissionsspektren (d) der zur Überprüfung der Eignung der Präkursorkombination synthetisierten LiCoO <sub>2</sub> -Probe. Zur Fremdphasenidentifikation sei auf Kapitel 5.4.1 verwiesen. . . . .	153

---

A.3. Röntgendiffraktogramm sowie Raman-Spektrum der synthetisierten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht. Zur Indizierung der Reflexe wurden die Quellen [45, 250] verwendet. . . . .	154
A.4. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei 430 °C abgeschiedenen LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht in 10000-facher (a) und 20000-facher (b) Vergrößerung. . . . .	155
A.5. Einfluss von Substrattemperatur und Prozessdruck auf die Abscheiderate von mittels HW- CVD hergestellten Siliziumdünnschichten. . . . .	156
A.6. Raman-Spektren einer unbehandelten Siliziumdünnschicht ( $\rho=0,5$ ) vor und nach der ersten elektrochemischen Zyklierung zwischen den Potentialen 0,05 V vs. Li/Li <sup>+</sup> und 1,1 V vs. Li/Li <sup>+</sup> .157	157

---

## Tabellenverzeichnis

---

2.1. Elektrodenpotentiale typischer Lithium-Ionen-Batteriematerialien aufgeteilt in Kathoden und Anodenmaterialien. . . . .	13
3.1. Übersicht der mittels Sputterdeposition hergestellten Dünnschichten und die hierzu verwendeten Parameter. . . . .	39
3.2. Übersicht der zur Abscheidung von Silizium-Dünnschichten verwendeten Parameter. . . . .	40
3.3. Übersicht der verwendeten Parameter bei Standard- und Hochtemperatur-Temperatur. . . . .	41
4.1. Zur Synthese der Proben der Substrattemperatur-Reihe verwendete Abscheideparameter. . . . .	50
4.2. Zur Synthese der Proben der Prozessdruck-Reihe verwendete Abscheideparameter. . . . .	50
4.3. Verwendete Abscheideparameter zur Untersuchung der 3D-Beschichtungsfähigkeit des HW-CVD-Prozesses. . . . .	54
5.1. Verwendete Abscheideparameter zur Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur, des Sauerstoffpartialdrucks sowie der Präkursorflüsse auf die chemische Struktur und die Abscheideraten von Co-Oxid- und Li-Oxid-Dünnschichten. Mit $T_{Sub}$ = Substrattemperatur, $p_{ges.}$ = Prozessdruck, $p_{O_2}$ = Sauerstoffpartialdruck, $F_{ges.}$ = Gesamtfluss, $F_{Präk}$ = Präkursorfluss und $T_{Qu.}$ = Quelltemperatur. . . . .	73
5.2. Kobalt:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Co:O:C) der in Abbildung 5.7 dargestellten Kobaltoxid-Dünnschichten der $p_{O_2}$ -Reihe. Zusätzlich ist zu Vergleichszwecken das Co:O:C-Verhältnis von in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt gesputterten $Co_3O_4$ -Dünnschichten dargestellt [177]. . . . .	76
5.3. Kobalt:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Co:O:C) der in Abbildung 5.8 dargestellten $Co_3O_4$ -Dünnschichten der $T_{Sub}$ -Reihe. Zusätzlich ist zu Vergleichszwecken das Co:O:C-Verhältnis von in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung der TU Darmstadt gesputterten $Co_3O_4$ -Dünnschichten dargestellt [177]. . . . .	79
5.4. Lithium:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Li:O:C) der in Abbildung 5.12 dargestellten Lithiumoxid-Dünnschichten der $p_{O_2}$ -Reihe. Zusätzlich ist das Verhältnis von in $Li_2O$ -eingebautem Lithium zum Gesamtlithium dargestellt. . . . .	82
5.5. Lithium:Sauerstoff:Kohlenstoff-Verhältnisse (Li:O:C) der in Abbildung 5.15 dargestellten Lithiumoxid-Dünnschichten der $T_{Sub}$ -Reihe. Zusätzlich ist das Verhältnis von in $Li_2O$ -eingebautem Lithium zum Gesamtlithium dargestellt. . . . .	85
5.6. Zusammenfassung der Einflüsse des Sauerstoffpartialdrucks auf die Schichtzusammensetzung der bei der $Co_3O_4$ - und $Li_2O$ -Abscheidung erhaltenen Dünnschichten. . . . .	87
5.7. Li:O- und Li:C:O-Verhältnisse der $Li_2O$ - und $Li_2CO_3$ -Verunreinigungen in den mittels MOCVD abgeschiedenen Dünnschichten aus Abbildung 5.19. . . . .	91

5.8. Aus Raman-Messungen bestimmte Anteile der kristallinen HT-LiCoO <sub>2</sub> -, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - sowie der teilamorphen LT-LiCoO <sub>2</sub> und Co <sub>3</sub> O <sub>4(amorph)</sub> -Phasen der in Abbildung 5.21 dargestellten Proben 1 und 2. . . . .	94
5.9. Molare Masse (M), Dichte ( $\rho$ ) und berechnetes molares Volumen ( $V_M$ ) der Phasen Li <sub>2</sub> O, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> und Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	96
5.10. Ermitteltes Start-Parameterset zur Abscheidung von LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten. . . . .	98
5.11. Atomare Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile einer unbehandelten, einer bei 550 °C und bei 800 °C getemperten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht sowie einer gesputterten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht. Zusätzlich ist das Li:Co:O:C-Verhältnis dargestellt. . . . .	100
5.12. Übersicht der zur Untersuchung der Einflüsse von Substrattemperatur, Sauerstoffpartialdruck und Lithiumquellentemperatur verwendeten Parameter. . . . .	102
5.13. Atomare Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile der in den Abbildungen 5.26, 5.27 und 5.28 dargestellten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten. Zusätzlich ist das $Li/Co$ -Verhältnis sowie das $Li_{Fremd}/Li_{ges}$ -Verhältnis dargestellt. Schichten, die mit gleichem Parameterset abgeschieden wurden, sind durch kursive Schrift markiert. Grün markierte Proben zeigen ein Li/Co-Verhältnis von etwa eins. . . . .	106
5.14. Übersicht der zur Untersuchung der Struktur, der Morphologie, des 3D-Bedeckungsgrades sowie der elektrochemischen Eigenschaften verwendeten Parameter. . . . .	111
5.15. Fläche, Dicke und Volumen der untersuchten Proben. . . . .	116
5.16. Aufstellung der in der Literatur erreichten Kapazitäten von LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichten sowie der zur Synthese verwendeten Methode und die verwendeten Prozess- und Temper-Temperaturen. Kapazitätsangaben, die in der Literatur in mAh/g angegeben sind, wurden mit der volumetrischen Kapazität von $76 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2/\mu\text{m}$ umgerechnet. . . . .	118
6.1. Volumetrische Kapazität sowie Elektrodenfläche der in Dünnschichtbatterien verwendeten Silizium- und LiCoO <sub>2</sub> -Elektroden. . . . .	121
6.2. Verwendete Abscheideparameter zur Herstellung der verwendete MOCVD-LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschichtelektrode. Mit $T_{Sub}$ = Substrattemperatur, $p_{ges}$ = Prozessdruck, $p_{O_2}$ = Sauerstoffpartialdruck, $F_{ges}$ = Gesamtfluss, $F_{Co}$ = Kobaltpräkursorfluss, $F_{Li}$ = Lithiumpräkursorfluss und $T_{Qu}$ = Quelltemperatur. . . . .	122
7.1. Probenübersicht der in Sauerstoff getemperten Proben. . . . .	126
7.2. Co2p-, Li1s-, O1s-Bindungsenergie sowie Austrittsarbeit der untersuchten Probe im unbehandelten und im CO <sub>2</sub> ausgesetzten Zustand. . . . .	132
7.3. Übersicht der im Wasseradsorptionsexperiment auftretenden Emissionen mit zugehöriger Bindungsenergie (BE) und der zugeordneten chemischen Verbindung. . . . .	135
7.4. Einfluss von gasförmigen Spezies auf die chemische Struktur sowie die an der Oberfläche auftretende Bandverbiegung ( $\Delta E_{bb}$ ) von LiCoO <sub>2</sub> -Oberflächen. . . . .	142
A.1. Verwendete Abscheideparameter der in Kapitel A synthetisierten LiCoO <sub>2</sub> -Dünnschicht. Mit $T_{Sub}$ = Substrattemperatur, $p_{Reaktor}$ = Prozessdruck, $p_{Ox}$ = Sauerstoffpartialdruck, $F_{gesamt}$ = Gesamtfluss, $F_{Li}$ = Lithiumpräkursorfluss, $T_{Li}$ = Lithiumquellentemperatur und $F_{Co}$ = Kobaltpräkursorfluss. . . . .	151



---

A.2. Atomare Lithium-, Kobalt-, Sauerstoff- und Kohlenstoff-Anteile der synthetisierten $\text{LiCoO}_2$ -Dünnschicht. . . . .	152
A.3. Übersicht der zur Berechnung der volumetrischen Kapazität von $\text{LiCoO}_2$ verwendeten theoretisch nutzbaren Kapazität und Dichte von $\text{LiCoO}_2$ . Entnommen aus [27]. . . . .	155
A.4. Verwendete Abscheideparameter zur Synthese der Proben der Substrattemperatur-Reihe. . .	156

---

## Literatur

---

- [1] P. H. L. Notten et al. »3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries«. *Advanced Materials* 19.24 (2007), S. 4564–4567. DOI: 10.1002/adma.200702398.
- [2] ST Microelectronics. *Datasheet EFL1K0AF39 DocID030796 Rev 2*. 2017. URL: <http://www.st.com/content/ccc/resource/technical/document/datasheet/group3/4b/31/97/8e/e9/cb/45/4c/DM00408165/files/DM00408165.pdf/jcr:content/translations/en.DM00408165.pdf>.
- [3] VARTA Microbattery GmbH. *Produktinformation CoinPower Rechargeable Li-Ion Button Cells*. URL: <https://www.varta-microbattery.com/produkte/lithium-ionen-zellen/>.
- [4] SAMSUNG. *Technische Daten Gear Fit2 Pro*. URL: <http://www.samsung.com/de/wearables/gear/?fitness-band>.
- [5] SAMSUNG. URL: <http://www.samsung.com/de/smartphones/galaxy-s8/spec-plus/>.
- [6] Robert Bosch GmbH. *Technische Daten GSR 14,4-2-LI Professional*. URL: <https://www.bosch-professional.com/de/de/products/gsr-14-4-2-li-06019B7400>.
- [7] TESLA. *Spezifikation Tesla Model X*. URL: [https://www.tesla.com/de\\_DE/modelx/design](https://www.tesla.com/de_DE/modelx/design).
- [8] VARTA Storage GmbH. *Produktinformation VARTA flex storage*. URL: <https://www.varta-storage.com/wp-content/uploads/2018/01/DBFLEXDE002.pdf>.
- [9] Yole Développement. *MEMS market forecast*. URL: <http://www.yole.fr/2014-galery-MEMS.aspx#I0002f78f>.
- [10] J. B. Bates, G. R. Gruzalski und C. F. Luck. »Rechargeable solid state lithium microbatteries«. *[1993] Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems*. 1993, S. 82–86. DOI: 10.1109/MEMSYS.1993.296957.
- [11] B. J. Neudecker, N. J. Dudney und J. B. Bates. »“Lithium-Free” Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode«. *Journal of the Electrochemical Society* 147.2 (2000), S. 517–523. DOI: 10.1149/1.1393226.
- [12] J. B. Bates et al. »Thin-film lithium and lithium-ion batteries«. *Solid State Ionics* 135.1–4 (2000), S. 33–45. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00327-1.
- [13] L. Baggetto et al. »High Energy Density All-Solid-State Batteries: A Challenging Concept Towards 3D Integration«. *Advanced Functional Materials* 18.7 (2008), S. 1057–1066. ISSN: 1616-3028. DOI: 10.1002/adfm.200701245.
- [14] F. Laermer und A. Urban. »Challenges, developments and applications of silicon deep reactive ion etching«. *Microelectronic Engineering* 67–68 (2003), S. 349–355. ISSN: 0167-9317. DOI: 10.1016/S0167-9317(03)00089-3.
- [15] L. Bohne. »Integrierte 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien: Dünnschichtkathoden auf strukturierten Substraten und elektrochemische Eigenschaften«. Dissertation. TU Darmstadt.

- 
- [16] W. O. Filtvedt et al. »Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors«. *Special issue dedicated to Prof. Dr. H. Tributsch on the occasion of his 60th birthday* 107 (2012), S. 188–200. ISSN: 0927-0248. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.08.014.
- [17] A. Shah, E. Moulin und C. Ballif. »Technological status of plasma-deposited thin-film silicon photovoltaics«. *Special issue dedicated to Prof. Dr. H. Tributsch on the occasion of his 60th birthday* 119 (2013), S. 311–316. ISSN: 0927-0248. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.001.
- [18] P. A. T. T. van Veenendaal und R. E. I. Schropp. »Processes in silicon deposition by hot-wire chemical vapor deposition«. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6.5 (2002), S. 465–470. ISSN: 1359-0286. DOI: 10.1016/S1359-0286(02)00104-3.
- [19] L. Meda. »Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor deposition of Lipon Thin Films«. *MRS Proceedings* 1313 (2011), mrsf10-1313-kk09-08. DOI: 10.1557/opl.2011.702.
- [20] P. Fragnaud et al. »Thin-film cathodes for secondary lithium batteries«. *Journal of Power Sources* 54.2 (1995), S. 362–366. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02102-9.
- [21] S.-I. Cho und S.-G. Yoon. »Characterization of LiCoO<sub>2</sub> Thin Film Cathodes Deposited by Liquid-Delivery Metallorganic Chemical Vapor Deposition for Rechargeable Lithium Batteries«. *Journal of the Electrochemical Society* 149.12 (2002), A1584–A1588. DOI: 10.1149/1.1517283.
- [22] W.-G. Choi und S.-G. Yoon. »Improvement of electrochemical properties in LiCoO<sub>2</sub> cathode films grown on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by liquid-delivery metalorganic chemical vapor deposition«. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 22.6 (2004), S. 2356–2360. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.1798791.
- [23] J. F. M. Oudenhoven et al. »Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of LiCoO<sub>2</sub> Thin Films: A Systematic Investigation of the Deposition Parameters«. *Journal of the Electrochemical Society* 156.5 (2009), S. D169–D174. DOI: 10.1149/1.3082374.
- [24] J. F. M. Oudenhoven. »Deposition and characterization of thin films for 3D lithium-ion micro-batteries«. Diss. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2011.
- [25] T. Minami et al. *Solid State Ionics for Batteries*. Tokyo: Springer, Tokyo, 2005. ISBN: 978-4-431-24974-0.
- [26] J. M. Tarascon und M. Armand. »Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries«. *Nature* 414.6861 (2001), S. 359–367.
- [27] J.-K. Park. *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. WILEY-VCH Verlag.
- [28] P. J. Bouwman. »Lithium intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO<sub>2</sub> films«. Diss. Universiteit Twente.
- [29] N. J. Dudney und B. J. Neudecker. »Solid state thin-film lithium battery systems«. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4.5 (1999), S. 479–482. ISSN: 1359-0286. DOI: 10.1016/S1359-0286(99)00052-2.
- [30] B. Scrosati. »Recent advances in lithium solid state batteries«. *Journal of Applied Electrochemistry* 2.3 (1972), S. 231–238. DOI: 10.1007/BF02354981.

- 
- [31] K. Takada, N. Aotani und S. Kondo. »Electrochemical behaviors of Li<sup>+</sup> ion conductor, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>«. *Journal of Power Sources* 43.1 (1993), S. 135–141. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/0378-7753(93)80110-B.
- [32] A. Clearfield et al. »Stoichiometry, structure and conductivity of Nasicon«. *Solid State Ionics* 18–19.Part 1 (1986), S. 13–20. DOI: 10.1016/0167-2738(86)90085-8.
- [33] F. Croce et al. »Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries«. *Nature* 394 (1998), S. 456–458.
- [34] J. B. Bates et al. »Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films«. *Solid State Ionics* 53-56.Part 1 (1992), S. 647–654. DOI: 10.1016/0167-2738(92)90442-R.
- [35] J. B. Bates et al. »Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries«. *This volume contains the Proceedings of the 6th International Meeting on Lithium Batteries* 43.1 (1993), S. 103–110. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/0378-7753(93)80106-Y.
- [36] J. B. Bates et al. »Deposition and Characterization of Li<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films«. *Journal of the American Ceramic Society* 76.4 (1993), S. 929–943. ISSN: 1551-2916. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb05317.x.
- [37] J. B. Bates et al. »Rechargeable thin-film lithium batteries«. *Solid State Ionics* 70–71.Part 1 (1994), S. 619–628. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90383-2.
- [38] J. B. Bates. *Thin film battery and electrolyte therefor*. 2008. URL: <http://www.google.sr/patents/US7410730>.
- [39] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto und P. H. L. Notten. »All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts«. *Advanced Energy Materials* 1.1 (2011), S. 10–33. DOI: 10.1002/aenm.201000002.
- [40] N. Nitta et al. »Li-ion battery materials: present and future«. *Materials Today* 18.5 (2015), S. 252–264. ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [41] R. J. Gummow et al. »Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C«. *Materials Research Bulletin* 27.3 (1992), S. 327–337. DOI: 10.1016/0025-5408(92)90062-5.
- [42] R. J. Gummow und M. M. Thackeray. »Lithium-cobalt-nickel-oxide cathode materials prepared at 400 °C for rechargeable lithium batteries«. *Solid State Ionics* 53.Part 1 (1992), S. 681–687. DOI: 10.1016/0167-2738(92)90447-W.
- [43] E. Rossen, J. N. Reimers und J. R. Dahn. »Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO<sub>2</sub>«. *Solid State Ionics* 62.1 (1993), S. 53–60. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90251-W.
- [44] R. J. Gummow et al. »A reinvestigation of the structures of lithium-cobalt-oxides with neutron-diffraction data«. *Materials Research Bulletin* 28.11 (1993), S. 1177–1184. DOI: 10.1016/0025-5408(93)90098-X.
- [45] W. D. Johnston, R. R. Heikes und D. Sestrich. »The preparation, crystallography, and magnetic properties of the Li<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>O system«. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 7.1 (1958), S. 1–13. ISSN: 0022-3697. DOI: 10.1016/0022-3697(58)90175-6.
-

- 
- [46] H. J. Orman und P. J. Wiseman. »Cobalt(III) lithium oxide,  $\text{CoLiO}_2$ : structure refinement by powder neutron diffraction«. *Acta Crystallographica Section C* 40.1 (1984), S. 12–14. DOI: 10.1107/S0108270184002833.
- [47] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon und L. C. Klein. » $\text{CoO}_2$ , The End Member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Solid Solution«. *Journal of the Electrochemical Society* 143.3 (1996), S. 1114–1123. DOI: 10.1149/1.1836594.
- [48] S. Levasseur et al. »Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT- $\text{LiCoO}_2$ : electrochemical, electronic properties and  $^7\text{Li}$  NMR studies«. *Solid State Ionics* 128.1 (2000), S. 11–24. DOI: 10.1016/S0167-2738(99)00335-5.
- [49] M. Antaya et al. »In situ growth of layered, spinel, and rock-salt  $\text{LiCoO}_2$  by laser ablation deposition«. *Journal of Applied Physics* 76.5 (1994), S. 2799–2806. DOI: 10.1063/1.357514.
- [50] L. Mendoza et al. »Raman evidence of the formation of LT- $\text{LiCoO}_2$  thin layers on NiO in molten carbonate at  $650^\circ\text{C}$ «. *Applied Surface Science* 225.1–4 (2004), S. 356–361. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2003.10.026.
- [51] Q. Lin et al. »Vapor Growth and Chemical Delithiation of Stoichiometric  $\text{LiCoO}_2$  Crystals«. *Crystal Growth & Design* 12.3 (2012), S. 1232–1238. ISSN: 1528-7483. DOI: 10.1021/cg201238n.
- [52] B. Garcia et al. »Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized  $\text{LiCoO}_2$ «. *Journal of the Electrochemical Society* 144.4 (1997), S. 1179–1184. DOI: 10.1149/1.1837569.
- [53] S. G. Kang et al. »Electrochemical and structural properties of HT- $\text{LiCoO}_2$  and LT- $\text{LiCoO}_2$  prepared by the citrate sol-gel method«. *Solid State Ionics* 120.1–4 (1999), S. 155–161. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00559-1.
- [54] E. Antolini. » $\text{LiCoO}_2$ : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties«. *Solid State Ionics* 170.3 (2004), S. 159–171. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.04.003.
- [55] D. Ensling. »Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten«. Diss. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2006.
- [56] J. N. Reimers und J. R. Dahn. »Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ «. *Journal of the Electrochemical Society* 139.8 (1992), S. 2091–2097. DOI: 10.1149/1.2221184.
- [57] T. Ohzuku und A. Ueda. »Solid-State Redox Reactions of  $\text{LiCoO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) for 4 Volt Secondary Lithium Cells«. *Journal of the Electrochemical Society* 141.11 (1994), S. 2972–2977. DOI: 10.1149/1.2059267.
- [58] M. Menetrier et al. »The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from  $\text{LiCoO}_2$ : electronic properties and  $^7\text{Li}$  NMR study«. *J. Mater. Chem.* 9.5 (1999), S. 1135–1140. DOI: 10.1039/A900016J.
- [59] X. Q. Yang, X. Sun und J. McBreen. »New phases and phase transitions observed in  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  during charge: in situ synchrotron X-ray diffraction studies«. *Electrochemistry Communications* 2.2 (2000), S. 100–103. DOI: 10.1016/S1388-2481(99)00155-1.

- 
- [60] X. Lu et al. »New Insight into the Atomic Structure of Electrochemically Delithiated O3-Li<sub>(1-x)</sub>CoO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) Nanoparticles«. *Nano Letters* 12.12 (2012), S. 6192–6197. DOI: 10.1021/nl303036e.
- [61] N. Yabuuchi et al. »A Comparative Study of LiCoO<sub>2</sub> Polymorphs: Structural and Electrochemical Characterization of O2-, O3-, and O4-type Phases«. *Inorg. Chem.* 52.15 (2013), S. 9131–9142. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic4013922.
- [62] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon und L. C. Klein. »Cobalt dissolution in LiCoO<sub>2</sub>-based non-aqueous rechargeable batteries«. *Solid State Ionics* 83.1 (1996), S. 167–173. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00231-6.
- [63] H. Wang et al. »TEM Study of Electrochemical Cycling-Induced Damage and Disorder in LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries«. *Journal of the Electrochemical Society* 146.2 (1999), S. 473–480. DOI: 10.1149/1.1391631.
- [64] A. van der Ven et al. »First-principles investigation of phase stability in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>«. *Phys. Rev. B* 58.6 (1998), S. 2975–2987. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.2975.
- [65] D. Carlier et al. »First-Principles Investigation of Phase Stability in the O2-LiCoO<sub>2</sub> System«. *Chem. Mater.* 15.13 (2003), S. 2651–2660. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm030002t.
- [66] D. Ensling et al. »Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of LiCoO<sub>2</sub> Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation«. *Chemistry of Materials* 26.13 (2014), S. 3948–3956. DOI: 10.1021/cm501480b.
- [67] J. van Elp et al. »Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO<sub>2</sub>«. *Phys. Rev. B* 44.12 (1991), S. 6090–6103. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.6090.
- [68] M. T. Czyzyk, R. Potze und G. A. Sawatzky. »Band-theory description of high-energy spectroscopy and the electronic structure of LiCoO<sub>2</sub>«. *Phys. Rev. B* 46.7 (1992), S. 3729–3735. DOI: 10.1103/PhysRevB.46.3729.
- [69] K. Kushida und K. Kuriyama. »Mott-type hopping conduction in the ordered and disordered phases of LiCoO<sub>2</sub>«. *Solid State Communications* 129.8 (2004), S. 525–528. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/j.ssc.2003.11.028.
- [70] V. R. Galakhov et al. »Degree of covalency of LiCoO<sub>2</sub>: X-ray emission and photoelectron study«. *Solid State Communications* 99.4 (1996), S. 221–224. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/0038-1098(96)00251-7.
- [71] D. Larcher et al. »Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries«. *J. Mater. Chem.* 17.36 (2007), S. 3759–3772. DOI: 10.1039/B705421C.
- [72] W. Zhang. »A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries«. *Journal of Power Sources* 196.1 (2011), S. 13–24. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.
- [73] M. N. Obrovac und L. Christensen. »Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion Extraction«. *Electrochemical and Solid-State Letters* 7.5 (2004), A93–A96. DOI: 10.1149/1.1652421.
- [74] N. Tamura et al. »Advanced Structures in Electrodeposited Tin Base Negative Electrodes for Lithium Secondary Batteries«. *Journal of the Electrochemical Society* 150.6 (2003), A679–A683. DOI: 10.1149/1.1568108.
-

- 
- [75] T. R. Anantharaman. *Metallic Glasses: Production, Properties and Applications*. 1984.
- [76] C. J. Wen und R. A. Huggins. »Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system«. *Journal of Solid State Chemistry* 37.3 (1981), S. 271–278. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90487-4.
- [77] P. Limthongkul et al. »Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes«. *Journal of Power Sources* 119–121 (2003), S. 604–609. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00303-3.
- [78] M. T. McDowell et al. »25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries«. *Advanced Materials* 25.36 (2013), S. 4966–4985. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.201301795.
- [79] D. Li und H. Zhou. »Two-phase transition of Li-intercalation compounds in Li-ion batteries«. *Materials Today* 17.9 (2014), S. 451–463. ISSN: 1369-7021. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.06.002.
- [80] J. Li und J. R. Dahn. »An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si«. *Journal of the Electrochemical Society* 154.3 (2007), A156–A161. DOI: 10.1149/1.2409862.
- [81] M. J. Chon et al. »Real-Time Measurement of Stress and Damage Evolution during Initial Lithiation of Crystalline Silicon«. *Phys. Rev. Lett.* 107.4 (2011), S. 045503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.045503.
- [82] X. H. Liu et al. »In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon«. *Nat Nano* 7.11 (2012), S. 749–756. ISSN: 1748-3387. DOI: 10.1038/nnano.2012.170.
- [83] S. W. Lee et al. »Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation«. *Nano Lett* 11.7 (2011), S. 3034–3039. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl201787r.
- [84] J. L. Goldman et al. »Strain Anisotropies and Self-Limiting Capacities in Single-Crystalline 3D Silicon Microstructures: Models for High Energy Density Lithium-Ion Battery Anodes«. *Advanced Functional Materials* 21.13 (2011), S. 2412–2422. ISSN: 1616-3028. DOI: 10.1002/adfm.201002487.
- [85] S. W. Lee et al. »Reaction Front Evolution during Electrochemical Lithiation of Crystalline Silicon Nanopillars«. *Israel Journal of Chemistry* 52.11-12 (2012), S. 1118–1123. ISSN: 1869-5868. DOI: 10.1002/ijch.201200077.
- [86] L. Y. Beaulieu et al. »Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM«. *Journal of the Electrochemical Society* 150.11 (2003), A1457–A1464. DOI: 10.1149/1.1613668.
- [87] M. N. Obrovac und L. J. Krause. »Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder«. *Journal of the Electrochemical Society* 154.2 (2007), A103–A108. DOI: 10.1149/1.2402112.
- [88] J. W. Wang et al. »Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon«. *Nano Letters* 13.2 (2013), S. 709–715. DOI: 10.1021/nl304379k.
- [89] M. T. McDowell et al. »In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres«. *Nano Lett.* 13.2 (2013), S. 758–764. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl3044508.
- [90] Y. He et al. »Shape evolution of patterned amorphous and polycrystalline silicon microarray thin film electrodes caused by lithium insertion and extraction«. *Journal of Power Sources* 216.0 (2012), S. 131–138. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.105.

- 
- [91] U. Kasavajjula, C. Wang und A. J. Appleby. »Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells«. *Journal of Power Sources* 163.2 (2007), S. 1003–1039. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.09.084.
- [92] C. K. Chan et al. *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. 2008.
- [93] S. Ohara et al. »A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life«. *Journal of Power Sources* 136.2 (2004), S. 303–306. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.014.
- [94] T. Takamura et al. »A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life«. *Journal of Power Sources* 129.1 (2004), S. 96–100. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.014.
- [95] J. Graetz et al. »Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon«. *Electrochemical and Solid-State Letters* 6.9 (2003), A194–A197. DOI: 10.1149/1.1596917.
- [96] J. P. Maranchi, A. F. Hepp und P. N. Kumta. »High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries«. *Electrochemical and Solid-State Letters* 6.9 (2003), A198–A201. DOI: 10.1149/1.1596918.
- [97] T. L. Kulova et al. »Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes«. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600.1 (2007), S. 217–225. DOI: 10.1016/j.jelechem.2006.07.002.
- [98] K. L. Choy. »Chemical vapour deposition of coatings«. *Progress in Materials Science* 48.2 (2003), S. 57–170. ISSN: 0079-6425. DOI: 10.1016/S0079-6425(01)00009-3.
- [99] H. O. Pierson. *Handbook of Chemical Vapor Deposition: Principles, Technology and Applications*. 2. Aufl. Norwich, New York U.S.A.: Noyes Publication, 1998.
- [100] X. Yongdong. *Chemical vapour deposition: An integrated engineering design for advanced materials*. Engineering materials and processes, 1619–0181. New York: Springer, 2009. ISBN: 9781848828940.
- [101] J.-O. Carlsson und P. M. Martin. »Chapter 7 – Chemical Vapor Deposition«. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*. Hrsg. von Peter M. Martin. Boston: William Andrew Publishing, 2010, S. 314–363. ISBN: 978-0-8155-2031-3. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00007-7.
- [102] D. M. Dobkin and M. K. Zuraw. *Principles of Chemical Vapor Deposition: What's Going on Inside the Reactor*. Luwer Academic Publishers.
- [103] C. Loho et al. »CO<sub>2</sub>-Laser Flash Evaporation as Novel CVD Precursor Delivery System for Functional Thin Film Growth«. *Chemical Vapor Deposition* 20.4-5-6 (2014), S. 152–160. DOI: 10.1002/cvde.201307089.
- [104] M. E. Donders et al. »Atomic Layer Deposition of LiCoO<sub>2</sub> Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries«. *Journal of the Electrochemical Society* 160.5 (2013), A3066–A3071. DOI: 10.1149/2.011305jes.
- [105] H. Katsui et al. »Preparation of Li-Co-O film by metal organic chemical vapor deposition«. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 121.1413 (2013), S. 406–410. DOI: 10.2109/jcersj2.121.406.
-



- 
- [106] S. Tange et al. »Catalytic decomposition of SiH<sub>4</sub> on a hot filament«. *Thin Solid Films* 395.1 (2001), S. 42–46. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01204-4.
- [107] H. L. Duan, G. A. Zaharias und S. F. Bent. »Effect of Filament Material on the Decomposition of SiH<sub>4</sub> in Hot Wire CVD of Si-Based Films«. *MRS Proceedings* 715 (2002). DOI: 10.1557/PROC-715-A15.5.
- [108] J. Doyle et al. »Production of high-quality amorphous silicon films by evaporative silane surface decomposition«. *Journal of Applied Physics* 64.6 (1988), S. 3215–3223. DOI: 10.1063/1.341539.
- [109] A. H. Mahan. »Hot wire chemical vapor deposition of Si containing materials for solar cells«. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 78.1–4 (2003), S. 299–327. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00440-3.
- [110] L. W. Veldhuizen. »Hot wire chemical vapor deposition for silicon and silicon-germanium thin films and solar cells«. PhD thesis. 2016.
- [111] Q. Wang et al. »Conformal thin-film silicon nitride deposited by hot-wire chemical vapor deposition«. *Appl. Phys. Lett.* 84.3 (2004), S. 338–340. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1640803.
- [112] M. Kitazoe et al. »A layer-by-layer Cat-CVD of conformal and stoichiometric silicon nitride with in-situ H<sub>2</sub> post-treatment«. *Thin Solid Films* 501.1 (2006), S. 160–163. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.07.176.
- [113] Q. Wang et al. »Conformal thin-film silicon nitride deposited by hot-wire chemical vapor deposition«. *Appl. Phys. Lett.* 84.3 (2004), S. 338–340. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1640803.
- [114] S. Okada und H. Matsumura. »Improved Properties of Silicon Nitride Films Prepared by the Catalytic Chemical Vapor Deposition Method«. *Japanese Journal of Applied Physics* 36.11R (1997), S. 7035.
- [115] R. E. I. Schropp. »Industrialization of Hot Wire Chemical Vapor Deposition for thin film applications«. *Thin Solid Films* 595.Part B (2015), S. 272–283. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.07.054.
- [116] A. C. Dillon et al. »HWCVD MoO<sub>3</sub> nanoparticles and a-Si for next generation Li-ion anodes«. *Thin Solid Films* 519.14 (2011), S. 4495–4497. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.01.337.
- [117] H. Jung et al. »Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries«. *Solid State Communications* 125.7–8 (2003), S. 387–390. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00849-9.
- [118] Fachbereich Oberflächenforschung, Technische Universität Darmstadt. »Grundlagen der Röntgen-photoelektronenspektroskopie«.
- [119] J. Moulder, W. Stickle, and P. Sobol. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. 1992. ISBN: ISBN 0962702625.
- [120] E. Smith und G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-49668-5.
- [121] P. Larkin. »Chapter 4 – Environmental Dependence of Vibrational Spectra«. *Infrared and Raman Spectroscopy*. Hrsg. von Peter Larkin. Oxford: Elsevier, 2011, S. 55–62. ISBN: 978-0-12-386984-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10004-7.
- [122] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Elsevier, 1998.
- [123] A. Schwöbel. »Präparation und Charakterisierung von LiPON Feststoffelektrolyt-Dünnschichten und deren Grenzflächen«.

- 
- [124] A. Decker. »Farbstoffsensibilisierung von Dünnschichtsilizium für photovoltaische Anwendungen«.
- [125] R. Pekkola. »Electronic Structure of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Synchrotron Induced Photoelectron Spectroscopy on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, Newly Developed Dyes and Spiro-MeOTAD«. Technische Universität Darmstadt.
- [126] R. Precht. »Solid State Lithium Batterien mit organischen Kathoden: Herstellung und Charakterisierung von Feststoff-Dünnschichtbatterien«.
- [127] J. Klett. »Interface and catalyst investigation for solar water splitting«. Diss. Darmstadt: Technische Universität, 1.01.2016.
- [128] A. Achiq et al. »Effects of prior hydrogenation on the structure and properties of thermally nanocrystallized silicon layers«. *Journal of Applied Physics* 83.11 (1998), S. 5797–5803. DOI: 10.1063/1.367435.
- [129] R. Tsu et al. »Critical volume fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus-doped Si:F:H alloys«. *Appl. Phys. Lett.* 40.6 (1982), S. 534–535. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.93133.
- [130] E. Bustarret, M. A. Hachicha und M. Brunel. »Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy«. *Appl. Phys. Lett.* 52.20 (1988), S. 1675–1677. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.99054.
- [131] L. Houben et al. »Structural properties of microcrystalline silicon in the transition from highly crystalline to amorphous growth«. *Philosophical Magazine A* 77.6 (1998), S. 1447–1460. ISSN: 0141-8610. DOI: 10.1080/01418619808214262.
- [132] M. Luysberg et al. »Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies«. *Philosophical Magazine A* 75.1 (1997), S. 31–47. ISSN: 0141-8610. DOI: 10.1080/01418619708210280.
- [133] O. Vetterl et al. »Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition«. *19th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors* 299 (2002), S. 772–777. ISSN: 0022-3093. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00981-4.
- [134] O. Vetterl et al. »Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics«. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62.1 (2000), S. 97–108. DOI: 10.1016/S0927-0248(99)00140-3.
- [135] S. Steiner. »Untersuchungen zur Ein- und Auslagerung von Lithium in LiAl- und Silizium- Legierungsanoden«. Bachelor-Thesis. Darmstadt, 2013.
- [136] V. Baranchugov et al. »Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes«. *Electrochemistry Communications* 9.4 (2007), S. 796–800. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.014.
- [137] S. Ohara et al. »A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life«. *Journal of Power Sources* 136.2 (2004), S. 303–306. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.014.
- [138] H. Sternschulte et al. »Lithium addition during CVD diamond growth: influence on the optical emission of the plasma and properties of the films«. *Diamond and Related Materials* 9.3–6 (2000), S. 1046–1050. ISSN: 0925-9635. DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00274-5.

- 
- [139] A. C. Jones. »MOCVD of Electroceramic Oxides: A Precursor Manufacturers Perspective«. *Chemical Vapor Deposition* 4.5 (1998), S. 169–179. DOI: 10.1002/(sici)1521-3862(199810)04:05<{\textless}169::aid-cvde169{\textgreater}3.0.co;2-6.
- [140] M. Ritala et al. *Chemical Vapour Deposition*. The Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN: 978-0-85404-465-8. DOI: 10.1039/9781847558794.
- [141] L. M. Apátiga und V. M. Castaño. »Magnetic behavior of cobalt oxide films prepared by pulsed liquid injection chemical vapor deposition from a metal-organic precursor«. *Thin Solid Films* 496.2 (2006), S. 576–579. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.08.344.
- [142] L. B. Backman et al. »Characterisation of Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from Co(acac)<sub>3</sub> by gas phase deposition«. *Applied Catalysis A: General* 208.1–2 (2001), S. 223–234. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00707-9.
- [143] M. Burriel et al. »Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> protective coatings prepared by Pulsed Injection Metal Organic Chemical Vapour Deposition«. *Thin Solid Films* 473.1 (2005), S. 98–103. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.07.081.
- [144] M. Burriel et al. »Growth Kinetics, Composition, and Morphology of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Pulsed Liquid-Injection MOCVD«. *Chemical Vapor Deposition* 11.2 (2005), S. 106–111. DOI: 10.1002/cvde.200406320.
- [145] A. Gulino, G. Fiorito und I. Fragala. »Deposition of thin films of cobalt oxides by MOCVD«. *J. Mater. Chem.* 13.4 (2003), S. 861–865. DOI: 10.1039/B211861K.
- [146] A. U. Mane und S. A. Shivashankar. »MOCVD of cobalt oxide thin films: dependence of growth, microstructure, and optical properties on the source of oxidation«. *Journal of Crystal Growth* 254.3–4 (2003), S. 368–377. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(03)01156-4.
- [147] A. U. Mane et al. »Strongly oriented thin films of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> deposited on single-crystal MgO(1 0 0) by low-pressure, low-temperature MOCVD«. *Journal of Crystal Growth* 240.1–2 (2002), S. 157–163. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(02)00860-6.
- [148] K. Shalini et al. »Epitaxial growth of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films by low temperature, low pressure chemical vapour deposition«. *Journal of Crystal Growth* 231.1–2 (2001), S. 242–247. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01493-2.
- [149] D. Barreca et al. »Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition«. *Chemistry of Materials* 13.2 (2001), S. 588–593. DOI: 10.1021/cm001041x.
- [150] S. Pasko et al. »Synthesis and molecular structures of cobalt(II) β-diketonate complexes as new MOCVD precursors for cobalt oxide films«. *Polyhedron* 23.5 (2004), S. 735–741. ISSN: 0277-5387. DOI: 10.1016/j.poly.2003.11.044.
- [151] S. Pasko et al. »Cobalt (II) β-diketonate adducts as new precursors for the growth of cobalt oxide films by liquid injection MOCVD«. *Journal of Crystal Growth* 262.1–4 (2004), S. 653–657. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2003.10.077.
- [152] G. J. M. Dormans, G. J. B. M. Meekes und E. G. J. Staring. »OMCVD of cobalt and cobalt silicide«. *Journal of Crystal Growth* 114.3 (1991), S. 364–372. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/0022-0248(91)90054-9.

- 
- [153] G. A. West und K. W. Beeson. »Chemical vapor deposition of cobalt silicide«. *Appl. Phys. Lett.* 53.9 (1988), S. 740–742. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.100558.
- [154] M. E. Gross et al. »Organometallic chemical vapor deposition of cobalt and formation of cobalt disilicide«. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* 6.5 (1988), S. 1548–1552. ISSN: 0734-211X. DOI: 10.1116/1.584212.
- [155] H. S. Rhee und B. T. Ahn. »Cobalt Metallorganic Chemical Vapor Deposition and Formation of Epitaxial CoSi<sub>2</sub> Layer on Si(100) Substrate«. *Journal of the Electrochemical Society* 146.7 (1999), S. 2720–2724. DOI: 10.1149/1.1391999.
- [156] S. Schmid, R. Hausbrand und W. Jaegermann. »Cobalt oxide thin film low pressure metal-organic chemical vapor deposition«. *Thin Solid Films* 567.0 (2014), S. 8–13. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.07.029.
- [157] B. Han et al. »Atomic layer deposition of cobalt oxide thin films using cyclopentadienylcobalt dicarbonyl and ozone at low temperatures«. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 31.1 (2012), 01A145. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.4772461.
- [158] *NIST Standard Reference Database Number 69*. 2017. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [159] D. C. Bradley. »Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials«. *Chemical Reviews* 89.6 (1989), S. 1317–1322. DOI: 10.1021/cr00096a004.
- [160] K. S. Mazdidasni und C. T. Lynch. *Synthesis and pyrolysis of metal alkoxides as potential refractory oxide coatings for graphite*. Hrsg. von Ministry of supply London (United Kingdom) directorate of materials and explosives research and development. 1963.
- [161] K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch und J. S. Smith. »The Preparation and Some Properties of Yttrium, Dysprosium, and Ytterbium Alkoxides«. *Inorg. Chem.* 5.3 (1966), S. 342–346. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic50037a003.
- [162] D. C. Cameron et al. »InP metal/oxide/semiconductor devices incorporating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectrics chemically vapour deposited at low pressure«. *Thin Solid Films* 91.4 (1982), S. 339–348. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90257-7.
- [163] D. C. Bradley und J. M. Thomas. »Metal Alkoxides as Precursors for Thin-Film Growth [and Discussion]«. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 330.1610 (1990), S. 167–171. ISSN: 0080-4614. DOI: 10.1098/rsta.1990.0010.
- [164] S. Mathur und P. Kuhn. »CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes«. *Surface and Coatings Technology* 201.3–4 (2006), S. 807–814. ISSN: 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.12.039.
- [165] A. S. Cavanagh et al. »Atomic Layer Deposition of LiOH and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Using Lithium t-Butoxide as the Lithium Source«. *ECS Transactions* 33.2 (2010), S. 223–229. DOI: 10.1149/1.3485259.
- [166] J. Hämäläinen et al. »Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition«. *Journal of the Electrochemical Society* 159.3 (2012), A259–A263. DOI: 10.1149/2.052203jes.

- 
- [167] L. Meda und E. E. Maxie. »Lipon thin films grown by plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition in a N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar gas mixture«. *Thin Solid Films* 520.6 (2012), S. 1799–1803. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.091.
- [168] A. C. Kozen et al. »Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON«. *Chem. Mater.* 27.15 (2015), S. 5324–5331. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01654.
- [169] D. C. Bradley und M. M. Faktor. »The pyrolysis of metal alkoxides. Part 2 – Kinetic studies on zirconium tetra-tert.-amyloxide«. *Trans. Faraday Soc.* 55.0 (1959), S. 2117–2123. DOI: 10.1039/TF9595502117.
- [170] D. Saulys et al. »An examination of the surface decomposition chemistry of lithium niobate precursors under high vacuum conditions«. *Journal of Crystal Growth* 217 (2000), S. 287–301. ISSN: 0022-0248. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00412-7.
- [171] T. J. Chuang, C. R. Brundle und D. W. Rice. »Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces«. *Surface Science* 59.2 (1976), S. 413–429. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(76)90026-1.
- [172] J. Haber und L. Ungier. »On chemical shifts of ESCA and Auger lines in cobalt oxides«. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 12.3 (1977), S. 305–312. ISSN: 0368-2048. DOI: 10.1016/0368-2048(77)85081-0.
- [173] M. C. Biesinger et al. »Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni«. *Applied Surface Science* 257.7 (2011), S. 2717–2730. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051.
- [174] J. Chen, X. Wu und A. Selloni. »Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure«. *Phys. Rev. B* 83.24 (2011), S. 245204. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.245204.
- [175] X.-L. Xu et al. »Bulk and surface properties of spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> by density functional calculations«. *Surface Science* 603.4 (2009), S. 653–658. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/j.susc.2008.12.036.
- [176] H. Höchst, S. Hüfner und A. Goldmann. »XPS-valence bands of iron, cobalt, palladium and platinum«. *Physics Letters A* 57.3 (1976), S. 265–266. ISSN: 0375-9601. DOI: 10.1016/0375-9601(76)90059-1.
- [177] C. Lohaus. *Untersuchung an RF-magnetron gesputterten Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Dünnschichten hinsichtlich der Verwendbarkeit in photovoltaischen Anwendungen*. Technische Universität Darmstadt. 2014.
- [178] J. A. Thornton. »High-rate thick-film growth«. *Annual review of materials science* 7 (1977), S. 239–260. ISSN: 0084-6600. DOI: 10.1146/annurev.ms.07.080177.001323.
- [179] B. A. Movchan, A. V. Demchishin und L. D. Kooluck. »Structure and mechanical properties of thick Fe, Fe-NbC, Fe-Ni-NbC condensates«. *Journal of Vacuum Science and Technology* 11.5 (1974), S. 869–874. DOI: 10.1116/1.1318081.
- [180] K. Kanamura, H. Tamura und Z.-I. Takehara. »XPS analysis of a lithium surface immersed in propylene carbonate solution containing various salts«. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 333.1–2 (1992), S. 127–142. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80386-I.
- [181] K. Kanamura et al. »XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents Containing LiBF<sub>4</sub>«. *Journal of the Electrochemical Society* 142.2 (1995), S. 340–347. DOI: 10.1149/1.2044000.

- 
- [182] D. Enslin, A. Thissen und W. Jaegermann. »On the formation of lithium oxides and carbonates on Li metal electrodes in comparison to LiCoO<sub>2</sub> surface phases investigated by photoelectron spectroscopy«. *Applied Surface Science* 255.5, Part 1 (2008), S. 2517–2523. ISSN: 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.07.196.
- [183] S. L. Qiu et al. »Photoemission studies of the interaction of Li and solid molecular oxygen«. *Phys. Rev. B* 39.9 (1989), S. 6194–6197. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.6194.
- [184] D. Barreca et al. »Controlled vapor-phase synthesis of cobalt oxide nanomaterials with tuned composition and spatial organization«. *CrystEngComm* 12.7 (2010), S. 2185–2197. DOI: 10.1039/B926368N.
- [185] K. Hashimoto et al. »Growth Kinetics of Polycrystalline Silicon from Silane by Thermal Chemical Vapor Deposition Method«. *Journal of the Electrochemical Society* 137.3 (1990), S. 1000–1007. DOI: 10.1149/1.2086544.
- [186] S. K. Iya, R. N. Flagella und F. S. DiPaolo. »Heterogeneous Decomposition of Silane in a Fixed Bed Reactor«. *Journal of the Electrochemical Society* 129.7 (1982), S. 1531–1535. DOI: 10.1149/1.2124200.
- [187] W.A. Bryant. »The kinetics of the deposition of silicon by silane pyrolysis at low temperatures and atmospheric pressure«. *Thin Solid Films* 60.1 (1979), S. 19–25. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90341-9.
- [188] W. Huang und R. Frech. »Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of LiCo<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Ni or Ti)«. *Solid State Ionics* 86 (1996), S. 395–400. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00158-0.
- [189] H. Porthault et al. »Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO<sub>2</sub> cathode powders as a function of the post-annealing temperature«. *Vibrational Spectroscopy* 62.0 (2012), S. 152–158. ISSN: 0924-2031. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.05.004.
- [190] M. Inaba et al. »Raman study of layered rock-salt LiCoO<sub>2</sub> and its electrochemical lithium deintercalation«. *Journal of Raman Spectroscopy* 28.8 (1997), S. 613–617. ISSN: 1097-4555. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4555(199708)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T.
- [191] W. L. Roth. »The magnetic structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>«. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 25.1 (1964), S. 1–10. ISSN: 0022-3697. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90156-8.
- [192] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev und I. V. Vergilov. »The Raman spectra of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>«. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 21.7 (1988), S. L199.
- [193] M. H. Brooker und J. B. Bates. »Raman and Infrared Spectral Studies of Anhydrous Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>«. *The Journal of Chemical Physics* 54.11 (1971), S. 4788–4796. DOI: 10.1063/1.1674754.
- [194] T. Osaka und I. Shindo. »Infrared reflectivity and Raman scattering of lithium oxide single crystals«. *Solid State Communications* 51.6 (1984), S. 421–424. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/0038-1098(84)90126-1.
- [195] P. A. Temple und C. E. Hathaway. »Multiphonon Raman Spectrum of Silicon«. *Phys. Rev. B* 7.8 (1973), S. 3685–3697. DOI: 10.1103/PhysRevB.7.3685.

- 
- [196] B. Li, D. Yu und S.-L. Zhang. »Raman spectral study of silicon nanowires«. *Phys. Rev. B* 59.3 (1999), S. 1645–1648. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1645.
- [197] S. Tintignac et al. »High performance sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect«. *Electrochimica Acta* 60.0 (2012), S. 121–129. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.11.033.
- [198] W. M. Haynes und D. R. Lide, Hrsg. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 91. ed., 2010 – 2011. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2010. ISBN: 1439820775.
- [199] D. Ensling et al. »In-Situ Preparation and Analysis of Functional Oxides«. *Advanced Engineering Materials* 7.10 (2005), S. 945–949. ISSN: 1527-2648. DOI: 10.1002/adem.200500125.
- [200] J.-W. Kim und H.-G. Lee. »Thermal and carbothermic decomposition of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>«. *Metallurgical and Materials Transactions B* 32.1 (2001), S. 17–24. ISSN: 1543-1916. DOI: 10.1007/s11663-001-0003-0.
- [201] A. Lundblad und B. Bergman. »Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> starting from carbonate precursors I. The reaction mechanisms«. *Solid State Ionics* 96.3 (1997), S. 173–181. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00016-7.
- [202] M. Antaya et al. »Preparation and Characterization of LiCoO<sub>2</sub> Thin Films by Laser Ablation Deposition«. *Journal of the Electrochemical Society* 140.3 (1993), S. 575–578. DOI: 10.1149/1.2056123.
- [203] R. M. Hazen et al. »High-pressure crystal chemistry and amorphization of  $\alpha$ -quartz«. *Solid State Communications* 72.5 (1989), S. 507–511. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/0038-1098(89)90607-8.
- [204] R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures, Vol. 1*. Wiley.
- [205] H. Pan und Y. Yang. »Effects of radio-frequency sputtering powers on the microstructures and electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> thin film electrodes«. *Journal of Power Sources* 189.1 (2009), S. 633–637. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.09.065.
- [206] S. B. Tang, M. O. Lai und L. Lu. »Effects of oxygen pressure on LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes and their electrochemical properties grown by pulsed laser deposition«. *Journal of Alloys and Compounds* 424.1–2 (2006), S. 342–346. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.12.072.
- [207] H. Komiyama, Y. Shimogaki und Y. Egashira. »Chemical reaction engineering in the design of CVD reactors«. *Chemical Engineering Science* 54.13–14 (1999), S. 1941–1957. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/S0009-2509(98)00443-6.
- [208] J. N. Reimers, J. R. Dahn und U. von Sacken. »Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of LiCoO<sub>2</sub>«. *Journal of the Electrochemical Society* 140.10 (1993), S. 2752–2754. DOI: 10.1149/1.2220905.
- [209] J.-K. Lee et al. »Substrate Effect on the Microstructure and Electrochemical Properties in the Deposition of a Thin Film LiCoO<sub>2</sub> Electrode«. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2.10 (1999), S. 512–515. DOI: 10.1149/1.1390887.

- 
- [210] J. F. Whitacre et al. »Crystallographically Oriented Thin-Film Nanocrystalline Cathode Layers Prepared Without Exceeding 300 °C«. *Journal of the Electrochemical Society* 148.10 (2001), A1078–A1084. DOI: 10.1149/1.1400119.
- [211] X. Zhu et al. »LiCoO<sub>2</sub> cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries«. *Surface and Coatings Technology* 204.11 (2010), S. 1710–1714. ISSN: 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.057.
- [212] S.-W. Jeon et al. »As-deposited LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering«. *Electrochimica Acta* 51.2 (2005), S. 268–273. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.04.035.
- [213] H. Y. Park et al. »Influence of sputtering gas pressure on the LiCoO<sub>2</sub> thin film cathode post-annealed at 400 °C«. *Korean Journal of Chemical Engineering* 23.5 (2006), S. 832–837. ISSN: 1975-7220. DOI: 10.1007/BF02705936.
- [214] C. Ziebert et al. »Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li-Co-O thin film cathodes for lithium-ion batteries as a function of the working gas pressure«. *Surface and Coatings Technology* 205.5 (2010), S. 1589–1594. ISSN: 0257-8972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.110.
- [215] H. Y. Park et al. »Bias sputtering and characterization of LiCoO<sub>2</sub> thin film cathodes for thin film microbattery«. *Materials Chemistry and Physics* 93.1 (2005), S. 70–78. ISSN: 0254-0584. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.024.
- [216] C.-L. Liao und K.-Z. Fung. »Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering«. *Journal of Power Sources* 128.2 (2004), S. 263–269. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.065.
- [217] C.-L. Liao, Y.-H. Lee und K.-Z. Fung. »The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO<sub>2</sub> thin films«. *Journal of Alloys and Compounds* 436.1–2 (2007), S. 303–308. ISSN: 0925-8388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.07.033.
- [218] J. Xie et al. »Kinetics investigation of a preferential (104) plane oriented LiCoO<sub>2</sub> thin film prepared by RF magnetron sputtering«. *Solid State Ionics* 178.19–20 (2007), S. 1218–1224. DOI: 10.1016/j.ssi.2007.06.007.
- [219] J. D. Perkins et al. »Pulsed Laser Deposition and Characterization of Crystalline Lithium Cobalt Dioxide (LiCoO<sub>2</sub>) Thin Films«. *Journal of the Electrochemical Society* 148.12 (2001), A1302–A1312. DOI: 10.1149/1.1415029.
- [220] C. Julien et al. »Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin-film cathodes for rechargeable lithium microbatteries«. *Materials Chemistry and Physics* 68.1–3 (2001), S. 210–216. ISSN: 0254-0584. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00372-2.
- [221] H. Xia und L. Lu. »Texture effect on the electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> thin films prepared by PLD«. *Electrochimica Acta* 52.24 (2007), S. 7014–7021. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.05.019.
- [222] M.-K. Kim et al. »Fabrication of LiCoO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method and characterisation as positive electrodes for Li/LiCoO<sub>2</sub> cells«. *Journal of Power Sources* 99.1–2 (2001), S. 34–40. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00688-1.



- 
- [223] M. Motzko et al. »Photoemission Study on the Interaction Between LiCoO<sub>2</sub> Thin Films and Adsorbed Water«. *The Journal of Physical Chemistry C* 119.41 (2015), S. 23407–23412. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05793.
- [224] T. Späth. »Oberflächenspektroskopische Untersuchungen der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche in Lithium-Ionen-Batterien«. Diss. Darmstadt: TU Darmstadt, 2017.
- [225] H. Tukamoto und A. R. West. »Electronic Conductivity of LiCoO<sub>2</sub> and its Enhancement by Magnesium Doping«. *Journal of the Electrochemical Society* 144.9 (1997), S. 3164–3168. DOI: 10.1149/1.1837976.
- [226] J Wolfenstine. »Charge compensation in LiCoO<sub>2</sub>«. *Journal of Power Sources* 129.2 (2004), S. 324–325. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.042.
- [227] N. Weidler et al. »CoOx thin film deposited by CVD as efficient water oxidation catalyst: change of oxidation state in XPS and its correlation to electrochemical activity«. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2016), S. 10708–10718. DOI: 10.1039/C5CP05691H.
- [228] D. Aurbach et al. »Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides«. *Journal of the Electrochemical Society* 145.9 (1998), S. 3024–3034. DOI: 10.1149/1.1838758.
- [229] H.-J. Freund und M. W. Roberts. »Surface chemistry of carbon dioxide«. *Surface Science Reports* 25.8 (1996), S. 225–273. ISSN: 0167-5729. DOI: 10.1016/S0167-5729(96)00007-6.
- [230] U. Burghaus. »Surface chemistry of CO<sub>2</sub> – Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum«. *Progress in Surface Science* 89.2 (2014), S. 161–217. ISSN: 0079-6816. DOI: 10.1016/j.progsurf.2014.03.002.
- [231] D. A. Shirley. »High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold«. *Phys. Rev. B* 5.12 (1972), S. 4709–4714. DOI: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [232] G. Cherkashinin et al. »Temperature induced reduction of the trivalent Ni ions in LiMO<sub>2</sub> (M = Ni, Co) thin films«. *Surface Science* 608.0 (2013), S. L1–L4. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/j.susc.2012.09.023.
- [233] D. Becker et al. »Adsorption of Diethyl Carbonate on LiCoO<sub>2</sub> Thin Films: Formation of the Electrochemical Interface«. *The Journal of Physical Chemistry C* 118.2 (2014), S. 962–967. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp405714x.
- [234] R. Hausbrand et al. »Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches«. *Materials Science and Engineering: B* 192.0 (2015), S. 3–25. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.11.014.
- [235] D. Ensling et al. »Electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> thin films: A combined photoemission spectroscopy and density functional theory study«. *Phys. Rev. B* 82.19 (2010), S. 195431. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.195431.
- [236] L. Dahéron et al. »Electron Transfer Mechanisms upon Lithium Deintercalation from LiCoO<sub>2</sub> to CoO<sub>2</sub> Investigated by XPS«. *Chem. Mater.* 20.2 (2007), S. 583–590. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm702546s.

- 
- [237] D. Enslin et al. »Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of LiCoO<sub>2</sub> Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation«. *Chem. Mater.* 26.13 (2014), S. 3948–3956. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm501480b.
- [238] S. C. Petitto et al. »Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1 1 0) and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1 1 1) with oxygen and water«. *Selected Papers from the Proceedings of the 4th San Luis Pan-American Conference on the Study of Surfaces, Interfaces and Catalysis* 281.1–2 (2008), S. 49–58. ISSN: 1381-1169. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.08.023.
- [239] G. Cherkashinin et al. »The stability of the SEI layer, surface composition and the oxidation state of transition metals at the electrolyte-cathode interface impacted by the electrochemical cycling: X-ray photoelectron spectroscopy investigation«. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14.35 (2012), S. 12321–12331. DOI: 10.1039/C2CP41134B.
- [240] J. P. Kemp und P. A. Cox. »Electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> and related materials; photoemission studies«. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2.48 (1990), S. 9653.
- [241] M. Henderson. »The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited«. *Surface Science Reports* 46.1–8 (2002), S. 1–308. ISSN: 0167-5729. DOI: 10.1016/S0167-5729(01)00020-6.
- [242] R. Hausbrand, D. Becker und W. Jaegermann. »A surface science approach to cathode/electrolyte interfaces in Li-ion batteries: Contact properties, charge transfer and reactions«. *Functional materials and analytics for high performance lithium ion batteries* 42.4 (2014), S. 175–183. ISSN: 0079-6786. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.010.
- [243] K. Kanamura et al. »XPS analysis for the lithium surface immersed in  $\gamma$ -butyrolactone containing various salts«. *Electrochimica Acta* 40.7 (1995), S. 913–921. ISSN: 0013-4686. DOI: 10.1016/0013-4686(93)E0020-M.
- [244] W. Jaegermann und T. Mayer. »Surface science studies of elementary processes in photoelectrochemistry: adsorption of electrolyte components on layered transition metal dichalogenides«. *Special issue dedicated to Prof. Dr. H. Tributsch on the occasion of his 60th birthday* 83.4 (2004), S. 371–394. ISSN: 0927-0248. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.01.033.
- [245] L. Liu et al. »Bulk and surface electronic structure of Li<sub>2</sub>O«. *Physical Review B* 54.3 (1996), S. 2236–2239. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2236.
- [246] N. Sato. *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*. Elsevier, 1998.
- [247] K. Kushida und K. Kuriyama. »Optical absorption related to Co-3d bands in sol-gel grown LiCoO<sub>2</sub> films«. *Solid State Communications* 118.12 (2001), S. 615–618. ISSN: 0038-1098. DOI: 10.1016/S0038-1098(01)00189-2.
- [248] K. Uchida et al. »Optical absorption spectra of neutron-irradiated Li<sub>2</sub>O«. *Physica status solidi (a)* 58.2 (1980), S. 557–566. ISSN: 1521-396X. DOI: 10.1002/pssa.2210580229.
- [249] S. Trasatti. »The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986)«. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 209.2 (1986), S. 417–428. ISSN: 0022-0728. DOI: 10.1016/0022-0728(86)80570-8.
- [250] A. W. Hull. »X-Ray Crystal Analysis of Thirteen Common Metals«. *Phys. Rev.* 17.5 (1921), S. 571–588. DOI: 10.1103/PhysRev.17.571.

---

## Danksagung

---

Ich bedanke mich bei allen Personen, die mich in der zurückliegenden Zeit unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Bei Herrn Prof. Dr. Jaegermann bedanke ich mich dafür, dass ich meine Dissertation mit dem Thema „CVD-Synthese von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden und Silizium-Dünnschichtanoden als Elektroden für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien“ im Fachgebiet Oberflächenforschung durchführen durfte. Herrn Prof. Dr. Ensinger danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr. Hess und Herrn Prof. Dr. Hahn für ihre Bereitschaft, als Prüfer zur Verfügung zu stehen. Für die fachliche Unterstützung danke ich insbesondere Dr. René Hausbrand, der sehr viel Arbeit in die Betreuung der Arbeit sowie die Diskussion bzw. in die Erarbeitung der hier vorgestellten Ergebnisse investiert hat. Meinen Mitarbeitern André Schwöbel, Ruben Precht, Mercedes A. Carrillo Solano, Natalia Schulz, Thomas Späth, Dirk Becker aus der Batteriegruppe sowie Christoph Loho aus dem Daisy-Bat danke ich für die gute Zusammenarbeit im Daisy-Bat, bei Bessy und im Büro. Außerdem danke ich Herrn Dr. Joachim Brötz aus dem Fachgebiet Strukturforschung der Materialwissenschaft für die Durchführung der XRD-Messungen, Frau Ulrike Kunz aus dem Fachgebiet Materialanalytik der Materialwissenschaft sowie Frau Kerstin Lakus-Wollny für die REM-Messungen.

Ich danke auch meiner langjährigen Partnerin Belma für die Unterstützung der letzten Jahre. Es war auf keinen Fall eine einfache Zeit mit mir.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meinen Eltern Lucia und Peter<sup>†</sup> für ihre langjährige Unterstützung. Ohne euch hätte ich diese Arbeit sicherlich nicht geschafft.

---

## Veröffentlichungen

---

### Publikationen

---

**Markus Motzko**, Mercedes A. Carrillo Solano, Wolfram Jaegermann, René Hausbrand  
Photoemission Study on the Interaction Between LiCoO<sub>2</sub> Thin Films and Adsorbed Water

The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 119, pp. 23407–23412, 2015.

Gennady Cherkashinin, **Markus Motzko**, Natalia Schulz, Thomas Späth, Wolfram Jaegermann

Electron Spectroscopy Study of Li[Ni,Co,Mn]O<sub>2</sub>/Electrolyte Interface: Electronic Structure, Interface Composition, and Device Implications

Chemistry of Materials, Vol. 8, pp. 2875–2887, 2015.

André Schwöbel, Ruben Precht, **Markus Motzko**, Mercedes A. Carrillo Solano, Wolfram Calvet, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann

Determination of the valence band structure of an alkali phosphorus oxynitride glass: A synchrotron XPS study on LiPON

Applied Surface Science, Vol. 321, pp. 55–60, 2014.

René Hausbrand, André Schwöbel, Wolfram Jaegermann, **Markus Motzko**, David Ensling

Surface and Interface Analysis of LiCoO<sub>2</sub> and LiPON Thin Films by Photoemission: Implications for Li-Ion Batteries

Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 229, 2016.

### Konferenzbeiträge

---

*Hot-Wire Chemical Vapor Deposition of Si films as anode material for thin film Lithium-Ion Batteries*

**Markus Motzko**, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann

6<sup>th</sup> International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells

Ulm im Juni 2013

*Gasphasenabscheidungsprozesse für die Herstellung von Li-Ionen-Mikrobatterien*

René Hausbrand, **Markus Motzko**

EFDS-Workshop Dünnschicht-Technologie für Energiesysteme

Dresden im Oktober 2013

*Chemical vapor deposition of Si:H thin films as anode for microbatteries*

**Markus Motzko**, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann

Nineteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition 2013

Varna im September 2013

---

## Lebenslauf

---

### **Persönliche Daten**

---

Name: Markus Peter Motzko  
Geburtsdatum: 06.04.1986  
Geburtsort: Köln, Nordrhein-Westfalen

### **Berufliche Erfahrung**

---

01/2012 – 06/2015      Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
Fachgebiet Oberflächenforschung  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
TU-Darmstadt

Seit 05/2016      Prozessingenieur  
Ixys Semiconductor GmbH  
Lampertheim, Hessen

### **Akademische Bildung**

---

seit 01/2012      Dissertation:  
*CVD-Synthese von LiCoO<sub>2</sub>-Dünnschichtkathoden und  
Silizium-Dünnschichtanoden als Elektroden für Lithium-  
Ionen-Dünnschichtbatterien*  
Fachgebiet Oberflächenforschung  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
TU-Darmstadt

12/2010 – 08/2011      Diplomarbeit:  
*Aluminium dotiertes Zinkoxid als Frontkontaktmaterial für  
Cadmiumtellurid-Dünnschichtsolarzellen*  
Fachgebiet Oberflächenforschung  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
TU Darmstadt

10/2005 – 8/2011      Studium der Materialwissenschaft an der TU-Darmstadt  
Abschluss Diplom-Ingenieur

### **Zivildienst und Schulbildung**

---

4/2005 – 9/2005      Rettungssanitäter  
Deutsches Rotes Kreuz, Dierdorf

bis 2005      Werner Heisenberg-Gymnasium, Neuwied  
Abschluss Abitur