

---

# Photoelektronenspektroskopische Analyse von Grenzflächen an Li<sup>+</sup>-Ionen-Modellzellen mit PEG und LiTFSI basierten organisch- anorganischen Hybridelektrolyten

---

Zur Erlangung des Akademischen Grades des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) von dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt genehmigte Dissertation von **M.Sc. Thimo Henning Ferber** aus Raunheim.

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

Darmstadt, 2022

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT



---

Ferber, Thimo Henning: Photoelektronenspektroskopische Analyse von Grenzflächen an Li+-Ionen-Modellzellen mit PEG und LiTFSI basierten organisch-anorganischen Hybridelektrolyten

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

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

Tag der Einreichung: 21.06.2022

Tag der mündlichen Prüfung: 31.08.2022

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUPrints: 2022

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-228815](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-228815)

URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/22881>

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)



Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

---

## Eidesstattliche Erklärung

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

Darmstadt, 21.06.2022

---

Thimo Henning Ferber



---

## Kurzfassung

Trockene Poly (Ethylen Oxid) basierte Polymermembrane bilden vielversprechende Elektrolyte, die Li<sup>+</sup>-Ionen-Batterien mit festen organisch-anorganischen Hybridelektrolyten ermöglichen könnten. Entscheidend für die Leistung sind die Oxidationsstabilität des PEOs an der Kathode und der innere Grenzflächenwiderstand zwischen PEO und der Li<sup>+</sup>-Ionen leitenden Keramik (Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub>). In beiden Szenarien ist eine genaue Kenntnis der Grenzflächenbildung, d.h. von Reaktionen an den Grenzflächen und der Ausbildung elektrischer Doppelschichten, unumgänglich, die jedoch mit post mortem Methoden nicht messbar sind.

Diese Arbeit bietet einen neuartigen Ansatz zur Studie von PEO + LiTFSI Grenzflächen zwischen LiCoO<sub>2</sub> Kathoden, keramischen Elektrolyten der Granat-Klasse sowie zu Lithium Metallanoden auf Grundlage des oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes. Durch ihre weiche Natur sind Polymere nicht dafür geeignet, mit Keramiken bei höheren Temperaturen oder im Plasma beschichtet zu werden, weshalb sie selbst als Dünnschicht auf die Keramik Kathode aufgetragen werden müssen. Da Verfahren, wie Rotationsbeschichten, zu viele Verunreinigen aufweisen, wird das PEO in Form seines Oligomers PEG 2000 g/mol zusammen mit dem Leitsalz LiTFSI thermisch im Ultrahochvakuum direkt auf das Substrat aufgedampft und anschließend im Clustertool mit der Photoelektronenspektroskopie analysiert. Zusätzlich kommen ergänzende Methoden zur Charakterisierung wie die dynamische Differenzkalorimetrie, die thermogravimetrische Analyse, Massenspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie zum Einsatz, um die gleichen physikalischen Eigenschaften der PEG + LiTFSI Dünnschichten, wie für dicke PEO Membranen benötigt, zu garantieren.

Darüber hinaus wird der Einfluss von LiF Beschichtungen auf dem LLZ(T)O berücksichtigt und deren Einfluss systematisch untersucht. In einem neuen Verfahren mit Hilfe einer Vibrationsbühne in der Abscheidungskammer wird dann die planare 2D Beschichtung auf 3D Partikel Systeme übertragen.

Auf Grundlage der XPS Ergebnisse werden alle relevanten Grenzflächen in der Modellzelle LiCoO<sub>2</sub>/PEG+LiTFSI/LLZ(T)O (+LiF)/Lithium anhand der auftretenden Reaktionsprodukte und der Ausbildung von Raumladungszonen und deren Ursprung diskutiert sowie deren Einfluss auf den Grenzflächenwiderstand eingeordnet. Ein zentraler Punkt der Diskussion sind die Möglichkeit von Elektronen und Li<sup>+</sup>-Ionen-Transfers über die Grenzfläche sowie der Einfluss von parasitären Zuständen in der Bandlücke und die daraus folgenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen.

---

## Abstract

Dry solid polymer electrolytes on the basis of poly (ethylene oxide) are one of the most promising membranes to enable Lithium-ion batteries with solid organic-inorganic hybrid electrolytes. Crucial for their success is the oxidation stability of the PEO at the cathode interface as well as the internal interface resistance between PEO and the ceramic ( $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ ) in the hybrid electrolyte. For both cases the exact knowledge of the interface formation like occurring reactions and the formation of electrical double layers are inevitable, but not accessible via post mortem analysis.

Therefore, this work will provide a new approach to study PEO+LiTFSI interfaces between  $\text{LiCoO}_2$  cathodes, ceramic Garnet electrolytes and Lithium metal anodes on basis of the surface science approach. Due to their soft nature, it is impossible to deposit ceramics on polymers at elevated temperatures or by using plasma deposition techniques like sputtering. Therefore, it is necessary to deposit the polymer and the salt thin film on top of the ceramic cathode. Conventional processes outside the vacuum like spin coating are accompanied by a large number of contaminations and due to this a new thermal evaporation process under ultra-high vacuum conditions for PEO on basis of its oligomer PEG 2000 g/mol together with LiTFSI is established. With a direct deposition on top the substrates and subsequent analysis by photoelectron spectroscopy inside the cluster tool the interface formation process can be studied. Additional techniques like differential scanning calorimetry, thermo-gravimetric analysis, mass spectroscopy and scanning electron microscopy are used to ensure that the physical properties of the PEG + LiTFSI thin films are identical to their PEO bulk membrane counterpart.

Additionally, LiF coatings on top of LLZ(T)O are introduced and their influence on the interface resistance systematically studied. Furthermore, the 2D coating process is expanded by the use of a vibrational stage inside the deposition chamber to enable the coating of 3D particle systems.

All relevant interfaces of the model cell  $\text{LiCoO}_2/\text{PEG}+\text{LiTFSI}/\text{LLZ(T)O (+LiF)}/\text{Lithium}$  are discussed on the basis of the XPS results like detected reaction products and the formation of space charge layers. In particular of interest is the origin and the influence on the interface resistance. The key points of the discussion are the possibility of electron and  $\text{Li}^+$ -ion transfer along the interface as well as the appearance of parasitic states inside the band gap and resulting from this the possible oxidation and reduction reactions.

---

**Für meinen Vater.**



---

# Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	xiii
Formelzeichenverzeichnis .....	xv
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen.....</b>	<b>7</b>
2.1. Begriffsdefinierung und historische Entwicklung .....	7
2.2. Grundlagen der Li <sup>+</sup> -Ionen-Batterien .....	9
2.2.1. Batterie-Kenngrößen und Funktionsweise .....	9
2.2.2. Doppelschichtbildung und Ladungstransfers an Grenzflächen .....	13
2.2.3. Elektrochemisches Stabilitätsfenster .....	15
2.2.4. Anorganische Festkörperelektrolyte .....	18
2.2.5. Organische Festkörperelektrolyte .....	19
2.2.6. Leitmechanismus in Festkörper- und PEO-basierten Polymerelektrolyten.....	20
2.3. Eigenschaften relevanter Materialien .....	25
2.3.1. Lithiumkobaltoxid – LiCoO <sub>2</sub> .....	25
2.3.2. Polymere - PEO / PEG .....	26
2.3.3. Lithiumleitsalze - LiTFSI.....	28
2.3.4. Lithiumfluorid - LiF.....	29
2.3.5. Granate - Oxidischer Festkörperelektrolyt – Li <sub>7-x</sub> La <sub>3</sub> Zr <sub>2-x</sub> Ta <sub>x</sub> O <sub>12</sub> .....	30
<b>3. Analyse- und Abscheidemethoden .....</b>	<b>33</b>
3.1. Photoelektronenspektroskopie.....	33
3.1.1. PES Grundlagen .....	34
3.1.2. Spektrale Merkmale – Aufbau des Photoelektronenspektrums .....	37
3.2. Weitere Analysemethoden .....	45
3.2.1. Thermogravimetrische Analyse .....	45
3.2.2. Dynamische Differenzkalorimetrie .....	45
3.2.3. Massenspektroskopie – Quadrupol.....	45
3.2.4. UV/VIS Spektroskopie.....	46
3.2.5. Raman-Spektroskopie.....	46
3.2.6. Größenausschlusschromatographie.....	47
3.2.7. Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	47
3.3. Abscheidemethoden .....	48
3.3.1. Kathodenzerstäubung – Sputtern.....	48
3.3.2. Thermisches Verdampfen.....	50
<b>4. Aufbau – Experimental und Probenpräparation .....</b>	<b>53</b>
4.1. Daisy-BAT.....	53
4.1.1. Anodenkammer .....	54
4.1.2. Elektrolytkammer .....	55
4.1.3. Erweiterung der Elektrolytkammer mit einer Schleuse mit eingebauter Vibrationsbühne .....	56
4.1.4. Dispenserkammer.....	57

4.1.5.	Organikkammer .....	58
4.2.	PES Messungen.....	59
4.2.1.	PHI Versaprobe 5000 .....	59
4.2.2.	Qualitative und quantitative Analyse der XP Spektren .....	59
4.2.3.	PES Messung am Synchrotron BESSY II .....	60
4.3.	Ergänzende Analysemethoden .....	61
4.4.	Probenpräparation .....	62
<b>5.</b>	<b>Schichtoptimierung und Präparation der Substrate.....</b>	<b>65</b>
5.1.	Abscheidung und Charakterisierung von Poly (Ethylen Glykol) Dünnschichten.....	65
5.2.	Abscheidung und Charakterisierung von LiTFSI Dünnschichten.....	74
5.3.	Co-Abscheidung von PEG+LiTFSI Dünnschichten .....	83
5.4.	Abscheidung und Charakterisierung von LiF-Dünnschichten .....	86
5.5.	Beschichtung von 3D-Substraten mit LiF .....	97
5.6.	Reinigung der Granat Oberflächen durch thermische Behandlung im Vakuum .....	102
5.7.	PES und resonante PES an LLZTO.....	104
5.8.	Zusammenfassung .....	108
<b>6.</b>	<b>Grenzflächen .....</b>	<b>111</b>
6.1.	Grenzfläche: LiCoO <sub>2</sub> /PEG .....	112
6.2.	Grenzfläche: LiCoO <sub>2</sub> /PEG +LiTFSI .....	119
6.3.	Grenzfläche: LLZTO/PEG .....	128
6.4.	Grenzfläche: LLZO /PEG+LiTFSI .....	137
6.5.	Grenzfläche: LLZTO/LiF .....	146
6.6.	Grenzfläche: LiF/PEG+LiTFSI .....	152
6.7.	Grenzfläche: PEO300k+LiTFSI/Li .....	156
6.8.	Zusammenfassung .....	160
<b>7.</b>	<b>Grenzflächenbildung .....</b>	<b>163</b>
7.1.	Energiediagramme von PEO300k / PEG2000 / LiTFSI / PEG2000+LiTFSI und LiF .....	163
7.2.	Reduktion von PEO und LiTFSI basierten SPE durch Lithium.....	166
7.3.	Grenzflächenbildung zwischen LiCoO <sub>2</sub> und PEG basierten SPEs.....	168
7.4.	Grenzflächenbildung zwischen LLZ(T)O und PEG + LiTFSI .....	173
7.5.	Einfluss von LiF Schichten .....	176
7.5.1.	Schutzwirkung der LiF Schicht auf LLZO.....	176
7.5.2.	Raman Messungen an LiF, LiTFSI und LiTFSI+LiF Pulver.....	178
7.6.	Zusammenfassung Grenzflächen und vollständiger Modellzelle .....	181
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>183</b>

---

<b>9. Ausblick .....</b>	<b>185</b>
<b>10. Literatur.....</b>	<b>187</b>
10.1.    Abbildungsverzeichnis.....	211
10.2.    Tabellenverzeichnis .....	221
<b>11. Anhang .....</b>	<b>223</b>
<b>12. Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge und betreute Arbeiten.....</b>	<b>233</b>
12.1.    Veröffentlichungen.....	233
12.2.    Konferenzbeiträge .....	235
12.3.    Betreute Arbeiten.....	235
<b>13. Danksagung .....</b>	<b>237</b>
<b>14. Lebenslauf .....</b>	<b>239</b>



---

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
AC	Wechselstrom (engl. " <b>A</b> lternating <b>C</b> urrent")
ARPES	Winkelaufgelöste PES (engl. " <b>A</b> ngle <b>R</b> esolved <b>P</b> ES")
ASF	Winkelasymmetrie-Faktor (engl. „angular <b>A</b> Symmetry <b>F</b> actor“)
asis	wie es synthetisiert ist (engl. „ <b>a</b> s it is“)
ASSB	Festkörperakkumulator (engl. " <b>A</b> ll- <b>S</b> olid <b>S</b> tate <b>B</b> attery")
BESSY II	Synchrotronanlage der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
CAD	Rechnerunterstütztes Zeichnen (engl. " <b>C</b> omputer <b>A</b> ided <b>D</b> esign")
CEI	Kathoden-Elektrolyt-Grenzphase (engl. " <b>C</b> athode- <b>E</b> lectrolyte <b>I</b> nterphase")
C-Rate	Kehrwert der Ladezeit für 100% Ladung
Daisy-BAT	<b>D</b> Armstadt's <b>I</b> ntegrated System für <b>B</b> ATtery Forschung
DC	Gleichstrom (engl. " <b>D</b> irect <b>C</b> urrent")
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. " <b>D</b> ifferential <b>S</b> canning <b>C</b> alorimetry")
EDCF	Informationstiefenkorrektur (engl. „ <b>E</b> scape <b>D</b> ePTH <b>C</b> orrection <b>F</b> actor“)
EDS	<b>E</b> lektrische <b>D</b> oppelschicht
EIS	<b>E</b> lektrochemische <b>I</b> mpedanzspektroskopie
EMK	<b>E</b> lektromotorische <b>K</b> raft
EO	Ethersauerstoff (engl. „ <b>E</b> ther <b>O</b> xxygen“)
ESCA	engl. „ <b>E</b> lectron <b>S</b> pectroscopy for <b>C</b> hemical <b>A</b> nalysis“
FWHM	Halbwertsbreite (engl. „ <b>F</b> ull <b>W</b> idth at <b>H</b> alf <b>M</b> aximum“)
GAC	<b>G</b> rößenausschluss- <b>C</b> hromatographie
HF	<b>H</b> ochfrequenz
HOMO	Höchste besetzte Orbital eines Moleküls (engl. " <b>H</b> ighest <b>O</b> ccupied <b>M</b> olecular <b>O</b> rbital")
HT	Hochtemperatur
IMFP	Unelastische mittlere freie Weglänge (engl. „ <b>I</b> nelastic <b>M</b> ean <b>F</b> ree <b>P</b> ath“)
IP	<b>I</b> onisationspotential
LA-CVD	Laser unterstützte - Chemische Gasphasenabscheidung (engl. " <b>L</b> aser <b>A</b> ssisted <b>C</b> hemical <b>V</b> apor <b>D</b> eposition")
LBM	<b>L</b> eitungsband <b>m</b> inimum
LIB	<b>L</b> i <sup>+</sup> - <b>I</b> onen- <b>B</b> atterie (Akkumulator)
LiPON	<b>L</b> ithiumphosphoroxynitrid
LiSICON	Festkörperelektrolytklasse (engl. " <b>L</b> ithium <b>S</b> uper <b>I</b> onic <b>C</b> onductor")
LiFSI	<b>L</b> ithium bis( <b>f</b> luorosulfonyl)amid

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
LiTFSI	Lithium bis(trifluormethylsulfonyl)amid
LLTO	Festkörperelektrolyte mit der Granatstruktur, Lithiumlanthantantaloxid
LLZO/LLZTO	Festkörperelektrolyte mit der Granatstruktur, Lithiumlanthanzirkon(tantal)oxid
LT	Niedertemperatur (engl. "Low Temperature")
LUMO	niedrigstes unbesetzte Orbital eines Moleküls (engl. "Lowest Unoccupied Molecular Orbital")
MS	Massenspektroskopie
NASICON	Festkörperelektrolytklasse (engl. "Sodium (Na) Super Ionic Conductor")
NMC	$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)_1\text{O}_2$
PEG	Poly (Ethylen Glykol)
PEGDME	Poly (Ethylen Glykol) Di-Methyl
PEGME	Poly (Ethylen Glykol) Methyl
PEO	Poly (Ethylen Oxid)
PES	Photoelektronenspektroskopie
PVD	Physikalischen Gasphasenabscheidungen (engl. „Physical Vapor Deposition“)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RSF	Relative Sensitivitätsfaktor
SE	Sekundärelektronen
SEI	Feststoff-Elektrolyt-Grenzphase (engl. "Solid Electrolyte Interphase")
SOC	Ladezustand (engl. "State Of Charge")
SoLiAS	Solid-Liquid-Analyse-System
SPE	Trockene Polymerelektrolyte (engl. „Solid Polymer Electrolyte“)
TFSI-	bis(trifluormethylsulfonyl)amid-Anion
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie
UV/Vis	Ultraviolette/sichtbares Licht (engl. "Visible") Spektroskopie
VB	Valenzband
VBM	Valenzbandmaximum
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. „X-ray Absorption Spectroscopy“)
XP	Röntgenphotoelektron (engl. „X-ray Photoelectron“)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. „X-ray Photoelectron Spectroscopy“)
XRD	Röntgenbeugung (engl. "X-Ray Diffraction")

## Formelzeichenverzeichnis

### Naturkonstanten

Formelzeichen	Einheit	Name	Wert
$e$ oder $\exp$	-	Eulersche Zahl	2,718282...
$e$	C	Elementarladung	$1,602177 \cdot 10^{-19}$ C
$F$	A·s/mol	Faraday-Konstante	$9,648533 \cdot 10^4$ A·s/mol
$h$	J·s	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626070 \cdot 10^{-34}$ J·s
$k_B$	J/K	Boltzmann-konstante	$1,380649 \cdot 10^{-23}$ J/K
$N_A$	1/mol	Avogadro-Konstante	$6,022141 \cdot 10^{23}$ 1/mol
$R$	kg·m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ·mol·K	Universelle Gaskonstante	$8,314463 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^2 / \text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$
$u$	kg	Atomare Masseneinheit	$1,66054 \cdot 10^{-27}$ Kg
$\pi$	-	Kreiszahl Pi	3,14159...

### Physikalische Größe

Formelzeichen	Einheit	Name
[k]	L/mol	Geschwindigkeitskonstante
A	m <sup>2</sup>	Fläche
a	-	Aktivität
b	m	Schlitzgröße
$B_e$	m <sup>2</sup> /V·s	Elektronenbeweglichkeit
C	mAh/kg	spezifische Kapazität
cff	-	cff-Faktor
c	mol/m <sup>3</sup> oder at%	Konzentration
D	m <sup>2</sup> /s	Diffusionskoeffizienten
d	m	Dicke oder Distanz
E	eV oder J	Energie
EDCF	-	Informationstiefen Korrektur Term
$eV_{BB}$	eV	Bandverbiegung
$e\Delta X$	eV	Dipolpotential
f	Hz	Frequenz
G	J	Freie Enthalpie
g	1/m	Gitterparameter
H	J	Enthalpie
i	A	Strom
I	w.E. oder CPS	Intensität
IP	eV	Ionisationspotential
J	A/m <sup>2</sup>	Stromdichte
j	kg·m <sup>2</sup> /s	Gesamtdrehimpuls
l	kg·m <sup>2</sup> /s	Bahndrehimpuls
L	m	Länge
M	g/mol	Molmasse
m	kg	Masse
m/z	u/e	Masse pro Ladung
n	-	Anzahl / Zahl
p	Pa	Druck
P	W	Leistung

Formelzeichen	Einheit	Name
Q	C	Ladung
r	m/s	Abscheiderate
R <sup>2</sup>	-	Gütemaß
Ref <sub>hf</sub>	%	Reflektion
RSF	-	relative Sensitivitätsfaktor
s	kgm <sup>2</sup> /s	Spin
S <sub>x</sub>	-	Sensitivitätsfaktor
T	K	Temperatur
t	s, min, h	Zeit
Tr	-	Transmissionsfunktion
U	V	Spannung
V	-	Leerstelle
$\dot{V}$	sccm	Gasfluss
W	J	Arbeit
x	-	Anteil/Zahl
y	-	Profilformfaktor
Z	-	Kernladungszahl
z	m	Höhe
Z'	$\Omega$	Realer Widerstand
Z''	$\Omega$	Imaginärer Widerstand
Z	$\Omega$	Betrag widerstand
$\alpha$	-	Durchtrittsfaktor
$\alpha'$	1/m	Absorptionskoeffizient
$\beta$	-	Asymmetrie Parameter
$\gamma$	°	Analysator-Winkel XPS
$\eta$	V	Überspannung
$\theta$	°	Winkel
l	-	Asymmetrie-Formfaktor
k	-	Asymmetrie-Formfaktor
$\lambda_{hf}$	Å	Wellenlänge
$\Lambda_{IMFP}$	Å	IMFP
$\mu$	J/mol	Chemisches Potential
$\bar{\mu}$	J/mol	Elektrochemisches Potential
$\nu$	cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\rho_{\text{Spez. Wid.}}$	$\Omega \cdot m$	Spezifischer Widerstand
$\sigma$	S/cm	spezifische Leitfähigkeit
$\hat{\sigma}$	Barn	Photoionisationsquerschnitt
$\Sigma$	-	Winkel Asymmetrie Faktor
T <sub>hf</sub>	%	Transmission
$\tau_+$	-	Überführungszahl
$\phi$	V	Potential
$\Phi$	eV	Austrittsarbeit
$\Psi$	° oder rad	Winkel zwischen Röntgenstrahl und Analysator
$\omega$	Wh/kg oder Wh/m <sup>3</sup>	Gravimetrische o. volumetrische Energiedichte
$\Omega$	° oder rad	Winkel

---

## 1. Einleitung

---

Mit der Veröffentlichung der ersten Li<sup>+</sup>-Ionen-Akkumulatoren (**Batterien**) (LIB) 1991 durch *Sony* gewinnen diese in unserem täglichen Leben immer mehr an Bedeutung. Seit den 2000er Jahren finden sie sich fast in nahezu jeder Unterhaltungselektronik wieder und haben die alten Akkumulatortechnologien vollständig abgelöst. Auch im Fahrzeugsegment spielt sich eine Revolution von Verbrennungsmotoren- hin zu elektrischen Antrieben ab, die durch Akkumulatoren selbst gespeist werden [1–4]. Zusätzlich gewinnen stationäre Energiespeicher im Rahmen der Energiewende an Bedeutung. Durch den Wechsel von fossilen Brennstoffen hin zu erneuerbaren Energieerzeugern soll eine CO<sub>2</sub> Neutralität bis zum Jahr 2050 erreicht werden. Hierfür rücken alternative Energieerzeuger in den Fokus, die eine effektive Reduktion des Treibhausgases CO<sub>2</sub> ermöglichen. Dazu ist es relevant, die Energieversorgung während Flauten, z.B. in der Nacht oder zu Stoßzeiten sicherzustellen. Hierbei können neuartige Li<sup>+</sup>-Ionen-Akkumulatoren die enormen Kapazitäten und hohen Ströme als stationäre Energiepuffern bereitstellen [5].

Die bereits verfügbare Akkumulatortechnologie haben schon herausragende Leistungen und Lebenszeiten, stoßen jedoch durch neue Herausforderungen, wie in der Verwendung in Automobilen, durch limitierte Reichweiten und Ladezeiten an ihre Grenzen [4]. Sie zeigen ihre Schwächen im Bereich Sicherheit, Ladegeschwindigkeit, Energiedichte sowie auch durch die Nutzung teurer Elemente wie Kobalt, die teilweise unter fragwürdigen Arbeitsbedingungen gewonnen werden [6–8]. Durch die Verwendung in Elektrofahrzeugen und Flugzeugen, werden zudem deutlich höhere Sicherheitsanforderungen an die Akkumulatoren gestellt, als zuvor [4, 9–11]. Derzeit verwendete Li<sup>+</sup>-Ionen-Akkumulatoren sind leicht entzündlich und im Falle eines Defektes kann es zu einem thermischen Durchgehen kommen, bei dem der gesamte Akkumulator in einer starken exothermen Reaktion abbrennt [6, 12]. Hierfür sind die leicht entflammaren Flüssigelektrolyte wie zum Beispiel Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat in Verbindung mit oxidischen Hochspannungskathoden wie LiCoO<sub>2</sub> verantwortlich.

Die Lösung für die niedrigen C-Raten und den Mangel an Sicherheit stellen Festkörperakkumulatoren (engl. „all-solid-state-battery“ ASSB) dar. Durch die Verwendung oxidischer Festkörper als Elektrolyt würden alle leicht entflammaren Komponenten des Akkumulators ersetzt werden. An denen wird jedoch noch geforscht und sie sind nicht in Serie vorhanden [13]. Ein Abbrennen der Zelle im Falle eines thermischen Durchgehens kann somit nicht mehr auftreten. Zusätzlich vereinfachen die keramischen Elektrolyte den Aufbau des Akkumulators, da sie nicht nur als Elektrolyt, sondern auch als Separator dienen. Die Feststoffelektrolyte sollen durch den Einsatz von Lithium-Metall Anoden und Hochspannungskathoden, wie nickelreiches NMC Li(Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>)<sub>1</sub>O<sub>2</sub> für  $x + y + z = 1$  oder LiCoPO<sub>4</sub>, die Energiedichte der ASSB erheblich steigern [14].

---

Stabile Festkörperelektrolyte wie Lithium Phosphor Oxynitrid (LiPON) haben mit einer Leitfähigkeit von ca.  $\sigma = 2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur, eine um mehrere Größenordnungen zu niedriger Leitfähigkeit, wodurch sie in ASSB hauptsächlich im Bereich der Dünnschichtbatterien verwendet werden, in denen der schlechte Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt und die Volumenänderung der Elektroden zu vernachlässigen sind. Sie sind stabil gegenüber Lithium-Metall und können mit  $\text{LiCoO}_2$  verwendet werden [15–17]. Kommerziell sind bereits Dünnschicht-ASSBs auf der Basis von LiPON erhältlich [18]. Andere Festkörperelektrolyte, wie  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  des NASICON-Typs, besitzen zwar eine ausreichende Leitfähigkeit bei Raumtemperatur, sind jedoch in Kontakt mit Lithium-Metall und an der Grenzfläche zu Kathoden wie  $\text{LiCoO}_2$  chemisch nicht stabil [19, 20]. Neuere Entwicklungen wie  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) aus der Klasse der Granate versprechen hohe Leitfähigkeiten, gepaart mit einer chemischen Stabilität gegenüber Lithium-Metall und Hochspannungskathoden [21–24].

Die größte Herausforderung in Festkörperzellen bleibt ihre starre und brüchige Natur, wodurch die geringe Kontaktfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt in hohen Grenzflächenwiderständen resultieren [25–28]. Bei Volumenänderung der Elektrodenpartikel während des Zyklierens kann es zum irreversiblen Entkoppeln vom Elektrolyten kommen. Daraus resultiert ein erheblicher Kapazitätsverlust [29]. Auch die Tendenz für Risse und das damit einhergehende Risiko des Dendritenwachstums sind nicht zu unterschätzende Gefahren [30]. Darüber hinaus kann es zur Ausbildung von Reaktionsschichten an den Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen kommen, die zusätzliche Grenzflächenwiderstände herbeiführen [25].

Trockene Festkörperpolymerelektrolyte (engl. „Solid polymer electrolyte“ SPE) vereinen einerseits die Vorteile einer guten Benetzung von Flüssigelektrolyten, agieren als Separator wie oxidische Festkörperelektrolyte, sind günstig und weniger entflammbar [31, 32]. Andererseits besitzen sie zu niedrige Leitfähigkeiten und lassen sich nicht mit Hochspannungskathoden oder aufgrund der Bildung von Reaktionsschichten (engl. „solid-electrolyte interphase“ SEI) mit metallischem Lithium verwenden [33]. Poly (Ethylen Oxid) (PEO) basierte SPEs mit dem Leitsalz Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) sind derzeit das am meisten untersuchte und aussichtsvollste technische System mit Leitfähigkeiten von bis zu  $\sigma = 10^{-4} \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur, welche über eine Vielzahl von Möglichkeiten wie die Verwendung von Oligomeren als Weichmachern noch gesteigert werden [34]. PEO + LiTFSI ist dennoch weder gegenüber metallischem Lithium noch Kathoden wie  $\text{LiCoO}_2$  mit  $U > 4 \text{ V}$  stabil, trotz dessen gibt es Berichte über größere Stabilitätsfenster [33, 35–39]. Ebenso gilt die Verwendung von passiven (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und aktiven Füllern, wie dem LLZO Granat als vielversprechend, um die Vorteile, die Flexibilität des SPEs mit der hohen Leitfähigkeit des Granaten, zu vereinen [40–43].

Es ist der Ladungstransfer an der Grenzfläche (siehe Butler-Volmer-Gleichung), der einen großen Beitrag zum Gesamtwiderstand liefert und dessen Höhe im Hybridelektrolyt

---

entscheidend ist, ob ein Transfer von SPE in das LLZO überhaupt möglich ist. Wie der Diffusionspfad endgültig verlaufen wird, ist einzig vom Grenzflächenwiderstand abhängig, der durch gezielte Oberflächenmodifikationen oder Beschichtungen reduziert werden kann. Neben dem Ladungstransfer können sich Doppelschichten bilden, die den Transport von Li<sup>+</sup>-Ionen begünstigen oder hindern [44]. Die an der Grenzfläche ablaufenden Prozesse, insbesondere zwischen PEO und LiCoO<sub>2</sub>, sind nicht hinreichend verstanden, um gezielte Maßnahmen zur Verbesserung treffen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist, die Phänomene an Grenzflächen zwischen Polymerelektrolyten und keramischen Batteriematerialien besser zu verstehen und so die Grundlage für die rationale Entwicklung von Lithium-Feststoffzellen zu schaffen. Als Methodik wurde der oberflächenwissenschaftliche Ansatz (engl. „surface science approach“) zur Analyse von Grenzflächen gewählt, um die Grenzflächen in Festkörperbatterien auf Basis von PEO/LiTFSI SPEs zu untersuchen, da die post mortem Analyse von Grenzflächen in Batterien im Gegensatz zum ausgewählten Ansatz keine Informationen zu den Raumladungszonen und dem anfänglichen Kontaktverhalten geben. Die Notwendigkeit dieses Ansatzes zeigt sich exemplarisch an einer noch nicht vollständig verstandenen Reaktivität von PEO basierten SPEs an LiCoO<sub>2</sub> Kathoden. Dieser neuartige Ansatz hat sich bei der Untersuchung von metallischen sowie keramischen Grenzflächen und bei adsorbierten Molekülen bereits bewährt. Durch den oberflächenwissenschaftlichen Ansatz ist es möglich, Reaktionsprodukte direkt abzuleiten und auf Ladungstransfers (Elektronen und Ionen) zu schließen. Ebenso lassen sich durch Ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS) Zustände in der Bandlücke nachweisen. Bisherige Untersuchungen stützen sich meistens auf post mortem Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. „X-ray photoelectron spectroscopy“ XPS) von Zellen nach dem Zyklieren, bei denen die Dicke der Reaktionsschicht auf der Kathode (engl. „cathode-electrolyte interphase“ CEI) eine Analyse der Grenzflächenbildung und mögliche Kathodenoberflächeninteraktionen mit dem Lösungsmittel sowie Salz, wie durch *Hausbrand et al.* [45] berichtet, erschweren. Dies zeigt, dass die Grenzfläche stabilisiert werden muss [45, 46]. Mögliche Ursachen für die Zelldefekte können die OH-Endgruppen des PEO, katalytische Zentren auf der Oberfläche der Kathode, parasitäre Zustände in der Bandlücke oder eine Komplexbildung zwischen PEO und dem Leitsalz (LiTFSI) sein, die das Stabilitätsfenster reduzieren [35, 45, 47, 48].

Des Weiteren ist der Ansatz auch im Bereich der organisch-anorganischen Hybridelektrolyte interessant, in denen die Grenzflächenbildung und deren Eigenschaften eine zentrale Rolle spielen. In der Literatur gibt es widersprüchliche Berichte über den Leitungspfad und den Einfluss der Grenzflächen in PEO+LiTFSI/LLZO Hybridelektrolyten. *Liu et al.* [49, 50] berichten von einer erhöhten Leitfähigkeit, die über den Einfluss von Weichmachern hinaus geht, während *Keller et al.* keine derartige Steigerung beobachten konnten [51]. Kernspinresonanz (engl. „nuclear magnetic resonance“) Studien von *Zhen et al.* und *Popovic et al.* zeigen Hinweise auf eine neue zusätzliche Lithiumspezies an der Grenzfläche, die eine zentrale Rolle spielen könnte [43, 44]. Künstliche SEIs, wie z.B. LiF Beschichtungen, können darüber hinaus

die Grenzflächenreaktivität, die Ausbildung von Raumladungszonen und Oberflächenenergien (Benetzbarkeit) beeinflussen und wie von *Li et al.* berichtet, den Grenzflächenwiderstand sowie die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Bildung an der Granatoberfläche reduzieren [52]. Hierbei ist nicht näher beschrieben, weshalb die LiF-Schicht einen positiven Einfluss hat. LiF-Schichten und deren Eigenschaften an elektrochemisch aktiven Grenzflächen sind nicht nur für LLZO von großem Interesse, sondern auch für die Verwendung an Kathoden mit höherer Spannung, um das Stabilitätsfenster zu erhöhen.

Aus der bisher geschilderten Problemstellung erklärt sich die Wahl der in der Arbeit verwendeten Materialien der Modellzelle, wie in Abbildung 1 gezeigt.  $\text{LiCoO}_2$ , PEO+LiTFSI und Lithium wurden ausgewählt, weil es bereits eine Vielzahl einschlägiger Publikationen gibt, es in diesem System zum schnellen Zellscheitern kommt und sich  $\text{LiCoO}_2$  sowie Lithium bereits im Daisy-BAT als Dünnschicht abscheiden lassen. Das Oligomer PEG wurde als Ersatz für das PEO gewählt, da es sich unbeschadet in die Gasphase überführen und definiert abscheiden lässt. Etablierte Ex-Situ Verfahren für dünne Polymerschichten wie Rotations- oder Tauchbeschichtungen können nicht im UHV und ohne Verunreinigung der  $\text{LiCoO}_2$ /LLZO Oberfläche durchgeführt werden. Eine Umkehrung der Depositionsreihenfolge von Keramik auf Polymer ist nicht möglich, da sich das Polymer im Plasma während des Sputterns oder den hohen Prozesstemperaturen zersetzen würde. Die Wahl von LLZO als aktives Füllmaterial ergibt sich zunächst aus seinen hervorragenden Eigenschaften in Bezug auf Stabilität und Leitfähigkeit. Zudem ergibt sich die Möglichkeit, das LLZO im Daisy-BAT als Dünnschicht sowie auch als Partikel zu synthetisieren.

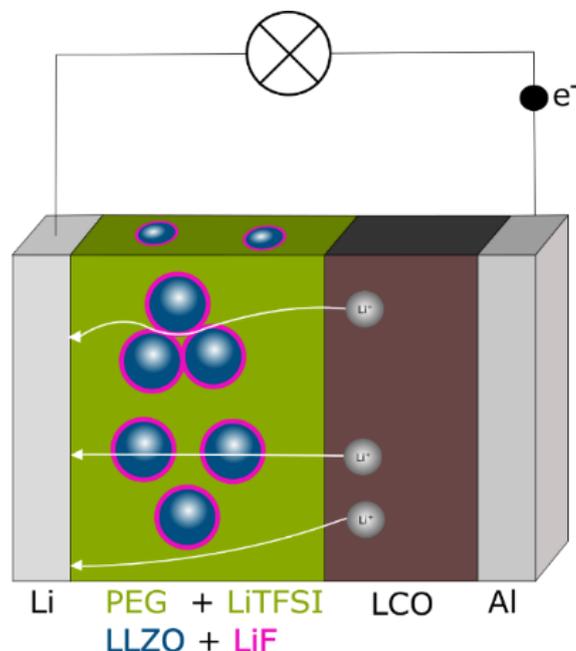


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer SPE Festkörperzelle aus Lithium Metallanode, PEO+ LiTFSI Festkörperelektrolyt, LiF beschichteter Granat und  $\text{LiCoO}_2$  Kathode. Eigene Darstellung.

In Kapitel 2 dieser Arbeit werden die zugrunde liegenden physikalischen und chemischen Prozesse über die Funktionsweise einer Batterie sowie die der verwendeten Materialien

---

zusammengefasst. Anschließend werden in Kapitel 3 und 4 die Funktionsweise der Abscheide- und Analysetechniken erläutert sowie die verwendeten Geräte und Prozessparameter vorgestellt. Hier liegt der Fokus insbesondere auf der PES.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Etablierung der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. „physical vapor deposition“ PVD) des PEO Oligomers PEG  $M = 2000$  g/mol, des Leitsalzes LiTFSI mittels thermischen Verdampfens und des HF-Magnetronsputterprozesses von LiF In-Situ und ohne die UHV-Bedingungen zu brechen. Zunächst wird die thermische Stabilität des PEG und des LiTFSI mittels dynamischer Differenzkalorimetrie, thermogravimetrischer Analyse, XPS und Massenspektroskopie bestimmt. UV/Vis-Spektroskopie Messungen werden zur Bestimmung der Bandlücke vorgenommen. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Unterscheidung zwischen einer thermischen Zersetzung und deren Unterscheidung von durch Röntgenstrahl induzierten Reaktionen. Für die LiF-Abscheidungen wird eine Serie auf verschiedenen Substraten anhand der XPS auf ihre Zusammensetzung und Qualität der Schichten untersucht. Zusätzlich werden Bilder aus dem Rasterelektronenmikroskop (REM) gezeigt, um die Oberflächenmorphologie und Verunreinigungen zu analysieren. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) und Röntgenbeugung (XRD) wurden gemacht, um die ionische Leitfähigkeit und die Kristallstruktur zu bestimmen. Nach der Prozessoptimierung wird anhand einer XPS Messserie systematisch die Reaktivität des LiF im UHV und an der Atmosphäre untersucht und die 2D-Abscheidung durch die Vibrationsbühne an 3D-Substraten getestet. Abschließend wird eine thermische Reinigungsprozedur im UHV für Granat-Schichten vorgestellt, die mittels der Laser unterstützten chemische Gasphasenabscheidung (engl. "(Laser assisted) - chemical vapor deposition" LA-CVD) hergestellt wurden. Erste Ergebnisse zur Messung der elektronischen Struktur von LLZO am Synchrotron *BESSY II* werden ebenfalls präsentiert.

Im Kapitel 6 werden die PES (XPS und UPS) Messungen aller relevanten Grenzflächen der  $\text{LiCoO}_2/\text{PEG}+\text{LiTFSI}/\text{LLZO}+(\text{LiF})/\text{Li}$ -Zelle beschrieben. Dies umfasst zum einem die Grenzflächen zwischen der Keramik Kathode  $\text{LiCoO}_2$  zu dem reinem PEG als auch PEG mit LiTFSI ( $\text{PEG}+\text{LiTFSI}$ ), ebenfalls dem keramischen Elektrolyt  $\text{LLZ(T)O}$  zu dem PEG und  $\text{PEG}+\text{LiTFSI}$  und zum anderen die Grenzflächen von LiF auf LLZO und  $\text{PEG}+\text{LiTFSI}$  auf LiF. Als letztes wird die Grenzfläche zwischen  $\text{PEO}+\text{LiTFSI}$  und Lithium vermessen. Hierbei werden, sofern möglich, Bindungsenergieverschiebungen zur Bestimmung von Grenzflächendipolen und Bandverbiegungen während der Grenzflächenbildung, sowie die spektrale Zusammensetzung zur Bestimmung von vorhandenen Verbindungen analysiert, die Rückschlüsse auf Reaktionen an der Grenzfläche geben.

Kapitel 7 beschäftigt sich daraufhin mit der Grenzflächenbildung der zuvor vermessen einzelnen Grenzflächen. Dafür wird die Bandstruktur der einzelnen Dünnschichten durch die Messung der Austrittsarbeit, des Valenzbandes (VB) mit Berücksichtigung der Bandlücken berechnet. Auf Grundlage dieser Daten werden Elektronen- und  $\text{Li}^+$ -Ionen-Transfers, Reaktionsgleichungen und Ursachen für die Stabilität der Grenzfläche diskutiert.

---

Schließlich folgt in Kapitel 8 eine kurze Zusammenfassung und Bewertung der Ergebnisse dieser Arbeit. In Kapitel 9 wird ein Ausblick gegeben, welche weiteren Schritte von zukünftigen Experimentatoren aufgegriffen werden und welche zusätzlichen Experimente diese Arbeit fortführen können.

---

## 2. Grundlagen

---

In diesem Kapitel werden die chemischen und physikalischen Grundlagen der Funktionsweise von Li<sup>+</sup>-Ionen-Akkumulatoren (Batterien) sowie eine kleine historische Betrachtung der Entwicklung präsentiert. Es wird die Bedeutung der einzelnen Parameter, Materialien und deren Einfluss auf die Leistung im Akkumulator diskutiert. Der Hauptaspekt dieser Arbeit sind auf die Grenzflächeneigenschaften zwischen den Elektroden/Elektrolyten und organisch-anorganischen Elektrolyten ausgerichtet, wodurch der Schwerpunkt auf dem elektrochemischen Stabilitätsfenster, der Reaktivität und dem Ladungstransfer liegt.

### 2.1. Begriffsdefinierung und historische Entwicklung

Zunächst wird der Begriff der Batterie genauer definiert, denn im deutschsprachigen Raum wird meistens von Batterie gesprochen, auch wenn Akkulatoren gemeint sind. Bei elektrochemischen Speicherelementen wird zwischen Primär- und Sekundärelementen unterschieden. Die Primärelemente werden dann als Batterien bezeichnet, wenn mehrere Primärelemente oder auch Primärzellen zusammen zu einem Verbund aus Zellen zusammengeschaltet werden. Sie lassen sich nicht wieder aufladen. Die Sekundärelemente sind wiederaufladbar und werden auch im Verbund mehrerer Sekundärzellen als Akkulatoren bezeichnet. Durch den gängigen Gebrauch des Wortes Batterie für Akkulatoren in der Gesellschaft, wird diese Nomenklatur auch in dieser Dissertation verwendet.

An einer Elektrode in einer Batterie (Sekundärzelle) erfolgen sowohl Oxidations- sowie Reduktionsprozesse und daher fungieren sie, je nachdem ob die Batterie ge- oder entladen wird, als Anode oder als Kathode. In der Regel wird die positivere Elektrode als Kathode und die negativere Elektrode als Anode bezeichnet. Diese Nomenklatur wird so in dieser Arbeit verwendet und entspricht den Redox-Vorgängen, die während des Entladens, stattfinden.

Batterien, gehören zur Klasse der elektrochemischen Energiespeicher, bei denen elektrische Energie in Form von chemischen Bindungen gespeichert wird. Sie bestehen aus mindestens zwei galvanischen Halbzellen, wobei jede Kombination an Halbzellen verwendet werden kann. Das erste Patent auf ein Primärelement aus einer Zinkanode mit einer Brausteinkathode erhielt G. Leclanché bereits im Jahr 1866. In Abbildung 2 ist das sogenannte Ragone-Diagramm für die Leistungs- und Energiedichte verschiedener Batterien zu sehen. Zu Beginn der 1900er Jahre begann die Entwicklung der ersten Nickel-Metallhydrid Sekundärelemente. Moderne Nickel-Metallhydrid Batterien erreichen eine gravimetrische Energiedichte von bis zu  $\omega = 80 \text{ Wh/kg}$  bei einer Betriebsspannung von  $U_{OV} = 1,2 \text{ V}$ , sind jedoch heutzutage nicht mehr konkurrenzfähig zu den neuen Li<sup>+</sup>-Ionen-Akkumulatoren mit  $U > 3 \text{ V}$  und Energiedichten  $\omega > 250 \text{ Wh/kg}$ , wie im nächsten Absatz erläutert. Seit den 1980er Jahren wurden trotz ihrer niedrigeren Energiedichte von ca.  $\omega = 50 \text{ Wh/kg}$  (aufgrund des hohen Gewichts des Bleis), vermehrt Blei-Säure-Akkumulatoren eingesetzt. Ihre hohen Ströme sind ideal zum Starten von

Motoren geeignet und sie werden daher hauptsächlich als Autobatterien verwendet. Aufgrund des giftigen Bleis werden sie jedoch in modernen Fahrzeugen durch LIB ersetzt [1, 2].

Die ersten Forschungen an LIB fanden bereits in den 1970er Jahren statt und es dauerte bis ins Jahr 1991, als Sony die erste kommerzielle Li-Ionen-Batterie auf Basis einer  $\text{LiCoO}_2$  Kathode gepaart mit einer Graphit Anode veröffentlichte. Die Vorteile der  $\text{Li}^+$ -Ionen-Technik ergeben sich aus dem niedrigen Redoxpotential von  $\text{Li}/\text{Li}^+$  von  $\phi = -2,9 \text{ V}$  gegenüber einer reversiblen Wasserstoffelektrode. In Kombination mit dem richtigen Kathodenmaterial lassen sich hohe Betriebsspannungen im Bereich von  $U_{\text{OV}} = 3,4 - 4,2 \text{ V}$  erreichen. Wie in Abbildung 2 gezeigt, besitzen LIB im Vergleich größere Energiedichten von ca.  $\omega = 250 \text{ Wh/kg}$  und können zugleich auch eine hohe Leistungsdichte aufweisen. Ein nicht vorhandener Memory-Effekt und eine hohe Zyklenstabilität von mehreren 100 bis zu 1000 Zyklen führen dazu, dass heutzutage in fast allen Bereichen hauptsächlich LIB verwendet werden. Ein elementarer Nachteil von kommerziell verwendeten LIB ist die hohe Entflammbarkeit der Flüssigelektrolyten, die im Zusammenspiel mit einem Defekt in der Kathode zu einem thermischen Durchgehen führen können.

Hierbei brennt die gesamte Batterie in einer starken exothermen Reaktion ab und ist wegen des freiwerdenden Sauerstoffs aus der sich zersetzenden Kathode nicht mehr zu löschen. Auch die Verwendung von kritischen Elementen wie Kobalt oder auch von Lithium selbst, sind inhärente Probleme der LIB. Deren Substitution durch andere Elemente wie Kobalt durch Nickel oder die Verwendung von  $\text{Na}^+$ -Ionen anstelle von  $\text{Li}^+$ -Ionen sind aktuelle Forschungsschwerpunkte [3, 6]. An dieser Stelle wird wegen der Grundlagen- und Spektroskopie-Ausrichtung dieser Arbeit auf eine Ausführliche Diskussion über die aktuelle Entwicklung von  $\text{Li}^+$ -Ionen-Zellen verzichtet. Ein guter Überblick kann jedoch der Literatur in Büchern und Review Publikationen von z.B. [2, 4, 53–56] entnommen werden.

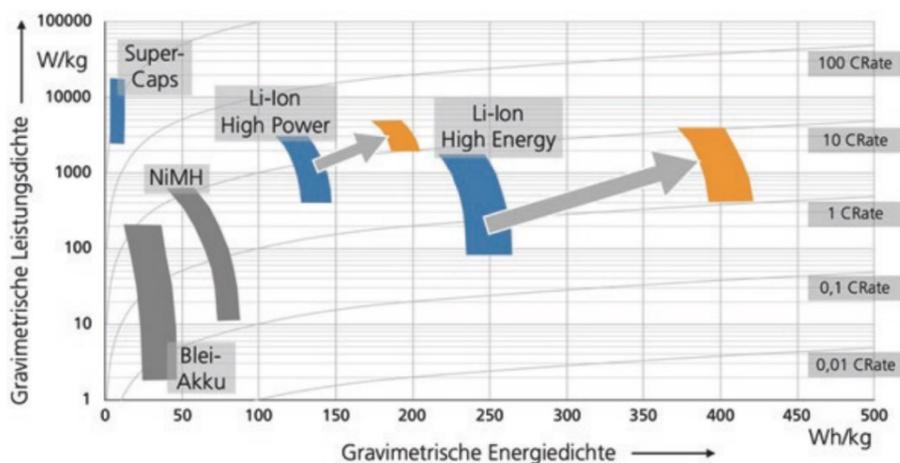


Abbildung 2: Ragone-Diagramm der gravimetrischen Leistungsdichte in Abhängigkeit der gravimetrischen Energiedichte. Entnommen aus [3]. In grau sind die Leistungs- und Energiedichten von Nickel-Metallhydrid und Blei-Säure Akkumulatoren gezeigt, während in blau der momentane Stand der  $\text{Li}^+$ -Ionen-Batterien zu sehen ist. In orange ist die zu erwartende Entwicklung der LIB für die nächsten fünf bis zehn Jahre zu sehen, die hauptsächlich in höheren Energiedichten resultiert.

---

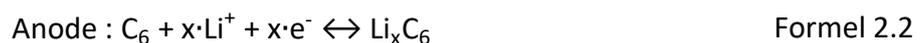
## 2.2. Grundlagen der Li<sup>+</sup>-Ionen-Batterien

LIB unterscheiden sich in ihrer Funktionsweise von den zuvor verwendeten Batterietechnologien dadurch, dass sie auf dem Prinzip der Interkalation der Li<sup>+</sup>-Ionen beruhen, anstatt die Oxidationsstufe eines Metalls durch eine chemische Reaktion (Blei zu Blei-Sulfat) zu ändern. In einer LIB liegt das Lithium sowohl in der Kathode, als auch in der Anode als Li<sup>+</sup>-Ion vor und wird in ein Wirtsgitter ein- und ausgelagert. Wegen des stetigen Hin- und Herschiebens der Li<sup>+</sup>-Ionen zwischen den beiden Elektroden wird diese Art von Batterien im englischen auch „rocking-chair“ (Schaukelstuhl) Batterie genannt, da die Bewegung der Li<sup>+</sup>-Ionen an die Pendelbewegung des Schaukelstuhles erinnern [2].

### 2.2.1. Batterie-Kenngrößen und Funktionsweise

Abbildung 3 zeigt die schematische Darstellung einer typischen LIB bestehend aus einer LiCoO<sub>2</sub> Kathode zusammen mit einer Graphit Anode. Beide Elektroden sind durch einen flüssigen Elektrolyten getrennt, der aus einer Mischung von Lösungsmittel (z.B. Ethylencarbonat oder Diethylcarbonat) zusammen mit einem dissoziierten Lithium-Salz (z.B. LiTFSI oder LiPF<sub>6</sub>) besteht, und nur Li<sup>+</sup>-Ionen jedoch keine Elektronen leitet. Zwischen den Elektroden befindet sich im Elektrolyten eine poröse Membran aus Filz oder einem Polymer, der Separator, der die Elektroden physikalisch trennt, um einen Kurzschluss zwischen ihnen zu verhindern. Ein Separator zeichnet sich durch eine hohe Durchlässigkeit für die Ionen im Elektrolyten und eine ausgeprägte mechanische Stabilität gegenüber Dendritenwachstum aus. Durch die Stromabnehmer aus Kupfer (Anodenseite) und Aluminium (Kathodenseite) sind beide Elektroden elektronenleitend über einen externen Stromkreis mit Verbraucher verbunden.

Während des Ladevorganges werden die Li<sup>+</sup>-Ionen aus dem LiCoO<sub>2</sub> de-interkaliert, durch den Elektrolyten und den Separator transportiert und zwischen den Graphitschichten wieder interkaliert. Beim Entladen verläuft der Vorgang genau umgekehrt. Dabei ändert sich formal die Oxidationszahl des Kobalts zwischen Co<sup>3+</sup> und Co<sup>4+</sup> wie in Formel 2.1 gezeigt. Während sich die Li<sup>+</sup>-Ionen durch den Elektrolyten bewegen, werden die Elektronen über den äußeren Stromkreis transportiert [1].



Idealerweise lassen sich alle Li<sup>+</sup>-Ionen reversibel sowohl in Anode als auch in der Kathode inter- und de-interkalieren, um höchste gravimetrischen Kapazitäten bzw. Energiedichten zu erlangen. Für Elektroden wie die Graphit Anode und z.B. die LiFePO<sub>4</sub> Kathode ist es möglich, eine vollständige reversible de-Interkalation und re-Interkalation zu erreichen. Bei LiCoO<sub>2</sub> liegt dagegen das reversible Limit bei einem de-Interkalationsgrad von 50%, um irreversible Strukturänderungen zu verhindern [57].

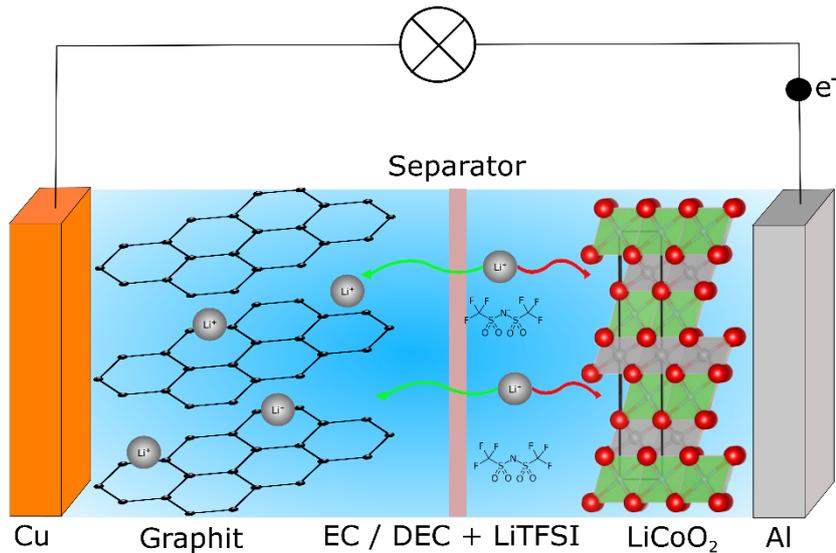


Abbildung 3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer LiCoO<sub>2</sub>/Graphit Batterie mit flüssigen Elektrolyten aus Ethylencarbonat/Diethylencarbonat mit LiTFSI, Kupfer sowie Aluminium Stromabnehmer, Separator und externen Stromkreis mit Verbraucher. Grün: Li<sup>+</sup>-Ionen-Fluss beim Aufladen (De-Interkalation aus dem LiCoO<sub>2</sub>, Interkalation in das Graphit), Rot: Li<sup>+</sup>-Ionen-Fluss beim Entladen (De-Interkalation aus dem Graphit, Interkalation in das LiCoO<sub>2</sub>).

Die Leerlaufspannung bei geöffnetem Stromkreis (engl. „open circuit potential“)  $U_{\text{OCP}}$  zwischen den beiden Elektroden wird auch die elektromotorische Kraft (EMK) genannt und aus den Differenzen des Redoxpotentials der einzelnen Elektroden gemäß Formel 2.3 berechnet [2, 58]:

$$U = \phi_K - \phi_A \quad \text{Formel 2.3}$$

Die direkte Messung eines einzelnen Elektrodenpotentials ist nicht möglich, daher werden alle Elektrodenpotentiale als Differenz zu einer Standardelektrode gemessen. In der Elektrochemie wird normalerweise die reversible Wasserstoffelektrode mit einem Potential per Definition von  $\phi = 0 \text{ V}$  verwendet. Für LIB wird das Redox-Paar der Li/Li<sup>+</sup> Elektrode mit einem Potential von  $\phi = -3,04 \text{ V}$  gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode als Nullpunkt verwendet, so dass alle Elektrodenpotentiale immer in Referenz zur Li/Li<sup>+</sup> Elektrode angegeben werden. Die Leerlaufspannung einer Zelle ist dabei direkt an die Gibbs Energie der Zellreaktion  $\Delta G$  gekoppelt, da es die maximal nutzbare Arbeit der Reaktion ist und somit gleich der maximalen elektrischen Arbeit, wie in Formel 2.4 gezeigt [59, 60]:

$$U_{\text{OCP}} = \frac{\Delta G}{-nF} = \frac{\Delta G_0 + RT \ln \left( \frac{a_i}{a_v} \right)}{-nF} \quad \text{Formel 2.4}$$

$$\mu = \frac{dG}{dn} = \mu^0 + RT \ln(a) \quad \text{Formel 2.5}$$

$$U_{\text{OCP}} = \frac{\Delta\mu}{-nF} = \frac{\mu_K - \mu_A}{-nF} \quad \text{Formel 2.6}$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl der transferierten Elektronen während der Reaktion,  $F$  die Faraday-Konstante,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur und  $a$  die Aktivitäten der Redox-Spezies. Durch die Substitution der Gibbs Energie in Formel 2.4 durch das chemische Potential aus Formel 2.5 ergibt sich in Formel 2.6, dass die Leerlaufspannung direkt vom Unterschied des chemischen Potentials  $\mu$  der aktiven Spezies in Kathode und Anode abhängig ist. Aus diesem Zusammenhang lässt sich ableiten, dass die Spannung in einer Batterie während der Lade- und Entladevorgänge nicht konstant ist, weil sich das chemische Potential gemäß Formel 2.5 in einen konstanten Beitrag  $\mu_0$ , einem von den Aktivitäten der Edukte und Produkte abhängigen Term aufspaltet. Durch die Änderung der Konzentration kommt es folglich auch zu einer Änderung am Elektrodenpotential.

Die geleistete elektrische Arbeit  $W$  einer Batterie wird durch das Produkt der Spannung mit der verschobenen Ladung  $Q$  berechnet. Durch die Verschiebung des chemischen Potentials während des Lade- und Entladevorganges verändert sich auch die offene Zellspannung ( $U_{\text{OCP}}$ ) in der Batterie in Abhängigkeit des Ladezustandes (engl. „State of charge“ SOC). Somit wird  $W$  über das Integral nach Formel 2.7 berechnet [3]:

$$W = \int_0^Q U \cdot dQ \quad \text{Formel 2.7}$$

Zusätzlich ist die nutzbare Spannung mit Verlusten behaftet, so dass sich  $U_{\text{OCP}}$  durch die Überspannungen  $\eta$  zur Klemmspannung  $U_{\text{Klemm}}(J)$  ändert. Eine Folge dieser Spannungsabhängigkeit ist, dass die extrahierbare Energie nicht nur von Materialeigenschaften und -volumen in der Batterie, sondern unter anderem auch von der Ladegeschwindigkeit, der C-Rate, abhängig ist. Interne Widerstände  $Z'$  verringern in Form von Überspannungen  $\eta$  die nutzbare Spannung [2, 61].

$$U_{\text{Klemm}}(J) = U_0 - Z'_J \cdot J = U_{\text{ocp}} - \eta \quad \text{Formel 2.8}$$

$$\eta = U_0 - U_{\text{Klemm}}(J) \quad \text{Formel 2.9}$$

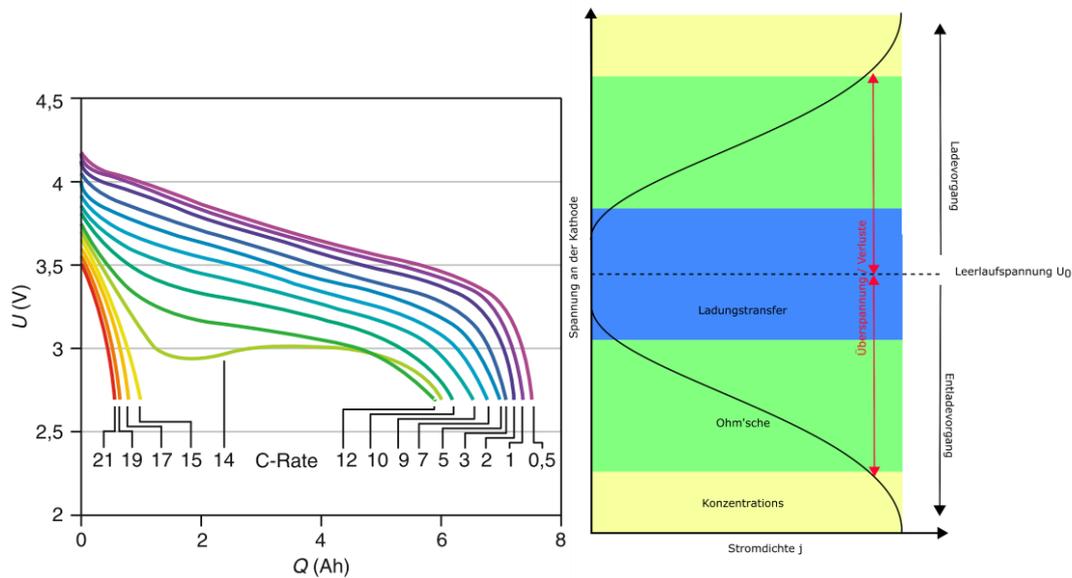


Abbildung 4: links) Abhängigkeit der Kapazität und den Spannungsplateaus von der C-Rate [2]. Rechts) Abhängigkeit der Überspannungen (Ladungstransfer, Ohm'sche und Konzentration) von der Stromdichte. Eigene Abbildung in Anlehnung an [62].

Die gesamte Überspannung  $\eta_{\text{gesamt}}$  setzt sich aus der Summe der einzelnen Beiträge zusammen, die sich in den Ohm'sche-, den Ladungstransfer-, Kontakt- und Diffusionsbeitrag aufteilt [63].

$$\eta_{\text{gesamt}} = \eta_{\text{Kontakt}} + \eta_{\text{Ohm}} + \eta_{\text{Ladungstransfer}} + \eta_{\text{Diffusion}} \quad \text{Formel 2.10}$$

Die Kontaktüberspannung  $\eta_{\text{Kontakt}}$  stammt aus dem Kontaktwiderstand zwischen elektrochemisch aktiven Materialien und den Stromabnehmern. Die ohmschen Beiträge teilen sich in die Überspannung für die Elektronenleitung in den Elektroden, in den Stromabnehmern und die ionische Leitfähigkeit im Elektrolyten auf. Diese verhalten sich wie herkömmliche Ohm'sche Widerstände mit einem konstanten Wert, was dazu führt, dass die Überspannung des Elektrolyten direkt proportional zum Strom  $J$  ist und zu einem linearen  $\eta J$ -Verhalten führt. Allgemein ist der Widerstand des Elektrolyten von der Ladung  $Q$  der Ionen, deren Konzentration  $c$  und Beweglichkeit  $B_e$  im Elektrolyten abhängig. Für Festkörperelektrolyte kann die Leitfähigkeit auf der Mikroskala durch die exponentielle Funktion mit der Aktivierungsenergie  $E_A$  für einen Sprung des elektroaktiven Ions, der Temperatur  $T$  und dem Arrhenius-Vorfaktor beschrieben werden [43, 64, 65]:

$$\frac{1}{\rho_{\text{Spez. Wid.}}} = \sigma = Q \cdot c \cdot B_e = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad \text{Formel 2.11}$$

Die elektrische Leitfähigkeit verhält sich analog und kann durch die Zugabe von Additiven in den häufigsten Fällen vernachlässigt werden. Der Ursprung des Ladungstransferwiderstandes und der Konzentrationsverluste ( $\eta_{\text{Diffusion}}$ ) werden im nächsten Kapitel genauer beleuchtet.

---

## 2.2.2. Doppelschichtbildung und Ladungstransfers an Grenzflächen

Die Grenzfläche zwischen einer Elektrode und dem Elektrolyten besitzt in elektrochemischen Zellen wegen der dort ablaufenden Ionen-Transferreaktionen sowie der damit verbundenen Ausbildung von elektrischen Doppelschichten (EDS) eine besondere Rolle. Die Triebkraft für die Ausbildung der EDS ist der Ausgleich des elektrochemischen Potentials  $\bar{\mu}$  der elektroaktiven Spezies zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die erste Beschreibung der EDS erfolgte nach Helmholtz durch eine einfache starre Schicht von solvatisierten Ionen als Gegenladung an der Elektrodenoberfläche. Diese lieferte einen linearen Potentialverlauf in der EDS und vernachlässigte dabei die thermische Bewegung und Diffusionsprozesse und überschätzt daher das Potential nahe der Grenzfläche. Diese sind Grundlage des *Gouy-Chapmann*-Modells das eine sehr gute Beschreibung der EDS weit entfernt von der Elektrodenoberfläche ergibt, doch unterschätzt es dabei die Stärke der EDS dort.

Der tatsächliche Aufbau der Doppelschicht kann sehr gut durch das *Stern*-Modell beschrieben werden und ist in Abbildung 5 b) zu sehen, das eine Kombination aus dem Helmholtz- und dem *Gouy-Chapmann*-Modell ist. Es besteht aus einer inneren *Helmholtz*-Schicht aus den an der Oberfläche adsorbierten Ionen, einer äußeren *Helmholtz*-Schicht aus solvatisierten Ionen mit ihrer Solvathülle und mit zunehmendem Abstand zur Elektrode einer diffusen Doppelschicht wie im *Gouy-Chapmann*-Modell [59, 66].

Durch die Ladung die ein Ion, respektive ein Elektron, trägt, wird das chemische Potential in Anwesenheit eines elektrischen Potentials zusätzlich um den Term  $nF\Delta\phi$  modifiziert, siehe Formel 2.12.

$$\bar{\mu} = \mu + n \cdot F \cdot \Delta\phi \quad \text{Formel 2.12}$$

Das elektrochemische Potential der  $\text{Li}^+$ -Ionen in der Kathode  $\bar{\mu}_{\text{Li}^+, \text{K}}$  ist unterschiedlich zu dem der  $\text{Li}^+$ -Ionen im Elektrolyten  $\bar{\mu}_{\text{Li}^+, \text{E}}$ , weshalb es beim Kontakt beider Materialien zu einem bevorzugten Transfer von  $\text{Li}^+$ -Ionen aus der Kathode in den Elektrolyten (Formel 2.13) und infolge dessen zu einem Überschuss an  $\text{Li}^+$ -Ionen mit einer entsprechenden Änderung des elektrischen Potentials im grenzflächennahen Bereich des Elektrolyten kommt.

Genauer betrachtet ist die Rate der einzelnen Transferreaktionen dabei abhängig von der Konzentration der  $\text{Li}^+$ -Ionen in der entsprechenden Phase  $C_i$ , der Geschwindigkeitskonstante  $[k_i]$  und der Energiebarriere  $\Delta\bar{\mu}_i$ , wie Abbildung 5 a) zeigt. Außerhalb des Gleichgewichtes überwiegt der Transfer der  $\text{Li}^+$ -Ionen aus der Kathode in den Elektrolyten ( $J_{\text{K}} > J_{\text{E}}$ ), wodurch sich die Elektrodenoberfläche auflädt. Hierbei ist  $J_{\text{K}}$  der kathodische und  $J_{\text{E}}$  der anodische Teilstrom. Die Nomenklatur  $J_{\text{E}}$ ,  $\mu_{\text{E}}$ ,  $J_{\text{K}}$ ,  $\mu_{\text{K}}$  usw. dient dabei der Zuordnung aus welchem Material das  $\text{Li}^+$ -Ion stammt und die Kathode wird dabei mit K und der Elektrolyt mit E gekennzeichnet.

$$J_K = [k_K] \cdot c_K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\bar{\mu}_K}{RT}\right) \quad \text{Formel 2.13}$$

$$J_E = [k_E] \cdot c_E \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\bar{\mu}_E}{RT}\right) \quad \text{Formel 2.14}$$

Als Resultat bildet sich im Elektrolyten an der Grenzfläche zur Elektrode im Ausgleich eine elektrochemische Doppelschicht (EDS) aus solvierten Ionen mit dem Potential  $\Delta\phi$  aus.

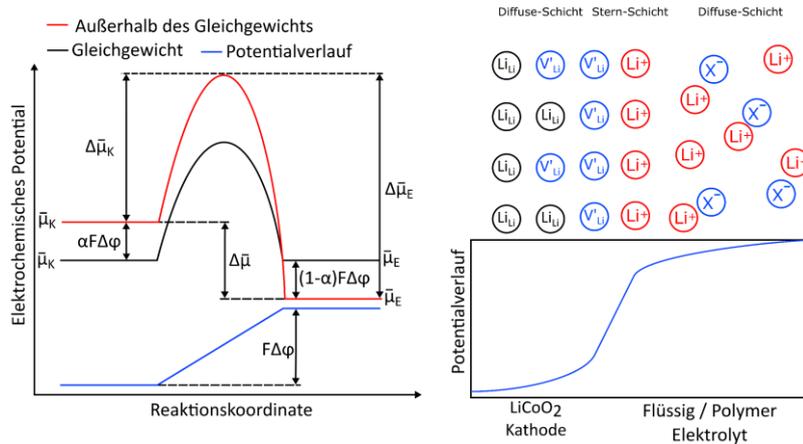


Abbildung 5: Links) Verlauf des elektrochemischen Potentials entlang der EDS an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt im Gleichgewicht und außerhalb. Rechts) Aufbau der EDS an der Grenzfläche zwischen LiCoO<sub>2</sub> und einem flüssigen Elektrolyten. Beides sind eigene Abbildung auf Basis von Liu *et al.* [67] und [59, 68]

Wie in Abbildung 5 links) gezeigt, erhöht sich die Energiebarriere für den kathodischen Ladungstransfer in Anwesenheit eines Potentials um  $F\Delta\phi$ , während der anodische Teil reduziert wird. Der genaue Anteil wird dabei durch den Kathodischen Durchtrittsfaktor  $\alpha$  bestimmt, der zwischen 0 und 1 liegt (typischerweise  $\sim 0,5$ ) und angibt, wie die Abhängigkeit der Energiebarriere vom Potential ist.

$$\Delta\bar{\mu}_K = \Delta\mu_K + \alpha \cdot F \cdot \Delta\phi \quad \text{Formel 2.15}$$

$$\Delta\bar{\mu}_E = \Delta\mu_E - (1 - \alpha) \cdot F \cdot \Delta\phi \quad \text{Formel 2.16}$$

Schließlich gleichen sich die elektrochemischen Potentiale an und es bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht, in dem die Menge an transferierten Li<sup>+</sup>-Ionen aus der Kathode in den Elektrolyten und umgekehrt gleich groß sind ( $J_K = J_E$ ). Aus der Zusammenfassung aller Konstanten ergibt sich die Austauschstromdichte  $j_0$ . Außerhalb der Gleichgewichtsspannung ändert sich das Potential von  $\Delta\phi$  zu  $\Delta\phi'$  und wird durch die Überspannung  $\eta = \Delta\phi' - \Delta\phi$  beschrieben. Die Überspannung hat zufolge, dass die Energiebarriere für die anodische oder kathodische Teilstromdichte reduziert wird und ein Gesamtstrom  $J$  durch die Grenzfläche fließt, der durch die *Butler-Volmer*-Gleichung in Formel 2.17 beschrieben wird [59, 60].

---

$$J = J_0 \cdot \left( \exp^{(1-\alpha)\frac{F\eta}{RT}} - \exp^{-\alpha\frac{F\eta}{RT}} \right)$$

Formel 2.17

Diese Art der Überspannungen (Widerstände) wird als Ladungstransferüberspannung bezeichnet und ist bei niedrigen Stromstärken der dominierende Widerstand, während es bei mittleren Stromstärken der Elektrolytwiderstand ist. Im Grenzfall hoher Stromstärken werden alle ankommenden Ionen an der Grenzfläche transferiert und der Ladungstransfer an der Grenzfläche ist nicht mehr der limitierende Faktor. Stattdessen limitiert die Diffusion im Material den Transport der Ionen zur Grenzfläche. Das hat, wie in Abbildung 4 gezeigt, zur Folge, dass bei ungefähr gleichbleibenden Stromstärken stark steigende Überspannungen auftreten.

In Festkörpern liegen im Vergleich zu Flüssigelektrolyten (oder Polymerelektrolyten) keine dissoziierten Salze vor, die zur Ausbildung einer „flüssig basierten“, kompakten Doppelschicht führen. Die Lithium Ionen, die zur ionischen Leitfähigkeit beitragen befinden sich auf regulären oder auf Zwischengitterpositionen der Kristallstruktur des Festkörperelektrolyt und stellen überwiegend die einzige mobile ionische Spezies da. Daher bilden sich stattdessen, ähnlich wie in Halbleitern, Raumladungszonen aus. Sie bestehen aus zu einem aus der Akkumulation der mobilen Spezies wie das  $\text{Li}^+$ -Ion und den Elektronen, können jedoch durch negativ geladenen Li-Leerstellen  $V_{\text{Li}}^-$  im Kristallgitter entstehen. Die Stärke und Ausrichtung der Raumladungszone ist einzig vom chemischen Potential der  $\text{Li}^+$ -Ionen der involvierten Materialien abhängig. Beispielsweise akkumulieren im  $\text{LiCoO}_2$   $\text{Li}^+$ -Ionen an der Grenzfläche im Kontakt mit  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  und die daraus entstehende Bandverbiegung nach oben stellt einen zusätzlichen Widerstand für  $\text{Li}^+$ -Ionen dar [28].

### 2.2.3. Elektrochemisches Stabilitätsfenster

Neben der für elektrochemischen Systemen typischen Ausbildung der EDS kommt es an den Elektroden-Elektrolyt Grenzflächen in Batterien praktisch immer zur Ausbildung von Reaktionsschichten, der SEI (solid-electrolyte interphase) und CEI (cathode-electrolyte interphase), die einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Batterie haben. Diese sind eine Folge von parasitären Reaktionen zwischen der Elektrode und den Bestandteilen des Elektrolyten wie Lösungsmitteln, Leitsalzen oder Additiven, wobei sich die Reaktionsprodukte an der Elektrodenoberflächen (im Falle der SEI der Anode, der CEI der Kathode) niederschlagen. Sie führen zu irreversiblen Lithiumverlusten und erhöhten Widerständen in der Batterie. Trotz dieser zunächst unvorteilhaften Eigenschaften sind diese Grenzschichten unabdingbar für die Funktion der Batterie, da sie aufgrund ihrer elektronisch isolierenden Eigenschaften die Elektroden passivieren, d.h. weitere unerwünschte Nebenreaktionen unterbinden oder zumindest stark hemmen, und so ein entscheidender Faktor für die Standfestigkeit von Li-Ionenbatterien sind.

---

Die SEI bildet sich an der Anode durch die Reduktion von Lösungsmitteln, Leitsalzen und Additiven aus [1, 69]. Die Wahl der einzelnen Komponenten ist maßgeblich für die Form und Zusammensetzung der SEI verantwortlich. Organische Lösungsmittel reagieren hauptsächlich zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , doch es bilden sich auch andere organische Verbindungen wie  $\text{ROCO}_2\text{Li}$  oder polymerartige Verbindungen wie z.B. PEG aus. Bei den Leitsalzen kommen in der SEI hauptsächlich binäre Lithiumsalze wie  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$  oder  $\text{Li}_2\text{S}$  sowie  $\text{Li}_2\text{O}$  vor. Die ablaufenden Prozesse sind sehr komplex und die SEI-Bildung beginnt im ersten Ladezyklus der Batterie bis eine Schichtdicke weniger Nanometer erreicht wird und ein Tunneln von Elektronen aus der Elektrode in den Elektrolyten unwahrscheinlich ist. Nichtsdestotrotz wächst die SEI/CEI stetig mit steigender Zyklenzahl weiter an und ist von der Ladegeschwindigkeit abhängig, die bis zur Zersetzung des Kathodenmaterial wie  $\text{LiCoO}_2$  führen kann [70, 71].

*Goodenough et al.* formulierten hierfür das Konzept des thermodynamischen Stabilitätsfensters über die Position des Fermi-Niveaus in den Elektroden und dem höchsten besetzten Molekülorbital (engl. „highest occupied molecule orbital“ HOMO) und niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (engl. „lowest unoccupied molecule orbital“ LUMO) Position des Elektrolyten, damit es zu keiner Reaktion kommen kann [72]. Hierbei müssen das LUMO (bzw. das Leitungsband in Festkörpern) über dem chemischen Potential der Anode liegen, während das chemische Potential der Kathode über dem HOMO (Valenzband) liegt. In Cyclovoltammetrie-Messungen zeigt sich jedoch, dass das Stabilitätsfenster kleiner ist, als durch dieses Model hervorgesagt. Solvat-Effekte ( $\sim 2$  eV), Komplexbildung ( $\sim 1$  eV) und katalytische Wechselwirkungen mit der Elektrodenoberfläche führen zu einer erheblichen Reduzierung (in Summe mehrere eV) des Stabilitätsfensters, weshalb das Modell von *Goodenough* als äußerste Grenze der Elektrolytstabilität verstanden werden kann [45, 69].

In Ihren Oberflächenstudien haben *Hausbrand et al.* bereits gezeigt, dass das Stabilitätsfenster unter der Verwendung von nicht-inerten-Elektroden durch die Doppelschichtbildung und die katalytische Wechselwirkung von Solvat und Salzen mit der Elektrodenoberfläche um bis zu mehreren eV reduziert ist [45, 46, 73]. Die Triebkraft dieser Reaktionen basiert auf der großen negativen Bildungsenthalpien der Produkte wie z.B. im Falle von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , das sich aus Diethylencarbonat auf  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  (entladener Zustand ca. 3,3 V) gebildet hat [74].

Für die Bewertung des Stabilitätsfensters eines Elektrolyten ist die gemessene Position seines Oxidations- Reduktionspotentials im Vergleich zum elektrochemischen Potential in Anode und Kathode praxisrelevanter und resultiert meistens in einem kleineren nutzbaren Stabilitätsfenster, als von der Position des HOMOs und des LUMOS zu erwarten wäre, wie in Abbildung 6 a) zu sehen ist. Das tatsächlich nutzbare Stabilitätsfenster kann in bestimmten Systemen sich vom elektrochemischen Stabilitätsfenster unterscheiden und es kommt dennoch nicht zu einer vollständigen Zersetzung des Elektrolyten. In diesen Fällen liegt das an einer kinetischen Hinderung des SEI Wachstums, wie z.B. im Falle von LiPON, das in Kontakt mit metallischem Lithium als thermodynamisch stabil galt. *Hausbrand et al.* zeigten dagegen,

dass sich an der Grenzfläche eine wenige Nanometer dicke Reaktionsschicht ausbildet, dessen weiteres Wachstum nur kinetisch gehindert ist [75].

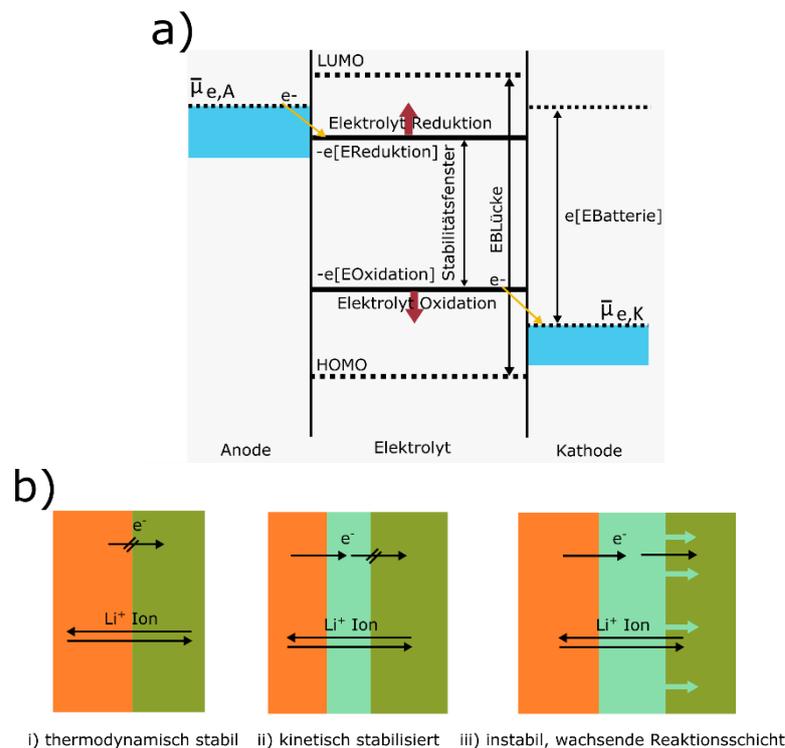


Abbildung 6: a) Bestimmung des Stabilitätsfensters anhand der Redox-Potentiale anstelle der HOMO und LUMO Position. Eigene Darstellung (Übersetzung) auf Basis von [76] b) Klassifizierung der Grenzflächenstabilität in thermodynamisch, kinetisch und instabile Grenzflächen anhand des Elektronentransfers aus der Elektrode und der Reaktionsschicht in den Elektrolyten. a) und b) eigene Darstellungen in Anlehnung an [77, 78].

Die Stabilität einer Grenzfläche, wie in Abbildung 6 b) für Elektronentransfers gezeigt, kann grundlegend in drei Fälle unterteilt werden: i) Die Grenzfläche ist thermodynamisch stabil und es kommt nicht zur Reaktion. ii) Die Grenzfläche ist thermodynamisch nicht stabil und Reaktionen zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten finden statt. Jedoch ist die sich bildende Reaktionsphase nicht für Elektronen leitend, wodurch das Wachstum ab einer gewissen Dicken gehemmt wird und die Grenzfläche kinetisch stabilisiert ist. iii) Die Grenzfläche ist thermodynamisch nicht stabil und die gebildete Reaktionsphase ist für Elektronen leitend. Sie ermöglicht den Transport von Elektronen zum Elektrolyten. Dies resultiert in einer stetig voranschreitenden Reaktionsfront, die aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit, zu einem Versagen der Batterie führt. Darüber hinaus sollte eine Unterscheidung zwischen Grenzflächen in Feststoffsystemen und in Systemen mit flüssigen Elektrolyten getroffen werden. Beide Grenzflächen haben gemeinsam, dass zur Beurteilung der Stabilität die Elektronentransferprozesse eine entscheidende Rolle spielen und diese über die Energiediagramme an der Grenzfläche beurteilt werden können. In Systemen mit flüssigen Elektrolyten kommt es zudem zur Verbreiterung der Zustände durch Solvateffekte, während dies in Feststoffsystemen nicht der Fall ist. Auch ist die Ausdehnung der Reaktionsschichten in beiden Systemen unter anderem unterschiedlich, denn lösliche Reaktionsprodukte können in

---

flüssigen Elektrolyten weg von der Grenzfläche diffundieren und weitere Reaktionen ermöglichen. Das ist bei Feststoffsystemen nicht der Fall, weil die Diffusion hierfür deutlich zu gering ist. Solche Effekte spielen insbesondere dann eine wesentliche Rolle, wenn die Oberfläche ursächlich für die Reaktion ist. Denn durch Säure-Base-Interaktion auf der Elektrodenoberfläche agieren diese als katalytische Zentren und es können dadurch neue Oberflächenzustände entstehen, die eine Elektrolyt Reduktion/Oxidation auch innerhalb des Stabilitätsfenster ermöglichen. Diese kommen bei einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche und damit der katalytischen Zentren zum Erliegen [45]. Künstliche Oberflächenbeschichtungen können zur Vergrößerung des Stabilitätsfensters genutzt werden oder auch, um Raumladungszonen gezielt zu verändern. [27, 33, 79–82]

#### 2.2.4. Anorganische Festkörperelektrolyte

Konventionelle flüssige Elektrolyte, jedoch auch neuere Polymerelektrolyte, kommen mit der Entwicklung von Hochspannungskathoden und den stetig wachsenden Anforderungen an Leistung und Sicherheit an ihre Grenzen. Durch ihr limitiertes elektrochemisches Stabilitätsfenster und der Tendenz zum Dendritenwachstum können sie weder mit einer Lithium-Metall-Anode noch mit Hochspannungskathoden wie NMC oder  $\text{LiCoPO}_4$  verwendet werden. Ihr niedriger Flammpunkt und das Risiko eines thermischen Durchgehens stellen eine erhebliche Gefahr dar. Mit der Verwendung von oxidischen oder schwefelbasierter Festkörperelektrolyten können diese Herausforderungen bewältigt werden. Sie stellen die Forschung jedoch auch vor neue Herausforderungen.

Anorganische Festkörperelektrolyte sind von Natur aus nicht brennbar, besitzen eine hohe Festigkeit, ein größeres elektrochemische Stabilitätsfenster, sind günstig herzustellen und in der Regel stabil gegenüber Luft, was sie zu idealen Kandidaten auf dem Weg zur Festkörperbatterie macht. Sie ermöglichen die Verwendung von Li-Metall-Anoden, die aufgrund ihrer geringen Dichte und einer spezifischen Kapazität von  $C_{\text{Li}} = 3860 \text{ mAh/g}$  noch höhere Energiedichten ermöglichen [83]. Durch die geringe Grenzflächen-Reaktivität kann bei zugleich hohen C-Raten eine hohe Zyklen-Stabilität erwartet werden, die aufgrund einer Übergangszahl von  $\tau_+ = 1$  des Festkörperelektrolyten möglich ist.

Entscheidend dafür ist, dass die einzige mobile ionische Spezies im Festkörper das  $\text{Li}^+$ -Ion ist und es bei hohen Strömen nicht zur Konzentrationspolarisation kommt, wie es bei dissoziierten Salzen vorkommt. Dennoch besitzen Festkörperelektrolyte insbesondere im Bereich der Grenzflächen erhebliche Nachteile gegenüber flüssigen Elektrolyten. Durch ihre feste Natur ist eine vollständige Benetzung der Elektrodenoberfläche limitiert, sei es zu Lithium-Metall oder Partikelsysteme in der Kathode. Hierbei verringern Rauigkeiten zusätzlich die Kontaktflächen, was sich letztlich in erhöhten Grenzflächenwiderständen widerspiegelt. Aufgrund der Volumenänderung der Elektroden ( $\text{LiCoO}_2$  Dehnung der C-Achse um bis zu  $\Delta L = 0,5 \text{ \AA}$ , Graphit Volumenänderung ca. 10 %) [14, 84] lösen sich zudem die Elektrodenpartikel irreversibel vom Elektrolyten, was zu einem Kontaktverlust dieses Partikels

---

führt. Während des Zyklierens wird dieser fortan nicht mehr angesprochen. Infolge dessen wird die nutzbare Kapazität reduziert.

Es gibt bereits Festkörperelektrolyte wie das LGPS des LiSICON-ähnlichen-Typs mit Leitfähigkeiten von bis zu  $\sigma = 1,2 \cdot 10^{-2}$  S/cm bei Raumtemperatur, die ein Stabilitätsfenster zwischen  $U = 0 - 4$  V besitzen oder auch die Elektrolyte NASICON-ähnlichen-Typs mit Leitfähigkeiten von bis zu  $10^{-3}$  S/cm [14, 19]. Beide sind in Kontakt mit metallischem Lithium nicht stabil, weil es zu Reduktionsvorgängen wie z.B. am Titan des  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  von  $\text{Ti}^{4+}$  zur  $\text{Ti}^{3+}$  kommt und sich eine elektronenleitende Phase bildet [85]. Auch die Granate mit Leitfähigkeiten von bis zu  $\sigma = 10^{-3}$  S/cm bei Raumtemperatur und chemischer Stabilität gegenüber Lithium und Hochspannungskathoden sind vielversprechend. Jedoch besitzen sie aufgrund ihrer geringen Benetzbarkeit durch Lithium hohe Grenzflächenwiderstände und bilden in Kontakt mit Wasser und  $\text{CO}_2$  an der Oberfläche dicke  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Schichten aus [86, 87].

### 2.2.5. Organische Festkörperelektrolyte

SPEs in der Form einer Polymermatrix in Verbindung mit Leitsalzen und Weichmachern vereinen die Vorteile einer guten Benetzung von Flüssigelektrolyten mit ihrer Funktion als Elektrolyt und Separator wie oxidischen Festkörperelektrolyten. Sie zeigen zudem eine niedrigere Tendenz zum Entflammen als ihre flüssigen Gegenstücke, sind einfach zu verarbeiten und günstig [31, 32]. Aufgrund ihrer niedrigen Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur, niedriger Übergangszahlen und dem signifikant kleineren Stabilitätsfenster im Vergleich zu oxidischen Elektrolyten, ist die Verwendung von Polymerelektrolyten auf einen erhöhten Temperaturbereich von über  $T > 350$  K (80 °C) und Kathoden mit niedrigeren Spannungen wie  $\text{LiFePO}_4$  begrenzt. Eine Verwendung mit Hochspannungskathoden führt in den meisten Fällen zu einem rapiden Scheitern der Zelle und in Kontakt mit metallischem Lithium bilden sich eine dicke SEI, die zu hohen Grenzflächenwiderständen führen [33].

Eines der vielversprechendsten und am meisten untersuchten technischen Systeme sind Polymerbatterien auf Basis des Polymerelektrolyten Poly (Ethylen Oxid) (PEO) mit dem Leitsalz Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI), das eine Leitfähigkeit von bis zu  $\sigma = 10^{-3}$  S/cm bei erhöhten Temperaturen und  $\sigma = 10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur ermöglicht [34]. Wie bereits erwähnt, ist auch PEO nicht stabil gegenüber metallischem Lithium und auch an Kathoden mit Spannungen von über  $U > 4$  V, wie z.B.  $\text{LiCoO}_2$ , kommt es in PEO/LiTFSI Zellen schnell zu Zersetzungsreaktionen [33, 39]. Es gibt ausreichende Berichte, dass reines PEO gegenüber  $\text{LiCoO}_2$  stabil ist und möglicherweise ein größeres Stabilitätsfenster besitzt, als angenommen [35–38]. Für einen breiten Einsatz von Polymerelektrolyten ist es unabdingbar die Leitfähigkeit der Polymere und deren Leitsalze bei Raumtemperatur zu steigern, dass üblicherweise über eine Reduzierung der kristallinen Phase durch Weichmacher, wie Oligomeren oder Ethylencarbonat (wieder erhöhte Flammbarkeit), erfolgt.

Ein weiterer vielversprechender Ansatz ist die Verwendung von passivem Füller (z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Li<sup>+</sup>-Ionen leitfähigen aktiven Füllern wie dem LLZO-Granat, welche auch die Kristallinität des Polymers reduzieren und somit die Leitfähigkeit steigern. Neuartige organisch-anorganische Hybrid-Elektrolyte sollen die positiven Eigenschaften, wie die hohe Leitfähigkeit der Keramiken mit der Flexibilität der Polymere vereinen [40–42]. Diese Zusammensetzungen reichen von „Keramik in Polymer“, in denen die Leitung der Lithium Ionen hauptsächlich durch das Polymer erfolgt, bis hin zu „Polymer in Keramik“, mit einer entsprechenden Leitung einzig durch das keramische Material [43]. Dazwischen kommen Systeme mit erhöhten Leitfähigkeiten entlang der Grenzfläche zwischen dem Polymer und der Keramik vor, die durch *Zhen et al.* beschrieben und nicht durch Weichmacher-Effekte erklärbar sind [44]. Aus dieser Mischung sollen die hohen Leitfähigkeiten mit der Flexibilität und der Benetzbarkeit des Polymers kombiniert werden. Entscheidend für die Funktion dieser Elektrolytsysteme ist der Diffusionspfad des Li<sup>+</sup>-Ions im Hybridelektrolyt. Wie dieser verläuft, ist einzig vom Grenzflächenwiderstand zwischen dem SPE und der Keramik abhängig. Der Diffusionspfad kann durch gezielte Oberflächenmodifikationen oder Beschichtungen optimiert werden.

### 2.2.6. Leitmechanismus in Festkörper- und PEO-basierten Polymerelektrolyten

*Kristalline Festkörper* - Die Leitung von Li<sup>+</sup>-Ionen in einem Festkörper unterscheidet sich fundamental zu der in flüssigen Elektrolyten, da die Li<sup>+</sup>-Ionen durch die (unveränderliche) Kristallstruktur springen anstatt sich durch das Kontinuum einer flüssigen Phase zu bewegen. Daher ist sie extrem von der Kristallstruktur und Zusammensetzung abhängig ist, so dass selbst innerhalb der gleichen Materialklasse mehrere Größenordnungen unterschiedliche Leitfähigkeiten erreicht werden [86]. Im Festkörper springen die Li<sup>+</sup>-Ionen von ihrer Position auf Zwischengitterplätzen, Leerstellen oder nicht besetzten regulären Gitterplätzen zu anderen Positionen und müssen beim Sprung eine Aktivierungsenergie E<sub>A</sub> überwinden. Daraus folgt, dass nicht alle Li<sup>+</sup>-Ionen an der Leitung im Festkörper teilnehmen, denn solche Li<sup>+</sup>-Ionen die sich auf Gitterplätzen befinden, von denen ein Sprung mit einer hohen Aktivierungsenergie verbunden ist, sind bei Raumtemperatur nahezu immobil. Aus den Aktivierungsenergien lassen sich Diffusionskoeffizienten D bestimmen, die über die Nernst-Einstein-Beziehung in Formel 2.18 mit der molaren Grenzleitfähigkeit korreliert werden können, mit n für die Anzahl der Teilchen pro Formeleinheit, Q der Ladung des Teilchen [59]:

$$\sigma_m^0 = \frac{F^2}{RT} (n_+ Q_+^2 D_+ + n_- Q_-^2 D_-) \quad \text{Formel 2.18}$$

Die Aktivierungsenergie für Sprünge in flüssigen Elektrolyten ist verschwindend gering, weil sie zusammen mit der Solvathülle nur das umgebene Medium verdrängen. Daraus ergibt sich ein gleichbleibender Widerstand weshalb die Ionen keine Potentialbarriere überwinden müssen, wie in Abbildung 7 a) gezeigt.

Derartige Situationen lassen z.B. in den Festkörperelektrolyten der Granat Klasse wiederfinden, in denen  $\text{Li}^+$ -Ionen auf den 24d-Tetraederplätzen wegen ihrer hohen Aktivierungsenergie von  $E_A \sim 1,2 \text{ eV}$  nicht an der Leitung teilnehmen, während  $\text{Li}^+$ -Ionen auf den 48g und 96h Oktaederplatz mit einer Aktivierungsenergie von ca.  $E_A \sim 0,5 \text{ eV}$  hauptsächlich für die Leitung verantwortlich sind. Neben der geringen Aktivierungsenergie für die Sprünge der einzelnen Gitterpositionen ist die Besetzung und die Verknüpfung weiter von erhebliche Bedeutung [23]. Bei geringen  $\text{Li}^+$ -Ionen-Konzentrationen fällt die Leitfähigkeit gering aus, sodass es nicht genügend  $\text{Li}^+$ -Ionen für ausreichend hohe Ströme im Gitter gibt. Bei vollständiger Besetzung bricht die Leitfähigkeit ebenso ein, weil, um einen Sprung im Gitter zu ermöglichen, es angrenzende freie Gitterplätze geben muss. Deswegen zeigen Festkörperelektrolyte eine maximale Leitfähigkeit bei einem teilweise besetzten Gitter.

Schließlich zeichnet sich ein guter  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leiter durch ein 3D-Netzwerk an Leitungskanälen aus, bestehend aus verbundenen  $\text{Li}^+$ -Ionen-Gitterplätzen mit niedriger Aktivierungsenergie. Durch in Abbildung 7 dargestellte Modifikation solcher Netzwerke, lassen sich die Diffusionspfade innerhalb des Gitters verkürzen oder Flaschenhalse eliminieren. Am Beispiel von  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  zu  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  wurde die Kristallstruktur so modifiziert, dass sie Sprünge von der 6b zur 36f über die 18e Position erlaubt, was in höheren Leitfähigkeiten mündet [19, 86].

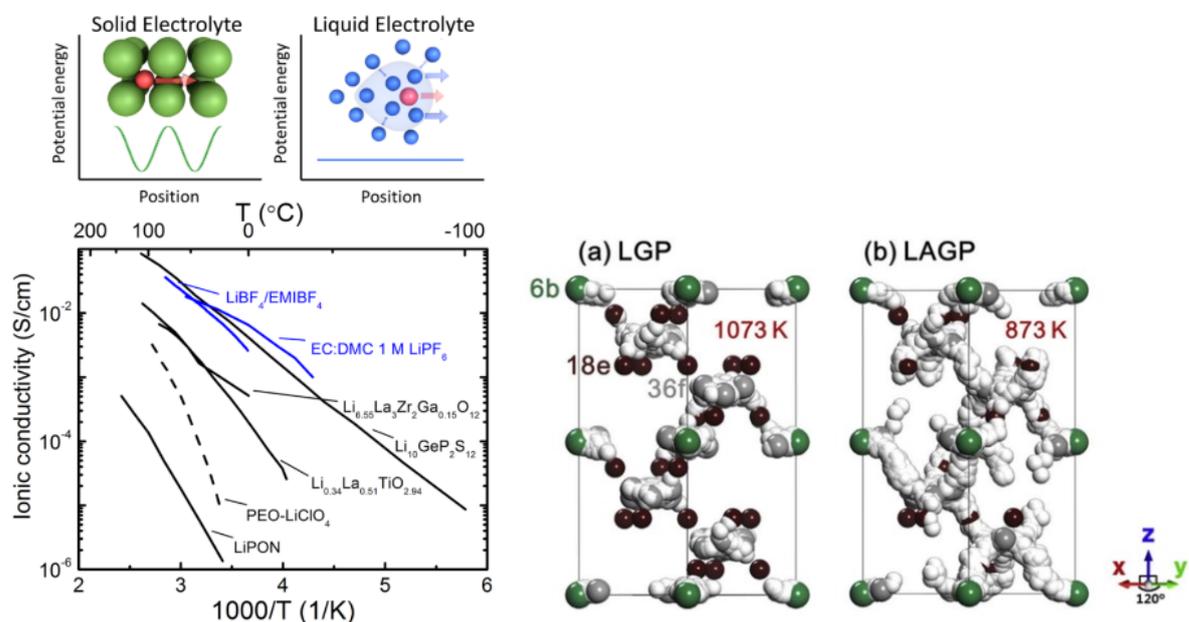


Abbildung 7: Links) Potentialverlauf für  $\text{Li}^+$ -Ionen im Festkörper und in flüssigen Elektrolyten und Leitfähigkeiten von Flüssig- und Festkörperelektrolyten. Rechts) Gitterplätze für  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [19, 86].

**Polymere** – Nach *Newmann et al.* lässt sich die Eignung eines Elektrolyten mit dissoziierten Salzen durch die drei Kenngrößen bestehend aus den gegenseitigen Diffusionskoeffizienten  $D_m$  der beiden Anionen (Formel 2.19), der ionischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Übergangszahl  $\tau_+$  des Kations (Formel 2.20), die u.a. aus Polarisationsmessungen bestimmt wird, abschätzen

[66, 88–90]. Für eine Nutzung bei Raumtemperatur müssen SPEs mit mobilen Anion- und Kation-Leitfähigkeiten von mindestens  $\sigma = 10^{-3}$  S/cm aufweisen [91].

$$D_m = \frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-} \quad \text{Formel 2.19}$$

$$\tau_+ = \frac{D_+}{D_+ + D_-} = \frac{i_+}{i_0} \quad \text{Formel 2.20}$$

Der  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leitmechanismus in PEO basiert, wie in Abbildung 8 gezeigt, auf einen Sprungmechanismus des Lithium Kations zwischen Kettensegmenten des Polymers. Es wird durch seine positive Ladung von den partiell negativ geladenen Ethersauerstoff des PEO angezogen und ähnlich wie eine Solvathülle umgeben. Durch einen Sprung von einem Kettensegment zu einem weiteren, entweder intra – innerhalb der gleichen Polymerkette oder inter – zwischen zwei Polymerketten, wird das Lithium-Kation durch das Polymer geleitet. Hierfür ist eine hohe Kettenbeweglichkeit notwendig [92]. PEO, z.B., liegt bei Raumtemperatur als teilweise kristallines Polymer vor, wodurch in kristallinen Bereichen die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt ist und diese nicht erheblich zu veränderter Leitfähigkeit beitragen ( $\sigma_{\text{kristallin}} \ll \sigma_{\text{amorph}}$ ). Durch eine Erhöhung des amorphen Anteils im PEO, durch die Verwendung von Weichmachern wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  Nanopartikeln, kurzkettigen Oligomeren sowie durch die Verwendung des Leitsalzes, kann die Gesamtleitfähigkeit signifikant gesteigert werden. Deshalb wird PEO typischerweise bei erhöhten Temperaturen von ca.  $T = 350$  K (Schmelzpunkt ca.  $T_m \sim 335$  K) verwendet [32, 34]. Auch durch die Verwendung von Weichmachern kann die Kristallinität bei Raumtemperatur gesenkt werden, bereits die Zugabe von Leitsalzen wie LiTFSI führt zu einer Steigerung des amorphen Anteils. Auch anorganische Füller wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  zeigen einen ähnlichen Effekt.

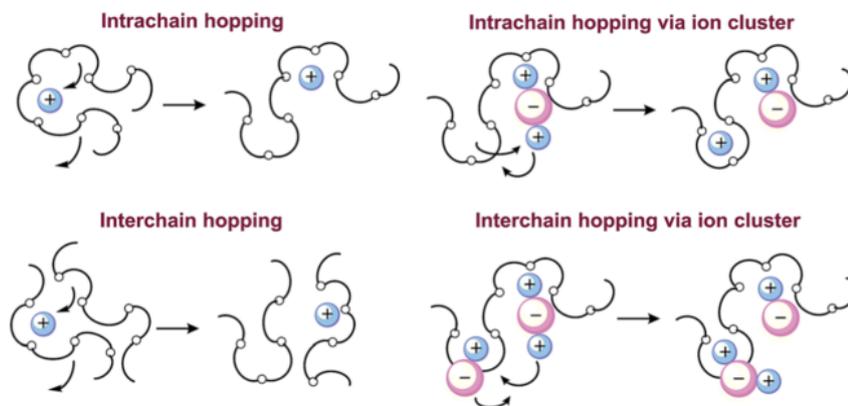


Abbildung 8: Leitungsmechanismus für  $\text{Li}^+$ -Ionen und Ionenclustern in PEO [32].

Neben der Kristallinität spielt die Übergangszahl im SPE eine entscheidende Rolle, denn unter der Verwendung von dissoziierten Salzen kommt es bei hohen Strömen zur

---

Konzentrationspolarisation im Elektrolyten. Je niedriger die Übergangszahl ist, desto stärker fällt die Polarisierung aus. Eine Übergangszahl von nahezu  $\tau_+ \sim 1$  bedeutet eine Leitung nur durch das Lithium Kation und es kann zu keiner Konzentrationspolarisation mehr kommen. Im System PEO/LiTFSI liegt die Übergangszahl mit  $\tau_+ \sim 0,2$  bis  $0,37$  sehr niedrig. Wie durch *Timachova et al.* berichtet, ist sie auch von der verwendeten Molmasse des PEOs abhängig [88]. *Doyle et al.* untersuchten den Einfluss der Übergangszahl und den Effekt von immobilisierten Anionen im PEO/LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> System und kamen zum Ergebnis, dass eine hohe Übergangszahl von Vorteil ist, solange das Anion nicht vollständig immobilisiert ist. Dies würde wiederum in reduzierten Leitfähigkeiten münden [93].

*Hybride/Komposite* – An der Grenzfläche zwischen dem anorganischen Füller und dem organischen SPE kann es zudem zur Ausbildung von Raumladungszonen kommen [94]. Diese können ebenso wie die bereits erwähnten Weichmachereffekte von anorganischen Füllern die Leitfähigkeit des Hybridelektrolyten beeinflussen. Dabei sorgt die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Füllers mit dem Anion, dem Kation sowie auch dem Polymer, wie in Abbildung 9 gezeigt zu a) einer gesteigerten Salz-Dissoziation oder b) zu zusätzlichen Diffusionswegen für Anion oder Kation und beeinflusst dabei auch die Übergangszahl. Durch Säure-Base-Wechselwirkungen in c), d.h. die negativ geladenen Oberflächensauerstoffe interagieren mit der positiven Ladung des Li<sup>+</sup>-Ions ist es an die Oberfläche gebunden, wodurch es immobilisiert wird. Dies führt zur Ausbildung von einer Raumladungszone [49, 95], die sich in einer erhöhten Übergangszahl von  $\tau_+ \sim 0,8$  und einer erhöhten ionischen Leitfähigkeit widerspiegelt. In d) führt dieselbe Wechselwirkung, diesmal mit dem Polymer, zu einem Leitungskanal zwischen Füller und Polymer, ähnlich wie es beim Quervernetzen des Polymers vorkommt [94]. Welcher Effekt auftritt oder dominierend ist, ist in den wenigsten Systemen bekannt. Dies ist sehr stark von der Wahl und Menge des Polymers, Salzes, Füllers und deren Synthesemethode abhängig.

In Systemen mit niedrigen Fülleranteilen (siehe Abbildung 9), sogenannte Keramik in Polymer, ist die Leitung durch den SPE dominierend. Mit steigendem Fülleranteil, dem Polymer in Keramik, werden auch Leitwege entlang der Grenzflächen der Perkulationsstruktur durch die aktiven Füller (Granate) selbst ermöglicht. Wie *Waidha et al.* berichten, ist eine Leitung über die Grenzfläche zwischen Granaten und SPE mit einem erhöhten Grenzflächenwiderstand behaftet. Dennoch hilft der SPE die Leitung der Li<sup>+</sup>-Ionen zwischen einzelnen Partikeln zu erhöhen [96].

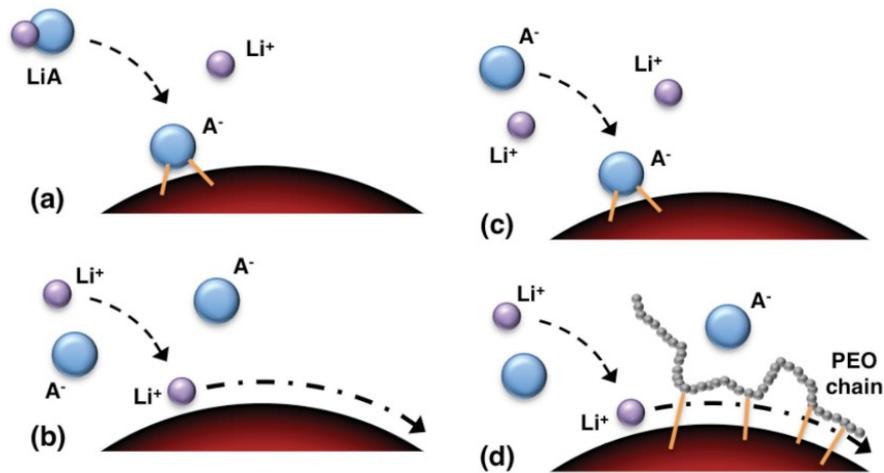
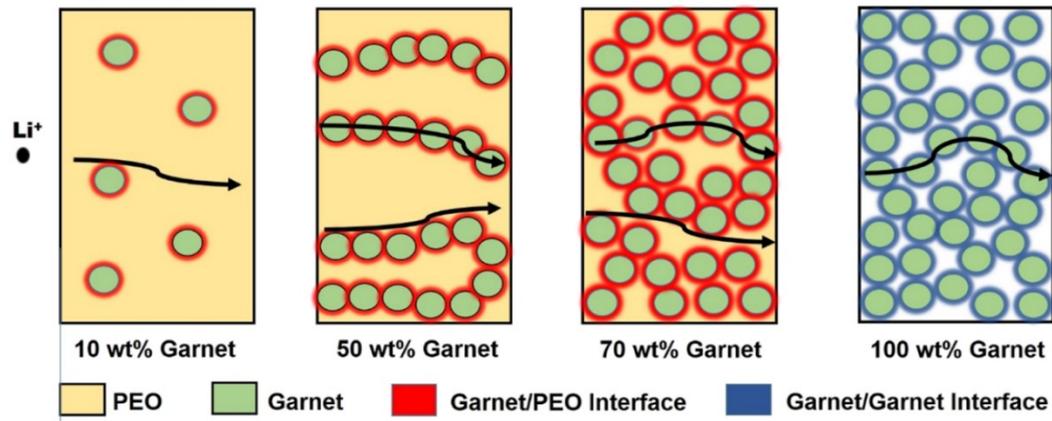


Abbildung 9: Li<sup>+</sup>-Ionen-Leitpfad durch den Hybrid Elektrolyt PEO + Granat in Abhängigkeit des Granat Gewichtsanteils. Sowie der Einfluss der Granatoberfläche auf die Leitfähigkeit des hybrid Elektrolyten durch verstärkte Dissoziation, Oberflächenleitung, Bindung des Anions oder der Leitkanäle zwischen PEO und der Oberfläche [94, 96]

---

## 2.3. Eigenschaften relevanter Materialien

### 2.3.1. Lithiumkobaltoxid – LiCoO<sub>2</sub>

LiCoO<sub>2</sub> ist eine Kathode für Li-Ionenbatterien aus der Klasse der Übergangsmetalloxide der Form AMO<sub>2</sub> mit M=Co<sup>3+</sup>, Ni<sup>3+</sup> und A = Li<sup>+</sup>, die auf dem Prinzip der Interkalation beruht. Es tritt in zwei kristallographischen Strukturen, der Tieftemperatur (engl. „low temperature“, LT-Phase) und als Hochtemperatur (engl. „high temperature“, HT-Phase), auf. Die Namensgebung ergibt sich durch das Auftreten der einzelnen Phasen in Abhängigkeit ihrer Synthesetemperatur, wobei die HT-Phase die besseren elektrochemischen Eigenschaften aufweist. Die genaue Übergangstemperatur ist von der Synthesemethode abhängig und beginnt bei T = 680 K. Eine detaillierte Beschreibung der Struktur und Eigenschaften von LiCoO<sub>2</sub> kann der Dissertation von *Ensling* entnommen werden [97].

Die Kristallstruktur der HT-Phase wurde bereits 1958 von *Johnston et al.* als die der α-NaFeO<sub>2</sub> Struktur beschrieben [98]. Diese Schichtgitterstruktur lässt sich durch das kubisch dichteste Sauerstoffgitter darstellen, bei dem alternierend die (111) Ebenen (Oktaederlücke) mit Li<sup>+</sup> und Co<sup>3+</sup> Kationen besetzt sind, wodurch das Kristallgitter leicht verzerrt wird. Daraus resultiert eine hexagonale Symmetrie der *Hermann-Maugin* Raumgruppe R-3m mit einer Sauerstoffschichtreihenfolge der O3-Phase von ABCABC [57].

In den 1980er wurde LiCoO<sub>2</sub> als erstes von *J.B. Goodenough* als Kathode verwendet und später im Jahr 1991 von Sony damit die erste kommerzielle LIB verkauft [1, 3, 4]. LiCoO<sub>2</sub> besitzt eine theoretische Kapazität von C<sub>Theo</sub> = 274 mAh/g, wovon in der Praxis nur ungefähr die Hälfte an Lithium reversibel de-interkaliert und somit genutzt werden kann. Die nutzbare Kapazität ist von der Ladeendspannung abhängig, die wiederum von der Stabilität des LiCoO<sub>2</sub> selbst limitiert ist. LiCoO<sub>2</sub> hat sein Spannungsplateau bei ca. U<sub>plateau</sub> = 3,9 V in den Grenzen zwischen U = 3,3 V und einer Ladeendspannung von bis zu U = 4,3 V (teilweise bis zu 4,6 V). [81, 99]

Über den De-Interkalationsgrad x in Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> werden die strukturellen und elektrischen Änderungen in drei Bereiche eingeteilt. Im ersten Bereich, voll Interkaliert besitzt LiCoO<sub>2</sub> die Bandstruktur eines p-dotierten Halbleiters mit dem Fermi-Niveau nahe (~0,3 eV) über dem Valenzbandmaximum (VBM). Mit Beginn der de-Interkalation im zweiten Bereich von x = 0,07-0,25 wird das Fermi-Niveau in das Valenzband verschoben und das LiCoO<sub>2</sub> nimmt einen metallischen Charakter an und behält seine hexagonale Struktur. Im dritten Bereich, bei einem de-Interkalationsgrad von x > 0,5 beginnend bei ungefähr U ~ 4,2 V, wird das Co<sup>4+</sup>/Co<sup>3+</sup> Redox-Paar erreicht, was sich, wie in Abbildung 10 b) zu sehen ist, mit dem Sauerstoff 2p-Band überlagert. Durch das Entfernen von Elektronen aus dem Sauerstoff wird dieser oxidiert, was in einer Zersetzungsreaktion zur O1-Phase führt. Dies führt zu einem irreversiblen Sauerstoffverlust und der Ausbildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Damit einhergehend ist das Material nicht weiter in der Lage reversibel Li<sup>+</sup>-Ionen zu interkalieren und es kommt zu einer irreversiblen Reduzierung der nutzbaren Kapazität [100].

Während des De-Interkalierens kommt es zusätzlich zu einer Volumenänderung durch die Streckung der C-Achse, die durch die zunehmende Abstoßung der negativ geladenen Sauerstoff-Anionen aufgrund der fehlenden  $\text{Li}^+$ -Kationen hervorgerufen wird [98].

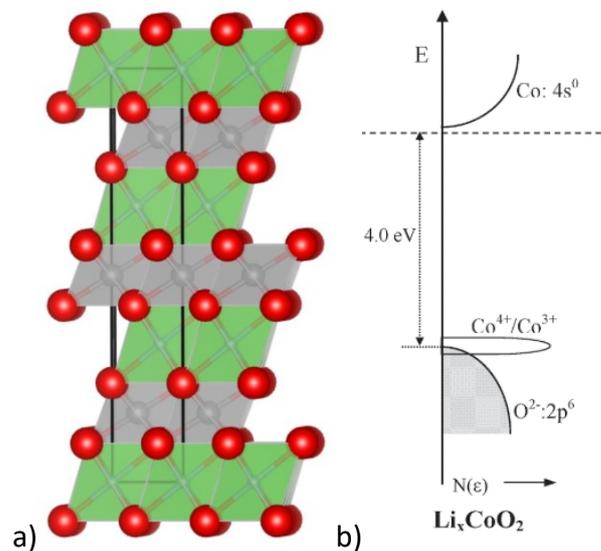


Abbildung 10: a) HT-Kristallstruktur von  $\text{LiCoO}_2$ , erstellt mit Vesta mit den Parametern von *Lin* [101], b) Überlagerung des  $\text{Co}^{3+/4+}t_{2g}$  und des  $\text{O}2p$ -Bandes. Die Differenz des Fermi-Niveaus des  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  von  $4.0 \text{ eV}$  gibt die Spannung gegenüber der  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$  Redox-Paars an. [72].

### 2.3.2. Polymere - PEO / PEG

Polymerelektrolyte sind vielversprechende Kandidaten für Festkörperbatterien, die sich durch ihre positiven Eigenschaften wie ihr niedriges Gewicht, in der einfachen Verarbeitung, ihrem Preis und ihrer Elastizität gegenüber den oxidischen Gegenständen auszeichnen [102]. Innerhalb dieser Klasse wird zwischen normalen mit Weichmachern und trockenen Polymerelektrolyten (engl. „Dry solid polymer electrolyte“ SPE) ohne Weichmacher unterschieden, wobei die normalen/reguläre SPEs aufgrund ihrer Weichmacher eine höhere Flammbarkeit als trockene SPE haben.

Unter den Polymerelektrolyten gilt Poly (Ethylen Glykol) (PEG), oft als Poly (Ethylen Oxid) (PEO) bezeichnet, als eines der vielversprechendsten Polymere. Bereits 1973 wurde PEO als  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leiter durch *Wright et al.* identifiziert [103]. Typischerweise wird es bei niedriger Molmasse ca.  $M < 10.000 \text{ g/mol}$  als PEG und darüber als PEO bezeichnet. Diese Nomenklatur wird jedoch nicht konsistent verwendet. Neben den bereits genannten positiven Aspekten, zeichnet sich PEO durch eine niedrige Toxizität aus und besitzt eine hervorragende Löslichkeit für viele Lithiumsalze, resultierend in den höchsten ionischen Leitfähigkeiten, auch ohne Zugabe organischer Weichmacher [104]. Es kann mit einer großen Bandbreite an Salzen, wie unter anderem  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , Lithium bis(fluorosulfonyl)amid (LiFSI) und LiTFSI, verwendet werden. Das am häufigsten untersuchte System ist PEO zusammen mit LiTFSI, wodurch Leitfähigkeiten von bis zu  $\sigma = 10^{-4}$  bis  $10^{-3} \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur erreicht werden können [105, 106]. Abbildung 11 zeigt die drei gängigsten Modifikationen von PEO, die sich in den

Endgruppen und nicht in ihren Wiederholungseinheiten unterscheiden. PEO besitzt als Endgruppe zwei Hydroxygruppen und durch die Substitution durch eine Methylgruppe entsteht PEGME und bei der Substitution beider Hydroxygruppen PEGDME (PEG-Di-Methyl) [32].

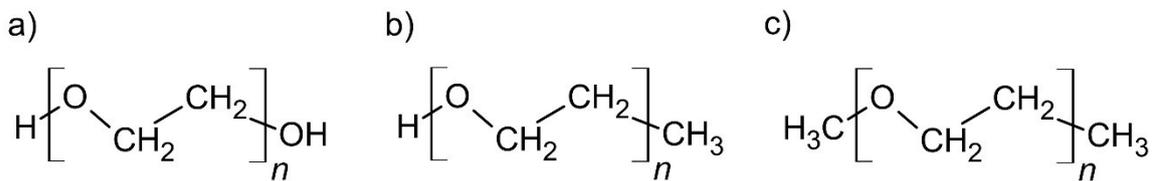


Abbildung 11: Struktur von a) PEO/PEG b) PEGME mit einer und c) PEGDME mit zwei Methyl-Endgruppe anstelle der Hydroxyendgruppen. Eigene Darstellung in Anlehnung an [32].

Obwohl mit modifizierten PEO/LiTFSI Elektrolyten bereits ausreichende Leitfähigkeiten erreicht werden, besitzen sie ein zu geringes Stabilitätsfenster. Auf der anodischen Seite kommt es in Kontakt mit Lithium-Metall-Anoden zur Ausbildung einer stabilen SEI, die den Grenzflächenwiderstand erheblich erhöht. Auf der Kathodenseite ist die Nutzung auf Elektroden beschränkt, deren Potential niedriger als  $U < 4 \text{ V}$  liegt. In Verbindung von PEO/LiTFSI mit z.B.  $\text{LiCoO}_2$  oder NMC Kathoden kommt es zu einem raschen Zellversagen nach wenigen Zyklen, wie es von *Dias et al.* sowie auch von *Manh et al.* berichtet wird [107, 108]. Aus diesem Grund werden kommerziell verwendete PEO Batterien mit  $\text{LiFePO}_4$  Kathoden mit niedrigen Ladeendspannungen von ca.  $U = 3,5 \text{ V}$  verwendet [109]. Die Ursache für das schnelle Scheitern bei hohen Spannungen ist noch ungeklärt. Berichte von *Yang et al.* und *Porcarelli et al.* zeigen, dass bei der Verwendung von PEGME und PEGDME mit Methyl- anstatt von OH-Endgruppen das Stabilitätsfenster auf  $U = 4,3 \text{ V}$  bzw. bis zu  $U = 5,1 \text{ V}$  vergrößert werden kann, indem eine Oberflächeninteraktion mit den OH-Gruppen ausgeschlossen wird [35, 36]. PEO selbst, ohne die Zugabe von Leitsalzen, hat ein Stabilitätsfenster von bis zu  $U = 4,9 \text{ V}$  wie von *Harding et al.* berichtet [37]. Auch *Homann et al.* sehen die Ursache für das Zellversagen unabhängig von der Kathode auf der Anodenseite: in Cyclovoltammetrie Messungen sowohl an  $\text{LiFePO}_4$  und NMC Kathoden zeigen beide Zellen bei  $U = 4,6 \text{ V}$  den Beginn ihrer Oxidation [38]. Ähnliche Effekte sind bei der Quervernetzung des Polymerrückgrats zu beobachten, bei denen *Manh et al.* das Stabilitätsfenster von querverlinkten PEOs auf bis zu  $U = 5 \text{ V}$  erweitern konnten [108]. Eine Quervernetzung oder Modifikation der Seitenketten am PEO-Rückgrat führen auf der einen Seite zu einer Steigerung der Leitfähigkeit, verringern auf der anderen Seite aber die Flexibilität des Materials, wodurch der SPE spröde wird [107].

Die Verwendung von künstlichen Oberflächenbeschichtungen ist eine weitere Möglichkeit, um das Stabilitätsfenster von SPEs zu vergrößern [81, 82]. Dies berichteten *Yang et al.* anhand von mit  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  beschichteten  $\text{LiCoO}_2$  Kathode zusammen mit PEO [110]. Des Weiteren spielt die Wechselwirkung zwischen dem Leitsalz, dem Polymer und der Kathode, in diesem Fall PEO, eine bedeutende Rolle. Durch die Bildung von Komplexen aus gelösten Salzen (sowohl Anion als auch Kation) mit dem PEO verändern sich die HOMO und LUMO Positionen

---

und verringern die Bandlücke, wie es aus Berechnungen von *Unge et al.* hervorgeht [48], oder auch die Interaktion des Lösemittels/Salzes mit der Oberfläche der Kathode führt zu zusätzlichen Zuständen. *Qiu et al.* berichten von einer stark oxidierenden Wirkung der Oberflächensauerstoffe in  $\text{LiCoO}_2$ , die bei beschichteten  $\text{LiCoO}_2$  oder bei der Verwendung einer  $\text{LiMnFePO}_4$  Kathode mit  $U = 4,2 \text{ V}$  nicht beobachtet werden konnte [47]. Es stellt sich heraus, dass die Auswahl und Erforschung des richtigen Leitsalzes neben Beschichtungen ein weiterer vielversprechender Ansatz für stabile SPE an Hochspannungskathoden ist [45, 46, 73, 106, 111].

### 2.3.3. Lithiumleitsalze - LiTFSI

*Leitsalze Allgemein* – Sowohl in flüssigen als auch in Polymerelektrolyten entsteht die Lithiumionenleitfähigkeit erst durch die Zugabe von Leitsalzen, der allgemeinen Form  $\text{Li}^+\text{X}^-$ . Neben der Wahl des Lösungsmittels (flüssig oder Polymer) ist die Wahl des Leitsalzes ebenso entscheidend für die Leistung der Batterie, daher müssen auch die Leitsalze denselben hohen Anforderungen wie das Lösemittel gerecht werden. Zum einen muss sich das verwendete Lithiumsalz sehr gut im Lösungsmittel dissoziieren, wodurch binäre Salze mit  $\text{X}^- = \text{F}^-$  oder  $\text{Cl}^-$  wegen ihrer schlechten Löslichkeit nicht mehr in Frage kommen. Außerdem sollte das Leitsalz ein weites Stabilitätsfenster besitzen, um elektrochemische Reduktionen und Oxidationen an den Elektroden zu vermeiden, keine Hydrolyse untergehen und thermisch stabil sein. Zusätzlich sollte das Lithiumsalz und dessen mögliche Reaktionsprodukte (im Falle eines Abbrennens der Zelle) nicht toxisch sein oder toxische Gase entwickeln. Für die Leistung der Batterie ist primär die ionische Leitfähigkeit des Salzes zusammen mit dem Lösungsmittel entscheidend und sollte bei Raumtemperatur im Bereich von  $\sigma = 10^{-3}$  bis  $10^{-2} \text{ S/cm}$  liegen [112, 113].

Die Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch die Wahl des Anions  $\text{X}^-$  bestimmt, wobei große und weniger mobile Anionen wie z.B. das  $\text{PF}_6^-$  oder das  $\text{TFSI}^-$  höhere Leitfähigkeiten besitzen als kleinere, weil sie die negative Ladung am Anion stärker delokalisieren. Dies hat zur Folge, dass das Anion durch die geringe elektrostatische Anziehung weniger mit den  $\text{Li}^+$ -Ionen interagiert und dessen Mobilität einschränkt. Neben der Leitfähigkeit ist die Wahl des Anions ebenso für Zusammensetzung und die Struktur der SEI (CEI) maßgebend. Salze, wie das kommerziell verwendete  $\text{LiPF}_6$ , neigen zur Ausbildung von Flusssäure und infolgedessen zur Bildung von  $\text{LiF}$ -haltigen SEI. Neben der Ausbildung der SEI ist eine geringe oder nahezu keine Korrosion am Aluminium Stromabnehmer durch das Leitsalz gewünscht. Wegen der geringen Dicken des Aluminium-Stromabnehmers ( $d < 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) ist dieser sehr empfindlich gegenüber dem korrosiven Abtrag, wie es z.B. durch  $\text{LiTFSI}$  mit der Ausbildung von  $\text{Al}(\text{TFSI})$ , der Fall ist. Zusätzlich erhöht auch die Ausbildung von Passivschichten, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , signifikant den Kontaktwiderstand [112].

*LiTFSI* – In Polymerelektrolyten wie z.B. auf PEO Basis, werden neben dem typischen Leitsalz  $\text{LiPF}_6$  hauptsächlich  $\text{LiClO}_4$  und Imid-basierte Salze wie  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$ , etc. verwendet. In dieser

Arbeit liegt der Fokus wegen der starken oxidieren Wirkung des  $\text{LiClO}_4$  mehr auf den Imid-basierten Salzen. Von denen ist Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) aufgrund seiner hohen Leitfähigkeit von bis zu  $\sigma = 6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  (flüssige Carbonat-basierte) und  $\sigma = 10^{-3} \text{ S/cm}$  (Polymer) bei Raumtemperatur, einer thermischen Stabilität bis  $T = 633 \text{ K}$ , dem weiten Stabilitätsfenster bis  $U = 4,6 \text{ V}$  und der guten Lösbarkeit das am meisten verwendete Leitsalz im SPE [113]. Die Molekülstruktur von LiTFSI ist in Abbildung 12 gezeigt. Trotz der weitestgehend positiven Eigenschaften bringt LiTFSI erhebliche Nachteile mit sich, die zunächst aus der starken Korrosion des Al-Stromabnehmers, jedoch auch einem hohen Preis [114], einer starken Reaktivität gegenüber Lithium-Metall Anoden und in Verbindung mit PEO schlechtere Eigenschaften für die Verarbeitung, die sich aus der Reduzierung des Schmelzpunktes und der Kristallinität von PEO ergeben, bestehen. Nichts destotrotz ist dieses Verhalten gewünscht, weil durch die Reduzierung der Kristallinität, wie zuvor beschrieben, sich die Polymerketten des PEO freier bewegen können und damit höhere Leitfähigkeiten erreicht werden können [32].

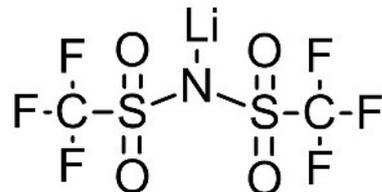


Abbildung 12: Molekülstruktur von Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI). Eigene Darstellung.

#### 2.3.4. Lithiumfluorid - LiF

Lithium Fluoride LiF ist ein binäres Lithiumsalz, das eines der häufigsten Bestandteile der SEI in Flüssigelektrolyt- $\text{Li}^+$ -Ionen-Batterien ist. LiF kristallisiert in der Natriumchlorid- Struktur und wird als durchsichtiges Material mit einer Bandlücke zwischen  $E_G = 12,0$  bis  $14,4 \text{ eV}$  hauptsächlich in optischen Komponenten wie Fenstern sowie auch in Form von Einkristallen als Monochromator verwendet [115–117].

Im Bereich der  $\text{Li}^+$ -Ionen-Batterien gewinnt LiF in den letzten Jahren immer mehr an Interesse und wird als künstliche Beschichtung (künstliche SEI) für Anoden und Festkörperelektrolyte verwendet. Besonders im Bereich der Anode eignet sich LiF hervorragend, weil es als binäres Lithiumsalz nicht mit metallischem Lithium reagiert. Mit einer ionischen Leitfähigkeit von ca.  $\sigma_{\text{LiF}} \sim 10^{-9} - 10^{-31} \text{ S/cm}$  (Raumtemperatur) [118, 119] und Aktivierungsenergien von  $E_A = 0,65 \text{ eV}$  bis  $1,1 \text{ eV}$  besitzt LiF im Vergleich zu anderen stabilen Lithiumsalzen wie  $\text{Li}_2\text{O}$  (ca.  $\sigma = 10^{-12} \text{ S/cm}$  [120]) oder  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ca.  $\sigma = 10^{-8} \text{ S/cm}$  [119]) eine zu niedrige Leitfähigkeit, die stark von der Defektkonzentration abhängig ist. Durch Synergien (Ausbildung von Raumladungszonen) mit anderen Materialien kann die Leitfähigkeit gesteigert und mit einem Stabilitätsfenster bis  $6,4 \text{ V}$  sollte [117] LiF als mögliche künstliche SEI in Betracht gezogen werden [119, 121, 122].

---

Im Bereich der Anoden konnten *Haruta et al.* und *Yang et al.* mithilfe von dünnen LiF Schichten auf Si-Anoden die Coulombeffizienz der Anode steigern und die Zersetzung des Elektrolyten auf der Oberfläche reduzieren [121, 123]. Ähnliche Effekte in Bezug auf die Coulombeffizienz konnten auch *Lin et al.* bei Li-reduzierten Graphen Oxid und reduzierter Reaktivität an Lithiumtitanat Anoden durch *Zhang et al.* beobachten [124, 125]. *Li et al.* berichten darüber hinaus auch über reduzierte Grenzflächenwiderstände im hybriden Elektrolytsystem LLZO/PEO mit LiTFSI, bei dem geringen Mengen (2,0 gew. %) an LiF auf das LLZO aufgebracht wurde. Daraus resultierend verringerte sich der Widerstand der gesamten Zelle auf ein Drittel und die Überspannung wurde von  $\eta_{\text{gesamt}} = 0,59 \text{ V}$  auf  $0,24 \text{ V}$  reduziert. Zudem wurde eine erhöhte Zyklen-Stabilität sowie eine Coulombeffizienz von nahezu 100 % erreicht [52]. Darüber hinaus finden LiF-Beschichtungen auch bei Kathoden wie NMC Einzug, bei denen sie Nebenreaktionen unterdrücken und damit die Zyklen Stabilität erhöhen [126].

### 2.3.5. Granate - Oxidischer Festkörperelektrolyt – $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$

Granate gehören zur Klasse der oxidischen Festkörperelektrolyte, die in der allgemeinen Form als  $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$  vorliegen. Die A-Plätze wird dabei von Elementen wie Ca, Mg, Y, La oder anderen seltenen Erden besetzt. Auf der B-Plätze sind Elemente wie z.B. Zr, Ta, Te, Fe und Al zu finden. Wird der Granat als Li-Ionen-Leiter verwendet, befindet sich auf dem X-Platz Li anstatt Si, Ge oder Al. Granate kristallisieren im kubisch raumzentrierten Kristallgitter der Raumgruppe  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ . Sie treten auch in der tetragonalen Phase  $\text{I4}_1/\text{acd}$  auf. Die A-Plätze zeigen eine 8-fache, die B-Plätze eine 6-fache und die X-Plätze eine 4-fache Koordination mit Sauerstoff auf. Im Allgemeinen werden Li-Ionen leitende Granate in zwei Unterklassen, die Li-armen und Li-reichen Granate eingeteilt, bei denen der Lithium-Gehalt unter und über 3 Lithium per Formeleinheit liegt [127].

Obwohl seit den späten 1980er Jahren bekannt, dauerte es bis zur erfolgreichen Synthese des Lithium-reichen Granats  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  durch *Thangadurai et al.* bis zum Jahr 2003 bis die Granate für die  $\text{Li}^+$ -Ionen-Batterien berücksichtigt wurden [22]. Sie gelten aufgrund ihrer hohen ionischen Leitfähigkeiten von bis zu  $10^{-3} \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur, der Übergangszahl von  $\tau_+ = 1$  und ihrem extrem großen Stabilitätsfenster von bis zu 5-6 V auch gegenüber metallischem Lithium als vielversprechender oxidischer Festkörperelektrolyt [128]. Die Kombination beider Eigenschaften macht die Granate äußerst attraktiv, denn die meisten anderen Festkörperelektrolyte mit hohen Leitfähigkeiten sind nicht chemisch stabil gegenüber metallischem Lithium.

Die Granat-Struktur kann je nach Zusammensetzung zwischen drei und bis zu sieben Lithium pro Formeleinheit aufnehmen. Diese werden nach ihrem Lithiumgehalt in vier Unterklassen eingeteilt: Die  $\text{Li}_3$ -,  $\text{Li}_5$ -,  $\text{Li}_6$ - und  $\text{Li}_7$ -Phase. Der Lithiumgehalt kann durch die Substitution der A- und B-Plätze mit Elementen niedriger Oxidationsstufen, wie z.B. von  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Sr}^{2+}$  oder  $\text{Ta}^{5+}$  durch  $\text{Zr}^{4+}$ , gesteigert werden [23].

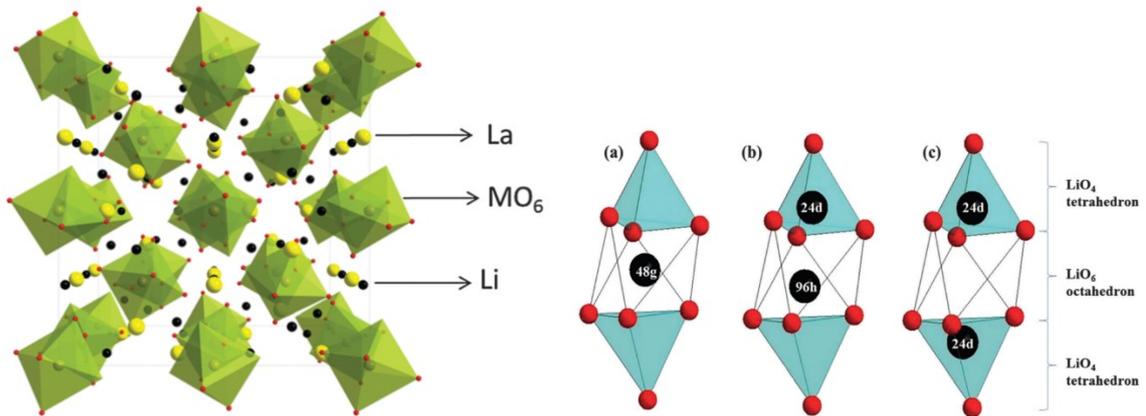


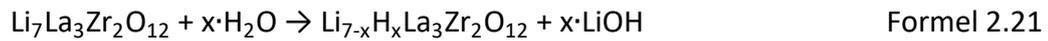
Abbildung 13: Links) Granat Kristallstruktur von LLZ(T)O mit den MO<sub>6</sub> Oktaedern und den Li und La Positionen und rechts) Li Plätze mit den Li 48g, 96h und 24d Li<sup>+</sup>-Ionen-Positionen in und zwischen den LiO<sub>4</sub> Tetraedern. Entnommen aus [23].

Die in Abbildung 13 links) gezeigte Kristallstruktur des Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>12</sub> liegt als kubisch raumzentriertes Kristallgitter der Raumgruppe Ia $\bar{3}$ d vor, bei der das Lanthan mit Sauerstoff in Form von LaO<sub>8</sub> Dodekaedern und das M als MO<sub>6</sub> Oktaeder vorliegt. Aus dieser Struktur ergeben sich für das Lithium die zwei verschiedenen Gitterpositionen Li(1) auf dem Tetraederplatz im LiO<sub>4</sub> (24d) und Li(2) mit den zwei Oktaederplätzen im LiO<sub>6</sub> (48g und 96h), die Abbildung 13 rechts) veranschaulicht [129, 130]. Jedes Oktaeder teilt sich jeweils zwei gegenüberliegende Flächen mit je einem Tetraeder, während die Tetraeder sich jede ihrer vier Flächen mit einem Oktaeder teilen. Daraus resultiert eine statische Verteilung des Lithiums. Die Besetzung der Lithiumplätze wird durch die Li-Li-Wechselwirkung bestimmt. Durch die gleichzeitige Besetzung eines Tetraeder- und Oktaederplatzes wird der Abstand zwischen den zwei Lithiumplätzen von  $d_{\text{Li-Li}} = 2,00 \text{ \AA}$  auf  $d_{\text{Li-Li}} = 2,44 \text{ \AA}$  vergrößert. Bei einer gleichzeitigen Besetzung der zwei angrenzenden Tetraederplätze und des Oktaederplatzes entsteht ein instabiles Kristallgitter [131].

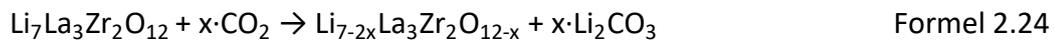
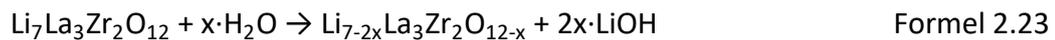
In Materialien der Li<sub>3</sub>-Phase wie dem Li<sub>3</sub>LnTe<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (Ln = Y, Pr, Nd, Sm bis Lu) befinden sich, im Unterschied zu den anderen Lithium-Phasen, alle Lithiumatome auf dem Tetraederplatz 24d und zeigen wegen der hohen Aktivierungsenergie eine äußerst niedrige ionische Leitfähigkeit von  $\sigma \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$  bei erhöhten Temperaturen von  $T = 870 \text{ K}$ . In Materialien der Li<sub>5</sub>-Phase, mit einer Erhöhung des Lithiumgehaltes auf 5 Formeleinheiten, wie z.B. im Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> durch *O'Callaghan et al.*, konnte die Leitfähigkeit signifikant um bis zu drei Größenordnungen gesteigert werden [131]. Die signifikante Steigerung der ionischen Leitfähigkeit durch die geringe Steigerung des Lithiumanteils ist darauf zurückzuführen, dass das zusätzliche Lithium sich auf einem Oktaederplatz anstelle eines Tetraederplatz befindet, wie beim Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, bei dem sich das Lithium zu 2/3 auf den Oktaederplätzen und 1/3 auf den Tetraederplätzen befinden. Die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie für einen Sprung des Lithiums von einem Tetraederplatz auf einen Oktaederplatz liegt im Bereich von  $E_A = 1,2 \text{ eV}$ , während von einem Oktaederplatz zu einem anderen nur eine Aktivierungsenergie um die  $E_A \sim 0,5 \text{ eV}$  benötigt wird [23].

---

Durch seine chemische Stabilität gegenüber den Elektroden ist der Granat ein fast idealer Festkörperelektrolyt. Jedoch kommt es in Verbindung mit Wasser und Kohlendioxid zu einer Reaktion an der Oberfläche, bei der sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{LiOH}$  bilden [24, 132, 133], wie es in Formel 2.21 und Formel 2.22 zusammengefasst. Wie durch *Sharafi et al.* [132] beschrieben, kommt es entweder zum Ionenaustausch von  $\text{Li}^+$  durch  $\text{H}^+$  in deren Folge sich  $\text{LiOH}$  an der Oberfläche bildet oder direkt zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  weiter karbonisiert wird:



Durch den Austausch von zwei  $\text{Li}^+$  durch  $\text{H}^+$  bildet sich  $\text{Li}_2\text{O}$  anstelle von  $\text{LiOH}$ , was wie das  $\text{LiOH}$  durch  $\text{CO}_2$  ebenso karbonisiert wird. Bei der direkten Hydratation oder Karbonisation wird kein Proton in den Granaten eingelagert, sondern das Lithium reagiert unter Sauerstoffverlust, direkt zu  $\text{LiOH}$  oder  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ :



---

### 3. Analyse- und Abscheidemethoden

---

In diesem Kapitel werden die verwendeten Analyse- und Abscheidemethoden vorgestellt und genauer beschrieben. Aufgrund der oberflächenanalytischen Ausrichtung der Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der Photoelektronen Spektroskopie. Die weiteren Analysemethoden wie die thermogravimetrische Analyse, die dynamische Differenzkalorimetrie, die Massenspektroskopie, die UV-Vis Spektroskopie, die Raman-Spektroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie werden nur kurz beschrieben und weitere Informationen können der angegebenen Literatur entnommen werden.

Es folgt am Ende des Kapitels noch eine Beschreibung der beiden verwendeten Abscheidetechniken des HF-Magnetronsputters und des thermischen Verdampfens.

#### 3.1. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine der am häufigsten genutzten Spektroskopiemethoden zur Analyse von Ober- und Grenzflächen. Sie beruht auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem Photonen mit den Kernelektronen eines Atoms wechselwirken, ihre Energie auf diese übertragen und das Elektron anschließend auf ein Energieniveau über dem Vakuumniveau heben. Einstein beschrieb diesen Effekt bereits im Jahr 1905 und wurde hierfür mit dem Nobelpreis im Jahre 1921 ausgezeichnet. Obwohl der photoelektrische Effekt seit dem Beginn des letzten Jahrhunderts bekannt war, dauerte es bis in das Jahr 1964 bis der photoelektrische Effekt das erste Mal als Analysemethode von Prof. *Siegbahn* verwendet und im Jahr 1981 auch mit dem Nobelpreis gekürt wurde [134].

Die grundlegende Funktionsweise der PES wurde von *Rutherford et al.* bereits im Jahr 1914 beschrieben. Hierbei wurde entdeckt, dass die Energie des Photoelektrons von der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper und der verwendeten Röntgenstrahlung abhängig ist. *Robinson* und *Young* beobachteten in den folgenden Jahren um 1930, dass die Bindungsenergie des Elektrons von der chemischen Umgebung, bzw. dem Oxidationszustand, des Atoms abhängig ist, den sie als chemische Verschiebung (engl. „chemical shift“) beschrieben. Erst mit der Entwicklung von präziseren Elektronenspektrometern und Quellen mit schmalen Linienbreiten entwickelte sich die PES zur Analysemethode von Oberflächen. In den ersten Jahren wurde sie hauptsächlich zur Analyse der Kernniveau-Emissionen zur chemischen Charakterisierung verwendet, woher der noch heute häufig verwendete Begriff ESCA (engl. „electron spectroscopy for chemical analysis“) stammt. In den folgenden Jahren entwickelte sich die PES zu einer Standardanalysemethode der Oberflächenforschung mit über 10.000 Veröffentlichungen pro Jahr [135].

Durch stetige Weiterentwicklung von Detektoren und Photonenquellen wird die PES neben der qualitativen Analyse zur Bestimmung von Elementen und Oxidationszuständen auch zur Quantifizierung der Zusammensetzung verwendet. Eine Bestimmung der Austrittsarbeit sowie

der elektronischen Struktur gehören ebenso zu den Anwendungen wie auch die Vermessung von Raumladungszonen in Form von Bandverbiegungen. Unter Verwendung von Synchrotron-Strahlung kann mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. „X-ray absorption spectroscopy“ XAS) die Nah-Ordnung im Festkörper und die Zusammensetzung des Leitungsbandes bestimmt werden. Somit findet die PES im Bereich der Halbleiter, Solarzellen, Dünnschichten, Wasserspaltung sowie auch für Batterien und vielen weiteren Bereichen ihre Anwendung.

Der schematische Aufbau der PES ist in Abbildung 14 veranschaulicht. Zur Erzeugung der monochromatischen Röntgenstrahlen werden Elektronen auf eine Aluminiumanode beschleunigt und beim Auftreffen entsteht Bremsstrahlung zusammen mit der charakteristischen Röntgenstrahlung. Über einen Monochromator wird eine charakteristische Wellenlänge der Röntgenstrahlung, wie z.B. die Al  $K\alpha$ , gefiltert und auf die Probe gespiegelt. Über der Probe befindet sich eine Elektronenoptik, welche die Photoelektronen in den Analysator fokussiert, wo die Elektronen detektiert werden. Je nach Messmethode wird die kinetische Energie in der Elektronenoptik vor dem Analysator oder im Analysator selbst voneinander diskriminiert. Für elektrisch isolierende Proben befindet sich in der Kammer eine Elektronenkanone zum Neutralisieren von Ladungen. Über einen angeschlossenen Computer lassen sich die Parameter wie Schrittweiten, Passenergie, Neutralisator, Winkel und die Bühne ansteuern. Die Kammer wird stets auf UHV Niveau gepumpt, um die besten Ergebnisse der Messung zu erzielen [135].

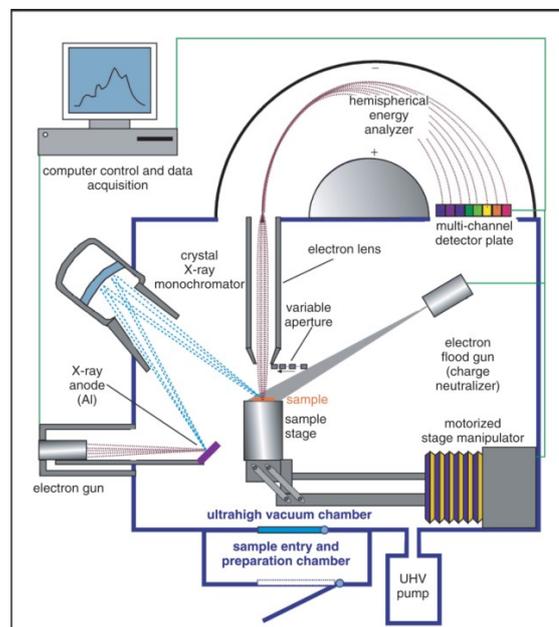


Abbildung 14: Schematischer Aufbau der PES in einer UHV Kammer entnommen aus [135].

### 3.1.1. PES Grundlagen

Die PES beruht, wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, auf dem photoelektrischen Effekt, bei dem das einstrahlende Photon vom Elektron absorbiert wird und damit von seinem

Kernniveau über das Vakuumniveau gehoben wird. Die gesamte Energie des Photons wird dabei auf das Elektron übertragen. Dessen detektierte kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  hängt von der Energie des Photons  $hf$ , der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper/Molekül  $E_B$ , der Austrittsarbeit des analysierten Materials  $\Phi_A$  und des Spektrometers  $\Phi_S$  sowie möglichen Energieverlusten durch Endzustandseffekte oder Anregungen von Plasmonen  $E_{\text{Verluste}}$  ab. Durch den elektrischen Kontakt zwischen Spektrometer und Probe kommt es zu einer Angleichung der Fermi-Niveaus, sofern die Leitfähigkeit der Probe ausreichend hoch ist. Durch das daraus entstehende Kontaktpotential  $-(\Phi_S - \Phi_A)$  wird  $E_{\text{kin}}$  unabhängig von  $\Phi_A$ . Dies ist in Formel 3.1 und Abbildung 15 genauer beschrieben. Das Fermi-Niveau kann demnach bei bekannter Austrittsarbeit des Spektrometers als Referenzpunkt mit einer Bindungsenergie von  $E_F = 0$  eV verwendet werden [136–138]:

$$E_{\text{kin}} = hf - E_B - \Phi_A - (\Phi_S - \Phi_A) - E_{\text{Verluste}} = hf - E_B - \Phi_S - E_{\text{Verluste}} \quad \text{Formel 3.1}$$

Die Austrittsarbeit des Spektrometers wird als konstanter Wert angenommen, der durch die Messung der Fermi-Kante eines Metalls, wie Silber oder Gold, bestimmt werden kann. Aus Formel 3.1 ergeben sich zwei Kriterien, die den Messbereich einschränken: i) Es ist nicht möglich, mit Photonen, dessen Energie kleiner als die Austrittsarbeit ( $hf < \Phi_A$ ), Photoelektronen zu erzeugen. ii) Es können keine Kernniveaus gemessen werden, deren Bindungsenergie zusammen mit der Austrittsarbeit größer als die Anregungsenergie ( $E_B + \Phi_A > hf$ ) ist. Daraus lässt sich zusammenfassen: Je größer die Bindungsenergie des Elektrons ist, desto niedriger ist seine kinetische Energie.

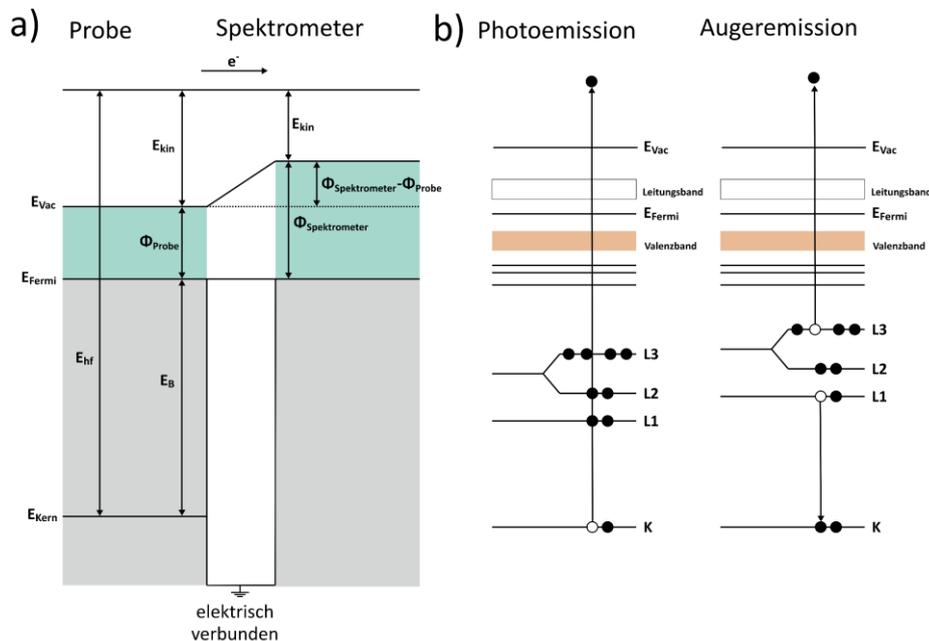


Abbildung 15: a) Darstellung des Photoemission-Prozesses anhand der involvierten Energieniveaus und die Aufteilung der Energien. Das Spektrometer ist elektrisch mit der Probe verbunden, sodass sich die Fermi-Niveaus angleichen. b) Vorgang der Photoemission und Augeremission. Eigene Abbildung in Anlehnung an [138]

Die Bindungsenergie des Elektrons ist davon abhängig, aus welchem Element mit der Kernladungszahl  $Z$  und aus welchem Orbital es stammt. Dabei gilt, bei gleichem Orbital, z.B. dem 1s, steigt die Bindungsenergie mit steigender Kernladungszahl  $Z$  an. Dies kann am Beispiel der Li1s und Na1s Emissionen verdeutlicht werden. Während der Li1s Zustand mit  $Z = 3$  eine Bindungsenergie von  $E_B \sim 55$  eV aufzeigt, ist die der Na1s Emission mit  $Z = 11$  bei einer Bindungsenergie von  $E_B \sim 1070$  eV zu finden. Für das gleiche Element gilt, dass die Bindungsenergie des 1s Orbitals größer ist, als die des 2s, wie Abbildung 16 zeigt. Isotope haben immer die gleiche Bindungsenergie [136].

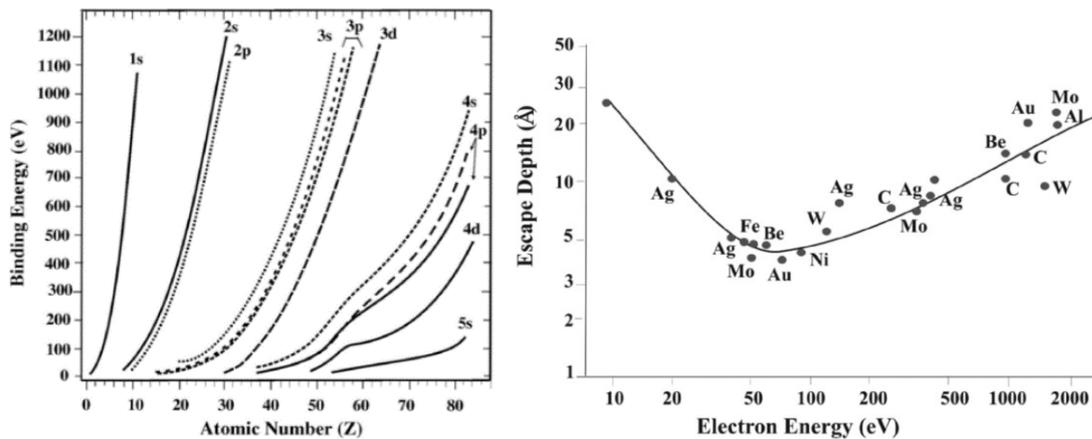


Abbildung 16: Links: Abhängigkeit der Bindungsenergie der Kernniveau-Emission vom Ursprungorbital und der Kernladungszahl  $Z$ . Rechts: Universeller Zusammenhang zwischen der freien Weglänge (dem IMPF) und der kinetischen Energie des Elektrons, auch Badewannenkurve genannt. Entnommen aus *Verma* [136].

*Verma* teilt den Vorgang der Photoemission in drei Schritte ein, bei dem jeder einen Einfluss auf die resultierende kinetische Energie hat: i) Anfangszustandseffekte, die während der Absorption und Ionisation eine Rolle spielen, ii) Endzustandseffekte, die aus der Entstehung des Loches resultieren und iii) Transportverluste, die auch extrinsische Verluste genannt werden. Die wichtigsten dazugehörigen Prozesse werden in diesem Kapitel ausführlicher erläutert [136].

## Informationstiefe

Die Informationstiefe der PES ist auf wenige Nanometer ( $\sim 7$ -10 nm) durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Material beschränkt, die durch die inelastische mittlere freie Weglänge (engl. „inelastic mean free path“ IMFP) der Elektronen im Material beschrieben werden kann. Obwohl die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung erheblich größer ist (wenige  $\mu\text{m}$ ), können nur die ersten Nanometer der Oberfläche vermessen werden. Der Grund ist, dass die Elektronen durch unelastische Stöße an kinetischer Energie verlieren und nicht mehr die Austrittsarbeit aufbringen, um das Material verlassen zu können. Der IMPF der Elektronen sind von dem Material, jedoch im Wesentlichen von der kinetischen Energie des Elektrons abhängig. Die in Abbildung 16 dargestellte Kurve zeigt den IMPF in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Sie wird aufgrund ihrer Form oft als Badewannenkurve bezeichnet. Das

---

Minimum der Kurve zwischen  $E_{\text{kin}} = 20 - 100 \text{ eV}$  entsteht deshalb, weil Elektronen mit niedrigen kinetischen Energien nicht in der Lage sind, Plasmonen anzuregen. Dadurch können sie nur durch unelastische Stöße kinetische Energie verlieren, was die IMPF vergrößert. Die Informationstiefe einer Emissionslinie ist somit von dessen Bindungsenergie (respektive kinetische Energie des Elektrons) abhängig. Dies führt dazu, dass beim Messen unterschiedlicher Zustände bei der Quantifizierung ein zusätzlicher Informationstiefen-Korrekturterm verwendet werden muss.

Die Winkel aufgelöste Photoelektronenspektroskopie (engl. „angle resolved PES“ ARPES) nutzt die Limitierung der Informationstiefe gezielt aus, um über die Veränderung des Analysatorwinkels Oberflächen oder Volumen sensitiver messen zu können. Bei einem Analysatorwinkel von  $90^\circ$  legt ein Elektron den Weg  $d$  bis zur Oberfläche zurück. Unter niedrigen Winkeln verlängert sich der Weg auf  $d/\cos(\gamma)$ , was zu niedrigeren maximalen Informationstiefen führt. In ARPES werden die Messwinkel  $\gamma$  meistens zwischen  $10^\circ$  (Oberflächensensitiv) und  $90^\circ$  (Volumen sensitiver) variiert. Durch die Verwendung der ARPES Messungen ist es somit möglich Informationen über die Oberflächenzusammensetzung im Vergleich zum „Volumen“ zu erlangen.

Die Dämpfung der Elektronen kann zur Vermessung von Schichtdicken genutzt werden, denn die Stärke der Dämpfung von der Intensität  $I/I_0$  ist laut Lambert-Beer-Gesetz [135, 136] exponentiell von der Dicke der Schicht und deren IMFP abhängig. Über geometrische Überlegungen wird der Einfluss des Messwinkels  $\gamma$  mit einbezogen, siehe Formel 3.2:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{\text{IMFP}} \cos(\gamma)}\right) \quad \text{Formel 3.2}$$

Anhand der ermittelten Intensität ohne bedeckende Schicht  $I_0$  und der Messung mit Schicht  $I$ , kann die Schichtdicke und somit bei Kenntnis der Abscheidedauer auch die Abscheiderate durch die PES bestimmt werden.

### 3.1.2. Spektrale Merkmale – Aufbau des Photoelektronenspektrums

Durch die Interaktion der Photonen mit Kernelektronen kommt es zur Emission von Elektronen durch zwei unterschiedliche Effekte. Zu einem entstehen die direkt durch das Photon ausgelöste Photoelektronen (Photoelektrische Effekt), was im Kern des Atoms ein Loch auf dem Energieniveau  $A$  zurücklässt. Zum anderen entstehen Elektronen, die aus der Auger-Emission stammen. Diese wurden nach dem von ihm entdeckenden Physiker *Pierre Victor Auger* benannt. Bei dieser Art der Elektronenemission wird durch die Relaxation eines Elektrons aus dem Energieniveau  $B$  auf das Loch, das durch die Photoemission auf dem Niveau  $A$  entstanden ist, ein Teil der Energie strahlungsfrei auf ein drittes Elektron auf dem Energieniveau  $C$  übertragen. Die kinetische Energie vom Energieniveau  $C$  emittierenden Auger-Elektronen wird wie folgt durch Formel 3.3 beschrieben [138]:

---

$$E_{\text{kin}} = E_A - E_B - E_C$$

Formel 3.3

Die kinetische Energie des Auger-Elektrons hängt nur von den involvierten Energieniveaus A, B und C ab und ist unabhängig von der Energie der Strahlung. Durch die Auftragung der Intensität über die Bindungsenergie verschiebt sich die Position der Auger-Emissionen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie, da diese zum Referenzieren der Bindungsenergie verwendet wird. Währenddessen bleibt die Bindungsenergie der Photoelektronen konstant. Bei einer Auftragung über die kinetische Energie sind die Positionen der Auger-Elektronen fixiert, während die Photoelektronen ihre kinetische Energie mit der Anregungsenergie ändern.

Nach der Entstehung des Loches im Kernniveau gibt es zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse: i) Die strahlungsfreie Auger-Emission eines Elektrons und ii) die Röntgenfluoreszenz, bei der ein Elektron eines höheren Kernniveaus auf das Kernniveau des Loches fällt und dabei seine Energie in Form eines Röntgenphotons abgibt. Beide Phänomene treten zusammen auf, wobei für leichtere Elemente bevorzugt zur Auger-Emission und für schwerere Elemente überwiegend zur Röntgenfluoreszenz kommt. Dabei ist die Auger-Emission im Photoelektronenspektrum sichtbar, während die Röntgenphotonen nicht detektiert werden. Die Nomenklatur für Auger- und Photoemission unterscheidet sich wie folgt: Bei der PES werden die einzelnen Emissionen einem Element und dem dazugehörigen Orbital zugeschrieben, z.B. O1s mit O für Sauerstoff und dem 1s für das Orbital. Für Auger-Elektronen wird wieder die Abkürzung des Elements genommen und die drei involvierten Energieniveaus der Elektronen nach dem Schema Element<sub>ABC</sub> (z.B. F<sub>KLL</sub>).

Abbildung 17 zeigt das Übersichtsspektrum einer LLZTO-Dünnschicht, bei der die Intensität über der Bindungsenergie aufgetragen ist. Bei dieser Art der Auftragung beginnt der Graph auf der linken Seite bei hohen und endet rechts bei niedrigen Bindungsenergien. Bei der Auftragung über die kinetische Energie ist dies umgekehrt. Der Anteil des Hintergrundes an der Gesamtintensität ist bei niedrigeren Bindungsenergien geringer, da sich dieser aufgrund von unelastischen Stößen der Photoelektronen mit dem gemessenen Material bildet. Der damit einhergehende Energieverlust verringert damit die kinetische Energie und erhöht folgerichtig die Bindungsenergie. Es kommt somit zu einer Erhöhung der Hintergrundintensität im Bereich zu höheren Bindungsenergien einer Emissionslinie. Die genaueste Abbildung der Hintergrundintensität erfolgt durch den Shirley-Algorithmus, der die Hintergrundintensität der unelastisch gestreuten Elektronen anhand mehrerer Iterationen von der Intensität der entsprechenden Emissionslinie bestimmt. Lineare Hintergründe sowie der Tougaard-Algorithmus finden ebenso Verwendung, jedoch ist die Verwendung des dafür passenden Hintergrundes stark von der einzelnen Emission abhängig [139].

Durch Überlagerungen unterschiedlicher Emissionslinien wird ein korrektes Anpassen des Hintergrundes erschwert, wie es bei den La3d Emissionslinien mit der La<sub>MNN</sub> Augerlinie der Fall

ist. Daher ist es zunächst notwendig, alle spektralen Linien und deren Elemente zu identifizieren, um mögliche Überlagerungen zu vermeiden und mögliche Asymmetrien der Emissionen zu identifizieren, die zu verfälschten Ergebnissen führen können. Das Auftreten und die Intensität der Emissionslinien eines Elementes erfolgt nicht zufällig, sondern in einem festen Verhältnis zu einander. In Folge dessen werden alle Emissionslinien die angeregt werden können, auch angeregt. Ist die La3d Emissionslinie im Spektrum vorhanden, so sind die La4p ( $E_B \sim 200$  eV) und die La4d ( $E_B \sim 100$  eV) Emissionslinien auch vorhanden und umgekehrt, wodurch aus dem Set der gemessenen Emissionslinien Elemente eindeutig identifiziert werden können. Im Übersichtsspektrum des LLZTO befinden sich noch die Emissionslinien für die O1s Emission des Sauerstoffes, die Zr3p, Zr3d, Zr4s und Zr4p Emissionen des Zirkons, ebenso die Ta4p und Ta4f Emission des Tantalums sowie die Li1s Emission des Lithiums, wie es in einer reinen LLZTO-Schicht zu erwarten ist.

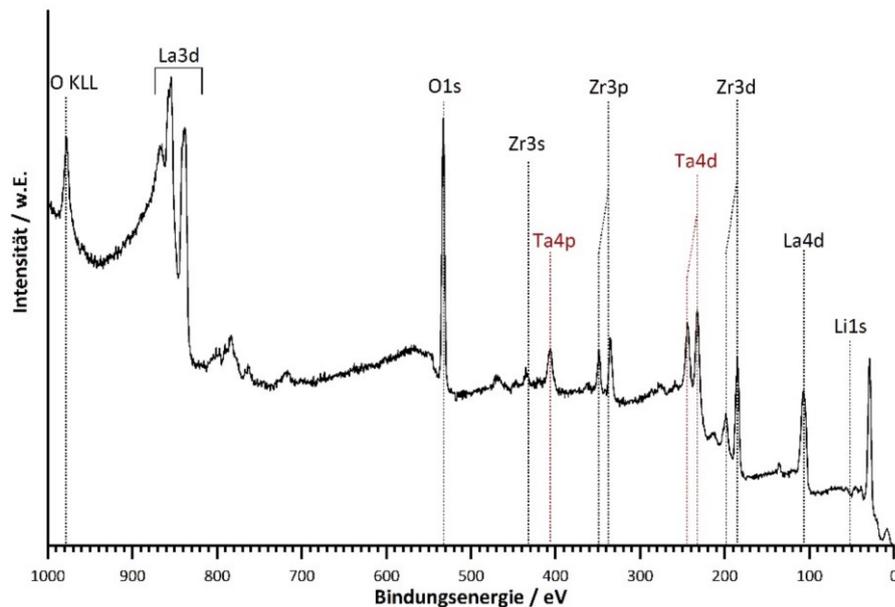


Abbildung 17: Übersichtsspektrum einer LLZTO -Dünnschicht, gemessen mit Al  $K\alpha$  Strahlung und einer Passenergie von  $E_{Pass} = 187,85$  eV. Eigene Darstellung.

### Ursprungszustandseffekte - Chemische Verschiebung

Ursprungszustandseffekte beeinflussen die Bindungsenergie des Elektrons bevor es zur Photoemission gekommen ist. So werden Verschiebungen der Austrittsarbeit durch Veränderungen an der Oberfläche oder Dipolpotentiale den Ursprungszustandseffekten zugeschrieben. Der wohl bekannteste und signifikanteste Ursprungszustandseffekt ist jedoch die chemische Verschiebung [140]. Die Art der Bindung und somit der Bindungspartner haben einen starken Einfluss auf die Bindungsenergie der Kernelektronen, denn durch die Verschiebung der Valenzelektronendichte wird die Abschirmung der Elektronen gegenüber dem Kern des Atoms verändert. Bei einer Oxidation, z.B. von  $Si^0$  zu  $Si^{+4}O_2^{-2}$ , wird ein Teil der

Elektronendichte des Siliziums hin zum Sauerstoff verschoben und der Kern des Siliziums wird weniger stark gegen die Photoelektronen abgeschirmt. Daraus resultierend verringert die positive Ladung des Kernes die kinetische Energie des Photoelektrons und die Bindungsenergie der Siliziumemissionen des  $\text{SiO}_2$  erscheint, verglichen zu elementarem  $\text{Si}^0$  bei höheren Bindungsenergien. Je stärker die Oxidation, bzw. je stärker die Elektronendichte vom Atom abgezogen wird, desto stärker ist die chemische Verschiebung ausgeprägt.

Als Richtlinie gelten Verschiebungen von ca.  $\Delta E_B \sim 1 \text{ eV}$  pro Oxidationsstufe [134]. Abbildung 18 zeigt exemplarisch das  $\text{Si}2p$  XP Detailspektrum eines  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafers, der für die Deposition von LiF verwendet wird. Die Emissionslinie bei  $E_B = 100 \text{ eV}$  wird dem nicht oxidierten Silizium zugeordnet und die Emissionslinie bei  $E_B = 104 \text{ eV}$  der natürlich gewachsenen Oxidschicht des  $\text{SiO}_2$ . Durch die Oxidation von  $\text{Si}^0$  zu  $\text{Si}^{+4}$  verschiebt sich die Photoemission um ca.  $\Delta E_B \sim +4 \text{ eV}$  zu höheren Bindungsenergien. Bereits kleine Änderungen der chemischen Umgebung führen zu einer Verschiebung der Bindungsenergie und können, je nach Genauigkeit der Apparatur gemessen werden [135, 136].

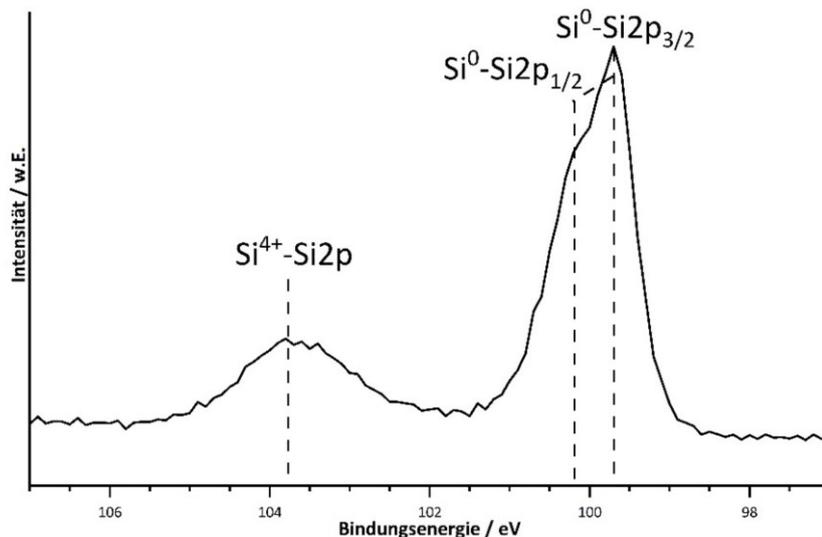


Abbildung 18: XP Spektrum des  $\text{Si}2p$  eines  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafers, der zur Deposition von LiF verwendet wird. Die stärkere Emission bei  $E_B \sim 100 \text{ eV}$  wird  $\text{Si}^0$  und die bei  $E_B \sim 104 \text{ eV}$   $\text{SiO}_2$  zugeschrieben. Eigene Darstellung.

### Endzustandseffekte

Die kinetische Energie der Elektronen in der PES ist nicht nur vom Ursprungszustand, sondern auch von dem Endzustand nach der Photoemission abhängig. Durch das entstandene Loch im Atom kommt es zu Relaxationseffekten, welche die kinetische Energie des Photoelektrons beeinflussen können, ebenso liegen Interaktionen des Elektrons mit dem Atom/Gitter vor.

*Multiplettaufspaltung* [135, 141] - Der am häufigste beobachtete Endzustandseffekt ist die Multiplett-Aufspaltung bei Orbitalen, deren Bahndrehimpulszahl  $l$  größer als 0 (alle Orbitale außer das s-Orbital mit  $l = 0$ ) ist. Vor der Photoemission besitzt das Atom kein ungepaartes Elektron im Kernniveau-Orbital. Mit der Emission des Elektrons bleibt ein ungepaartes

Elektron im Orbital zurück und in Abhängigkeit des Spins des Elektrons (Spin  $\uparrow$  oder  $\downarrow$ ) ergeben sich zwei energetisch unterschiedliche Zustände mit  $j = l + s$  und  $J = l - s$ . Die Stärke der Aufspaltung nimmt mit der Ordnungszahl  $Z$  zu und nimmt mit steigendem  $l$  ab. In Folge dessen ergibt sich für jedes Element und dessen Orbitale ein jeweilig einzigartiger Betrag der Aufspaltung  $\Delta E_B$ , der zur Identifizierung von Elementen in der PES verwendet werden kann. Die zwei entstehenden Energieniveaus zeigen eine Entartung von  $2j + 1$  mit einem festen Intensitätsverhältnis, das für jedes Orbital mit dem gleichen Bahndrehimpuls  $l$  identisch ist. In Tabelle 1 sind alle Unterschalen (Quantenzahl  $n$ ), deren Bahndrehimpuls sowie das daraus resultierende Intensitätsverhältnis für die Multipllett-Aufspaltung wiedergegeben. Abbildung 19 zeigt exemplarisch das Zr3d Spektrum aus der LLZO-Dünnschicht mit der Aufspaltung der Zr3d Emissionslinie in  $Zr3d_{5/2}$  und  $Zr3d_{3/2}$  mit  $\Delta E_B = 2,3$  eV und einem Intensitätsverhältnis von 2:3.

Tabelle 1: Multiplettaufspaltung in XPS in Abhängigkeit der Quantenzahlen  $n$ ,  $l$ ,  $s$  und  $j$  und das daraus resultierende Intensitätsverhältnis der Emissionslinien.

Unterschale $n$	$l$	$s$	$j$	Intensitätsverhältnis
s	0	1/2	1/2	-
p	1	1/2	1/2, 3/2	1:2
d	2	1/2	3/2, 5/2	2:3
f	3	1/2	5/2, 7/2	3:4

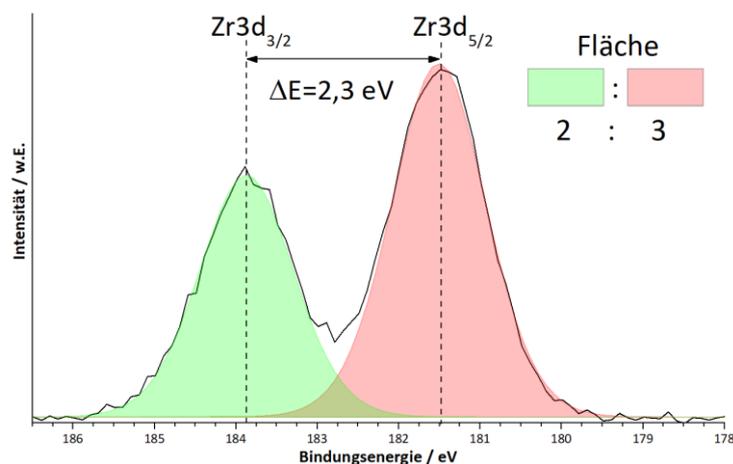


Abbildung 19: Zr3d Detail Spektrum einer LLZO-Schicht mit Multiplettaufspaltung des Zr3d Orbitals in  $Zr3d_{5/2}$  und  $Zr3d_{3/2}$ . Eigene Darstellung.

**Plasmonen** – Sie sind Endzustandseffekte, bei denen ein genau definierter Betrag der kinetischen Energie des Elektrons an das Gitter des Materials abgegeben wird, um Gitterschwingungen (Plasmonen) anzuregen. Es kann zwischen Volumen- und Oberflächen-Plasmonen unterschieden werden. Anzumerken ist, dass nicht jedes Material Plasmonen zeigt, weil diese von der Struktur des Festkörpers abhängen.

*Elektronenanregungslinien* – Sie werden in drei Kategorien unterteilt: Die *Shake-Up*-, *Shake-down*- und *Shake-off*-Satelliten. Sie entstehen, wenn das Atom in einem angeregten Zustand nach der Photoemission zurückgelassen wird. Dies bedeutet, dass ein Photoelektron einen Teil seiner kinetischen Energie an ein weiteres Elektron in der Probe abgibt. Die Form und die Stärke der Satelliten sind von der chemischen Umgebung des Atoms abhängig, wobei der Shake-Up-Satellit am häufigsten auftritt. Hierbei wird ein Elektron auf ein unbesetztes Energieniveau über dem Fermi-Niveau angehoben, wie es in Kohlenstoffatomen mit einer C=C Doppelbindung vorkommt. Dabei werden die Elektronen aus dem  $\pi$  in das  $\pi^*$ -Orbital angeregt, was zu dem  $\pi$ - $\pi^*$  Shake-Up-Satelliten führt [142]. Ein weiteres Beispiel ist die Mitenergie von Elektronen aus dem O2p-Valenzband des Anions in unbesetzte 4f Zustände des Lanthans in Lanthan-Verbindungen wie Lanthan Hydroxide, Lanthan Oxide oder LLZ(T)O. Durch das O2p-Elektron im 4f Zustand spaltet dieser in bindende und anti-bindende Zustände (nach der Molekülorbitaltheorie) auf und das La3d<sub>7/2</sub> Spektrum zeigt drei Emissionslinien: eine Linie ohne Mitenergie und zwei Satelliten Linien [143–145].

Wird das zweite Elektron über das Vakuum-Niveau angehoben, handelt es sich nicht mehr um einen Shake-Up, sondern einen Shake-off-Satellit. Der Shake-down Satellit zeigt sich dagegen bei niedrigeren Bindungsenergien, indem das Photoelektron kinetische Energie aufnimmt, damit das Elektron einen Zustand unterhalb des Fermi-Niveaus besetzt. Durch die involvierten Energieniveaus ist jeder Übergang einzigartig und kann zur weiteren Identifizierung von Elementen und Strukturen genutzt werden [134].

### Quantitative Analyse

Die Anzahl der emittierten Elektronen im Winkelbereich  $\Delta\Omega$  aus einem Orbital während der PES mit konstantem Photonenfluss sind proportional zu der Konzentration des gemessenen Elements. Deshalb kann die PES neben der qualitativen Analyse auch zur Bestimmung von Konzentrationen verwendet werden. Die gemessene Intensität des Elementes A hängt von der Intensität der Strahlungsquelle  $I_{hf}$ , dem Photoemissionsquerschnitt  $\hat{\sigma}_{A,i}$  des gemessenen Orbitals i, dem Winkelasymmetrie-Faktor (engl. „Angular asymmetry factor“ ASF)  $\Sigma_{A,i}(\beta_{A,i}, \Psi)$  mit  $\Psi$  als Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und dem Analysator, der Dichte  $\rho$ , der effektiven Dämpfungslänge  $\lambda_{m,E(A,i)}$  und von dem Winkel des Analysators zur Oberflächennormalen der Probe  $\gamma$  ab, siehe Formel 3.4 [134]:

$$I_{A,i,em} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \int_0^\infty I_{hf}(\alpha, z) \cdot \hat{\sigma}_{A,i} \cdot \Sigma_{A,i}(\beta_{A,i}, \Psi) \cdot \rho(z) \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda_{m,E(A,i)} \cdot \cos(\gamma)}\right] dz \quad \text{Formel 3.4}$$

Es wird beginnend bei der Oberfläche mit  $z = 0$  bis in die Tiefe  $z$  integriert, wobei  $\alpha$  als Einfallswinkel der Röntgenstrahlung und  $\beta$  als tabellierter Asymmetrie-Parameter Konstanten sind. Wird eine konstante Strahlungsquelle sowie konstante Analysator-Parameter verwendet, kann die Konzentration eines Elementes  $C_A$  in einem gemessenen Volumen mit  $n$  Elementen durch die gemessene Intensität des Elementes A und des Orbitals I mit dem

Sensitivitätsfaktor  $S_A$  durch die vereinfachte Gleichung in Formel 3.5 bestimmt werden [136, 146].

$$c_A = 100\% \cdot \frac{\left(\frac{I_A}{S_A}\right)}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad \text{Formel 3.5}$$

$$S_A = \text{RSF}_A \cdot \text{Tr}(E_A) \cdot \sum_{A,i} (\beta_{A,i}, \Psi) \cdot \text{EDCF}(E_{\text{kin}}) \quad \text{Formel 3.6}$$

Der Sensitivitätsfaktor in Formel 3.6 setzt sich aus der Transmissionsfunktion  $\text{Tr}$  des Spektrometers, dem Winkelasymmetrie-Faktor und dem Term für die Informationstiefenkorrektur (engl. „Escape depth correction factor“ EDCF) aufgrund unterschiedlicher kinetischer Energien der Emissionslinien und dem relativen Sensitivitätsfaktor (RSF) zusammen. Die Transmissionsfunktion wird vom Hersteller des Gerätes angegeben oder an der Maschine durch die Messung an einem Standard experimentell bestimmt. Für Messungen abseits des magischen Winkels wird der ASF benötigt, um die unterschiedliche Verteilung der Intensität in Abhängigkeit des Emissionswinkels von p-, d- und f- Orbitalen auszugleichen, der aus dem Messaufbau und den tabellierten  $\beta$ -Werten berechnet wird. Für die RSF gibt es zwei unterschiedliche Ansätze, die beide vergleichbare Ergebnisse erzielen. Diese sind die theoretisch berechneten *Scofield*-Faktoren und die experimentell bestimmten *Wagner*-Koeffizienten. Beide Faktoren sind von der Anregungsenergie abhängig und sind für die gängigen verwendeten Energien tabelliert [147, 148].

### Aufladung der Probe

Durch das kontinuierliche Entfernen von Elektronen aus dem Material bilden die positiv geladenen Löcher im Atom ein positives Potential, welches die kinetische Energie der Elektronen verringert. Bei Metallen und elektrisch leitenden Proben wird durch die elektrische Verbindung der Probe mit dem Spektrometer das Fermi-Niveau der Probe an das des Spektrometers angeglichen und das positive Potential ausgeglichen. Bei isolierenden Proben ist die elektrische Leitfähigkeit nicht ausreichend, um ein Angleichen der Fermi-Niveaus zu gewährleisten, wodurch sich an der Probenoberfläche ein bleibendes positives Potential ausbildet. Der zuvor genau definierte Nullpunkt der Bindungsenergieskala wird nun um einen unbekanntem Betrag  $\Delta E_{\text{Aufladung}}$  verschoben, wodurch die absoluten Bindungsenergien keine Aussagekraft mehr besitzen [135]. Durch das Referenzieren auf eine bekannte Bindungsenergie wie z.B. die des C1s des C-C bei  $E_B = 284,8 \pm 0,2$  eV kann wieder eine begrenzte Aussage über die Bindungsenergien getroffen werden. Zusätzlich kommt es neben der Verschiebung der Bindungsenergie zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreiten, die auf einer inhomogenen Verteilung der positiven Ladung auf der Probenoberfläche beruht.

---

Durch die Verwendung einer Elektronenkanone als Neutralisator wird das positive Potential an der Oberfläche durch den Beschuss von Elektronen mit niedriger kinetischer Energie ausgeglichen. Viele Neutralisatoren beschießen die Oberfläche großflächig mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen, um die Ablenkung des Elektronenstrahls zu reduzieren. Während der Messung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen emittierten und eingebrachten Elektronen ein, wodurch die Bindungsenergie fixiert wird, dies kann auch zu einer Überkompensation führen, die die Skala hin zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt [149].

---

## 3.2. Weitere Analysemethoden

### 3.2.1. Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) ist eine Methode zur Bestimmung von Massenverlusten in Abhängigkeit der Temperatur. Sie kann einerseits zur Bestimmung von Ausgasungsprozessen oder andererseits zur Analyse der thermischen Stabilität von Verbindungen, wie z.B. Polymeren, verwendet werden. Es wird eine Ausgangsmenge an Material eingewogen und der Ofen kontrolliert aufgeheizt und die gemessene Masse in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Solange die Ausgasungs- und Zersetzungsprodukte flüchtig sind, kommt es bei steigenden Temperaturen zu einem detektierbaren Massenverlust. Komplexere Aufbauten können unter anderem mit einem dynamische Differenzkalorimeter oder mit einem Massenspektrometer am Ofenausgang gekoppelt werden, um parallel auftretende Phasenübergänge und die Gaszusammensetzung zu detektieren [150].

### 3.2.2. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist eine Methode zur Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen und Umwandlungsenthalpien von Schmelzprozessen und Phasenumwandlungen. Hierbei werden geringe Mengen des zu untersuchenden Materials in einem Tiegel im Kalorimeter aufgeheizt und der Wärmefluss zum Erreichen der Referenztemperatur mit dem Wärmefluss des Referenztiegels verglichen. Die latente Wärme, die während eines Phasenüberganges frei (exotherm) oder benötigt (endotherm) wird, führt zu einem Temperaturunterschied, der durch einen Wärmefluss ausgeglichen werden muss. Phasenübergänge erster Ordnung zeichnen sich durch ein schmales Temperaturfenster zwischen Übergangstart  $T_b$  und -ende  $T_e$  aus, während die Phasenübergänge zweiter Ordnung ein breites Übergangsfenster zeigen. Um mehr über die Art des Phasenüberganges zu erfahren, werden mehrere Heiz- und Abkühl durchläufe durchgeführt. Es können im ersten Heizlauf endotherme Prozesse wie das Ausgasen von absorbierten Gasen oder Wasser ablaufen, die im Kühldurchlauf und in den darauf folgenden Heizdurchläufen nicht mehr auftreten [150].

### 3.2.3. Massenspektroskopie – Quadrupol

Als Massenspektroskopie (MS) werden Analysetechniken bezeichnet, mit deren Hilfe die Massen von Elementen oder Verbindungen bestimmt werden können. Die gängigsten Verfahren basieren auf der Ionisation von Gasen und deren Ablenkung mittels magnetischer oder elektrischer Felder, sodass unterschiedliche Massen abweichende Trajektorien aufweisen. Aus der Vielzahl von verschiedenen Techniken wurde die Messung mittels Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Hier werden die Ionen durch ein elektrisches Feld zwischen vier Stabelektroden beschleunigt, an denen ein Wechselfeld angelegt ist. Die Frequenz und Amplitude werden so eingestellt, dass nur Teilchen mit den richtigen Massen

---

zur Ladung im Verhältnis  $m/z$  eine stabile Flugbahn besitzen und detektiert werden können. Mit dieser Technik ist es möglich, Isotope zu identifizieren, weil diese ein unterschiedliches  $m/z$ -Verhältnis haben [151].

### 3.2.4. UV/VIS Spektroskopie

Die UV/VIS Spektroskopie analysiert die Interaktion von Photonen mit Elektronen in Molekülen mit Wellenlängen zwischen  $\lambda_{hf} = 200$  bis  $800$  nm. Dabei werden Anregungen von Elektronen aus bestehenden Bindungen in einem Molekül im Valenzbandbereich in unbesetzte, häufig antibindende Energiezustände durch Absorption des Photons angehoben, die in einer Reduzierung des Detektorsignales resultiert. Damit es zur Absorption kommt, muss das Photon die Energie  $\Delta E$  besitzen, die zwischen dem besetzten und unbesetzten Zustand liegt, siehe Formel 3.7 mit  $h$  als dem Planck'schen Wirkungsquantum und  $f$  als Frequenz des Lichtes [151]:

$$\Delta E = hf \quad \text{Formel 3.7}$$

Durch die Anregung eines Elektrons aus dem HOMO in das LUMO kann über die *Tauc*-Auftragung die Bandlücke von molekularen Festkörpern bestimmt werden. Hierbei wird der Absorptionskoeffizient  $\alpha'$  (siehe Formel 3.8) über die Anregungsenergie, mit  $T_{hf}$  als Transmission in %,  $Ref_{hf}$  mit der Reflektion in % und  $d_{eff}$  als effektive Dicke unter Berücksichtigung von Einfallswinkeln aufgetragen [152, 153]:

$$\alpha' = -\ln\left(\frac{T_{hf}}{100 - Ref_{hf}}\right) \cdot \frac{1}{d_{eff}} \quad \text{Formel 3.8}$$

### 3.2.5. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert auf der unelastischen Streuung von Licht an Molekülen und Festkörpern, bei der durch die Anregung einer Schwingung oder eines Phonons die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert. Aus diesem Grund ist sie komplementär zur Infrarotspektroskopie, bei der der Übergang durch die Anregung elektrischer Dipolmomente induziert wird. Die Raman-Linien werden hierbei in zwei Kategorien eingeteilt: i) Die anti-Stokes Linien, bei denen das gestreute Licht eine höhere Wellenzahl  $\nu$  besitzen als das eingestrahlte Licht und ii) die Stokes-Linien, die eine niedrigere Wellenzahl  $\nu$  aufweisen. Hierbei sind die Stokes-Linien meistens intensiver als die anti-Stokes Linien, weil sich die meisten Moleküle nicht im angeregten Zustand befinden, der einen Energieübertrag von der Schwingung auf das Photon ermöglichen würde. Jede Schwingung im Molekül ist hierbei „einzigartig“ und kann daher als Fingerabdruckmethode zur Identifizierung von Molekülen und Materialien verwendet werden. Im Gegensatz zur PES ist die Informationstiefe bei der Raman-Spektroskopie mit mehreren Mikrometern deutlich volumensensitiver [59].

---

### 3.2.6. Größenausschlusschromatographie

Bei der Größenausschlusschromatographie wird die Molmasse sowie die Molmassenverteilung von Polymeren bestimmt. Hierbei wird das Polymer in einem Lösemittel vollständig gelöst und anschließend in eine Säule gefüllt mit porösen Partikeln gegeben. Lange Moleküle können hierbei nicht in die Poren der Partikel eindringen und bewegen sich deswegen schneller durch die Säule, während die kurze Moleküle zunächst in die Poren eindringen können und somit verzögert detektiert werden [154].

### 3.2.7. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wird der Einfluss eines Materials auf die Stromstärke und die Phase des Stromes auf eine angelegte Wechselspannung verwendet, um die elektronische und ionische Leitfähigkeit von Materialien wie z.B. Elektrolyten oder Batteriezellen zu bestimmen. Diese Systeme besitzen neben reinen Ohm'schen Widerstände zusätzlich noch weitere elektrische Elemente wie die elektrochemische Doppelschicht, die als Kondensator, oder Kabel, die als Spulen agieren und unter Wechselspannung einen komplexen Widerstand  $Z$  ausbilden (Formel 3.9), der von der Frequenz  $f$  des Wechselstroms abhängig ist [155]. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit kommt es neben einer Änderung der Stromstärke, wie im Ohm'schen Gesetz, zusätzlich noch zu einer Phasenverschiebung des Stromes, die durch den komplexen Widerstand von Spulen  $Z_s (2\pi f) = j2\pi fL$  und für Kondensatoren  $Z_k (2\pi f) = \frac{1}{j2\pi fC}$  hervorgerufen wird. Im *Nyquist*-Plot wird der komplexe Teil  $Z''$  gegen den Realteil  $Z'$  des Stromes aufgetragen und der dabei entstehende Halbkreis gibt Aufschluss über die Diffusionsvorgänge, den Betrag der Widerstände und der Kapazitäten. Die Frequenzabhängigkeit wird über den *Bode*-Plot dargestellt, bei dem der Betrag  $|Z|$ , gegenüber der Frequenz aufgetragen wird. Durch Berechnung und Simulation von Äquivalentstromkreisen ist es möglich, die gemessene Grenzfläche der Elektrode in Form eines Ersatzschaltbildes darzustellen, siehe Formel 3.9-3.11:

$$Z(2\pi f) = \frac{U(t)}{i(t)} \quad \text{Formel 3.9}$$

$$\rho = \frac{Z' \cdot A}{d} \quad \text{Formel 3.10}$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Formel 3.11}$$

### 3.3. Abscheidemethoden

#### 3.3.1. Kathodenerstäubung – Sputtern

Eines der gängigsten Verfahren zum Abscheiden von Dünnschichten ist die Kathodenerstäubung (engl. „Sputtern“) die dem Bereich der physikalischen Gasphasenabscheidungen (engl. „physical vapor deposition“ PVD) zuzuordnen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wird anstelle von Kathodenerstäubung der Begriff „Sputtern“ verwendet. Bei der Verwendung des Begriffes Sputtern ist zu beachten, dass Sputtern sowohl als Abscheidetechnik oder als Ätzprozess verwendet werden kann. Dies hängt davon ab, ob die Probe (oder das Substrat) als Kathode geschaltet ist oder nicht. Sofern nichts weiter erwähnt wird, bezeichnet Sputtern hier den Abscheidungs- und nicht den Ätzprozess [156].

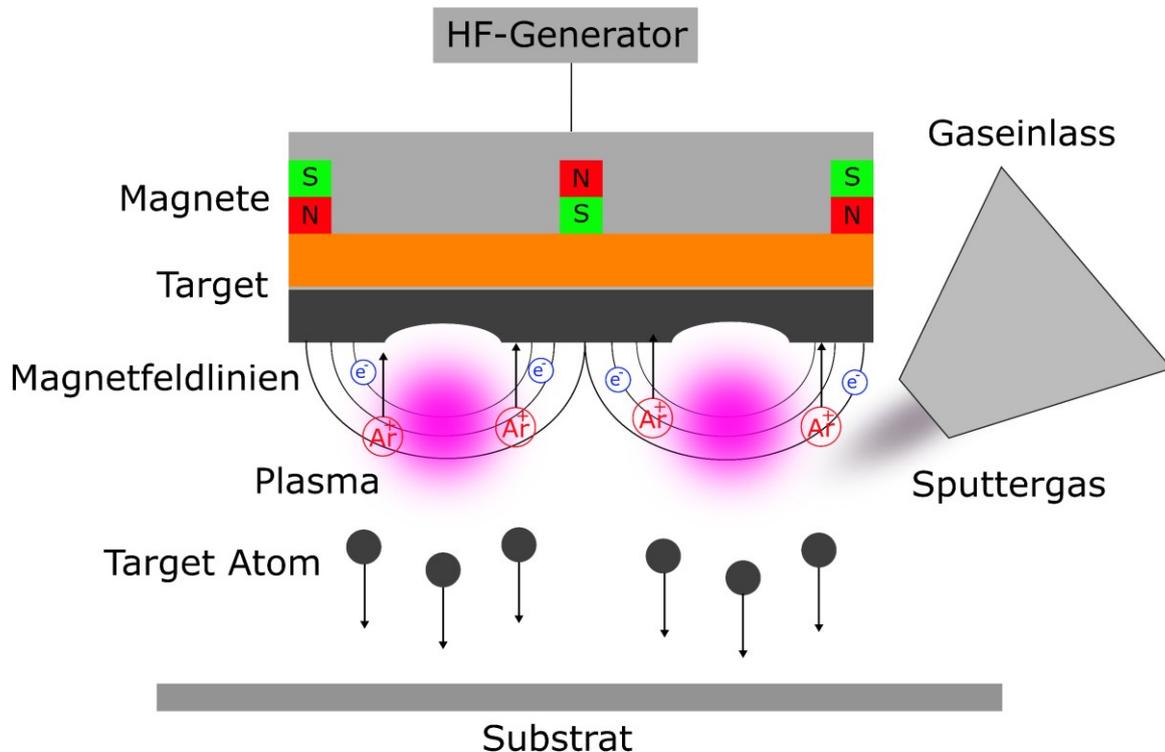


Abbildung 20: Schematische Darstellung des HF-Magnetronspüterns. Eigene Darstellung in Anlehnung an *Risse* [156].

Abbildung 20 zeigt die Funktionsweise des HF-Magnetronspüterns. Es beruht auf dem Auslösen von Teilchen durch den Einschlag hochenergetischer Ionen auf der Oberfläche des Targets, die entweder aus einer externen Ionenquelle oder aus einem Plasma über dem Target stammen. Allgemein ist das Sputtern in vier verschiedene Kategorien unterteilt: Dem Gleichstrom- (DC), Wechselstrom (AC) oder auch Hochfrequenz- (HF) (engl. „radio frequency“ RF), dem Reaktiven- und dem Magnetronspütern. Eine Kombination aus den verschiedenen Techniken, wie z.B. das in dieser Arbeit gewählte reaktive HF-Magnetronspütern, ist möglich.

---

Zur Ionenerzeugung wird über der Kathode ein Plasma bei niedrigem Drücken im Bereich von  $p \sim 1$  Pa gezündet und die positiv geladenen Ionen durch ein elektrisches Feld zur Kathode hin beschleunigt. Beim Einschlag auf die Oberfläche des Targets lösen die geladenen Ionen durch Energie- und Impulsübertragung eine Stoßkaskade und neutrale Sekundärteilchen aus, die sich auf dem Substrat niederschlagen. Aufgrund der positiven Ladung der Ionen kommt es zu einer Aufladung der Oberfläche des Targets, die sich bei leitenden Targets von alleine ausgleichen. Bei Targets mit niedrigen Leitfähigkeiten sind zu große Spannungen am Target nötig, weswegen hier eine Wechselspannung anstelle einer Gleichspannung verwendet wird.

Durch das alternierende Schalten des Targets als Anode und Kathode werden sowohl Elektronen als auch positiv geladene Ionen des Plasmas vom Target angezogen. Typischerweise wird dabei eine Frequenz von  $f = 13,56$  MHz verwendet. Bei dieser Frequenz können die Elektronen dem elektrischen Feld besser folgen als die Ionen. Dies resultiert in einer negativen Aufladung der Oberfläche des Targets und einer verstärkten Anziehung von positiven Ionen während der Schaltung als Kathode. Im zeitlichen Mittel kommt es somit nicht zur Aufladung der Oberfläche des Targets, wodurch auch nichtleitende Materialien als Target verwendet werden können. Die dabei ausgelösten Teilchen/Atome sind elektronisch neutral und besitzen kinetische Energien zwischen  $E_{kin} = 10 - 100$  eV, was einem Vielfachen der kinetischen Energie beim thermischen Verdampfen entspricht [156].

Die Abscheiderate während des Sputterns ist hauptsächlich von der Anzahl der ionisierten Gas-Atome im Plasma abhängig. Durch die Verwendung starker Permanentmagnete hinter dem Target wird ein Magnetfeld über der Oberfläche des Targets erzeugt. Elektrisch geladene Teilchen, wegen ihrer hohen Mobilität hauptsächlich Elektronen, werden durch die Lorentz-Kraft auf eine Kreisbahn über dem Target gezwungen. Hierbei kommt es zu einer erhöhten Anzahl an Stößen zwischen dem Gas und dem Elektron, wodurch der Ionisationsgrad des Plasmas in diesem Bereich erhöht ist. Im Bereich des Plasmatorus kommt es zu einer stärkeren Abtragung des Materials, als an anderen Stellen des Targets, wodurch die nutzbare Menge an Material auf ca.  $1/3$  reduziert wird [157]. Durch den starken Energieeintrag in das Target müssen die Targets aktiv durch Wasser gekühlt werden. Hierfür wird das Material des Targets mittels Elastomere oder Indium auf eine Kupferplatte gebunden, die dann in einen Wasserkühlkreislauf eingebunden wird.

Üblicherweise wird Argon als Prozessgas verwendet, da es nicht mit dem Material des Targets oder dem Substrat reagiert und dadurch reine metallische Schichten abgeschieden werden können. Beim reaktiven Sputtern sind die auftretenden Reaktionen mit dem Prozessgas gewollt und es wird neben einem Inertgas noch ein Reaktivgas wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff verwendet. Je nach Prozessgas ist das Abscheiden von Oxiden, Nitriden oder z.B. auch Carbiden möglich. Die Reaktion erfolgt dabei an der Oberfläche des Targets und nicht im Gas selbst, was zu einem Hystereseverhalten in der Abscheiderate führt. Grund dafür ist, dass Oxide im Vergleich zu Metallen eine niedrigere Abscheiderate zeigen. Bei einem zu niedrigen Anteil von Reaktivgas bleibt die Oberfläche metallisch, was in hohen Abscheideraten mündet.

Ab einem kritischen Anteil von Reaktivgasen oxidiert die Oberfläche schneller als sie zerstäubt werden kann, was in einer dauerhaft oxidierten Oberfläche und niedrigeren Abscheideraten resultiert wie in Abbildung 21 gezeigt.

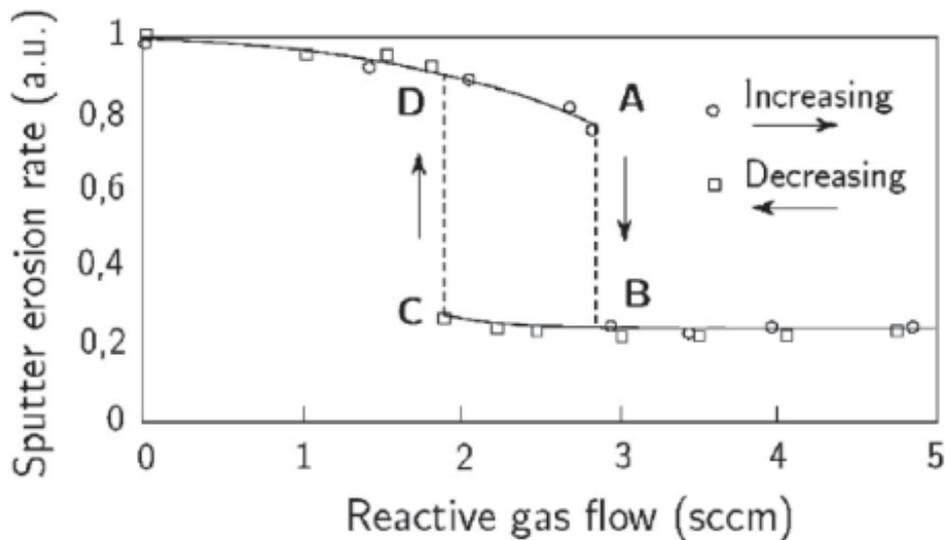


Abbildung 21: Sputter-Hysterese und Abhängigkeit der Ätzrate der Kathode bei reaktivem Sputtern vom Gasfluss. Entnommen aus *Depla et al.* [157].

### 3.3.2. Thermisches Verdampfen

Ein weiteres häufig genutztes PVD-Verfahren zum Abscheiden von Dünnschichten im Vakuum stellt das thermische Verdampfen dar. Hierbei wird das Ausgangsmaterial durch die Erwärmung aus der festen oder flüssigen Phase in die Gasphase überführt, was zu einer Erhöhung des Dampfdruckes an der Oberfläche führt. Durch die Öffnung des Verdampfungsgefäßes entsteht ein Massefluss, der auf dem Substrat kondensiert. Der Dampfdruck über der Oberfläche eines Materials ist im Idealfall einzig von der Temperatur und der Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_{\text{Evap}}$  abhängig, siehe Formel 3.12 [158]:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{Evap}}}{RT}\right) \quad \text{Formel 3.12}$$

Zum Erhitzen des Materials können elektrische Heizelemente, Elektronenstrahl oder Laser verwendet werden, was zu einer Vielzahl an möglichen Aufbauten führt. Für das Verdampfen von Oligomeren und Leitsalzen werden selbstgebaute Knudsenzelle verwendet, deren Aufbau schematisch in Abbildung 22 gezeigt ist. Sie bestehen aus einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel, der von einem Tantal-Heizdraht mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mantel umgeben ist. Für eine zusätzliche Wärmeisolation ist nach außen noch ein Tantal Blech um die Heizdrähte gewickelt. Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung an den Heizdraht wärmt sich der Draht durch den fließenden Strom auf und erwärmt das Material im Tiegel. Zur Temperaturkontrolle liegt an der Tiegelwand ein Thermoelement zur Messung der Temperatur an. Deshalb ist eine Temperaturmessung

---

ausschließlich an der Außenwand und nicht Inneren des Tiegels möglich. Durch den ausgedehnten Temperaturbereich und der chemischen Stabilität der Tantal Heizdrähte und des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegels, ist es möglich, eine breite Auswahl an Materialien in einer Knudsenzelle zu verdampfen.

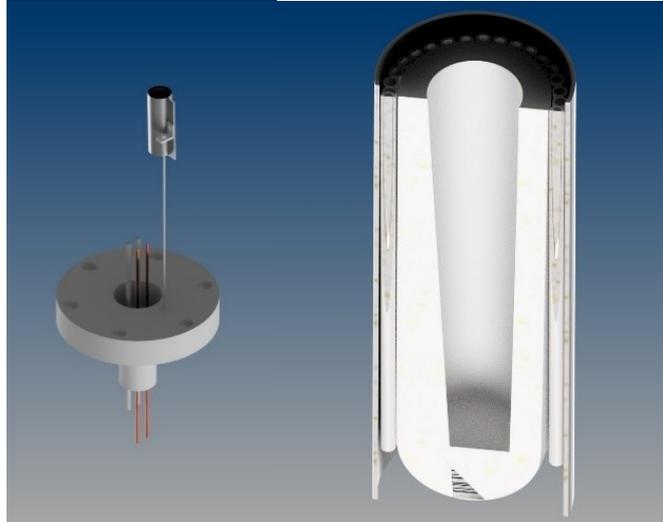


Abbildung 22: Schematische Darstellung links) der selbstgebauten Knudsenzelle und rechts) dem Querschnitt des Tiegels.



## 4. Aufbau – Experimental und Probenpräparation

In diesem Kapitel werden die Depositions- und Messaufbauten beschrieben, die zur Herstellung und Charakterisierung von Substraten, Dünnschichten und Grenzflächen dienen, und in dieser Arbeit Verwendung finden. Das Unterkapitel 4.1.3 widmet sich der Modifikation der *Elektrolytkammer*, sodass neben planaren Substraten (2D) auch Partikel (3D-Substrate) beschichtet werden können.

Die Abbildung 24, Abbildung 25 und Abbildung 26 enthalten durch rechnerunterstütztes Zeichnen (engl. "Computer Aided Design") erstellte CAD-Elemente, die von den Firmen *Kurt J. Lesker Company* [159], *Pfeiffer Vacuum* [160] und *Thorlabs Inc.* [161] zugesendet oder auf ihrer Website zur Verfügung gestellt wurden.

### 4.1. Daisy-BAT

Das *Darmstadt Integrated System for Battery research* (Daisy-BAT) ist ein integriertes Ultrahochvakuum (UHV) System das mehrere Abscheidungskammern und einen Aufbau für die Röntgenphotoelektronenspektroskopie beinhaltet. Die Kammern sind mit einem Transfersystem miteinander verknüpft, damit ein Transfer der Proben, ohne das Vakuum zu brechen, möglich ist. Eine schematische Darstellung des Daisy-BAT ist in Abbildung 23 zu sehen.

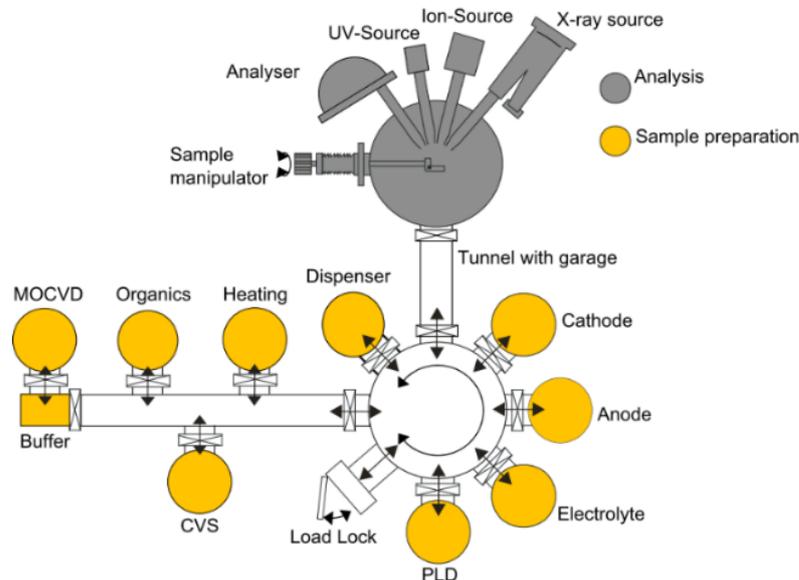


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Daisy-BAT mit allen Abscheidungskammern, dem XPS Aufbau und den Transferrmöglichkeiten.

Über eine mit Stickstoff geflutete Schleuse (engl. „load lock“) können Proben direkt oder mit Hilfe einer kleinen Vakuum-Transportkammer eingeschleust werden. Dies ermöglicht den Transfer von einer Handschuhbox hin zum System, ohne die Proben der Atmosphäre auszusetzen. Im Transfersystem sowie der Analysechamber liegen in der Regel Drücke im Bereich von  $p = 10^{-8} - 10^{-7}$  Pa vor. Zwischen der Haupt- und Analysechamber ist ein Tunnel

zusammen mit einer Garage installiert, die es ermöglicht, mehreren Proben unter UHV-Bedingungen zu lagern. Es stehen mit der *Anoden-, Elektrolyt- und Kathodenkammer* drei Kammern für das HF-Magnetronspütern (siehe Kapitel 3.3.1) zur Verfügung. Die Namensgebung für die Kammern sind aufgrund ihres vergangenen Verwendungszweckes entstanden, bei der jede Kammer für ihren namensgebenden Bestandteil der Batterie genutzt worden ist.

#### 4.1.1. Anodenkammer

Die *Anodenkammer* in Abbildung 24 wird zur Abscheidung von Dünnschichten für die Präparation von Dünnschichtbatterien verwendet. Sie beinhaltet bis zu vier Magnetronen, die kommerziell erhältliche Rundtargets mit einem Durchmesser  $d = 5,08 \text{ cm}$  (2") verwenden. Die Magnetronen sind in der Decke der Kammer installiert und zeigen nach Abbildung 24 senkrecht nach unten. Aufgrund dieser Anordnung ist es möglich, jeweils nur ein Magnetron zeitgleich zu verwenden. Über den zwei Kanal-Gasmassenfluss-Kontroller *MKS PR4000b* werden bis zu zwei verschiedene Prozessgase: Argon, Sauerstoff oder Stickstoff mit einer Reinheit von 99,998 % (*Air Liquide*), in die Kammer geleitet. Der Probenträger ist auf einer höhenverstellbaren und mittels Halogenlampe beheizbaren Bühne positioniert. Die Bühne lässt sich um  $360^\circ$  drehen, um das jeweilige Magnetron oder die Transferposition anzusteuern. Zwischen dem Probenträger und den Magnetronen befindet sich eine Blende mit einer Öffnung für das abscheidende Magnetron. Der Druck in der Kammer liegt bei  $p = 10^{-7} \text{ Pa}$  im Transfer- oder Ruhezustand und im Bereich um  $p = 1 \text{ Pa}$  während der Abscheidungen. Der Druck kann über das Plattenventil zwischen der Turbopumpe und der Kammer oder über den Massenfluss des *MKS* gesteuert werden. Es wird bei niedrigem Druck mit einer *Pfeiffer IKR 270* und bei hohem Druck mit einem kapazitiven Sensor von *Pfeiffer CMR 364* gemessen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Kammer zur Abscheidung von  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiPON}$  verwendet (siehe Kapitel 4.4 für Parameter).

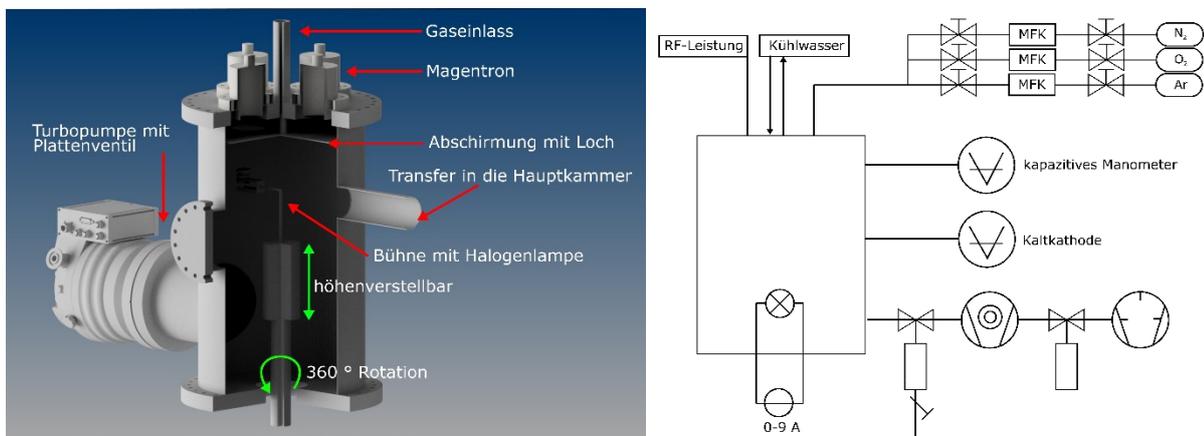


Abbildung 24: Aufbau der *Anodenkammer* und technische Zeichnung für Prozessgase und das Vakuumsystem. Eigene Abbildung, technische Zeichnung auf Basis von *Gassenbauer* [162].

---

### 4.1.2. Elektrolytkammer

Die *Elektrolytkammer* wird, wie die Anodenkammer, zur Beschichtung mittels HF-Magnetronspattern verwendet, die sich durch die Anordnung der Magnetronen unterscheiden. In Abbildung 25 ist eine CAD Zeichnung der Elektrolytkammer gezeigt. Sie verfügt über drei *IONIX 2" UHV Circular Sputtering Sources* (planare und runde Magnetronen für Targets mit einem Durchmesser von  $d = 5,08 \text{ cm}$  (2")) von der Firma *Thin Film Consulting*, die jeweils in einem Winkel von  $30^\circ$  hin zum Kammerdeckellot angebracht sind. Anstelle eines vierten Magnetrons ist ein Sichtfenster angebracht. Die Magnetronen befinden sich in einem Abstand von je  $90^\circ$  zueinander auf einem Kreis mit einem gemeinsamen Fokuspunkt in der Kammer, wodurch Co-Abscheidungen von bis zu zwei Magnetronen gleichzeitig ermöglicht werden. Durch die Nutzung von zwei HF-Generatoren, dem vier-Kanal Gasmassenkontroller *mks Multi gas Controller 647C* und jeweils zwei Gaseinlässen pro Magnetron ist es möglich, die Leistung und den Gasfluss (Komposition) für jedes Magnetron einzeln zu steuern. Zusätzlich sind die Magnetronen auf einer Lineardurchführung montiert, über den den Abstand zum Fokuspunkt einzustellen ist. Vor jeder Magnetron-Öffnung befindet sich eine Blende, die einzeln geöffnet werden kann.

Die Probenträger werden auf einer in der Mitte zentrierten Bühne abgesetzt. Die Bühne ist elektrisch angetrieben und kann sich um  $360^\circ$  drehen. Zudem ist sie in der Höhe verstellbar. Die Rotation ist während der Abscheidung dauerhaft aktiviert, um eine durch den Winkel des Magnetrons bedingte Strukturierung der Probe zu verhindern. Unter dem Probenträger ist eine elektrische Heizung angebracht, mit der die Probe auf bis zu  $T \sim 1750 \text{ K}$  geheizt werden kann. Ein *TDK-Lambda-Kontroller* steuert die Heizrate über die Temperatur und ermöglicht es über Temperaturprofile mit definierten Heiz- und Kühlraten zu verwenden.

Der Druck während den Abscheidungen wird durch den Gasmassenfluss und durch das zwischen der Turbopumpe und des Kammerinneren angebrachte Plattenventils geregelt, das während der Abscheidung zu einem Großteil geschlossen ist. Die Feinjustierung des Drucks erfolgt über einen Bypass mit Plattenventil. Es stehen Argon, Sauerstoff sowie Stickstoff (analog wie in der Anodenkammer) als Prozessgase zur Verfügung. Der Basisdruck in der Kammer liegt im Bereich von  $p = 10^{-8} \text{ Pa}$  und kann während der Abscheidungen auf bis zu  $p = 1 \text{ Pa}$  erhöht werden. Die Druckmessung im UHV wird mit einer *Pfeiffer IKR 270* durchgeführt und die Schleuse verwendet eine *Pfeiffer PKR 261* Druckmessdose, um die Spanne von Atmosphäre bis UHV messen zu können.

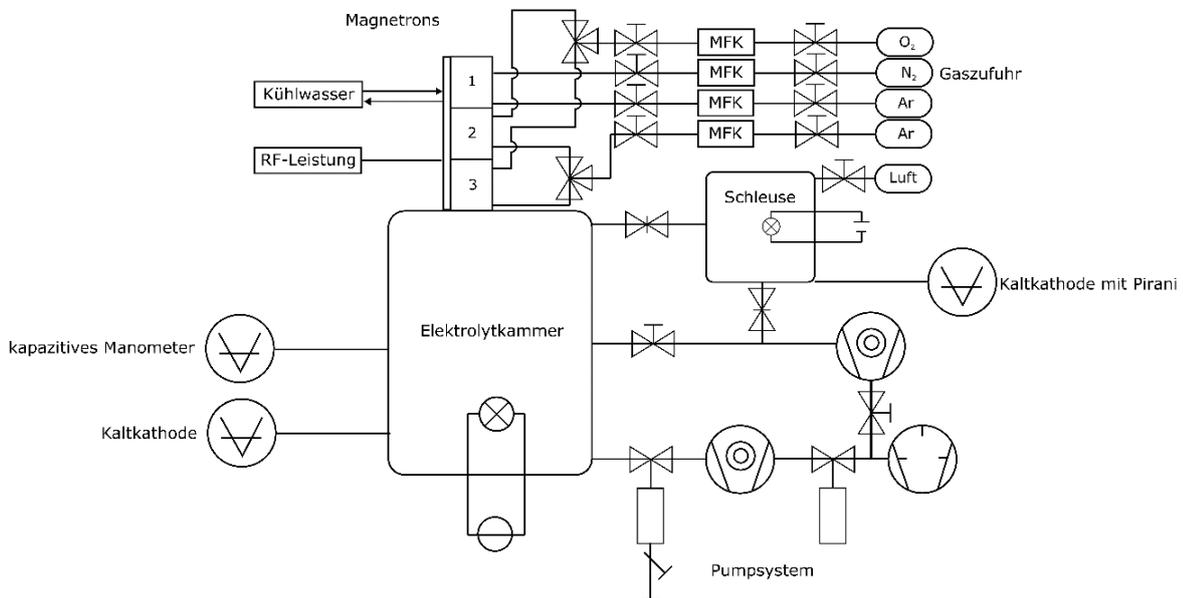
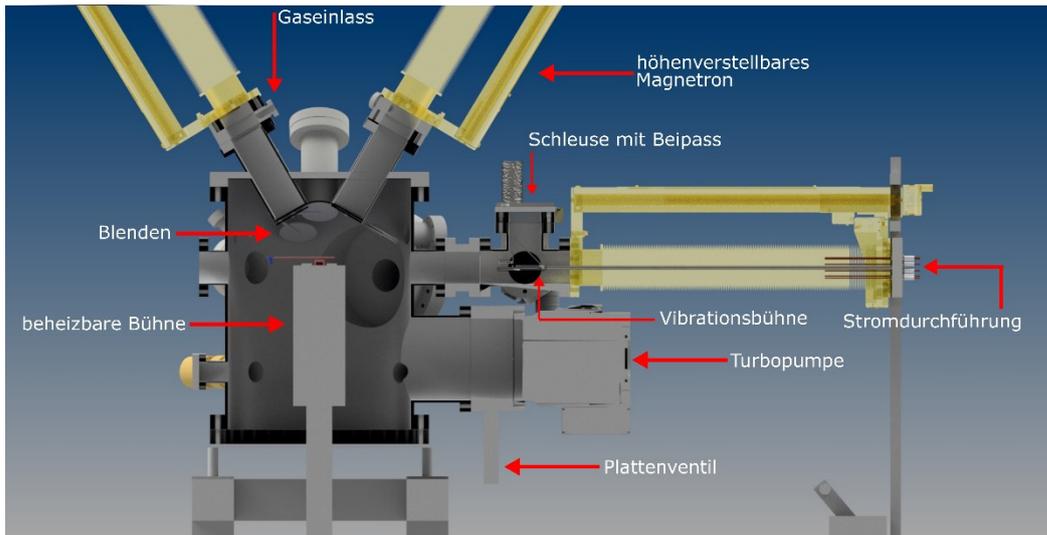


Abbildung 25: Aufbau der *Elektrolytkammer* mit der neu installierten Transferkammer für die Vibrationsbühne und technische Zeichnung für Prozessgase und das Vakuumsystem. Eigene Abbildung.

#### 4.1.3. Erweiterung der Elektrolytkammer mit einer Schleuse mit eingebauter Vibrationsbühne

Für die Beschichtung von Pulver unter identischen Bedingungen, wie sie für die planaren Systeme gelten, wurde nach Abbildung 25 die *Elektrolytkammer* um eine Vorkammer mit Schleuse und bewegbarer Bühne ergänzt. Eine homogene Beschichtung von Partikel mittels HF-Magnetronspütern kann nur erreicht werden, in dem sich die Partikel während der Beschichtung bewegen, um alle Seiten, anstatt nur die Oberseite, zu beschichten. In Ihren Berichten zeigen *Kim et al.* durch die Beschichtung von  $LiCoO_2$  Partikel mit LiPON auf einem Lautsprecher, dass die Vibrationsbühne eine ausreichende Partikelbewegung erzeugen kann, um alle Seite beschichten zu können [79]. Der Einbau in die bereits existierende Bühne oder einen eigenen Probenträger ist mit erheblichem Aufwand verbunden. Aus diesem Grund

wurde die neu installierte Vorkammer so ausgelegt, dass sich die Vibrationsbühne mit Hilfe eines Lineartransfers in das Innere der Elektrolytkammer bewegen kann. Durch ein Absenken der Hauptbühne decken sich die Beschichtungsposition von Haupt- und Vibrationsbühne. Für das Beladen der Proben auf die Vibrationsbühne besitzt die Vorkammer eine eigene Schleuse, die unabhängig von der Hauptkammer geflutet und gepumpt werden kann, um die Menge an Kontaminationen zu minimieren.

Die Vibrationsbühne in Abbildung 26 besteht aus einer Stahlhülle, die als Halterung für den Piezoaktor dient. Es kommt ein Blei-Zirkonat-Titanat Bimorph-Piezoaktor *PB4NB2S* aus dem Hause *Thorlabs Inc.* zum Einsatz, der mit bis zu  $U = 150\text{ V}$  eine maximale Auslenkung von bis zu  $\Delta d = 450\text{ }\mu\text{m}$  auf einer Länge von  $L = 28\text{ mm}$  erreichen kann. In der Bühne selbst wird der Piezoaktor mit  $U = 75\text{ V}$  angesteuert und zeigt lediglich eine einseitige Auslenkung von bis zu  $\Delta d = 225\text{ }\mu\text{m}$ . Der Hersteller gibt eine Resonanzfrequenz von  $f_r = 370\text{ Hz}$  an. Der Piezoaktor wird durch eine von der hauseigenen Werkstatt hergestellte Steuereinheit angesprochen, mit der die Leistung und die Frequenz geregelt werden können. Der dazugehörige Schaltplan ist in Abbildung A. 1 des Anhangs einzusehen. Kleine Erhebungen aus Stahl neben dem Piezoaktor helfen, das Beschichtungsgefäß waagrecht zu halten. Nach dem Laden des Beschichtungsgefäßes wird der Fixierarm aus Stahl am Ende der Bühne umgeklappt, um eine Bewegung des Gefäßes weg vom Piezoaktor zu verhindern. Mehr Abbildungen sind im Anhang A. 2 zu sehen.

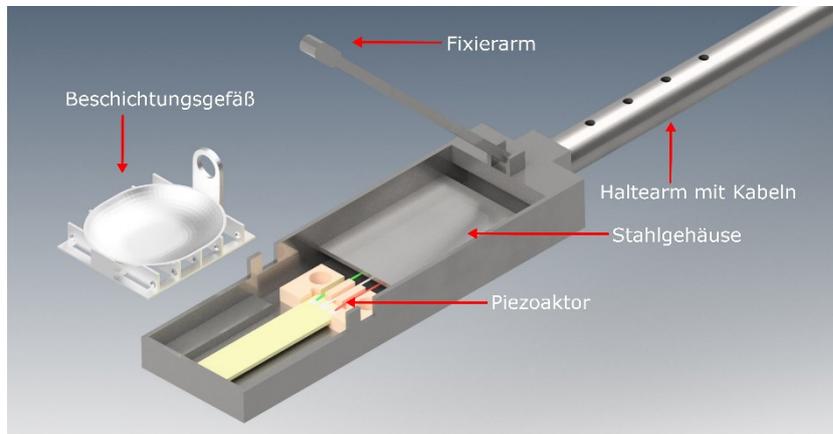


Abbildung 26: Darstellung der Vibrationsbühne mit der Position des Piezoaktors, Beschichtungsgefäßes und Fixierarms. Eigene Darstellung.

#### 4.1.4. Dispenserkammer

Die *Dispenserkammer* in Abbildung 27 wird ausschließlich zum Verdampfen von Alkalimetallen (Lithium und Natrium) genutzt. Sie besteht aus einer drehbaren Bühne, einer *Pfeiffer PKR 261* Druckmessdose, einer *Pfeiffer HiPace 80* Turbopumpe und einer Stromdurchführung mit Halterung für die Alkalimetalldispenser, die gegen eine Knudsen-Zelle getauscht werden kann. Die Dispenser-Kammer verwendet eine vierfache Stromdurchführung, in der zwei Lithiumdispenser in Reihe verbunden und über eine externe Stromquelle betrieben werden.

Nach der Installation wird die Kammer auf  $T \sim 400\text{ K}$  für mindestens  $t = 24\text{ h}$  ausgeheizt. Wegen der starken Reaktivität von Alkalimetallen und der Tendenz Oberflächenoxide ( $\text{Li}_2\text{O}$  oder auch  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) zu bilden, wird der Basisdruck der Kammer im Bereich von  $p = 10^{-8}\text{ Pa}$  gehalten.

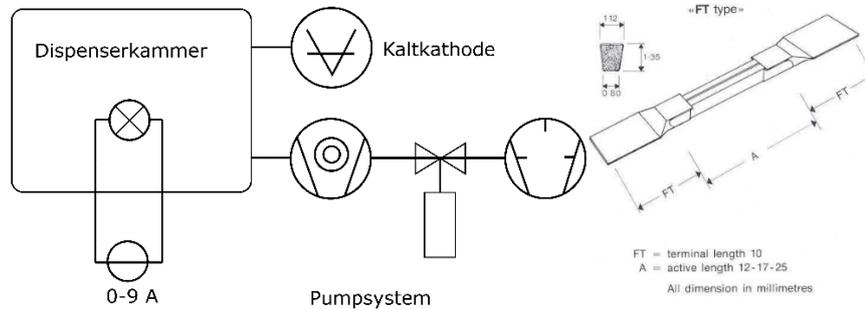


Abbildung 27: Links) Technische Illustration der *Dispenserkammer* mit einer Kaltkathode zur Druckmessung, Turbopumpe und einer Stromquelle für die Alkalimetalldispenser rechts) Alkalimetalldispensers des Typ FT der Firma SAES Getters [163].

#### 4.1.5. Organikkammer

Die *Organikkammer* in Abbildung 28 wird zum Verdampfen organischer Verbindungen aus Knudsenzellen und aus der Massenspektroskopie von Verbindungen genutzt. Die Bühne ist mit einer Halogenlampe und einem Typ-K-Thermoelement ausgestattet. Die Temperatur wird über ein Eurotherm-Steuergerät und einem Netzteil über die Spannung geregelt. Am obersten Flansch ist ein Plattenventil und das Pfeiffer QME 200 Quadrupol Spektrometer angeschlossen. Im Boden und im  $45^\circ$  Winkel befinden sich zwei selbstgebaute Knudsenzellen, die unabhängig voneinander über je ein Netzteil gesteuert werden. Zur Erzeugung und Messung des Vakuums wird eine Turbopumpe Pfeiffer HiPace 80 zusammen mit einer Pfeiffer PKR 261 verwendet. Der Basisdruck der Kammer liegt im Bereich um  $p \sim 10^{-6}\text{ Pa}$ .

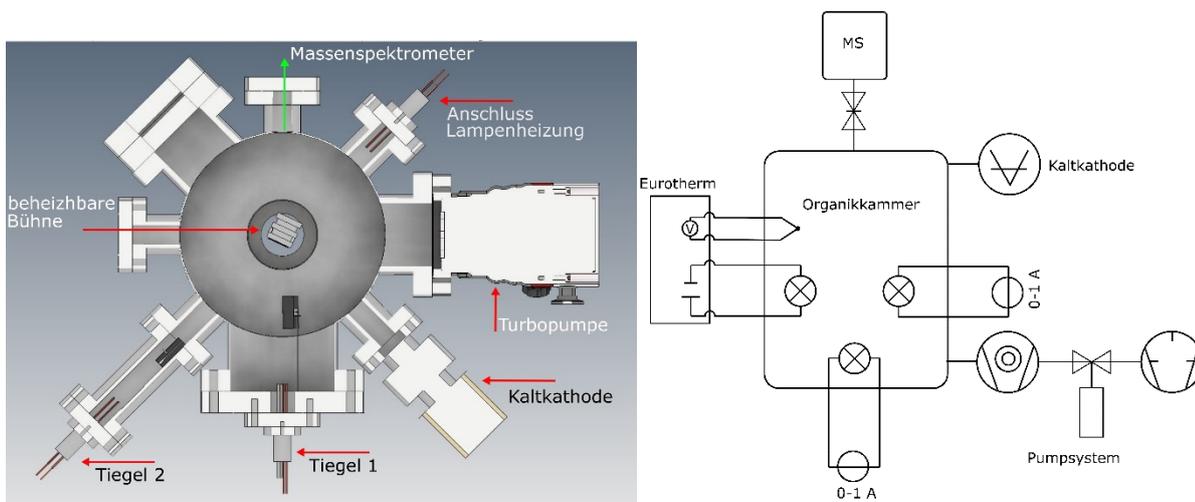


Abbildung 28: Schematische Darstellung und technische Zeichnung der *Organikkammer*. Eigene Darstellung.

---

## 4.2. PES Messungen

### 4.2.1. PHI Versaprobe 5000

Die XPS-Messungen wurden an einer *Ulvac-phi, Inc. PHI Versaprobe 5000* mit monochromatischer Al K $\alpha$  Strahlung ( $hf = 1486,6$  eV), runder Spotgröße mit einem Durchmesser von  $d = 200$   $\mu\text{m}$  und einer Leistung von  $P = 50$  W durchgeführt. Der Druck in der Analysator-Kammer betrug um die  $p = 10^{-7}$  Pa. Übersichtspektren wurden mit einer Passenergie von  $E_{\text{Pass}} = 187,85$  eV und einer Schrittweite von  $E_{\text{Schritt}} = 1,0$  eV, während Detailspektren mit  $E_{\text{Pass}} = 23,5$  eV und einer Schrittweite von  $E_{\text{Schritt}} = 0,1$  eV durchgeführt wurden. Der Analysator-Winkel wurde konstant bei  $\gamma = 45^\circ$  gehalten, außer für Messungen, in denen es explizit anders aufgeführt ist, oder bei Messungen von Austrittsarbeiten, in denen  $\gamma = 90^\circ$  verwendet wurde.

UPS Messungen wurden bei Winkeln von  $\gamma = 90^\circ$  gemessen und als Strahlungsquelle wurde eine Helium-Gasentladungslampe mit den Anregungsenergien der He I Linie von  $hf = 21,2$ eV und der He II Linie von  $hf = 40,8$  eV und Passenergien von  $E_{\text{Pass}} = 0,58$  eV (He I) und  $E_{\text{Pass}} = 5,85$  eV (He II) verwendet.

Sofern angegeben, wurden Substrate durch Sputterätzen mit Ar $^+$ -Ionen von Adsorbaten und Oberflächenoxiden befreit. Die Beschleunigungsspannung betrug  $U = 2000$  V, bei einem Ionenstrom von  $i = 0,2$   $\mu\text{A}$  auf einer Fläche von  $A = 6 \times 6$  mm für  $t = 1$  min.

Zur Ladungskompensation auf der Oberfläche wurde der eingebaute Neutralisator, bestehend aus einer Elektronenkanone, die Elektronen mit einer Energie von  $E_{\text{kin}} = 9$  eV auf den Messpunkt zusammen mit einem großflächigen Beschuss durch niederenergetische Ar $^+$ -Ionen verwendet.

### 4.2.2. Qualitative und quantitative Analyse der XP Spektren

Zur qualitativen und quantitativen Analyse der XP Spektren wurden die Programme *CasaXPS* Version 2.2.22PR1.0 von *Casa Software Ltd* [146], *MultiPak* Version 9.1.0.9 von *Ulvac-phi, Inc.* [164] und zur Emissionslinienidentifizierung die Referenzspektren von *Moulder et al.* [137] verwendet.

Die Darstellung des Hintergrundes der XP Spektren wurde über den in *CasaXPS* integrierten Shirley-Algorithmus verwirklicht. Als Linienform wurde eine symmetrische Pseudo-Voigt-Funktion aus der Mischung einer Gaußschen und Lorentzchen Funktion verwendet, die in ihrer Produktform  $GL(\% \text{Lorentz})$  in *CasaXPS* integriert ist. Dies hebt Formel 4.1 mit  $E$  als Position,  $\Delta E$  als Offset,  $E_{\text{FWHM}}$  als Halbwertsbreite und  $\gamma$  als Profilformfaktor hervor:

$$GL(E, E_{FWHM}, \Delta E, \gamma) = \frac{\exp\left(-4 \ln 2 (1 - \gamma) \frac{(E - \Delta E)^2}{E_{FWHM}^2}\right)}{\left(1 + 4\gamma \frac{(E - \Delta E)^2}{E_{FWHM}^2}\right)} \quad \text{Formel 4.1}$$

Neben den symmetrischen Emissionslinien zeigen die Emissionen von PEG und LiTFSI eine asymmetrische Verbreiterung der Linie hin zu höheren Bindungsenergien. Wie durch *Gelius et al.* beschrieben, kommt es ähnlich wie bei Plasmonen zu diskreten Anregungen von Bindungen innerhalb des Moleküls, wodurch das Photoelektron an Energie verliert. Die Linienform ist in *CasaXPS* als  $A(l, \kappa, n)GL(\%Lorentz)$  auf der Basis von *Gelius et al.* integriert [165, 166] (siehe Formel 4.2 bis Formel 4.4). Die Form der Asymmetrie wird durch die Parameter  $a$  und  $b$  definiert, während  $n$  den Anteil der GL-Funktion beschreibt, der zur Faltung verwendet wird.

$$A(E, l, \kappa, E_{FWHM}, \Delta E, M) = \begin{cases} GL(E, E_{FWHM}, \Delta E, M) + w(l, \kappa)[AW(E, l, E_{FWHM}, \Delta E) - G(E, E_{FWHM}, \Delta E)] & E \leq \Delta E \\ GL(E, E_{FWHM}, \Delta E, M) & E > \Delta E \end{cases} \quad \text{Formel 4.2}$$

$$AW(E, l, E_{FWHM}, \Delta E) = \exp\left[-\left(\frac{2\sqrt{\ln 2}(E - \Delta E)}{E_{FWHM} - l2\sqrt{\ln 2}(E - \Delta E)}\right)^2\right] \quad \text{Formel 4.3}$$

$$w(l, \kappa) = \kappa \left[0,7 + \frac{0,3}{l + 0,01}\right] \quad \text{Formel 4.4}$$

Die Quantifizierung der XP Spektren erfolgt über die entfalteten Detailspektren in *CasaXPS*. Als RSF werden die modifizierten Wagner Koeffizienten von *MultiPak* verwendet. Die Transmissionsfunktion und aktive ASF Korrektur werden von *CasaXPS* mit einbezogen. Auf eine zusätzliche Informationstiefenkorrektur wurde verzichtet, da die modifizierten Wagner Koeffizienten experimentell angeglichen wurde.

Die unelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen wird mit Hilfe des Programms *NIST Electron Inelastic-Mean Free-Path Database* Version 1.2 ermittelt [167].

#### 4.2.3. PES Messung am Synchrotron BESSY II

Die resonante PES, PES mit konstanter kinetischer Energie und XAS Messungen wurden an der Synchrotron Einrichtung *BESSY II* in Berlin am Strahlrohr U56-PGM2 [168] durchgeführt. Am Ende des Strahlrohres wurde die *SoLiAS* (Solid-Liquid-Analyse-System) zur Probenpräparation und Messung angebracht.

Zur Messung wird der *SPECS Phoibos 150* verwendet und die Kalibrierung des Strahlrohres erfolgt über die Messung der Fermi-Kante und des Kernniveaus von Sputter-geätzten Cu, Ag und Au Proben. Alle Parameter sind in Tabelle 2 aufgelistet und es wurde für alle Messungen ein  $cff = 225$ , Gitter von  $g = 1200$  1/m und einem Schlitz von  $b = 100$  verwendet. Die einzige

---

Ausnahme bildet dabei die Messung des Valenzbandes in Resonanz an der O-K-Kante mit  $b = 50 \mu\text{m}$ .

Tabelle 2: Anregungsenergie  $E_{\text{hf}}$  für die gemessenen Elektronenzustände, sodass eine kinetische Energie von  $E_{\text{kin}} = 80 \text{ eV}$  erreicht wird. Angabe von der harmonischen Ordnung des Strahlrohrs und die Kalibrierung der Fermi-Kante.

$E_{\text{hf}} / \text{eV}$	Zustand	Harmonische	$E_{\text{F}}$
1200	Übersicht / Bulk	5te	-2,69
930	La3d	3te	-1,929
615	O1s	3te	1,181
480	N1s	3te	0,345
360	C1s	3te	1,66
270	Zr3d	3te	1,173
240	S2p	1te	0,14
190	Ta4f/Li1s	1te	1,3
80	VBM	1te	

### 4.3. Ergänzende Analysemethoden

Die DSC und TGA Messungen wurden an Analysegeräten von *Mettler Toledo* unter Stickstoffatmosphäre von *Dr. M. Pfeiffer* in der Arbeitsgruppe von Prof. *Rehahn* durchgeführt.

Für das Diffraktogramm wurde am *Bruker D8 Advanced diffractometer* in Bragg-Brentano Geometrie mit fein fokussierter Cu-Anode im  $2\theta$ -Winkelbereich von 5 bis  $80^\circ$ , 1 Schritt pro Sekunde und  $0,0066^\circ$  pro Schritt gemessen.

Die UV/VIS Spektren wurden mit einem *Cary 7000 Spektrometer* von *Agilent Technologies* in Transmission und Reflektion gemessen. Die PEG (+LiTFSI) und PEO Filme wurden in der Handschuhbox unter Argon (Reinheit 99,999 %) Atmosphäre bei Temperaturen von  $T = 350 \text{ K}$  zwischen den Objektträgern geschmolzen.

Alle Bilder des Rasterelektronenmikroskops wurden mit dem *Philips XL30 FEG scanning electron microscope* aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung ist im jeweiligen Bild angegeben.

Die in-situ Massenspektren wurden mit einem *Pfeiffer QME 200* Quadrupol Spektrometer in einem Messbereich von  $m/z$  von 0 bis 300 aufgenommen.

Für die Raman-Spektroskopie wurde ein *Horiba LabRam HAT 800* Spektrometer mit einem grünen Laser mit der Wellenlänge von  $\lambda_{\text{hf}} = 514,55 \text{ nm}$  verwendet.

Ein *Zahner IM6* wurde für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software *ZView* Version 3.5a von *Scribner Associates, Inc.*

#### 4.4. Probenpräparation

Alle Substrate und Probenträger wurden vor dem Transfer in das integrierte System für jeweils  $t = 10$  min in Aceton und anschließend in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Probenträger werden vorher zusätzlich an der Oberfläche abgeschliffen, um Reste früherer Abscheidungen zu entfernen.

##### Abscheidung von Dünnschichten mittels HF-Magnetronspütern

Alle Targets besitzen einen Durchmesser von  $d = 5,08$  cm (2"), sind 3 mm dick und mit Indium auf eine 3 mm dicke Kupferplatte geklebt. Das  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  Target stammen von der Firma *Kurt J. Lesker* und das LiF Target von *Alineason Materials Technology GmbH*. Ein Auszug der Reinheit des LiF Targets ist im Anhang in A. 3 zu sehen.

Tabelle 3: Prozessparameter für  $\text{LiCoO}_2$ , LiPON und LiF Abscheidungen durch HF-Magnetronspütern im Daisy-BAT.

Material	Target	1. Gas	2. Gas	$\dot{V}$	T	P	p	Reinheit
$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiCoO}_2$	Ar	$\text{O}_2$	6/6 sccm	820 K	50 W	$8 \cdot 10^{-1}$ Pa	99,90%
LiPON	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{N}_2$	-	10/- sccm	300 K	50 W	$3 \cdot 10^{-1}$ Pa	99,95%
LiF	LiF	Ar	-	10/- sccm	300 K	20-40 W	$5 \cdot 10^{-1}$ Pa	99,90%

##### Abscheidung von Oligomer-Dünnschichten durch thermisches Verdampfen

Für die PEG und LiTFSI Dünnschichten wurde Poly (Ethylen Glykol) mit einem Molekulargewicht von  $M = 2000$  g/mol (PEG2000) von *Alfa Aesar* und LiTFSI von *Sigma Aldrich* verwendet. Für die Vergleichsmessungen zwischen PEG und PEO wurde mit Poly (Ethylen Oxid) mit einem Molekulargewicht von  $M = 300\,000$  g/mol (PEO 300k) von *Acros Organics* benutzt. Das PEG und das LiTFSI in den Knudsenzellen wurde vor jeder Abscheidung ausgetauscht und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel mit Aceton, Isopropanol und Wasser gereinigt.

Tabelle 4: Prozessparameter um PEG und LiTFSI aus Knudsenzellen zu verdampfen. (Stromstärke und Spannung können von Quelle zu Quelle leicht variieren)

Material	Füllmenge	T	i	U	p	d	$\theta$
PEG	200 mg	488 K	$\sim 0,6$ A	$\sim 3,4$ V	$2 \cdot 10^{-5}$ Pa	$\sim 6$ cm	$90^\circ$
LiTFSI	200 mg	508 K	$\sim 0,6$ A	$\sim 3,6$ V	$3 \cdot 10^{-5}$ Pa	$\sim 17$ cm	$45^\circ$

##### Aufdampfen von Lithiummetall

Zum Verdampfen von Lithium wurden Lithium Dispenser der Firma *SAES Getters* des FT-Type mit einer aktiven Länge von  $L = 25$  mm gewählt. Das Lithium in den Dispensern wird durch eine Reduktion durch die St 101 Legierung (84 % Zr, 16% Al) beim Erreichen der Öffnungstemperatur von  $T \sim 1070$  K, bei kontrolliertem Strom von  $i = 7,3 \pm 0,2$  A, freigesetzt. Die Dispenser werden bei  $i = 8,0$  A betrieben [163]. Zwei Dispenser besitzen genügend Lithium für eine Grenzflächenuntersuchung. Ein langsames Aufheizen mit  $+ 0,1$  A pro Minute ist nötig, damit adsorbierte Kontaminationen abdampfen und die Kammer frei von diesen bleibt.

---

## Synthese von Granat-Dünnschichten

Die Granat-Dünnschicht-Substrate wurden im Daisy-BAT von *Manuell Donzelli* an der LA-CVD Anlage synthetisiert, anschließend im Vakuum gelagert und für diese Arbeit bereitgestellt. Eine genaue Beschreibung zur Synthese ist den Dissertationen von *Loho* und *Donzelli* sowie der Publikation *Waidha et al.* zu entnehmen [96, 169, 170].



---

## 5. Schichtoptimierung und Präparation der Substrate

---

In diesem Kapitel werden die PVD Abscheidungsprozesse für PEG, LiTFSI und LiF eingeführt. Zur Durchführung der Grenzflächenexperimente werden eine exakte Prozesskontrolle und Wissen über das Abscheideverhalten der einzelnen Verbindungen vorausgesetzt. Dazu gehören vor allem mögliche Zersetzungen und Verunreinigungen, die während der Abscheidung entstehen können, sowie die Bestimmung der Energiediagramme der einzelnen Materialien. Als erstes wird das thermische Verdampfen von PEG, LiTFSI und deren Co-Abscheidung eingeführt und die physikalischen Eigenschaften mit dem Ausgangsmaterial sowie zwischen dem Oligomer und dem Polymer verglichen. Als zweites wird das HF-Magnetronspütern von LiF präsentiert und die Reaktivität während und nach der Abscheidung untersucht. Es werden, soweit möglich, die Austrittsarbeit,  $E_{\text{VBM}}$  und Fermi-Niveau-Positionen  $E_{\text{F}}$  für die Energiediagramme aller Schichten in Kapitel 7 bestimmt.

Die letzten drei Unterkapitel widmen sich der Einführung der Beschichtung von 3D-Substraten mit LiF durch die modifizierte Elektrolytkammer. Ergänzend wird auf die Entfernung von organischen Verbindungen und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  auf der Oberfläche der Granat Dünnschichten, die aus der Synthese in der LA-CVD noch vorhanden sind, durch thermisches Behandeln unter UHV-Bedingungen eingegangen. Schließlich werden erste Ergebnisse zur Analyse der elektronischen Struktur von LLZ(T)O Dünnschichten durch PES Techniken am Synchrotron BESSY II vorgestellt.

### 5.1. Abscheidung und Charakterisierung von Poly (Ethylen Glykol) Dünnschichten

Klassische Grenzflächenexperimente aus der Halbleiterbranche verwenden meistens Metalle, Keramiken, Halbleiter wie Silizium oder adsorbierte Moleküle wie Wasser, die bei Temperaturen von  $T = 70 \text{ K}$  adsorbiert werden. Polymere dagegen lassen sich aufgrund der langen Ketten nicht in die Gasphase überführen, bevor sie sich zersetzen. Auch die Verwendung von Polymersubstraten gestaltet sich in den meisten Fällen als unmöglich, da sie sich bei höheren Temperaturen oder in Anwesenheit eines Plasmas zersetzen. Die Herstellung von Grenzflächen, wie die zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und PEO, wären mit PEO-Substraten nicht möglich, da für die HT-Phase von  $\text{LiCoO}_2$  Temperaturen über  $T = 820 \text{ K}$  nötig sind. Als einzige Alternative zur Analyse der Grenzfläche ist  $\text{LiCoO}_2$  als Substrat mit einer umgekehrten Schichtenreihenfolge verwenden, doch auch das erweist sich nicht als trivial, weil dünne Polymerschichten nur über Verfahren wie Tauch- und Rotationsbeschichtungsprozesse aufgebracht werden können. Diese Verfahren sind nicht in dem Maße reproduzierbar, wie es für eine PES Analyse benötigt wird. Darüber hinaus können Wechselwirkungen mit dem Lösemittel zur Entnetzung, Inhomogenitäten und Verunreinigungen führen, wodurch eine direkte Ableitung von Reaktionsprodukten erschwert wird. Ein Wechsel zu klassischen Adsorptionsexperimenten auf Basis von Monomeren ist nicht zu empfehlen, da sich diese in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich vom Polymer unterscheiden können. Bei langen Polymeren kann der Einfluss der Endgruppe meistens vernachlässigt

---

werden, während sie bei einem Monomer den Großteil der Interaktion ausmachen. Oligomere, in Form von kurzkettigen Polymeren, wie das PEG2000, können hier als Lösung dienen. Durch ihre Kettenlänge verhalten sie sich nahezu identisch zu dem entsprechenden Polymer, sollten jedoch noch nicht zu schwer sein, um thermisch verdampft werden zu können. Eine Charakterisierung aller relevanten physikalischen Eigenschaften von PEG2000 erfolgt anhand von DSC, TGA, MS, UV/Vis, Größenausschluss-Chromatographie (GAC) und XPS Messungen, die mit dem langkettigen PEO 300k verglichen werden.

**Abschätzung der Kettenlänge** - Die Kettenlänge kann als Grundlage herangezogen werden, um das Verhältnis zwischen den Wiederholeinheiten zu den Endgruppen zu ermitteln. Je größer die Kettenlänge ist, desto mehr bestimmen die Eigenschaften der Wiederholeinheit des Polymers dessen Eigenschaften und vice versa. Das Poly (Ethylen Glykol) besitzt als Wiederholeinheit ein  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$  mit einer Atommasse von gerundeten  $m = 44$  u. Bei einer Molmasse von  $M = 2000$  g/mol ergibt sich folgender Zusammenhang in Formel 5.1 [171]:

$$1u \hat{=} 1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Formel 5.1}$$

Aus 44 u werden entsprechend 44 g/mol und bei Vernachlässigung der Endgruppen ergibt sich ein Wert für den Polymerisationsgrad  $n = 45$  Einheiten bei  $M = 2000$  g/mol, für  $M = 1000$  g/mol ist  $n = 23$  und bei  $M = 300\,000$  g/mol ist es dann  $n \sim 6820$ . Mit 45 Wiederholungseinheiten gegenüber den zwei Endgruppen sollten die Eigenschaften des PEG2000 näher an dem des Polymers als am Monomer liegen.

### **Dynamische Differenzkalorimetrie und Thermogravimetrische Analyse**

Zunächst sollen die Glasübergangs- und die Schmelztemperatur des PEG untersucht werden. Das DSC-Diagramm vom zweiten Heizzyklus des PEG2000 ist in Abbildung 29 gezeigt. Die Analyse erfolgt nach *Wunderlich et al.* [150]. Im Temperaturbereich zwischen  $T = 200$  K und  $T = 300$  K sind weder endo- noch exotherme Maxima zu beobachten. Der Beginn des Schmelzprozesses liegt bei  $T_b = 304$  K und der Schmelzpunkt ist bei  $T_m = 326,8$  K bestimmt worden. Die Temperatur des Maximums liegt bei  $T_p = 327,8$  K und der Schmelzprozess endet bei  $T_e = 338$  K. Bis zum Ende des Temperaturbereiches bei  $T = 423$  K treten keine weiteren Maxima auf. Der Schmelzpunkt des PEG2000 liegt somit bei 327 K und es zeigt sich, dass es eine Verteilung der Molmasse geben muss, denn je definierter die Molasse eines Polymers ist, desto schärfer bildet sich das endotherme Maximum aus. Die Glasübergangstemperatur des PEG2000 liegt unter den gemessenen  $T = 200$  K, während PEOs mit höheren Molmassen ihren Übergang bei ca.  $T_g = 220$  K zeigen [172].

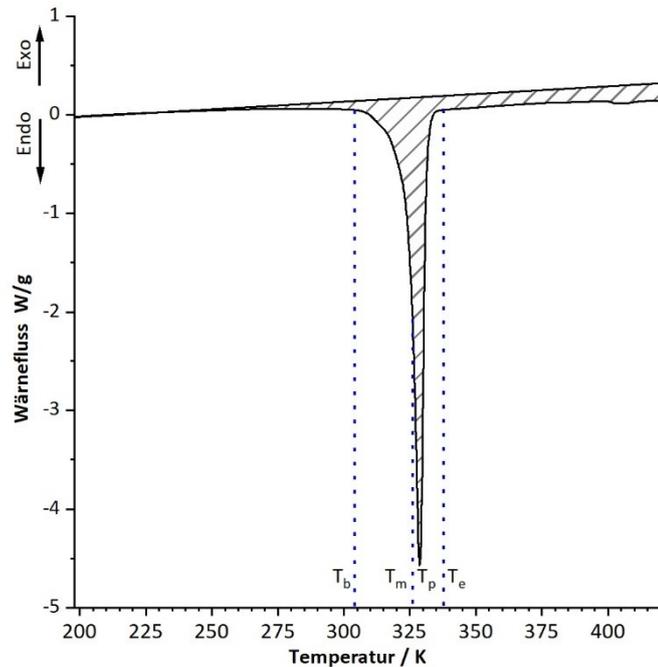


Abbildung 29: DSC Diagramm des zweiten Heizlaufes von PEG2000. Bei ungefähr  $T = 328$  K ist ein endothermes Maximum zu beobachten, das dem Schmelzprozess des PEG zugeordnet wird.

Zur Bestimmung des stabilen Temperaturbereichs des PEG für das thermische Verdampfen wird das PEG2000 einer thermogravimetrischen Analyse unterzogen, so dass die Annahme eines intakten Oligomers für die Grenzfläche gehalten werden kann. Abbildung 30 zeigt die TGA-Messung des PEG2000 von  $T = 300$  bis  $720$  K. Im vergrößerten Ausschnitt a) sind zwischen  $T = 300$  und  $470$  K zwei kleine Stufen zu erkennen. Der erste Massenverlust von  $\Delta M = -0,2\%$  beginnt bereits bei  $T = 309$  K und der zweite Massenverlust von  $\Delta M = -0,26\%$  zeigt sich als ein breites Plateau zwischen  $T = 330$  und  $400$  K. Die Massenverluste treten in der Nähe des durch den in der DSC bestimmten Schmelzpunkts des PEG auf. Ebenso wird der Massenverlust eingeschlossenem Wasser und Resten der Synthese zugeordnet, die beim Schmelzen ( $T_m = 327$  K, siehe Abbildung 29) freigesetzt werden. Ausschnitt b) zeigt den gesamten Temperaturbereich TGA bis  $T = 720$  K, wobei der Beginn der Zersetzung des PEG Temperaturen von ca.  $T = 590$  K und bei  $T = 690$  K mit einer Gewichtsreduzierung von  $\Delta M = -97,8\%$  endet. In Ausschnitt c) wird die Ableitung der TGA Kurve gezeigt. Sie verdeutlicht, dass die Zersetzung bei  $T = 660$  K abläuft. Die ersten Massenverluste beginnen bereits bei ungefähr  $T = 470$  K mit einer konstanten niedrigen Rate bis ungefähr  $T = 590$  K. In diesem Bereich verdampfen kurzkettige Oligomere aus der Schmelze und führen zu einem Massenverlust. Eine thermische Zersetzung ist erst ab Temperaturen von  $T = 590$  K mit einem starken Anstieg der Massenverlustrate zu erkennen. Vergleiche zu langkettigen PEO zeigen, dass sich Poly (Ethylen Glykol) ab einer Molmasse von  $M = 2000$  g/mol unabhängig von dieser bei Temperaturen um die  $T = 660 \pm 10$  K zersetzt, wie von *Vrandečić et al.* [172] gezeigt.

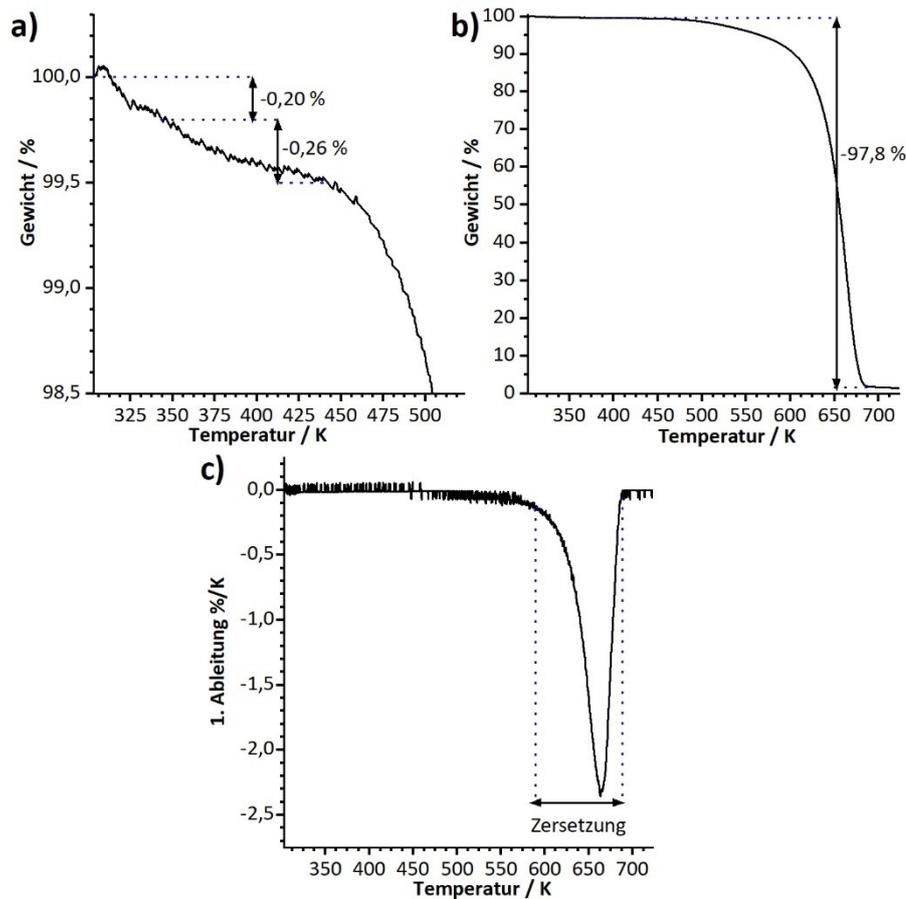


Abbildung 30: Thermogravimetrische Analyse von PEG2000 von T = 300 bis 720 K. a) Erster Massenverlust durch Desorbieren und Ausgasen nahe dem Schmelzpunkt. b) Die Zersetzung des PEG mit einem Massenverlust von  $\Delta M = -97,8\%$  zwischen T = 590 und 690 K. c) Die erste Ableitung der TGA zeigt, dass es bis ca. T = 570 K zu keinem signifikanten Massenverlust kommt.

### Bestimmung der Molmassenverteilung durch Größenausschlusschromatographie

Um weitere Rückschlüsse auf potentielle Zersetzungen im PEG schließen zu können, wurde mit der Größenausschlusschromatographie die Molmassenverteilung des PEG2000 vor und nach der Deposition im UHV bestimmt. Abbildung 31 zeigt die Molmassenverteilungen im gelieferten Zustand (schwarz) und nach der Deposition im UHV bei T = 488 K (rot). Tabelle 5 fasst die  $r$  Molmassenverteilung mit dem Zahlenmittel  $\overline{M}_n$ , dem Massenmittel  $\overline{M}_w$  und dem Zentrifugenmittel  $\overline{M}_z$  der Molmasse zusammen. Nach der Erwärmung im UHV zeigen alle Mittel eine Verschiebung hin zu kleineren Molmassen. Zusätzlich zeigt sich in Abbildung 31, dass sich neben einer Verschiebung der Verteilung auch ein Plateau bei Molmassen um die 1000 g/mol bildet. Dieses ist nicht in der Verteilung des Ausgangspulvers vorhanden. Die Verschiebung von  $\overline{M}_n$  fällt mit  $\Delta M = -520$  g/mol dabei stärker aus als jene von  $\overline{M}_w$  mit  $\Delta M = -405$  g/mol. Dies bedeutet, dass die Oligomere mit längeren Ketten nicht in gleichem Maß zersetzt werden wie kürzere Ketten. Aus der TGA wurde eine Zersetzungstemperatur von ca. T = 660 K ermittelt und dennoch zeigt die GAC, dass es bereits bei niedrigeren Temperaturen zur Spaltung der Ketten kommen kann. Diese Tatsache ist in der TGA nicht direkt ersichtlich, da die gespaltenen Kettensegmente die Polymerschmelze nicht zwingend

verlassen. Es kommt zur Zersetzung, jedoch nicht zur Freisetzung der Zersetzungsprodukte. Somit werden die gespaltenen Kettensegmente nicht als Massenverlust detektiert. Erst ab  $T = 660 \text{ K}$  ist die Zersetzung genügend ausgeprägt, dass entstandene Zersetzungsprodukte die Schmelze verlassen können.

Tabelle 5: Molmassenmittel des PEG2000 vor und nach der Deposition im UHV bei  $T = 488 \text{ K}$ , mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt.

Probe	$\bar{M}_n / \text{gmol}^{-1}$	$\bar{M}_w / \text{gmol}^{-1}$	$\bar{M}_z / \text{gmol}^{-1}$
Ausgangspulver	2843	3119	3406
UHV / $T = 488 \text{ K}$	2323	2714	3077
$\Delta\bar{M}$	-520	-405	-329

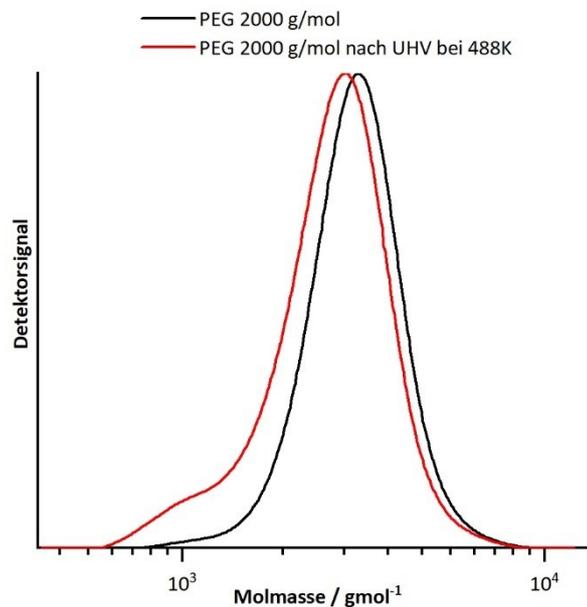


Abbildung 31: Molmassenverteilung des PEG2000 Ausgangspulvers von *Alfa Aesar* aus der Charge 10202421 in schwarz und in Rot aus dem Tiegel nach der Erhitzung im UHV.

Eine genauere Analyse der freigesetzten Teilchen wurde im Rahmen einer studentischen Arbeit mittels Massenspektrometrie durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe von 200 mg PEG2000 in einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel unter UHV Bedingungen erhitzt und der Dampf über dem Tiegel mittels Massenspektrometer untersucht. Während des Aufheizprozesses wurde alle  $\Delta T_{\text{Tiegel}} = 10 \text{ K}$  die Tiegeltemperatur für ca.  $t = 10 \text{ min}$  gehalten und danach ein Massenspektrum aufgenommen, das in Abbildung 32 gezeigt ist. Bereich a) zeigt den Massenbereich für  $m/z$  von 0 bis 75 und Temperaturen  $T_{\text{Tiegel}} = 310$  bis  $470 \text{ K}$ . Im Bereich niedriger Temperaturen werden Signale bei folgenden  $m/z$  detektiert: 2, 12-18, 26-32, 40-46 und 64. Die Signale bei  $m/z = 12, 14, 16$  und 40 lassen sich aufgrund ihrer Masse den Elementen: Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Argon zuordnen [171]. Die Signale bei  $m/z = 2, 18, 28, 32$  und 44 sind typische Verbindungen, die neben den zuvor genannten Elementen in der Atmosphäre vorkommen. Diese sind:  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2, \text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  [151, 173].

---

Zusätzlich ist ein Signal bei  $m/z = 64$  zu sehen. Hierbei handelt es sich um  $I^{2+}$ , wie auch aus Abbildung 32 b) bei  $m/z = 128$  mit  $I^+$  zu entnehmen ist.

Das Iod stammt aus früheren Experimenten in der Kammer zu Perowskit Solarzellen, bei denen noch eine kleine Menge Restkontaminationen vorhanden zu sein scheint. Abbildung 32 c) zeigt eine Messung in der gereinigten Kammer, bei der keine Signale bei  $m/z = 68, 128$  und auch das Signal bei  $142$  nicht mehr vorhanden ist. Hierbei handelt es sich vermutlich um Methylammoniumiodid, was Anwendung in Perowskit Solarzellen findet [174], das zuvor auch in der Kammer verdampft worden ist.

Durch die stückweise Erhöhung der Temperatur nehmen alle Signale in ihrer Intensität zu, was aus einer verstärkten Desorption resultiert. Es erscheinen keine neuen Signale. Für das PEG sind das Monomer Mono-Ethylenglykol  $CH_2-CH_2-O$  mit  $m/z$  von  $44$  und die thermischen Zersetzungsprodukte interessant. In einer massenspektroskopischen Studie zur Zersetzung von PEO von *Choukourov et al.* zeigte sich, dass sich PEO / PEG entweder in Monomer große Kettensegmente mit  $m/z = 44$  oder in Monomere mit ein bis zwei zusätzlichen  $CH_2$ -Gruppen, welche die Molekülmasse um jeweils  $+14$  erhöhen, oder in ein vielfaches der Kettenlänge aufspaltet [175]. Die daraus resultierenden Signale sind bei  $m/z = 44, 58, 72, 88, 102, 114, 132, 146$  usw. sichtbar, jedoch ist nur eine Erhöhung des Signales bei  $m/z = 44$  und  $\sim 58$  zu erkennen. Da es bei  $m/z = 44$  zu einer Überlagerung mit  $CO_2$  kommt, können hier keine genauen Schlüsse gezogen werden, inwiefern es hier zum Ausgasen des Monomers kommt, da auch alle anderen Restgassignale gleichermaßen an Intensität zunehmen. Das Signal bei  $m/z = 58$  würde mit der Masse eines Mono-Ethylenglykol Monomers mit einer  $CH_2$ -Gruppe übereinstimmen. Durch die Anwesenheit von geringen Mengen an Verunreinigungen im Tiegel und dem Ausgangspulver, die ebenso in die Gasphase überführt werden, können diese auch zu Fremdsignalen führen. Im Bereich von  $m/z \sim 58$  können Alkylgruppen wie das  $C_4H_9^+$  detektiert werden. Das Fehlen weiterer passender PEG-Zersetzungssignale bei höheren  $m/z$  lässt darauf schließen, dass sich entweder nur Monomer ähnliche Moleküle aus der Schmelze oder Verunreinigungen lösen. Zersetzungsfreies Verdampfen von langkettigem PEG kann vom *Pfeiffer QM200* nicht detektiert werden, da dessen Massenbereich auf  $m/z = 300$  limitiert ist. Als Resultat der durchgeführten Experimente zeigen die Messungen keinen Hinweis darauf, dass es bei Temperaturen um die  $T = 488$  K und darunter zu einer Zersetzung des PEG2000 kommt. Diese Annahme wird durch *Fares et al.* gestützt. Sie berichten, dass PEG Oligomere mit der Wiederholeinheit von  $n = 0-6$  erst bei Temperaturen beginnend um die  $T = 521$  K im Massenspektrum vorkommen [176].

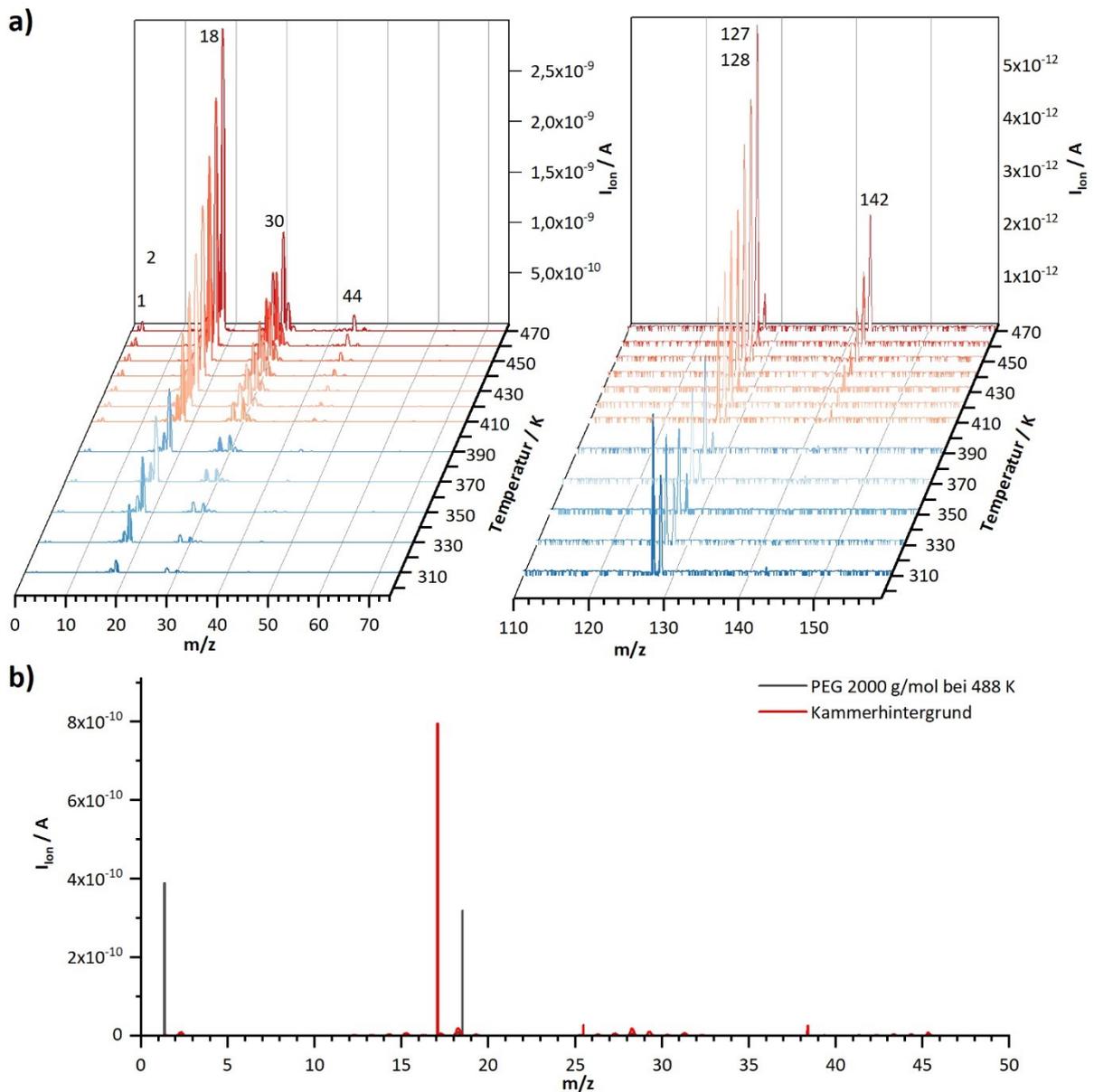


Abbildung 32: Massenspektrum von PEG2000 von  $T = 310$  bis  $470 \text{ K}$  in  $20 \text{ K}$  (ab  $410 \text{ K}$  dann in  $10 \text{ K}$  Schritten) im Bereich a)  $m/z$  von 0 bis 75 und Vergrößerung des Bereiches  $m/z$  von 110 bis 160. b) aus einer zweiten Messung bei  $T = 488 \text{ K}$  in schwarz mit dem Massenspektrum der leeren und gereinigten Kammer in orange im Vergleich

### PES Analyse von Bulk und Dünnschichten PEG

Die PEG Dünnschichten werden durch thermisches Verdampfen auf platinieren Silizium-Wafer, die durch Sputterätzen frei von Kohlenstoff, Sauerstoff und Oberflächenoxiden sind, abgeschieden und direkt nach der Deposition im UHV zur XPS Analyse transportiert. Die Abscheidedauer betrug  $t_{\text{Dep}} = 300 \text{ min}$ , bei  $T_{\text{Tiegel}} = 488 \text{ K}$ , einem Druck von  $p_{\text{Prozess}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  und einer Heizleistung von  $P_{\text{Evap}} = 1,88 \text{ W}$ . Die aufgenommenen O1s, C1s und Pt4f Spektren der Dünnschicht werden in Abbildung 33 mit dem PEG Ausgangspulver verglichen, das auf einer Aluminiumfolie zu einer dünnen Membran geschmolzen wurde. Alle Bindungsenergien und ein Vergleich mit Bindungsenergien aus der Literatur sind in Tabelle 6 gezeigt. Aus der Dämpfung der Pt4f<sub>7/2</sub> Emissionslinie ergibt sich durch das *Lambert-Beer-Gesetz* (siehe Formel

---

3.2) eine PEG-Schichtdicke von  $d = 13,02$  nm. Für die mittlere freie Weglänge der Elektronen wurde  $\Lambda_{\text{IMFP}} = 3,972$  nm berechnet, die sich aus der kinetischen Energie der Pt4f<sub>7/2</sub> Elektronen mit einer kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} = 1415$  eV, auf Basis der *Gries G-1* Formel aus der Software *NIST IMFP* [167], einer Dichte für das PEG von  $\rho_{\text{PEG}} = 1,12$  g/cm<sup>3</sup> [177] und der Stöchiometrie für das PEG von CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- ergibt. Daraus resultiert eine Abscheiderate von  $r_{\text{Dep}} = 2,4$  nm/h auf dem Platin Substrat. Im Pt4f Spektrum werden zwei Emissionslinien, die Pt4f<sub>7/2</sub> bei  $E_B = 71,0$  eV und die Pt4f<sub>5/2</sub> bei  $E_B = 74,4$  eV Emissionslinie, detektiert und lassen sich dem metallischen Platin zuordnen [178].

Zusätzlich befinden sich die C1s und die O1s Emissionslinien des PEG bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 286,7$  eV bei  $E_B = 533,1$  eV. Der Abstand der Emissionslinien beträgt  $\Delta E_{\text{O1s-C1s}} = 246,36$ . Für das PEG Ausgangsmaterial auf Aluminiumfolie sind die entsprechende C1s Emissionslinie bei  $E_B = 286,56$  eV und die O1s Emissionslinie bei  $E_B = 532,90$  eV mit einem Abstand von ebenfalls  $\Delta E_{\text{O1s-C1s}} = 246,34$  eV zu detektieren. Im C1s Spektrum des PEG Ausgangsmaterials ist neben der PEG C1s -C-O-C- Emissionslinie hin zu niedrigeren Bindungsenergien bei  $E_B = 284,8$  eV eine zusätzliche Schulter vorhanden, die C-C und C-H in Alkanen zugeordnet werden kann [179, 180]. Auf der einen Seite können die Alkane während der Probenpräparation an Atmosphäre auf dem PEG adsorbiert werden oder andererseits könnten sie bereits Bestandteil des PEG-Pulvers gewesen sein. PEG hat an beiden Enden Hydroxid-Endgruppen und besteht ansonsten nur aus Etherkohlenstoffen, während bei den Varianten PEGME und PEGDME Methyl- anstelle der Hydroxidendgruppen vorhanden sind, die in der XPS als C-C detektiert werden. Durch die Abwesenheit der C-C Schulter in der PEG-Dünnschicht ist davon auszugehen, dass das C-C eine Verunreinigung im Pulver und nicht PEGME oder PEGDEM zuzuschreiben ist.

Die XPS Analyse zeigt, dass sich die spektrale Signatur der PEG-Dünnschicht und des PEG Ausgangsmaterial durch den identischen Abstand der O1s und C1s Emissionslinien nicht unterscheiden lässt. Das Ausgangspulver zeigt nur eine geringfügige Verschiebung der Bindungsenergie von  $\Delta E_B = -0,1$  eV hin zu niedrigeren Werten. Darüber hinaus zeigt die PEG Dünnschicht keine Anhaltspunkte für das Aufspalten der Kette, die in einer Änderung der Endgruppen-Terminierung resultiert.

Um nachfolgende Analysen der PEG C1s und O1s Emissionslinien in den Grenzflächen durchführen zu können, ist es notwendig, Kenntnis der Kurvenform bei der Entfaltung des PEG Spektrums zu entwickeln. In den meisten Fällen lassen sich Emissionslinien durch die Pseudo-Voigt-Funktion GL(30) ausreichend gut darstellen. Sowohl an der C1s als auch an der O1s Emissionslinie kommt es zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Kurve hin zu höheren Bindungsenergien. Im C1s Spektrum kann das ein Hinweis auf die Anwesenheit von Carbonyl-Gruppen C-C=O sein, die sich im O1s Spektrum bei einer Bindungsenergie um die  $E_B = 531,5$  eV widerspiegeln sollte. Im O1s Spektrum ist an dieser Position keine Emission zu beobachten und die Verbreiterung bei höheren Bindungsenergien ist keiner anderen kohlenstoffhaltigen Verbindung zuzuordnen. Wie bereits in Kapitel 4.2.2 erklärt, kommt es in organischen

Verbindungen zur Anregung von Schwingungen, ähnlich wie in der Infrarotspektroskopie, die in Form einer Serie an diskreten Energieverlusten sichtbar wird. Zur Entfaltung wird in CasaXPS eine zu höheren Bindungsenergien modifizierte GL(30) - Funktion der Form  $A(\iota, \kappa, n)GL(\%Lorentz)$  mit  $\%Lorentz = 30$ ,  $\iota = 0,25$ ,  $\kappa = 0,125$  und  $n = 0$  angewendet.

Das geschmolzene PEG Ausgangsmaterial zeigt in der XPS eine Zusammensetzung von  $C_2O_{1,08}$ , während das verdampfte PEG eine von  $C_2O_{1,02}$  aufweist. Beide PEGs sind stöchiometrisch und durch den Verdampfungsprozess kommt es nicht zu einer Änderung der Zusammensetzung. Vergleichsspektren mit Verdampfungsversuchen von PEO300k, PEG1k und der PEO300k Referenz sind im Anhang in A. 5 bis A. 7 und die Bindungsenergien in Tabelle 6 zu sehen.

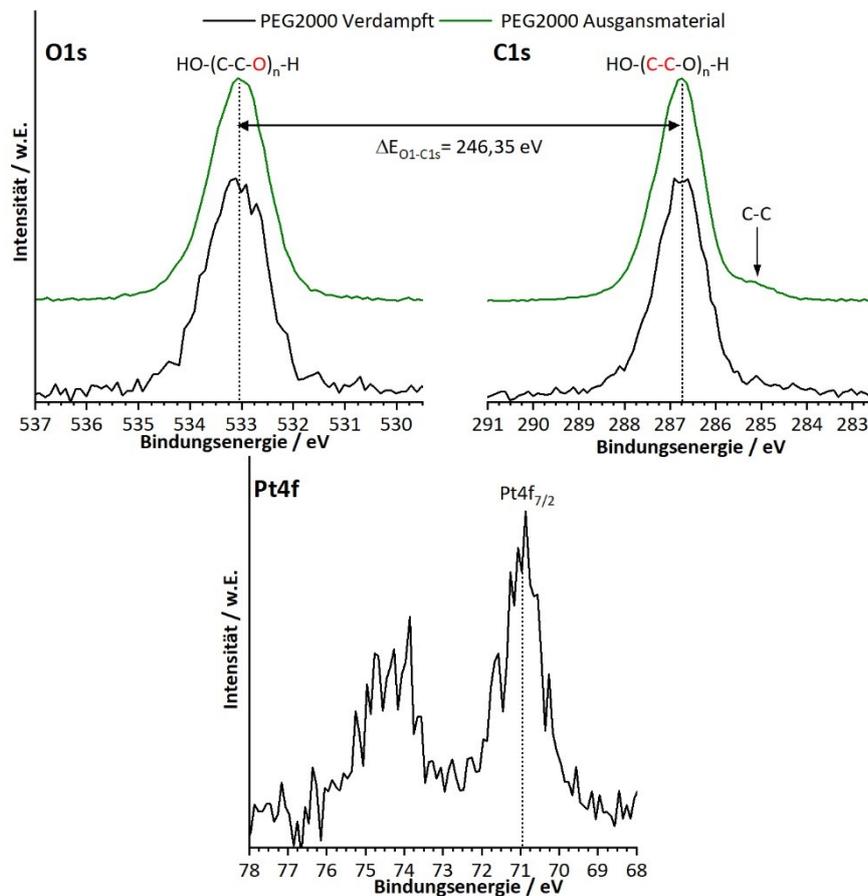


Abbildung 33: O1s, C1s und Pt4fXP Spektren der PEG2000 als Dünnschicht auf Platin (schwarz) und von des PEG Ausgangsmaterials auf Aluminium Folie (grün).

Tabelle 6: C1s, O1s und Pt4f<sub>7/2</sub> Bindungsenergien für die PEG2000 Dünnschicht, des PEG Ausgangsmaterials auf Aluminiumfolie und von PEO 300k (siehe Anhang A. 7 für Spektren), sowie ein Vergleich zu Literaturwerten.

Probenname	C1s / eV	O1s / eV	Pt4f <sub>7/2</sub> / eV	ΔE <sub>O1s-C1s</sub> / eV	Ref.
PEG Dünnschicht	286,7	533,1	71,0	246,36	-
PEG Ausgangsmaterial	286,6	532,9	-	246,34	-
PEO 300 k Anhang	286,5	532,8	-	246,32	-
Referenz PEG/PEO	286,5-286,9	~533	-	246,2-246,48	[181-187]
Referenz Platin	-	-	71,0	-	[178]

## UV/Vis-Messung der Bandlücke

Zur Bestimmung der optischen Bandlücken wurde eine Messung mit UV/Vis in Reflektion und Transmission an einer  $d = 0,7$  mm dicken,  $A = 25$  mm<sup>2</sup> großen PEG2000 und einer PEO 300k Probe durchgeführt. Die Absorptionskoeffizienten sind nach Formel 3.8 berechnet und in Abbildung 34 in einem *Tauc*-Plot aufgetragen [153]. Die direkte Bandlücke wurde durch die lineare Extrapolation mit der Abszisse bestimmt. Für das PEG2000 ergibt sich eine Bandlücke von  $E_G = 4,32$  eV und für das PEO 300k eine von  $E_G = 4,22$  eV. Beide Bandlücken liegen etwas unter der in der Literatur berichteten Bandlücke von  $E_G = 4,3 - 4,43$  eV [188, 189]. Das PEG2000 und das PEO 300k zeigen trotz des unterschiedlichen Molekulargewichts eine identische Bandlücke mit einer Abweichung von nur  $\Delta E \sim 0,1$  eV, die aus kleinen Messfehlern in der Dickenmessung und der Transmission resultieren.

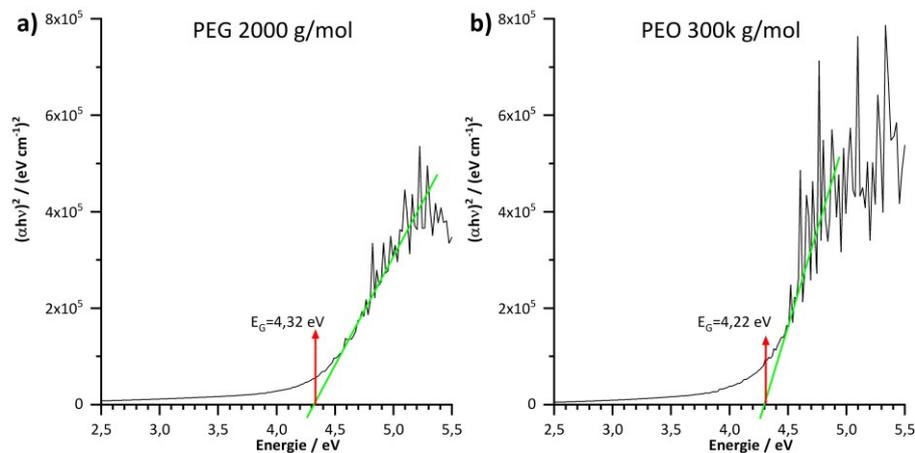


Abbildung 34: *Tauc*-Plot von a) PEG2000 b) PEO 300k gemessen in Reflektion und Transmission.

## 5.2. Abscheidung und Charakterisierung von LiTFSI Dünnschichten

Grenzflächenstudien zwischen Polymeren mit Elektroden und keramischen Elektrolyten geben bereits einen ersten Einblick, welche Reaktionen und Grenzflächenphänomene ablaufen, jedoch geben sie ein praxisfernes Szenario wieder. Wie in Kapitel 2.2.6 beschrieben, bestehen SPE aus einer Polymermatrix, in der ein Leitsalz gelöst ist. Für PEO wird, aufgrund der hohen Leitfähigkeiten, in der Regel LiTFSI verwendet [34, 109, 190]. Um die Grenzfläche für diesen SPE nachzubilden, muss das LiTFSI zeitgleich mit dem PEG abgeschieden werden. Als Verfahren für das LiTFSI wird auch das thermische Verdampfen gewählt. Zuvor wird die thermische Stabilität mittels DSC, TGA und MS analysiert.

In Abbildung 35 werden der erste und zweite Heizlauf mit dem dazwischen liegenden Kühllauf der DSC des LiTFSI Pulver im Temperaturbereich zwischen  $T = 306$  K und  $550$  K gezeigt. Im ersten Heizlauf ist ein deutlich ausgeprägtes endothermes Signal bei  $T_p = 322,7$  K und ein weiteres ausgedehntes endothermes Signal bei  $T_p = 427,1$  K zu detektieren. LiTFSI ist ein höchst hygroskopisches Salz, das Wasser in seiner Kristallstruktur einlagert, wenn es außerhalb einer Handschuhbox gelagert oder transportiert wird [191]. *Ding et al.* [192] zeigen

in ihrer DSC Studie über die Phasenübergänge von LiTFSI mit Wasser und dem daraus resultierenden Phasendiagramm, dass der Phasenübergang bei  $T_p = 322,7$  K der Beginn der Wasserauslagerung der festen  $H_2OLi$ -TFSI Phase zur festen LiTFSI  $S_1$  - Phase ist. Das zweite Signal ist die Umwandlung der flüssigen  $H_2OLi$ -TFSI Phase zur festen LiTFSI  $S_2$  - Phase, die sich über einen Bereich bis über  $T = 520$  K fortsetzt. Im zweiten Heizlauf treten zwei neue endotherme Signale bei  $T_p = 453,2$  K und  $507,7$  K auf, die dem Schmelzpunkt des LiTFSI bei  $T_p = 507,65$  K [193] und dem  $S_1$ - $S_2$  Fest-Fest-Übergang des reinen LiTFSI zuzuordnen sind [192]. Die gleichen Phasenübergänge finden sich als exotherme Signale im Kühllauf bei niedrigeren Temperaturen von  $T_p = 466,3$  K und  $384,6$  K wieder. Beide im ersten Heizlauf auftretenden endothermen Signale sind im zweiten Heizlauf nicht mehr detektierbar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die LiTFSI Proben nach einmaligem Aufheizen auf über  $T = 508$  K wasserfrei sind. Eine detaillierte Auflistung der Phasenübergangstemperaturen und -enthalpien sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

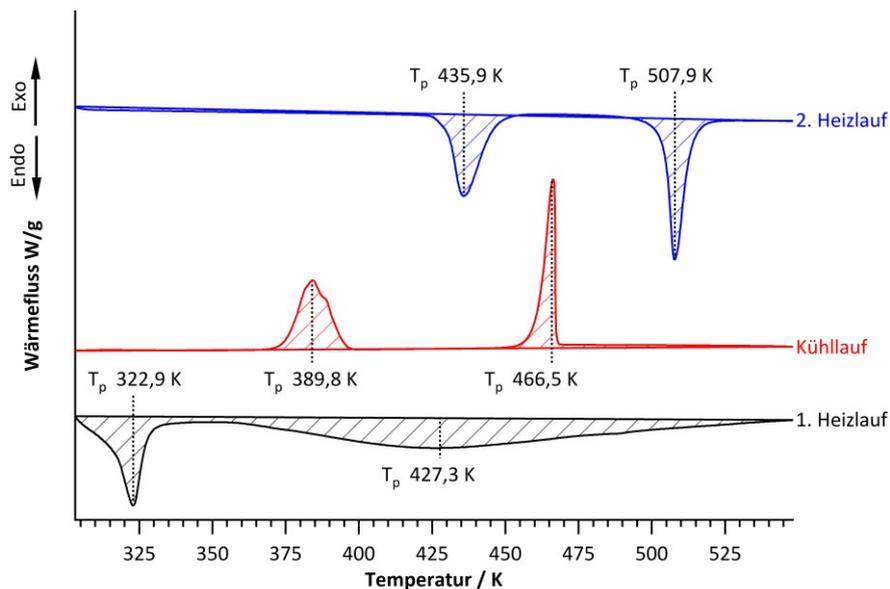


Abbildung 35: DSC-Diagramm mit dem ersten und zweiten Kühllauf sowie dem ersten Kühllauf vom LiTFSI Pulver, das zum Verdampfen verwendet wird.

Tabelle 7: Übergangstemperaturen und -enthalpien der DSC von LiTFSI aus dem ersten und zweiten Heizlauf sowie dem Kühllauf.  $T_b$ : Einsatz des Maximums,  $T_p$ : Scheitelpunkt des Maximums,  $T_e$ : Ende des Maximums.

	$T_b$ / K	$T_p$ / K	$T_e$ / K	Integral / mJ
1. Heizlauf	314,2	322,9	328,0	-491,59
	361,6	427,3	521,1	-1560,13
Kühllauf	394,3	384,4	375,4	478,44
	467,4	466,5	460,9	416,55
2. Heizlauf	429,8	435,9	446,4	-502,21
	503,9	507,9	513,4	-543,07

Das TGA-Diagramm des LiTFSI in Abbildung 36 a) zeigt, dass es im Temperaturbereich zwischen 300 K und 870 K zu insgesamt drei unterschiedlichen Prozessen mit Massenverlusten bei

T = 328, 643 und 688 K kommt. Nach dem Herstellungsprozess verbleiben geringe Mengen an Flusssäure noch im LiTFSI, welche der Temperatur T = 328 K mit einem Massenverlust von  $\Delta M = -0,6\%$  als erstes ausgasen [194]. Bis zu einer Temperatur von ungefähr T = 640 K ist ein konstanter niedriger Massenverlust zu beobachten, der durch das Auslösen von eingelagertem Wasser hervorgerufen wird. Ab Temperaturen von T = 640 K beginnt der erste Zersetzungsprozess der mit einem Massenverlust von  $\Delta M = -13,5\%$  einhergeht. Im zweiten Schritt folgt die vollständige Zersetzung bei T = 688 K mit einem Massenverlust von  $\Delta M = 75,5\%$ . Nach dem Erreichen von T = 750 K ist das LiTFSI vollständig zersetzt und es bleibt eine Restmasse von ungefähr 10 % der ursprünglichen Masse über. Aus der Ableitung des Massenverlustes in Abbildung 36 b), zeigt sich, dass es neben den zwei Hauptzersetzungsschritten zusätzlich bei T = 642 K und 710 K kleine Schultern in der Zersetzungsrate auftreten, die auf insgesamt vier verschiedene Zersetzungsstufen hindeuten. Eine Aufschlüsselung der einzelnen Schritte ist an dieser Stelle mittels TGA nicht möglich, jedoch verhält sich die gemessene TGA Kurve zu der in der Literatur von *Kerner, de Vries* und *Huang et al.* [195–197] berichteten Kurve identisch. Demzufolge kann das LiTFSI Pulver in der vorhandenen Form als Quellenmaterial für die Verdampfung von LiTFSI verwendet werden. Eine thermische Zersetzung unter T = 500 K kann aufgrund der TGA und den DSC Ergebnissen ausgeschlossen werden, denn ein Zersetzungsprozess müsste neben einem Massenverlust auch als einmaliges zusätzliches endo- oder exothermes Signal detektiert werden.

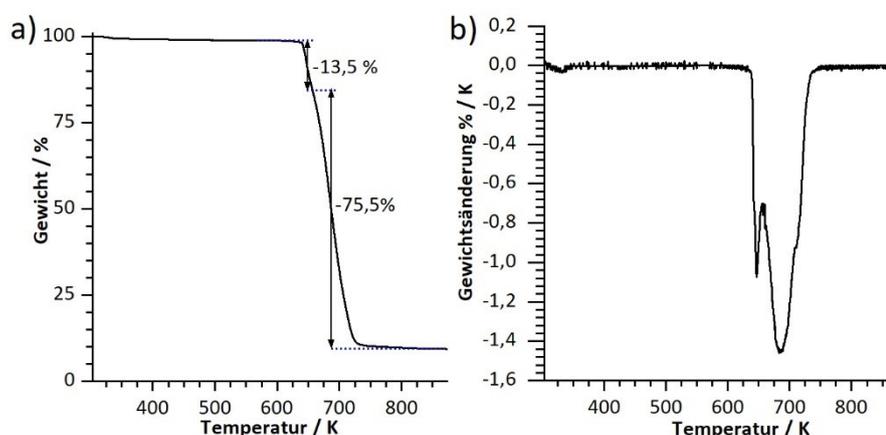


Abbildung 36: a) TGA-Kurve des LiTFSI Pulvers, das als Ausgangsmaterial für die Verdampfung verwendet wird und in b) die erste Ableitung der TGA-Kurve.

Manche Verbindungen liegen in der Gasphase als zwei verschiedene Moleküle vor, die sich erst wieder beim Kondensieren zu ihrer ursprünglichen Form verbinden [174]. Um diese mögliche Aufspaltung oder Ansammlung von Clustern des LiTFSI Molekül zu untersuchen, wurde zunächst eine massenspektroskopische Analyse vom reinen Pulver und vom Gas über der Knudsenzelle unter Depositionsbedingungen durchgeführt. Dies ist notwendig, denn die Aufspaltung von Molekülen kann deren Reaktivität gegenüber dem Substrat erheblich verändern. Abbildung 37 a) zeigt das Massenspektrum des LiTFSI Pulvers von  $m/z = 50$  bis 1700 und aufgrund der Stöchiometrie von LiTFSI mit  $C_2F_6N_1O_4S_2Li_1$  wird bei einfacher Ionisation ein

Signal bei  $m/z$  von 288 erwartet. Ein höher aufgelöster Bereich von 270 bis 400 ist in b) gezeigt. In der Übersicht zeigen sich neben einem kleinen Signal um die 290 für LiTFSI deutliche Signale bei  $m/z = 580, 867, 1154$  und  $1441$ . Hierbei handelt es sich um einfach ionisierte LiTFSI Cluster die ein Vielfaches  $n$  von  $m/z = 287$  darstellen. Zusätzlich treten Signale bei  $m/z = 89, 203, 621$  und  $908$  auf. Bei diesen Signalen handelt es sich nicht um ganze Vielfache von LiTFSI und nicht um Fragmente, die durch das Verdampfen oder die Ionisation im Massenspektrometer entstehen können. Einige beispielhafte Fragmente sind in Tabelle 8 gezeigt, darüber hinaus ist nicht näher bekannt, wie sich LiTFSI im Massenspektrometer fragmentiert. Zwischen 50 und 287 sind die zwei einzigen Signale bei  $m/z = 89$  und  $203$ , während das Fragment bei 203 nur ein einfach geladenes Fragment des LiTFSI sein kann. Dies passt jedoch zu keinem möglichen Fragment. Für Signale im niedrigen  $m/z$  Bereich wie das bei 89, gäbe es noch die Möglichkeit von mehrfach ionisierten Fragmenten, für die es allerdings keine weiteren Anhaltspunkte gibt. Für die Signale bei  $m/z = 621$  und  $908$  kann es möglich sein, dass es sich hierbei um LiTFSI Cluster handelt, die noch andere Moleküle wie z.B. Wasser aus der Atmosphäre aufgrund der hygroskopischen Natur des LiTFSI absorbiert haben.

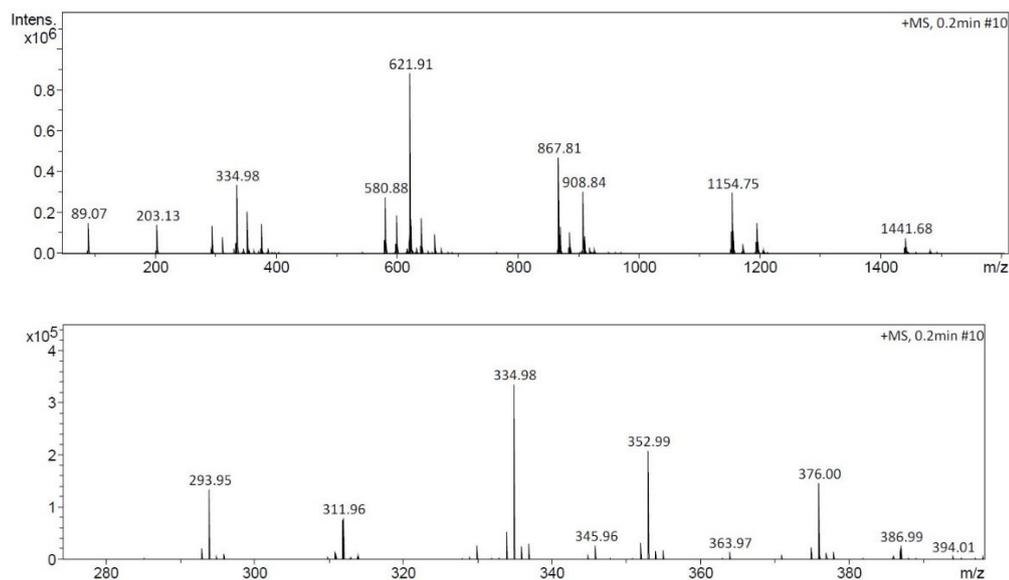


Abbildung 37: Massenspektrum von dem LiTFSI Pulver von  $m/z$  von 50 bis 1700 und Detailspektrum des LiTFSI Pulvers von  $m/z$  270 bis 400.

Tabelle 8: a) Masse in  $u$  für LiTFSI Cluster mit  $n$  LiTFSI Molekülen bei einfacher Ionisation b) Mögliche Fragmente, die bei einer Zersetzung/Fragmentierung von LiTFSI auftreten können aus der Masse in  $u$  bei einfacher Ionisation.

a)		b)	
$n$	$m / u$	Fragment	$m / u$
1	287	$SO_2 / S_2$	64
2	574	$CF_3$	69
3	861	$SO_2CF_3$	133
4	1148	$NSO_2CF_3$	147
5	1435	$LiNSO_2CF_3$	154
6	1722	$N(SO_2CF_3)_2$	280

Neben dem intakten Molekül und der Bildung von Clustern ist eine vollständige Fragmentierung in die Elemente des LiTFSI vorstellbar. Die Abbildung 38 zeigt das im UHV aufgenommene Detail Spektrum des  $m/z$  Bereiches zwischen 0 und 75 zwischen einer Tiegeltemperatur von  $T_{\text{Tiegel}} = 373 \text{ K}$  bis  $583 \text{ K}$ . Alle Spektren zeigen Signale bei von  $m/z = 1,2, 6,7, 12$ -und  $32$  für die Elemente von LiTFSI; Lithium, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor und Schwefel sowie Wasserstoff (nicht im LiTFSI). Zusätzlich sind noch Signale für  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $m/z = 18$ ,  $\text{N}_2$  mit  $28$  und  $\text{CO}_2$  mit  $44$  vorhanden. Die drei verbleibenden Signale lassen sich nicht mehr eindeutig zuordnen. Das Fragment mit  $m/z = 48$  kann von S-O stammen und für  $m/z = 64$  können sowohl  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{S}_2$  zutreffen. Wird die Tiegeltemperatur auf  $T_{\text{Tiegel}} = 573 \text{ K}$  erhöht, nehmen alle Signale in ihrer Intensität zu und es treten erhebliche Begleitsignale neben den Hauptsignalen im Vergleich zu niedrigen Temperaturen auf. Die Elemente Lithium, Kohlenstoff und Stickstoff steigern ihre Intensität am stärksten, während der Wassergehalt konstant bleibt und somit wahrscheinlich nicht aus dem LiTFSI, sondern aus dem Restgas des Vakuums stammt. Bei  $m/z = 69$  erscheint ein Signal, das dem Fragment der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zugeordnet werden könnte. Es ist unwahrscheinlich, dass die neu detektierten Fragmente erst durch die Fragmentierung des LiTFSI im Massenspektrometer entstanden sind. Denn bereits Temperaturen von  $T_{\text{Tiegel}} = 513 \text{ K}$  sind ausreichend um LiTFSI in die Gasphase zu überführen und somit wäre die Fragmentierung im Massenspektrometer bereits ab diesen Temperaturen sichtbar. Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Massenspektroskopie weniger aussagekräftig, als erhofft. Die Massenspektren zeigen Signale, die sowohl vom LiTFSI als auch von organischen Verbindungen aus der Atmosphäre stammen können oder die sich noch im Tiegel befinden. Außerdem ist nicht eindeutig klar, ob die zu LiTFSI gehörenden Fragmente durch thermische Zersetzungen oder durch die Fragmentierung im Massenspektrometer erzeugt worden sind.

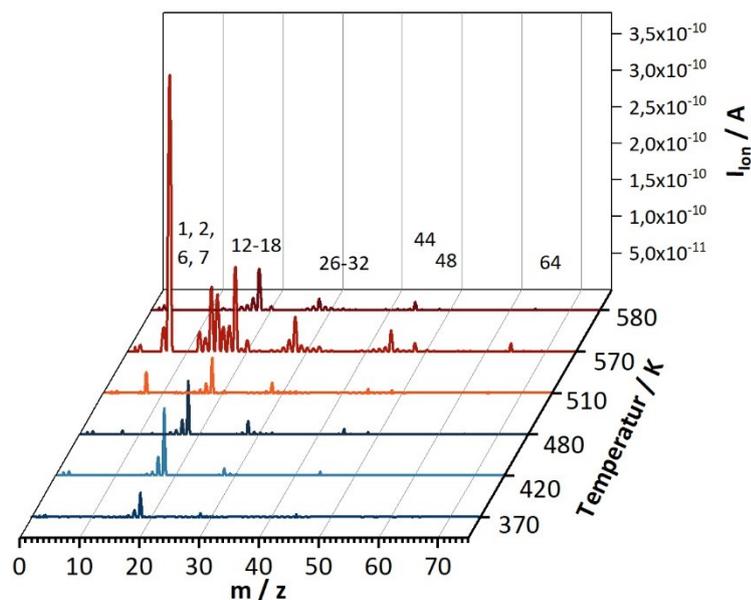


Abbildung 38: Massenspektrum des LiTFSI Dampf im UHV von  $T_{\text{Tiegel}} = 373 \text{ K}$  bis  $583 \text{ K}$ .

---

## XPS Analyse

Gerade erst präparierte LiTFSI Dünnschichten auf Platin Substraten wurden mittels XPS analysiert und mit den Spektren des LiTFSI Pulvers verglichen, dass zur Verdampfung verwendet wird. Das LiTFSI Pulver wurde in der Handschuhbox auf Indium Pulver gedrückt und mit der Argon gefüllten Transferkammer in das Daisy-BAT System eingeschleust. Weil Pulver während der XPS, trotz Indium Folie und guter Leitfähigkeit, zu Aufladungseffekten tendieren, muss die LiTFSI Pulverprobe mit aktiven Neutralisator gemessen werden. In Abbildung 39 sind die XP Spektren der Li1s, S2p, C1s, N1s, O1s und F1s Emissionslinien der LiTFSI Dünnschichten und des Pulvers gezeigt. Die Tabelle 9 fasst alle Bindungsenergien, den Abstand der Kernniveaus und die Literaturwerte zusammen.

Als erstes werden die Spektren der Pulverprobe untersucht. Wegen der Aufladung wurde die Bindungsenergie der Spektren auf die der Dünnschichtprobe referenziert. Für die Verschiebung wurden die Position der CF<sub>3</sub> C1s Emissionslinien verwendet. Das F1s Spektrum zeigt zwei Emissionen Die intensivere Emissionslinie bei E<sub>B</sub> = 688,0 eV stammt vom CF<sub>3</sub> des LiTFSI und ist von einer kleinen Emissionslinie bei niedrigeren Bindungsenergien von E<sub>B</sub> = 685,25 eV begleitet, die von LiF stammt [124, 198–201]. Beide, O1s und N1s Spektrum zeigen jeweils nur eine Emission von LiTFSI bei entsprechenden Bindungsenergien E<sub>B</sub> = 532,3 eV und E<sub>B</sub> = 398,9 eV. Dagegen zeigt das C1s Spektrum zum einem die Emissionslinie der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI bei E<sub>B</sub> = 292,2 eV und zusätzlich eine Emissionslinie bei E<sub>B</sub> = 284,80 eV, die von einfachen Kohlenwasserstoffen (C-C und C-H) stammt. Im S2p Spektrum zeigt das LiTFSI sein Maximum bei E<sub>B</sub> = 168,6 eV und eine kleine Schulter hin zu kleineren Bindungsenergien, bei denen es sich um folgende mögliche Verbindungen handelt: Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [31, 200, 202–206]. Mit einem Sauerstoff zu Schwefel Verhältnis von 3:1 ist diese Emissionslinie eindeutig Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zuzuordnen. Zuletzt ist im Li1s Spektrum nur die Emissionslinie für LiTFSI bei E<sub>B</sub> = 56,45 eV vorhanden. Die Bindungsenergien des Pulvers liegen innerhalb des Fensters, dass in der Literatur diskutiert wird, siehe Tabelle 9 a). Dennoch sind für LiTFSI die absoluten Bindungsenergien präzise angegeben. Es werden Abweichungen von bis zu ΔE<sub>B</sub> = 1 eV beobachtet oder Nachkommastellen weggelassen. Deutlich aussagekräftiger als die absolute Bindungsenergie sind die Abstände zwischen den Kernniveaus, die in Tabelle 9 b) gezeigt werden, da hier Aufladungen oder Fermi-Niveau Verschiebungen keine Rolle spielen. Zum Vergleich wurden die Abstände von *Ensling* [181] und *Dedryvère et al.* [207] aufgrund ihres vollständigen Satzes an Emissionslinien genommen und am Beispiel des Abstandes C1s-S2p<sub>3/2</sub> diskutiert. Für die Pulverprobe ergibt sich ein Abstand der Maxima von ΔE<sub>C1s-S2p3/2</sub> = 123,6 eV und aus den Daten von *Dedryvère et al.* lässt sich ebenso ein Abstand von ΔE<sub>C1s-S2p3/2</sub> = 123,8 eV berechnen. Im Datensatz von *Ensling* beträgt der Abstand dagegen ΔE<sub>C1s-S2p3/2</sub> = 123,9 eV, um +0,3 eV über dem gemessenen Wert in dieser Arbeit. Die weiteren Abstände von *Dedryvère et al.* decken sich bis auf geringfügige Abweichungen von unter ±0,1 eV mit denen des gemessenen Pulvers. Zu den Messungen von *Ensling* gibt es größere Abweichungen, insbesondere aufgrund des im Vergleich zu den anderen Emissionslinien sehr niedrig liegenden Sauerstoffes bei E<sub>B</sub> = 532,5 eV. Das gemessene

Pulver kann aufgrund der guten Übereinstimmung und der Qualität des Spektrums als Referenzmessung für die späteren Grenzflächen verwendet werden.

Die LiTFSI Dünnschicht zeigt, bis auf das C1s Spektrum, eine identische spektrale Signatur im Vergleich zur Pulver Probe, obwohl sie ein niedrigeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweist. Die Abstände der Kernniveaus sind mit einer Abweichung von maximal  $\pm 0,1$  eV zwischen der LiTFSI Pulver und Dünnschicht Probe gleich groß. Im F1s Spektrum ist neben der LiTFSI Emissionslinie eine kleine Schulter der LiF F1s Emission vorhanden, während die O1s, N1s, S2p und Li1s Spektren nur aus der jeweiligen LiTFSI Emission bestehen und sich nicht vom Spektrum des Pulvers unterscheiden lassen. Zugleich zeigt das C1s Spektrum nur die Emissionslinie der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI bei E<sub>B</sub> = 292,2 eV und keine weiteren Signale. Daraus lässt sich schließen, dass bei ausreichend langem Vorheizen des Tiegels keine kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen in die Schicht eingebracht werden.

Tabelle 9: a) Bindungsenergien des LiTFSI aus der Dünnschicht, dem Pulver und der Literatur zum Vergleich. b) Abstände zwischen den verschiedenen Kernniveaus. Die Literaturwerte wurden aus den Datensätzen von Ensling [181] und *Dedryvère et al.* [207] berechnet, da nur diese alle Kernniveaus enthalten.

a)

Orbital BE. / eV	Li1s / eV	S2p <sub>3/2</sub> / eV	C1s / eV	N1s / eV	O1s / eV	F1s / eV	Ref.
Dünnschicht	55,6	168,6	292,2	398,9	532,3	688	-
Pulver	55,7	168,6	292,2	398,9	532,3	688	-
Literatur	56,0-57,0	168,7-169,7	292,6-293,3	399,3-399,7	532,5-533,1	688,5-689,1	[31, 181, 200, 207–211]

b)

ΔBE	S2p <sub>3/2</sub> -Li1s / eV	C1s-S2p <sub>3/2</sub> / eV	N1s-C1s / eV	O1s-N1s / eV	F1s-O1s / eV
Dünnschicht	112,86	123,6	106,7	133,4	155,7
Pulver	112,92	123,6	106,7	133,4	155,7
Ensling [181]	-	123,9	106,4	132,8	156,6
Dedryvère [207]	113,3	123,8	106,6	133,5	155,5

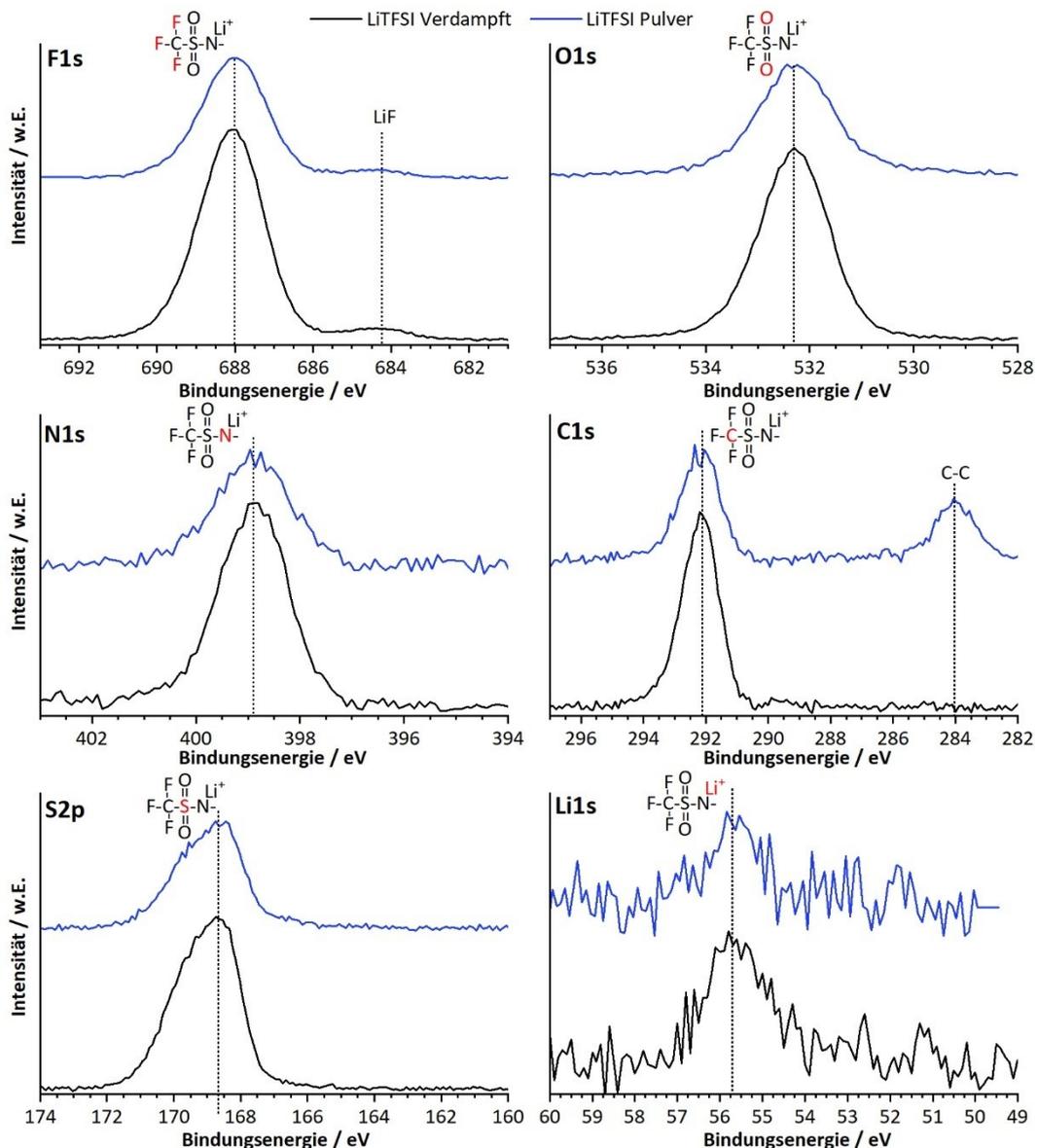


Abbildung 39: XP Spektren der LiTFSI Dünnschicht auf Sauerstoff und Kohlenstoff freiem Platin (**schwarz**) und das LiTFSI Ausgangspulver von Sigma Aldrich, das auf Indium Folie gedrückt ist und mit aktiven Neutralisator gemessen wurde (**blau**).

In beiden Proben sind im F1s Spektrum Emissionen von LiF vorhanden. Auf der einen Seite kann das LiF aus der LiTFSI Pulver Probe aus Reaktionen mit Flusssäure entstanden sein, denn Spuren von Flusssäure Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess wurden per TGA von *Lu et al.* [194] nachgewiesen. Auf der anderen Seite ist dieser Bildungsprozess für die Dünnschichten ausgeschlossen, denn wie in der TGA gezeigt, verdampft das Flusssäure bei Temperaturen leicht über der Raumtemperatur, sodass es bei der Verdampfungstemperatur des LiTFSI von  $T_{\text{Tiegel}} = 508 \text{ K}$  nicht mehr in der Schmelze vorhanden ist. Neben den LiF-Verunreinigungen sind in beiden S2p Spektren Emissionen von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  vorhanden, die nicht auf die Reaktion mit Flusssäure zurückzuführen sind. Berichte über die Stabilität von LiTFSI von *Sharova et al.* und *Dedryvère et al.* [209, 212] zeigen, dass sich LiTFSI im Röntgenstrahl zersetzt und sowohl LiF als auch  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  sich hierdurch bilden. Ähnliche durch Röntgenstrahlen

induzierte Zersetzungen kommen auch in fluorierten Kohlenstoffverbindungen wie Polyvinylidenfluorid während XPS Analysen vor, wie von *Duca et al.* berichtet [213].

Hinsichtlich des unbestimmten Einflusses der Röntgenstrahlen wurde die LiTFSI Dünnschicht für  $t_{X\text{-ray}} = 1$  und 150 min der Al K $\alpha$  Strahlung mit  $P = 50$  W ausgesetzt. Die F1s und S2p Spektren sind in Abbildung 40 gezeigt. Im F1s Spektrum mit  $t_{X\text{-ray}} = 1$  min Bestrahlung ist ausschließlich die Emissionslinie des LiTFSI und kein Signal vom LiF vorhanden. Anschließend wurde der Messpunkt an eine neue und nicht bestrahlte Stelle bewegt und eine Messung mit einer Dauer von  $t_{X\text{-ray}} = 150$  min aufgenommen. In Folge dessen reduzierte sich die Intensität der LiTFSI Emissionslinie und zeitgleich konnte die Emissionslinie von LiF detektiert werden. Im Falle der S2p Emission wird weder die Intensität verringert, noch ist die Emissionslinie des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> im Spektrum vorhanden. Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die LiF Bildung durch den Röntgenstrahl hervorgerufen wird und die LiTFSI Schicht ohne Reaktionsprodukte auf dem Platinsubstrat abgeschieden worden ist. Einen Zusammenhang zwischen dem Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und dem Röntgenstrahl in reinen LiTFSI Schichten konnte nicht nachgewiesen werden.

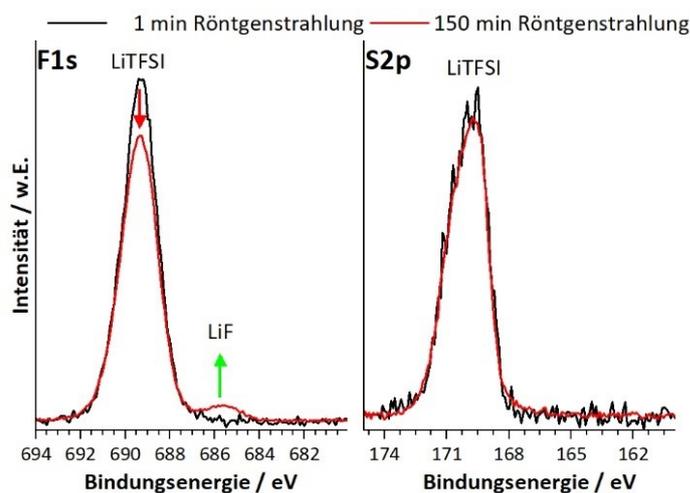


Abbildung 40: F1s und S2p Spektren der LiF Dünnschicht nach  $t_{X\text{-ray}} = 1$  min Bestrahlung (schwarz) und an einer zweiten Stelle nach  $t_{X\text{-ray}} = 150$  min (rot).

Die Ergebnisse aus der Masterarbeit über Perowskit-Solarzellen von *Prabowo* am Daisy-Sol, zeigen auch, dass es in einer mit Lösung hergestellten Proben zur LiF Ausbildung kommt und dass Schwefelverbindungen abseits des LiTFSI nämlich Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> vorhanden sind [214]. In seinen durch thermisches Verdampfen hergestellten Proben, waren beide Verunreinigungen in geringeren Maßen vorhanden, als in den mit Lösung hergestellten Proben. Diese Befunde deuten bereits darauf hin, dass sich das Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nur in Anwesenheit anderer organischer Verbindungen bildet wie auch durch das Co-Verdampfen von PEG und LiTFSI bestätigt werden kann, siehe Kapitel 5.3.

Die Abbildung 41 zeigt als Balkendiagramm die Stöchiometrie des LiTFSI. Die Stöchiometrie wurde auf eine Menge von sechs Fluor normiert und die ideale Stöchiometrie in blau dargestellt. Für das LiTFSI Pulver ergibt sich eine Zusammensetzung von

$\text{Li}_{1,29}\text{C}_{1,76}\text{F}_6\text{N}_{1,17}\text{O}_{4,03}\text{S}_{2,04}$ . Es mangelt an Kohlenstoff, dagegen sind Lithium sowie Stickstoff überstöchiometrisch. Für die Dünnschicht ergibt sich bis auf einen Schwefelmangel (Lithium konnte nicht bestimmt werden) ein ähnliches Bild mit der Zusammensetzung von  $\text{Li}_x\text{C}_{1,67}\text{F}_6\text{N}_{0,98}\text{O}_{3,97}\text{S}_{1,24}$ . Durch das weniger starke Signal und aufgrund des starken Rauschens zeigt der S2p die stärkste Abweichung, dennoch liegen die beiden Zusammensetzungen sehr nahe beieinander.

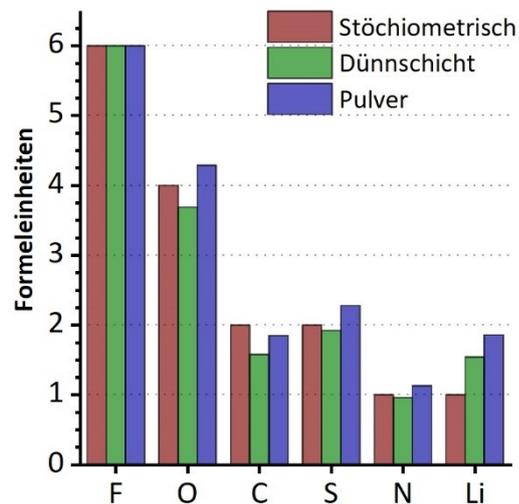


Abbildung 41: Stöchiometrie für die LiTFSI Dünnschicht und des LiTFSI Pulvers im Vergleich zur idealen Stöchiometrie.

### 5.3. Co-Abscheidung von PEG+LiTFSI Dünnschichten

Um die Reaktivität zwischen dem PEG und dem LiTFSI zu untersuchen, wurden für eine Dauer  $t_{\text{Dep}} = 30$  min PEG jeweils zusammen mit LiTFSI auf ein Platin Substrat aufgedampft. Die vorherigen Abscheidungen haben gezeigt, dass es auf dieser Oberfläche nicht zu Reaktion mit dem Platin kommt. Zusätzlich wird über eine zeitabhängige Messung der Einfluss des Röntgenstrahls auf die Ausbildung der Reaktionsprodukte untersucht.

Die F1s, O1s, C1s und S2p Spektren der Co-verdampften PEG+LiTFSI Schicht mit einer Messdauer von  $t_{\text{x-ray}} = 180$  min sind in Abbildung 42 gezeigt. Es kann zunächst festgehalten werden, dass auch bei der Co-Deposition die spektralen Beiträge der untersetzten Komponenten deutlich überwiegen. Wie bereits in den reinen LiTFSI Spektren zu erkennen war, kommt es auch diesmal zur Ausbildung von LiF (~6,3 at%). Dies ist, deutlich an der LiF Emissionslinie bei  $E_B = 685,1$  eV zu erkennen. Im C1s Spektrum sind neben den Emissionslinien des LiTFSI bei  $E_B = 292,9$  eV und des PEG bei  $E_B = 286,8$  eV Schultern an beiden Seiten der Emissionslinie erkennbar. Diese Schultern bestehen aus C-C=O (~ 4,0 at%), R-O-Li (~2,0 at%) und C-C (~2,0 at%). In der PEG+LiTFSI Schicht wird im S2p Spektrum auch die Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  bei  $E_B = 167,2$  eV (~6,4 at%) beobachtet, was in reinen LiTFSI Schichten nicht vorkommt. Diese Entwicklung ist auch am O1s durch die Entwicklung einer kleinen Schulter hin zu niedrigeren Bindungsenergien zu beobachten.

Ein vergrößerter Ausschnitt der F1s, O1s, C1s und S2p XP Spektren des Co-Verdampfens von PEG und LiTFSI auf Platin mit den Emissionslinien der Reaktionsprodukte ist in Abbildung 43 gezeigt. Die rote Kurve zeigt die Messung mit einer Dauer von  $t_{X\text{-ray}} = 1$  min direkt nach der Deposition, während die schwarze Kurve den gleichen Messfleck nach  $t_{X\text{-ray}} = 180$  min zeigt. Wie bereits bei den reinen PVD LiTFSI Schichten kommt es bei längeren Bestrahlungszeiten im F1s Spektrum zur Ausbildung von LiF bei  $E_B = 685,1$  eV neben der LiTFSI Emission. Die Interpretation des C1s Spektrums für die Bestrahlungszeit von  $t_{X\text{-ray}} = 1$  min ist aufgrund des ausgeprägten Rauschens im Spektrum nicht so eindeutig wie für  $t_{X\text{-ray}} = 180$  min. Dennoch zeigen beide Spektren bei  $E_B = 292,9$  eV und bei  $E_B = 286,75$  eV jeweils die für LiTFSI und PEG Signale typische Emissionen. Die PEG Emission zeigt in beiden Spektren bei niedrigeren Bindungsenergien eine Schulter, die aus C-C, und R-O-Li Komponenten besteht. Die Schulter zu hohen Bindungsenergien nach  $t_{X\text{-ray}} = 180$  min lässt sich der Ausbildung einer C-C=O Spezies zuschreiben, die nach  $t_{X\text{-ray}} = 1$  min noch nicht vorhanden ist. Die XP Spektren zeigen, dass die Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  unter der Einwirkung von Röntgenstrahlung nur in Präsenz von PEG und der parallelen Bildung von C-C=O zu beobachten ist. Der Schwefel und seine Bindungen im LiTFSI scheinen durch den Röntgenstrahl nicht unmittelbar betroffen zu sein, ansonsten muss die Zersetzung bei reinen PVD LiTFSI Schichten zu beobachten sein, obwohl die Bindung zwischen C-S und S-N die schwächsten im LiTFSI Molekül sind [111]. Die Reaktion, bei der sich das  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  und C-C=O bilden, ist vermutlich eine Folgereaktion, welche durch das Brechen der C-F Bindung ausgelöst wird. Eine genaue Beschreibung des Reaktionspfades ist auf Grundlage dieser XP Spektren nicht weiter möglich.

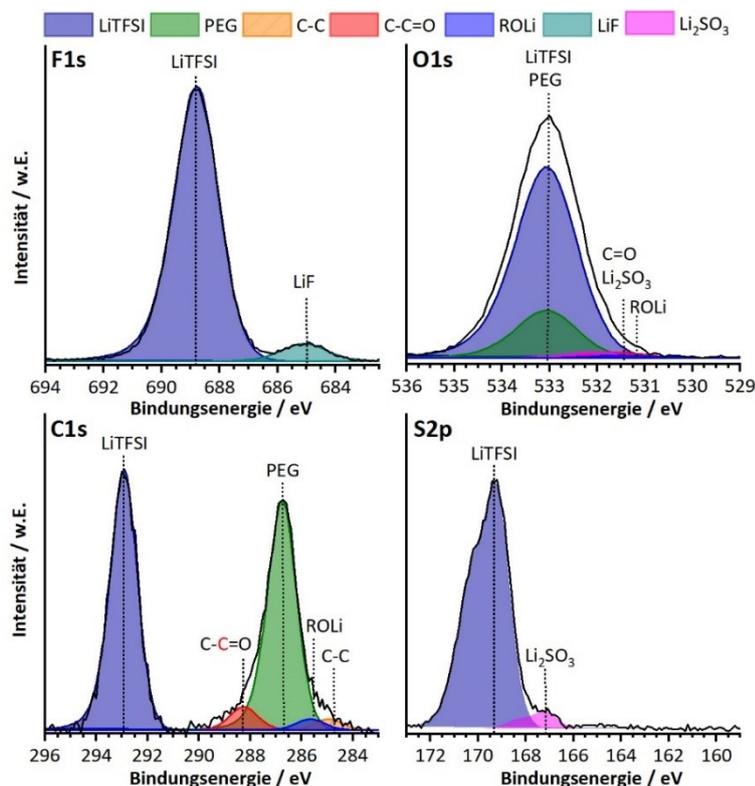


Abbildung 42: F1s, O1s, C1s und S2p Spektren von Co-verdampften PEG+LiTFSI auf Platin mit der Entfaltung der Emissionslinien.

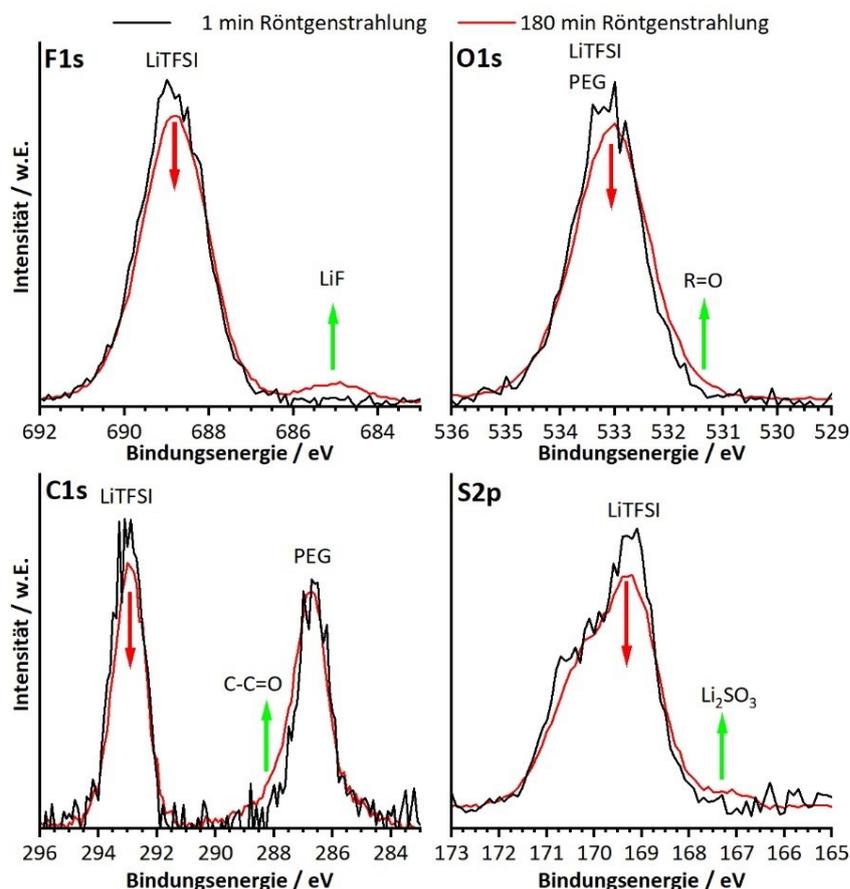


Abbildung 43: F1s, O1s, C1s und S2p XP Spektren des co-verdampften PEG+LiTFSI auf Platin mit zeit abhängiger Messung für  $t_{x\text{-ray}} = 1$  und 180 min.

### Bandlücke von PEG mit LiTFSI

Eine mögliche Ursache für das verringerte Stabilitätsfenster ist die reduzierte Bandlücke durch z.B. darin auftretende parasitäre Zustände, die durch Wechselwirkungen zwischen Anionen und Elektrodenoberflächen oder durch die Komplexbildung zwischen Salz und Polymer gebildet werden. Für das System PEO mit LiTFSI gibt es Dichtefunktionstheorie-Berechnungen von *Unge et al.*, die eine Reduzierung der Bandlücke auf bis zu  $E_G = 0,6$  eV vorhersagen und abhängig von der LiTFSI Konzentration ist [48].

Aus diesem Grund wurde eine dünne SPE Membran aus PEG2000 mit LiTFSI im mit einem Ethersauerstoff (EO) zu Lithium des LiTFSI Verhältnis (EO:Li) von 10:1 auf einem Mikroskop-Objektträger hergestellt und in UV/Vis in Transmission und Reflektion gemessen. Aus der *Tauc*-Auftragung in Abbildung 44 ergibt sich eine Bandlücke von  $E_G = 3,73$  eV. Sie ist somit um ca. 0,6 eV niedriger, als die von reinem PEG2000. Eine Verringerung der Bandlücke in PEO durch die Bildung von Komplexen ist bereits mit anderen Salzen wie LiFSI oder NaFeF<sub>4</sub> beobachtet worden [189, 215]. Dass es sich bei der Verringerung der Bandlücke um Zustände von ungelöstem LiTFSI handeln könnte, ist unwahrscheinlich, weil LiTFSI eine Bandlücke zwischen  $E_G = 5,3$  eV ( $E_{\text{LUMO}} = -2,26$  eV,  $E_{\text{HOMO}} = -7,60$  eV) [216] und  $E_G = 7,2$  eV ( $E_{\text{LUMO}} = 1,71$  eV,  $E_{\text{HOMO}} = -8,93$  eV) [217] aufweist und eine ähnliche HOMO-Position wie das

PEG besitzt. Eine Messung mit der UV/Vis für LiTFSI im Bereich größerer Bandlücken ist aufgrund der kleineren Bandlücke des Substrates nicht möglich [218]. Details zu dieser Abschätzung über die HOMO-Onset Position, d.h. der Einsatz der HOMO-Zustände im PE Spektrum hin zu niedrigen Bindungsenergien, und die Austrittsarbeit werden im folgenden Kapitel gegeben.

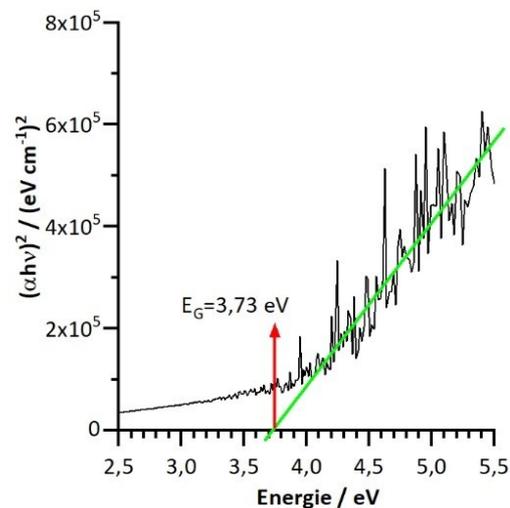


Abbildung 44: *Tauc*-Plot von PEG mit LiTFSI und EO:Li von 10:1, gemessen in Reflektion und Transmission.

#### 5.4. Abscheidung und Charakterisierung von LiF-Dünnschichten

Lithiumfluorid als binäres Lithiumsalz kommt in der natürlich entstehenden SEI vor und ist gegenüber metallischem Lithium stabil, wodurch es auf der Anodenseite häufig in künstlichen SEI verwendet wird (siehe Eigenschaften in Kapitel 2.3.4). Auch an Elektrolyt-Elektrolyt Grenzflächen kann LiF zu einer Verringerung des Grenzflächenwiderstandes beitragen. Durch die Beschichtung von LLZTO mit 2 gew.% LiF konnten *Yutao Li et al.* die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Bildung durch Feuchtigkeit reduzieren und zusätzlich die Grenzflächenwiderstände zwischen der Lithium Metall Anode und des PEO/LiTFSI SPE reduzieren [52]. Erste Versuche in der Arbeitsgruppe, um reine LiF Dünnschichten mittels thermischen Verdampfens abzuscheiden, enthielten starke Verunreinigungen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [219].

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften von LiF Beschichtungen wurde ein neues HF-Magnetronspalter-Abscheidungsverfahren für LiF etabliert. Als Target wird ein 2" planares und rundes LiF Target mit 99,9% Reinheit von *Alineason Materials Technology* verwendet. Es besteht aus 3 mm LiF, das mit Indium auf 3 mm Kupfer geklebt ist. Ein Auszug der Reinheit des gelieferten Targets ist im Anhang A. 3 gezeigt. In diesem Kapitel wird als erstes die Abscheidung von LiF Schichten auf den inerten Substraten TiN, Cu, Pt und einem <111> Silizium-Wafer optimiert und mittels XPS, XRD, REM und EIS analysiert. Diese Messreihen wurden im Rahmen der Master-Thesis von *Philipp Müller* durchgeführt und eine detaillierte Beschreibung aller Messungen sind in [220] zu finden.

---

## Abscheideparameter, -raten, Zusammensetzung und Leistungsvariation

Die LiF-Schichten werden in der Elektrolytkammer des Daisy-BATs auf der zentralen rotierenden Bühne abgeschieden. Die Höhe der Stage liegt bei  $Z_{\text{Bühne}} = 32$  mm und der Abstand des Magnetrons bei  $Z_{\text{Magnetron}} = 70$  mm. Diese Parameter werden für alle folgenden Experimente konstant gehalten. Um die Zusammensetzung des LiF nicht zu verändern, wird als Prozessgas ausschließlich Argon mit einem Fluss von  $\dot{V}_{\text{Ar}} = 6$  sccm bei einem Prozessdruck von  $p_{\text{Prozess}} = 5 \cdot 10^{-1}$  Pa verwendet, während der Basisdruck der Kammer bei ca.  $p_{\text{Basis}} = 1 \cdot 10^{-7}$  Pa liegt.

Oberflächenmorphologie - Zunächst werden die Morphologie der Schichten und die Abscheideraten untersucht. Die ersten Schichten werden, unter den oben genannten Bedingungen, bei einer Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 30$  W und 40 W auf einem  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer für  $t_{\text{Dep}} = 24$  h bzw. für  $t_{\text{Dep}} = 20$  h abgeschieden. Die Sekundärelektronen (SE) -Bilder aus dem REM der 30 W-Schichten sind in Abbildung 45 a) – c) und die der  $P_{\text{Sputter}} = 40$  W in d) und e) gezeigt. An der Bruchkante in a) mit einer 18000x Vergrößerung ist eine hellere und homogene LiF Schicht auf dem Silizium-Wafer zu erkennen, dessen Dicke mit  $d = 120$  nm bestimmt wird, was einer Abscheiderate von  $r_{\text{Dep}} = 5$  nm/h entspricht. Hierbei ist gut zu erkennen, dass die Schicht eine geringe Rauigkeit aufweist und gleichmäßig abgeschieden wurde. Es sind zudem keine einzelnen Körner zu erkennen. In b) mit 560x Vergrößerung sind auf der gesamten Oberfläche gleichmäßig hügelartige Verunreinigungen mit einer Größe zwischen 1 bis 10  $\mu\text{m}$  verteilt. Der Ursprung und um welche Art von Verunreinigung es sich handelt, kann nach der Beschichtung nicht mehr genau bestimmt werden. Eine Vergrößerung der Verunreinigung in c) zeigt, dass diese sich bereits zu Beginn der Abscheidung auf der Oberfläche des Silizium-Wafers befunden haben müssen, weil die Partikel von der LiF-Schicht bedeckt werden. Die Silizium-Wafer wurden, wie alle anderen Substrate, in Isopropanol und Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Es kann jedoch vorkommen, dass Partikel aus der Kammerdecke auf das Substrat fallen. Insbesondere dann, wenn mechanische Elemente, wie die Blenden, bewegt werden. Die in d) gezeigten SE-Bilder, mit einer Sputterleistung von  $P_{\text{Sputter}} = 40$  W für  $t_{\text{Dep}} = 20$  h, zeigen keine dieser hügelartigen Verunreinigungen. Die LiF-Schicht wurde homogen abgeschieden und neben vereinzelt hellen Partikeln in der Mitte, sind keine groben Verunreinigungen wie bei  $P_{\text{Sputter}} = 30$  W zu sehen. Es ist bei diesen Partikeln davon auszugehen, dass sie erst nach der Abscheidung auf die Schicht gelangt sind, weil diese nicht, wie zuvor, vom LiF überzogen wurden. Neben den Partikeln sind in der Mittel vereinzelt scharfkantige Strukturen zu sehen, bei denen es sich um LiF-Körner handeln könnte. Sie sind jedoch nicht homogen auf der gesamten Probe verteilt. Als Indikator, dass es sich um LiF Kristallite handelt, ergibt sich aus Bild e) nach einer Stunde LiF Abscheidung, das nur eine homogene glatte Oberfläche ohne jegliche Art von Strukturierung zeigt.

Bei allen Proben ist auffallend, dass sie sich ohne Probleme im REM messen lassen, obwohl LiF aufgrund seiner großen Bandlücke ein elektrischer Isolator ist und infolge dessen erhebliche Aufladungen im REM erwartet werden würden.

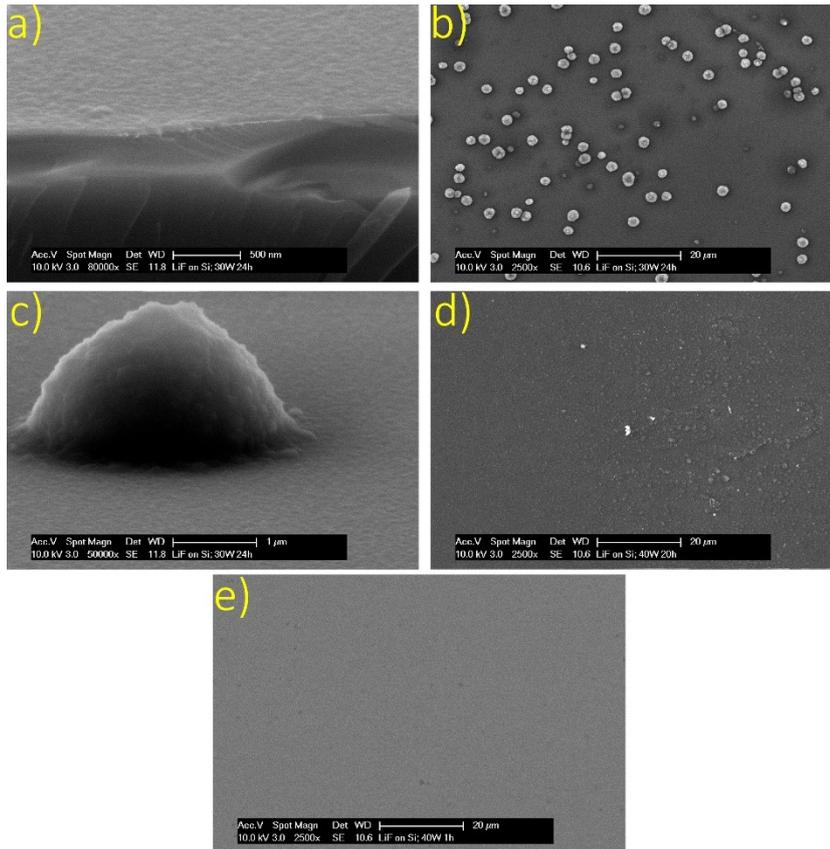


Abbildung 45: SE-REM-Bilder von LiF Schichten mit einer Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 24\text{h}$  in a) - c) mit einer Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 30\text{ W}$  und in d) - mit  $P_{\text{Sputter}} = 40\text{ W}$  für  $t_{\text{Dep}} = 20\text{h}$  und e)  $t_{\text{Dep}} = 1\text{h}$ . Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 4,5 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: a) 80.000x wird zu 18.000x, c) 50.000x wird zu 11.200x und b, d, e) 2500x wird zu 560x.

**Kristallstruktur** - Die Kristallstruktur des LiF wird an einer LiF-Dünnschicht gemessen, die für  $t_{\text{Dep}} = 19\text{ h}$  mit einer Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 40\text{ W}$  bei Raumtemperatur auf einem  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer abgeschieden worden ist. Die Dünnschicht wurde bis zur Messung im UHV gelagert und ohne Schutzgas im *Bruker D8* vermessen. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, kristallisiert LiF in der Natriumchlorid-Struktur (oft auch Kochsalz-Struktur genannt) und besitzt drei größere Reflexe bei  $2\theta = 38,17^\circ$ ,  $44,37^\circ$  und  $64,55^\circ$  [125, 221, 222]. Zudem zeigt LiF auf einigen Substraten epitaktische (TiN) oder stark texturierte Kristallstrukturen (Si(200)) [115]. Im Diffraktogramm in Abbildung 46 sind ein starker Reflex bei  $2\theta = 28,60^\circ$ , der von dem Si (111) Substrat stammt [223] und ein kleiner Reflex bei  $2\theta = 29,55^\circ$  zu sehen. Durch die verwendete Bragg-Brentano Geometrie können Einkristalle und stark strukturierte Schichten oftmals nicht detektiert werden, weil die Wahrscheinlichkeit, dass die Netzebenen parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind und somit die Beugungsbedingung erfüllen unwahrscheinlich sind. Hingegen wird angenommen, dass das LiF auf dem  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer amorph vorliegt. Veröffentlichte Resultate von *Li et al.* zeigen, dass bei Raumtemperatur abgeschiedenes LiF auf  $\text{SiO}_2$  nur amorph vorlag und erst bei Temperaturen über  $T_{\text{Tempern}} > 570\text{ K}$  kristallisierte [224]. Der Ursprung des zweiten Reflexes ist ungeklärt und gehört weder zum  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer, noch kann er dem LiF zugeordnet werden. Im Bereich kleiner Streuwinkel zwischen  $2\theta = 7$  und  $25^\circ$  kommt es zu einem erhöhten Hintergrund, der sich in zwei breite Reflexe bei

ca.  $2\theta = 10$  und  $20^\circ$  aufteilt. In diesem Bereich sind Reflexe von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zu erwarten [202]. Aufgrund der Breite der Reflexe ist davon auszugehen, dass auch diese hauptsächlich als amorphe Phase vorliegen.

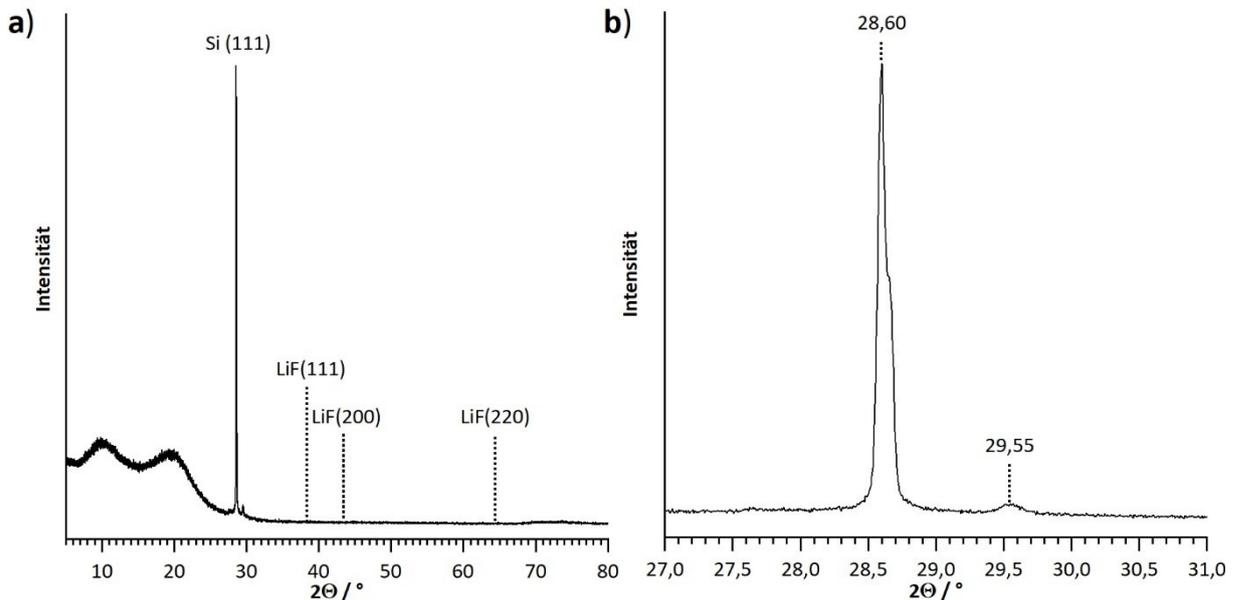


Abbildung 46: Diffraktogramm einer LiF Schicht ( $t_{\text{Dep}} = 19$  h,  $P_{\text{Sputter}} = 40$  W) auf einem  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer.

**Ionische Leitfähigkeit** - Für die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit des LiF wird die elektrochemische Impedanzspektroskopie EIS verwendet. Es wird eine  $d = 220$  nm dicke LiF Schicht auf einen platinieren Silizium-Wafer abgeschieden, der als Rückkontakt verwendet wird. Auf die Oberfläche des LiF wird eine  $d = 100$  nm dicke und kreisförmige Goldschicht mit Hilfe einer Schattenmaske (Lochdurchmesser  $d = 600 \mu\text{m}$ ) aufgebracht. Zur Messung werden Nadelelektroden und der *Zahner IM6* im Frequenzbereich von  $f = 0,1$  Hz bis  $6,0$  MHz verwendet. Die Raumtemperatur betrug  $T_{\text{Raum}} = 300$  K. Die absoluten Widerstände werden nach Formel 3.10 in den spezifischen Widerstand  $\rho$  überführt und mit dem Programm *ZView* als RC-Element gefittet. Der *Nyquist*- und *Bode*-Plot für die LiF Schicht sind in Abbildung 47 gezeigt. Aus dem Schnittpunkt des gemessenen Halbkreises mit der Abszisse bei  $Z' = 7,1 \cdot 10^8 \Omega\text{cm}$  bestimmt sich der Widerstand des LiF-Elektrolyten  $R_1$ , was einer ionischen Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{LiF}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$  entspricht. Nach *Pan et al.* [225] ist die ionische Leitfähigkeit von LiF stark von dessen chemischer Umgebung (Defektkonzentration) abhängig und liegt bei Raumtemperatur im Bereich zwischen  $\sigma = 10^{-31} \text{ S/cm} - 10^{-12} \text{ S/cm}$ . Auch *He et al.* messen ionische Leitfähigkeiten im Bereich von  $\sigma = 10^{-14} \text{ S/cm}$  [118]. Die in dieser Arbeit gemessene ionische Leitfähigkeit für LiF liegt zwischen zwei und fünf Größenordnungen über dem, was für LiF zu erwarten ist. Die hohe Leitfähigkeit der Schicht ist vermutlich, wie später beschrieben, auf die Reaktion des LiF mit der Atmosphäre während des Transportes vom Daisy-BAT zum Impedanz Messplatz zurückzuführen. Hierdurch hat sich  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiO}_2$  oder  $\text{LiOH}$  gebildet. Im Gegensatz zu LiF ist  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bei Raumtemperatur, mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 10^{-6} \text{ S/cm}$ , ein guter Li-Ionen Leiter [226]. Je nachdem wie dick die Reaktionsschicht ist und ob sich die Reaktionen entlang von Rissen, Korngrenzen oder Löcher

durch die Schicht ziehen, kann die ionische Leitfähigkeit erheblich gesteigert werden. Zusätzlich kann die amorphe Struktur des LiF, aufgrund ihrer hohen Anzahl an Defekten, eine gesteigerte Leitfähigkeit im Vergleich zum kristallinen LiF aufweisen [225].

Aus dem Fit ergibt sich für  $C_1$  eine Kapazität von  $Q_1 = 5 \cdot 10^{-12}$  F, die zur geometrischen Kapazität der Dünnschicht passt [227, 228]. Bei niedrigen Frequenzen bildet sich keine Diffusionsgerade aus. Die Ursache hierfür ist der platierte Silizium-Wafer, der keine blockierende Elektrode ist. Die Vergrößerung des realen Widerstandes bei niedrigen Frequenzen kann durch das Interkalieren von Lithium in das Platin hervorgerufen werden, weil deswegen weniger Lithium mobil ist und somit die Leitfähigkeit sinkt.

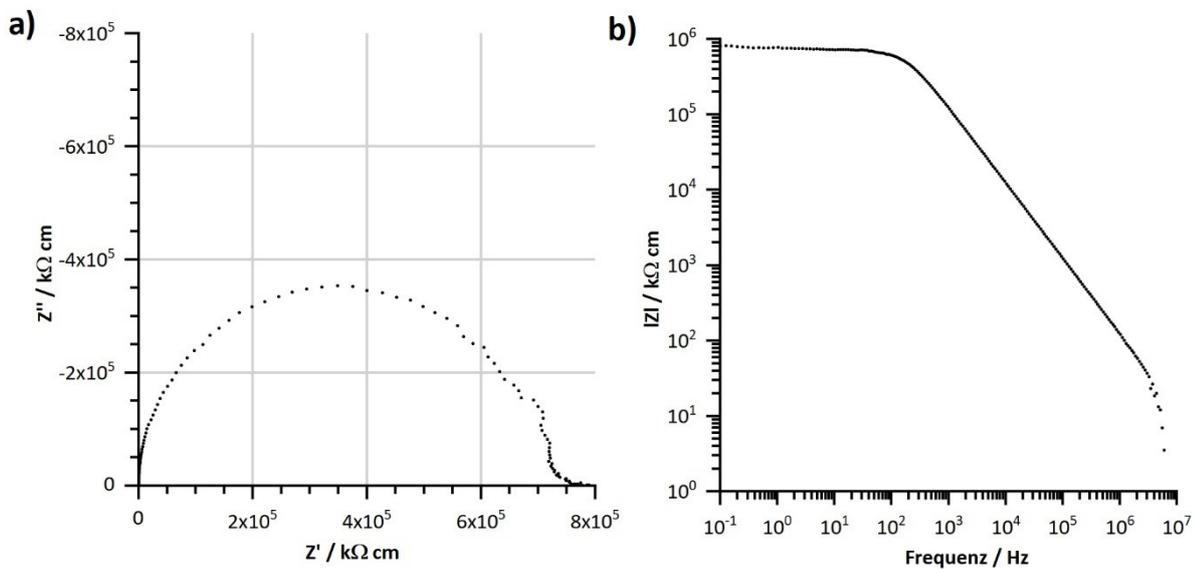


Abbildung 47: a) *Nyquist*- und b) *Bode*-Plot einer LiF-Schicht ( $d = 220$  nm) auf platiertem Silizium-Wafer mit kreisrunden Goldkontakten (Durchmesser  $d = 600$   $\mu\text{m}$ ) auf der Oberfläche. Gemessen an Atmosphäre.

Abscheiderate und Zusammensetzung - Über die Dämpfung der Substrat Signale von Cu, TiN,  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer und Pt wird die Abscheiderate des LiF für jeweils  $P_{\text{Sputter}} = 30$  W und 40 W durch die XPS Messung mit dem Lambert-Beer-Gesetz nach Formel 3.2 bestimmt. Durch Sputterätzen ( $U = 2$  kV,  $i = 0,2$   $\mu\text{A}$ ,  $A = 36$  mm,  $t = 1$  min) werden Oberflächenverunreinigungen und -oxide entfernt, um die ungedämpften Intensitäten  $I_0$  von Cu2p, N1s für das TiN, Si2p und der Pt4f Emissionslinien zu bestimmen. Die Abscheidezeit für das LiF bei  $P_{\text{Sputter}} = 30$  W betrug  $t_{\text{Dep}} = 30$  min, während sie für  $P_{\text{Sputter}} = 40$  W auf  $t_{\text{Dep}} = 20$  min reduziert wurde. Das  $\Lambda_{\text{IMFP}}$  für das LiF wurde aus der NIST-IMPf Datenbank entnommen und ist in Tabelle 10 für das jeweilige Substrat aufgelistet [167].

Tabelle 10 zeigt alle Parameter zu Bestimmung der Schichtdicke durch die Substratdämpfung. Bei  $P_{\text{Sputter}} = 30$  W wird eine mittlere Abscheiderate von  $r_{\text{Dep}} = 5,03$  nm/h berechnet. Sie bestätigt die in der REM gemessenen Abscheideraten von ebenfalls  $r_{\text{Dep}} = 5$  nm/h. Die Schichtdicken auf allen vier Substraten liegen zwischen  $d = 2,24$  nm für Pt und  $d = 2,83$  nm für Cu. Die Abweichungen können einerseits von der Substratrauigkeit sowie auch von der

lateralen Messposition beeinflusst werden. Nachdem die Sputterleistung auf  $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$  erhöht wurde, ist zeitgleich ein Anstieg der mittleren Abscheiderate auf  $r_{\text{Dep}} = 9,11 \text{ nm/h}$  zu beobachten. Die Abweichung vom Mittelwert sind mit  $d = 13,71 \text{ nm/h}$  für Cu und  $d = 5,65 \text{ nm/h}$  für Pt deutlich ausgeprägter, als bei der  $P_{\text{Sputter}} = 30 \text{ W}$  Abscheidung. Durch eine Reduzierung der Abscheidedauer um 30 % bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Leistung um 30 %, werden in beiden Experimenten in etwa gleich dicke Schichten erwartet. In späteren Experimenten wurden sporadische Ausfälle der Bühnenrotation festgestellt. Dies hat zur Folge, dass sich die Abscheiderate der Substrate, die weiter vom Magnetron entfernt liegen, reduzieren und für die näher gelegenen Substrate steigt. Der Mittelwert aller vier Substrate ist trotzdem aussagekräftig, weil jedes Substrat bei der Rotation im Mittel gleich viel Zeit an jeder Position verbringt, sofern die Abscheiderate auf allen vier Substraten gleich groß ist.

Tabelle 10: Parameter zur LiF Schichtdickenbestimmung auf Cu, TiN, <111> Silizium-Wafer und Pt für jeweils  $P_{\text{Sputter}} = 30 \text{ W}$  und  $40 \text{ W}$ .

30 Watt							
Emissionslinie	$\Lambda_{\text{IMFP}} / \text{nm}$	$\gamma / ^\circ$	I	$I_0$	d / nm	t / h	$r_{\text{Dep}} / \text{nm/h}$
Cu 2p	1,77	45	6000	57500	2,83	0,5	5,67
TiN N1s	2,98		1798	6335	2,66		5,32
Si 2p	3,63		3285	8195	2,34		4,69
Pt 4f	3,68		15990	37700	2,23		4,47

40 Watt							
Emissionslinie	$\Lambda_{\text{IMFP}} / \text{nm}$	$\gamma / ^\circ$	I	$I_0$	d / nm	t / h	$r_{\text{Dep}} / \text{nm/h}$
Cu 2p	1,77	45	1500	57500	4,57	0,33	13,71
TiN N1s	2,98		1295	6335,1	3,35		10,05
Si 2p	3,63		3290	8195	2,34		7,02
Pt 4f	3,68		18290	37700	1,88		5,65

Die LiF Schichten zur Bestimmung der Reinheit wurden analog zu den Depositionsraten bei einer Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$  für  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ h}$  <111> Silizium-Wafer bestimmt. In Abbildung 48 sind die Röntgenphotoelektronen (engl. „X-ray photoelectron“ XP) Spektren des F1s, O1s und des Li1s zu sehen. Für alle vier Substrate sind keine Emissionslinien weiterer Elemente inklusive der Substratmissionen mehr detektierbar. Dies deutet darauf hin, dass eine bedeckende LiF Schicht abgeschieden wurde. Die Bindungsenergien sind in Tabelle 11 gezeigt. Im F1s Spektrum ist nur eine Emissionslinie bei  $E_B = 684,7 \pm 0,2 \text{ eV}$  zu finden, die dem LiF zugeordnet wird. Das Li1s Spektrum zeigt für alle vier Substrate je eine Emissionslinie bei  $E_B = 55,4 \pm 0,2 \text{ eV}$ , die von einer Schulter hin zu niedrigeren Bindungsenergien begleitet wird. Die Intensität dieser Schulter nimmt beginnend bei TiN, Cu und Pt bis hin zum Si an Intensität zu. Neben Fluor und Lithium ist auch Sauerstoff in allen Schichten vorhanden. Als Konsequenz dessen sind in allen vier O1s Spektren, zwei Sauerstoffsignale, der drei Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$  bei  $E_B = 527,9 \pm 0,1 \text{ eV}$ ,  $\text{LiOH}$  bei  $E_B = 530,8 \pm 0,1 \text{ eV}$  und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  bei  $E_B = 531,1 \pm 0,1 \text{ eV}$ , vorhanden. Die LiF Schicht auf dem <111> Silizium-Wafer zeigt zudem noch eine geringe Menge an Kohlenstoff bei  $E_B \sim 285 \text{ eV}$ .

Tabelle 11: Zusammensetzung und Bindungsenergien der LiF Schichten ( $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$  und  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ h}$ ) auf TiN, Cu, Pt und Si.

	LiF at%	Li <sub>2</sub> O at%	LiOH/ Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> at%
TiN	93,22	4,10	2,38
Cu	92,98	4,54	2,47
Pt	88,19	7,46	4,36
Si	79,91	14,80	5,01

	F1s / eV	Li1s / eV	VBM / eV	F1s-Li1s / eV	Li1s-VBM / eV
TiN	684,88	55,48	6,00	629,4	49,48
Cu	684,86	55,45	5,90	629,41	49,55
Pt	684,58	55,16	6,05	629,42	49,11
Si	684,69	55,23	6,10	629,46	49,13

Die quantitative Auswertung der Spektren zeigt, dass die erste gemessene Schicht auf TiN den höchsten Anteil an LiF (F1s  $\sim 93,3$  at%) und den niedrigsten Anteil sauerstoffhaltiger Fremdphasen vorweist (O1s  $\sim 7,5$  at%), während die letzte gemessene Schicht auf Si nur aus 79,9 at% Fluor des LiF, dafür jedoch aus 20,1 at% sauerstoffhaltiger Fremdphasen besteht. Obwohl alle vier Proben zur gleichen Zeit synthetisiert worden sind, zeigen sie signifikant unterschiedliche Sauerstoffgehalte. Aufgrund der Dicken der Schichten von ca.  $d \sim 220 \text{ nm}$  sind die Substrate als Sauerstoffquelle auszuschließen, denn die Sauerstoffmobilität bei Raumtemperatur dürfte nicht ausreichend sein. Als weitere Sauerstoffquellen kommen sowohl das LiF-Target, als auch das Prozessgas in Frage. Obwohl beide als Quellen nicht endgültig auszuschließen sind, müssten sie zu einer homogeneren Verteilung des Sauerstoffes auf allen vier Proben führen. Andererseits legt der zeitliche Zusammenhang mit der Messreihenfolge dar, dass die ausgebildeten sauerstoffhaltigen Lithiumverbindungen aus einer Reaktion mit dem Restgas aus dem Clustertool stammen könnten. Eine genauere Untersuchung der Reaktivität des LiF mit dem Restgas sowie an Atmosphäre wird im nächsten Kapitel genauer erläutert.

Zusätzlich wurde das Valenzbandmaximum für alle vier Schichten bei  $E_B = 6,0 \pm 0,1 \text{ eV}$  bestimmt. Der relative Abstand der Kernemissionslinien zwischen der F1s und der Li1s Emission im LiF liegt bei allen Schichten bei  $\Delta E_{\text{F1s-Li1s}} = 629,4 \pm 0,05 \text{ eV}$ . Der Abstand zwischen der F1s und der Li1s Emissionen zum Valenzbandmaximum ist für TiN und Cu um  $+0,4 \text{ eV}$  größer als bei den Pt und Si Proben.

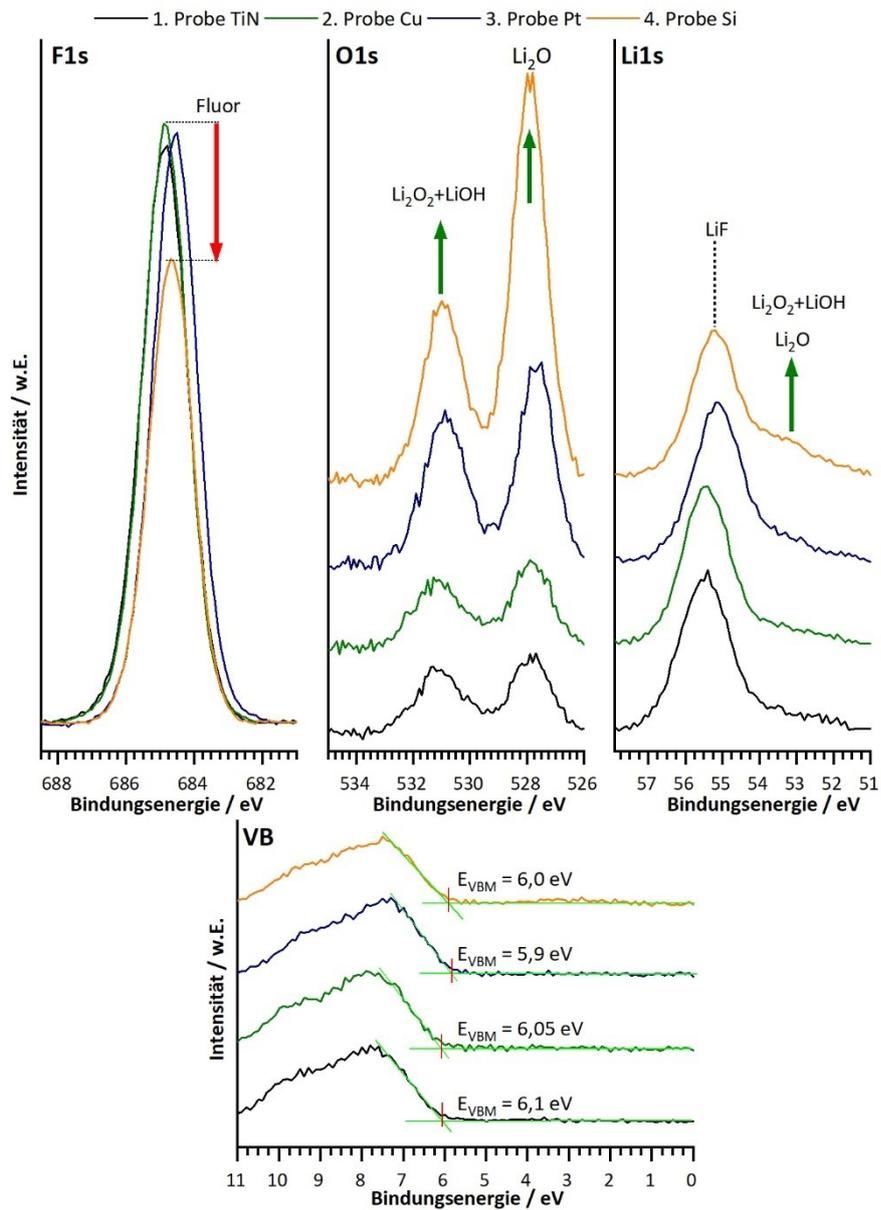


Abbildung 48: F1s, O1s, Li1s und VB Spektren von gesputterten LiF-Dünnschichten auf TiN, Cu, Pt und  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer Substraten. Messreihenfolge in der XPS: TiN, Cu, Pt und als letztes Si. Die Menge an  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}_2$  nehmen mit der Zeit zu, zu sehen im O1s und Li1s Spektrum, während die Menge an Fluor abnimmt. Alle Proben zeigen ein identisches Valenzband.

---

## Reaktivität von LiF-Dünnschichten

Nachdem die XPS Resultate einen signifikanten Anteil zwischen 7 und bis zu 20% an sauerstoffhaltigen Verbindungen auf LiF aufgezeigt haben, deren Ursprung unklar ist, wurde die Ursache systematisch untersucht. Sowohl das LiF Target, als auch das Restgas im UHV kommen als Sauerstoffquelle infrage. Sollte der Sauerstoff aus dem Target oder Prozessgas stammen, so müsste er homogen in der gesamten LiF Schicht verteilt sein. Deswegen wurde mit ARPES der Sauerstoffgehalt in den Oberflächennahen Bereichen bei kleinen Winkeln und im Volumen bei senkrechter Messung analysiert. Zusätzlich wurden zeitabhängige Messungen an einer LiF Schicht durchgeführt. In beiden Fällen erfolgten die Messungen direkt nach der Synthese und für die Reaktivität um UHV nach  $t = 0,5 \text{ h}$ ,  $2 \text{ h}$ ,  $4 \text{ h}$  und  $76 \text{ h}$  im UHV bei einem Druck von  $p_{\text{Basis}} = 10^{-6} - 10^{-7} \text{ Pa}$ . Zusätzlich werden diese Ergebnisse mit zwei LiF Schichten verglichen, die einerseits für  $t = 10 \text{ min}$  an der Atmosphäre des Labors und andererseits für  $t = 10 \text{ min}$  einer reinen Stickstoffatmosphäre bei  $p = 8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ausgesetzt wurden.

Eine ca.  $d = 180 \text{ nm}$  ( $t_{\text{Dep}} = 20 \text{ h}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$ ) dicke LiF Schicht wurde direkt nach der Deposition in die XPS transferiert und die O1s und F1s Emissionslinien winkelaufgelöst gemessen. Sie sind in Abbildung 49 dargestellt. Um den Einfluss möglicher Reaktionen mit dem Restgas zu minimieren, wurde die Messdauer minimal gehalten, weshalb die Spektren etwas verrauschter sind. In a) im O1s Spektrum hat sich fast ausschließlich  $\text{Li}_2\text{O}$  bei  $E_{\text{B}} \sim 528,5 \text{ eV}$  gebildet. Darüber hinaus wird das O1s Spektrum von einer kleinen und breiteren Schulter bei höheren Bindungsenergien begleitet, die  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oder  $\text{LiOH}$  zugeordnet werden kann. In b) ist das F1s Spektrum zu sehen, in dem nur die F1s Emissionslinie des LiF vorhanden ist. Die Entwicklung der O1s und F1s Konzentrationen ist anschließend in c) zu sehen. Bei niedrigen Winkeln ( $30^\circ$ ) liegt der Sauerstoffanteil der beiden Spektren bei 84 at% und reduziert sich bei großen Winkeln ( $90^\circ$ ) auf 67 at%. Zugleich nimmt die Menge an Fluor von 16 auf 33 at% zu. Aus der höheren Oberflächensensitivität bei niedrigem Winkel kann nun festgehalten werden, dass sich der Sauerstoff tendenziell an der Oberfläche und weniger im Volumen des LiF befindet. Trotzdem sind noch erhebliche Mengen an Sauerstoff im Volumen des LiF vorhanden, was bedeutet, dass sich die Reaktionen über mehrere Nanometer ( $10+ \text{ nm}$ ) tief in das LiF reichen.

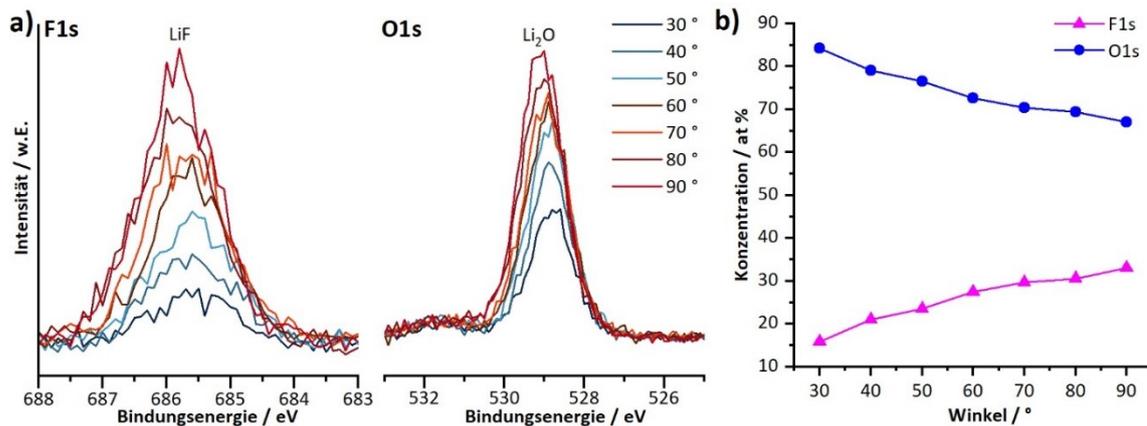


Abbildung 49: F1s und O1s Winkelaufgelöste XP Spektren einer gesputterten LiF Dünnschicht direkt nach Synthese. Die Konzentration der F1s und O1s Signale am Gesamtspektrum zeigen höhere Mengen an Fluor bei hohen Winkeln (im Volumen) und erhöhte Mengen an Sauerstoff bei niedrigen Winkeln (Oberfläche).

Die Ergebnisse der ARPES Messung an gerade synthetisierten LiF in Abbildung 49 zeigen, dass sich der Sauerstoff an der Oberfläche anreichert und es ist davon auszugehen, dass dies durch eine Reaktion mit dem Restgas geschieht. Für die Reaktivität des LiF mit dem Restgas im UHV sind in Abbildung 50 a) die O1s und F1s Spektren, b) die Schichtdicken sowie in c) der Verlauf der Konzentration in Abhängigkeit der Lagerdauer zu sehen. Im O1s Spektrum nach  $t = 0,5$  h und 2 h liegt hauptsächlich LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit etwas Li<sub>2</sub>O vor, das mit der Lagerdauer an Intensität zunimmt. Nach  $t = 4$  h kehrt sich das Verhältnis um und es ist mehr Li<sub>2</sub>O vorhanden. Nach  $t = 76$  h hat das Li<sub>2</sub>O mit den Wasserresten im UHV wieder zu LiOH reagiert. Li<sub>2</sub>O ist weder in Gegenwart von Wasser oder CO<sub>2</sub> chemisch stabil und wandelt sich in LiOH oder Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> um [229]. Für das Fluor des LiF in den F1s Spektren ist ein entgegengesetzter Trend zu beobachten. Die Menge an Fluor nimmt kontinuierlich ab. In Folge dessen ist davon auszugehen, dass das LiF bereits mit geringen Mengen an Sauerstoff und Wasser eine passivierende Oberfläche bildet. Aufgrund der Entwicklung der Konzentration ist eine schnelle Passivschichtbildung in den ersten  $t = 4$  h im UHV zu beobachten, die sich mit der Lagerdauer verlangsamt. Während in den ersten  $t = 4$  h ein Fluorverlust von  $\Delta c_F = -5,3$  at% zu beobachten ist, so reduziert sich dieser Verlust zwischen  $t = 4$  h und 76 h auf  $\Delta c_F = -2,8$  at%. Nach  $t = 76$  h und wie in Abbildung 50 d) zu sehen hat die Passivschicht eine Dicke von  $d = 0,78$  nm gebildet, berechnet aus dem Mittelwert für reine Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O und LiOH Schichten mit den Parametern aus der *Gries G1-Formel*:  $E_{Kin,F1s} = 802$  eV,  $\rho_{Li_2O} = 2,01$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{Li_2O_2} = 2,31$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{LiOH} = 2,54$  g/cm<sup>3</sup> [230–232]. Durch eine logarithmische Näherung der Dicke durch die Wachstumsrate  $r_{Wachstum}$  kann die Schichtdicke mit  $d = d_0 - r_{Wachstum} \cdot \ln(t+t_0)$  zu jedem Zeitpunkt  $t$  abgeschätzt werden. Die Fitparameter sind im Anhang in A. 11 aufgelistet. Nach 1 Jahr (8760 h) Lagerung im UHV würde die Dicke der Schicht auf gerade einmal  $d = 1,61$  nm anwachsen.

In e) sind die N1s Spektren vor und nach dem Lagern an der Stickstoffatmosphäre zu sehen. Neben den bereits bekannten sauerstoffhaltigen Reaktionsphasen (nicht gezeigt) zeigt das N1s Spektrum keine neuen Emissionslinien. Daher zeigt sich, dass das LiF in reiner N<sub>2</sub> Atmosphäre entweder stabil ist, weil es i) nicht mit N<sub>2</sub> reagiert oder ii) die bereits gebildete Passivschicht aus Li<sub>2</sub>O /LiOH das LiF an einer weiteren Reaktion zu Li<sub>3</sub>N hindert.

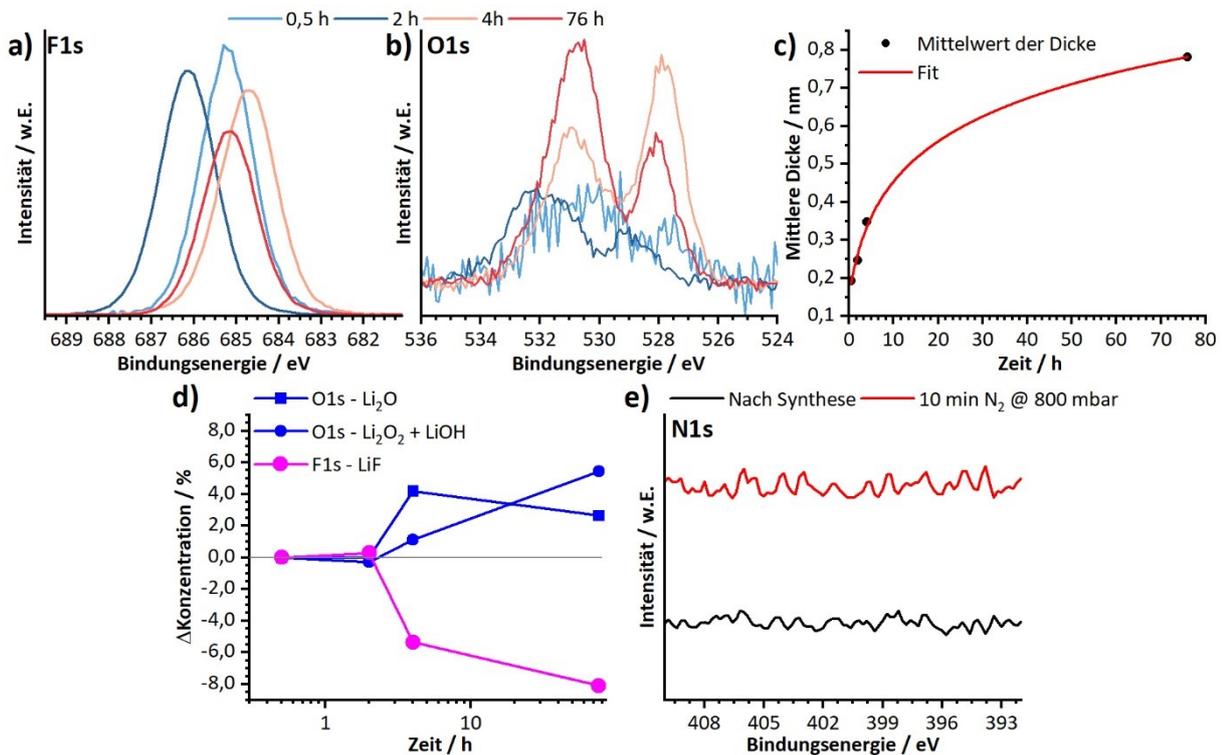


Abbildung 50: a) F1s und b) O1s XP Spektren von gesputterten LiF, die in den Zeitintervallen  $t = 0,5 \text{ h}$ ,  $2 \text{ h}$ ,  $4 \text{ h}$  und  $76 \text{ h}$  vermessen worden sind. Die Menge an Sauerstoff nimmt mit der Zeit zu, während die Menge des Fluor abnimmt. c) Schichtdicke bestimmt aus der Substratdämpfung der F1s Emissionslinie und Fitkurve. d) Verlauf der Konzentration aus a) und b) im Verlauf der Zeit. e) N1s Spektrum einer gesputterten LiF Schicht nach  $t = 10 \text{ min}$  an Stickstoffatmosphäre der Schleuse mit  $p = 8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ .

Als letztes wird eine LiF Schicht der Dicke  $d = 168 \text{ nm}$  ( $t_{\text{Dep}} = 18,5 \text{ h}$ ,  $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$ ) für  $t = 10 \text{ min}$  der Atmosphäre im Daisy-BAT ausgesetzt und anschließend wieder in das System zu ARPES Messung geschleust. Die F1s, O1s, und C1s ARPES Spektren sind in Abbildung 51 zu sehen. Im F1s Spektrum finden sich in allen Messungen nur die F1s Emissionslinie des LiF wieder. Bei niedrigen Winkeln liegt der Fluorgehalt bei 22 at% und nimmt bei größeren Winkeln auf 31,5 at% zu. Nachdem die Schicht mit der Atmosphäre in Kontakt war, ist ein breites Spektrum an kohlenstoffhaltigen Verbindungen im C1s Spektrum zu erkennen. Die intensivste Emissionslinie ist von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 289,4 \text{ eV}$ . Zusätzlich lassen sich O-C=O, C-C=O, R-O-Li, C-C in sp<sup>3</sup> als auch sp<sup>2</sup> Konfiguration sowie LiC<sub>x</sub> im C1s Spektrum wiederfinden. Insbesondere das LiC<sub>x</sub> bei  $E_B = 281,7 \text{ eV}$  kann sich als lithiumhaltige Verbindung, wie das Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nur aus einer Reaktion mit dem LiF gebildet haben [233–235]. Die anderen Kohlenstoffverbindungen können auch als Adsorbat aus der Atmosphäre vorkommen. Die C1s Emissionen zeigen einen umgekehrten Trend im Vergleich zum F1s. Sie haben an der Oberfläche ein verhältnismäßig intensiveres Signal als im Volumen. Das O1s Spektrum zeigt seine intensivste Emissionslinie um die Bindungsenergie  $E_B = 532 \text{ eV}$  und stammt von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH oder Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ab. Zusätzlich ist auch die O1s Emissionslinie des Li<sub>2</sub>O bei  $E_B = 527,6 \text{ eV}$  deutlich messbar. Die Konzentration verläuft dabei analog zu denen der C1s Spektren. Die Dämpfung der F1s Emissionslinie ist stärker als bei den XPS Messungen im UHV und resultiert daher in einer dickeren Passivierschicht.

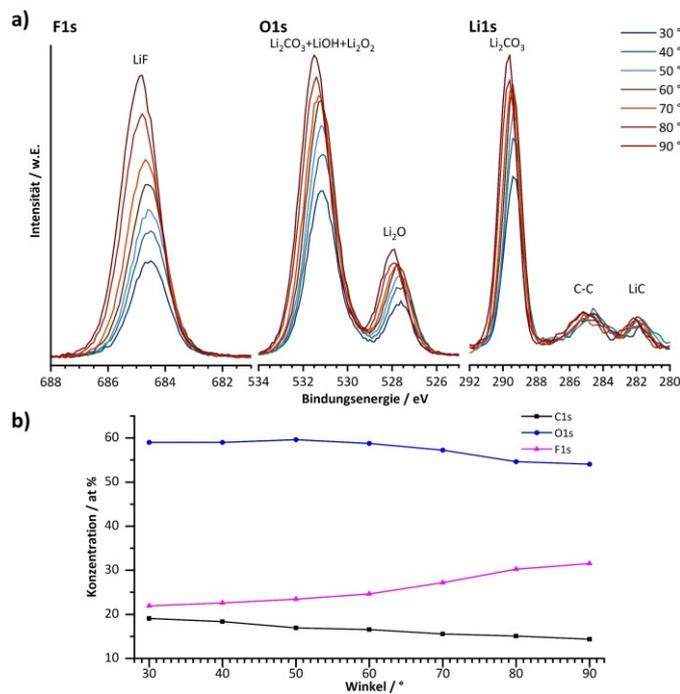


Abbildung 51: a) F1s, O1s und C1s winkelaufgelöste XP Spektren einer gesputterten LiF Dünnschicht nach  $t = 10\text{min}$  an Atmosphäre zeigen  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Li}_x\text{C}$  an der Oberfläche. b) Konzentrationsverlauf der F1s, O1s und C1s Emissionslinien mit dem Winkel.

Zusammenfassend zeigen die ARPES Messungen der LiF Schichten nach kontrolliertem Exponieren an der Atmosphäre im Daisy-BAT und dem Restgas im UHV, dass das LiF eine erhebliche Reaktivität gegenüber Sauerstoff, Wasser und kohlenstoffhaltigen Verbindungen hat. Es bilden sich passivierende Schichten zwischen  $d = 1$  und  $3\text{ nm}$ , die weitere Reaktionen verlangsamen und schließlich vollständig stoppen. Reaktionen mit Stickstoff konnten jedoch nicht festgestellt werden. Mit  $\sigma_{\text{LiF}} = 1,4 \cdot 10^{-9}\text{ S/cm}$  liegt die ionische Leitfähigkeit eher über dem, was für LiF zu erwarten ist, was unter anderem an der amorphen Struktur der LiF Schichten oder an erheblichen Anteilen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  liegt.

## 5.5. Beschichtung von 3D-Substraten mit LiF

Nach der Beschichtung von 2D-Substraten in Kapitel 5.4 wird die neu konzipierte Vibrationsbühne in der Elektrolytkammer dazu verwendet, um die Partikel von allen Seiten mit LiF zu beschichten. Abbildung 52 a) und b) zeigen den Kopf der Vibrationsbühne in dem der Piezoaktor und der Verschlusshebel verbaut sind. In a) ist zu erkennen, dass die Mitte (Position des Gefäßes) der Vibrationsbühne sich an derselben Position, wie die bereits in der Kammer verbaute Bühne, befindet. Für einen Bühnenwechsel muss die alte Bühne in z-Richtung nach unten gefahren werden und im Anschluss wird die Vibrationsbühne in die Kammer gefahren. Durch die xyz-Lineardurchführung kann die Position der Vibrationsbühne in allen drei Dimension angepasst werden. In b) ist zu sehen, wie das Beschichtungsgefäß aus Stahl durch den Verschlusshebel in Position gehalten wird und das Plasma (violetter Schimmer) das Pulver, zu Testzwecken günstige  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanopartikel, im Gefäß ungehindert erreicht. Angesteuert wird der Piezoaktor durch ein in der Materialwissenschaften

---

hauseigenen Werkstatt entworfenen und hergestellten Steuergerät. Der Schaltplan ist im Anhang A. 1 zu sehen.

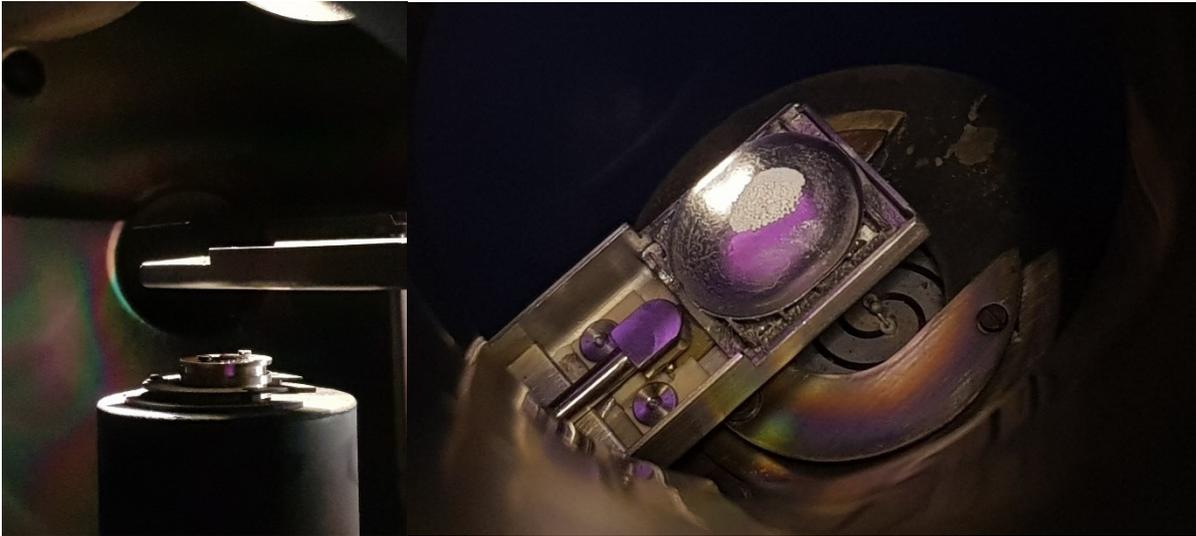


Abbildung 52: a) Position der Vibrationsbühne über der abgesenkten vorhandenen Bühne. b) Das Stahlbeschichtungsgefäß, fixiert durch den Fixierarm, mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanopulver im LiF Plasma, das sich an einer Seite sammelt.

Wie in b) bereits erkennbar, ergeben sich für die Optimierung dieses Prozesses folgende zwei Herausforderungen: i) Die Geometrie, das Gewicht und das Material des Beschichtungsgefäßes für eine optimale Verteilung und Umwälzung des Pulvers sowie ii) Optimierung der Leistung und Frequenz, die den Piezo antreiben.

Abbildung 53 zeigt die verschiedenen Iterationen des Designs vom Beschichtungsgefäß. Neben der Form ist es notwendig, ein passendes Gewicht und die Dimension zu bestimmen, und um ein optimales Umwälzen des Pulvers zu gewährleisten. In a) ist der erste Versuch eines ultra-leichten Gefäßes aus Aluminiumfolie mit  $m < 1$  g, in b) ist ein leichtes aus  $d = 0,5$  mm dickem Kupferblech selbstgebogenes Gefäß ( $m = 2,5$  g) mit viel Abstand zu den Seiten, in c) ist das mit Hilfe einer Fräse hergestellte Stahlgefäß ( $m = 8$  g), das passgenau und mit zu geringen Abständen zur Bühne geplant wurde. In d) ist der CAD-Entwurf des in e) dargestellten stadionförmigen Gefäß zu sehen, das durch seinen abgeschrägten Rand das Pulver immer wieder in der Mitte sammeln soll und ein optimiertes Gewicht und Dimension besitzt. Das in Abbildung 53 e) gezeigte Gefäß wurde mittels des selektiven Laserschmelzens (engl. „selective laser melting“) [236] beim Institut für Produktionsmanagement, Technologie und Werkzeugmaschinen der TU Darmstadt hergestellt. Es ist auf ein optimales Gewicht von ca.  $m = 7$  g ausgelegt. Die rechteckige Grundform mit einer stadionförmigen Mulde verhindert zum einem das Kippen des Gefäßes und zum anderen eine zentrale Sammlung des Pulvers nur in der Mitte der Mulde. Dies Design wurde von *Philipp Müller* im Rahmen seiner Masterarbeit zu LiF Schichten an der TU Darmstadt entworfen und verwendet [220].

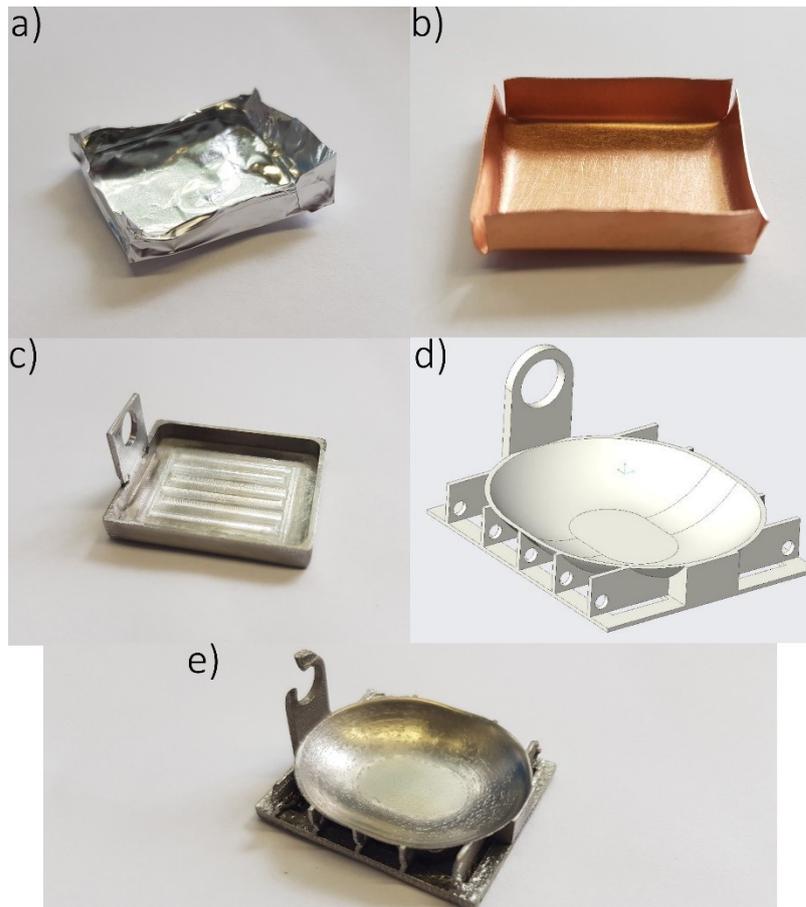


Abbildung 53: Verschiedene Iterationen des Pulverbeschichtungsgefäßes. a) ultra-leichtes Aluminium Gefäß, b) einfaches und leichtes Gefäß aus Kupferfolie, c) schweres, jedoch flaches Gefäß aus Stahl gefräst, d) CAD-Modell eines stadionartigen Gefäßes und e) ein durch selektives Laserschmelzen aus Stahl gefertigtes, stadionartiges Gefäß.

Zur Anregung der Vibrationen wurde der Piezoaktor bei einer Frequenz von  $f = 391 \text{ Hz}$  ( $f_R = 370 \text{ Hz}$ ), nahe der Resonanzfrequenz, und mit 85 % seiner maximalen Spannung von  $U = 75 \text{ V}$  betrieben. Das als erstes verwendete Aluminium-Gefäß war zu leicht und schleuderte das Pulver regelmäßig in das Kammerinnere, was zu einem signifikanten Verlust an Pulver führte. Um das Pulver so wenig wie möglich abzuschirmen, wurde von der hauseigenen Werkstatt des Fachbereichs Materialwissenschaften ein flaches, rechteckiges Gefäß mit einer Fräse aus einem Block Stahl hergestellt und an die Dimensionen der Bühne angepasst. Zu Beginn kippte das Gefäß stets zur Seite, weshalb kleine Stützen links und rechts neben dem Piezoaktor installiert wurden. Trotzdem konnte sich das Gefäß aufgrund des geringen Abstandes zur Bühne hin kaum bewegen, weshalb es kaum zum Umwälzen des Pulvers kam und es sich daher bevorzugt in einer Ecke ansammelte. Als Resultat dessen wurde zunächst das leichte Kupfergefäß provisorisch verwendet. Dieses zeigte wiederum zu viel Spiel und war zu leicht, weshalb bei erhöhter Leistung am Piezoaktor viele Partikel und Partikelagglomerate in der Kammer katapultiert wurden.

Schließlich wurde das stadionförmige Gefäß ausgewählt, was ausreichend Abstand zur Bühne hat, um sich frei zu bewegen und nicht zu kippen. Die runde Form (Mulde) in der das Pulver

---

liegt, sorgt zudem dafür, dass das Pulver sich immer in der Mitte sammelt und vom Plasma ungestört erreicht werden kann.

Um die Effektivität der Umwälzung zu überprüfen, wurden  $m = 15$  mg  $\text{LiCoO}_2$  Pulver in das stadionförmige Gefäß gefüllt und für  $t_{\text{Dep}} = 120$  min mit einer Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 40$  W mit LiF beschichtet. Es wurde  $\text{LiCoO}_2$  anstelle von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder LLZO aufgrund der Verfügbarkeit, der niedrigen Kosten und als potentiell Substrat Material verwendet. Der Versuch ist in drei Teile gegliedert: XPS und REM Messungen an i) dem  $\text{LiCoO}_2$  Pulver, ii) dem  $\text{LiCoO}_2$  Pulver, was ohne Vibration beschichtet wurde und iii) dem  $\text{LiCoO}_2$  Pulver, was unter Vibration beschichtet wurde. Anschließend werden die Intensität der Co2p und F1s Emissionslinien verglichen, denn beim Umladen des Pulvers aus der Elektrolytkammer in die XPS ist zu erwarten, dass sich das Pulver bewegt. Im Falle ohne Vibration müssten somit Bereiche, die zuvor nicht beschichtet wurden an die Oberfläche kommen. In Folge dessen wäre eine intensivere Co2p Emission messbar, als mit Vibration.

In Abbildung 54 sind die Co2p und die F1s Spektren der drei Versuche zu sehen. Das Co2p Spektrum des Ausgangspulvers zeigt die stärkste Emissionslinie und die Intensität wurde auf 100 % gesetzt, während die, die durch LiF beschichtet wurden, schwächer sind. Ohne die Vibration des Piezoaktors reduziert sich die Intensität der Co2p Emissionslinie auf 49 % des Ausgangswertes und sobald die Vibration aktiviert wurde, sinkt diese weiter auf 32 %. Im gleichen Schritt steigt die Intensität der F1s Emissionslinie ohne Vibration mit 100 % auf 126 % mit Vibration. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass durch die Vibration die Menge an LiF im Spektrum gesteigert wird. Aufgrund der identischen Versuchsparameter sollte eine Variation in der Dicke der Schicht nicht zu signifikanten Unterschieden führen. Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, sorgt die Umwälzung des einseitig beschichteten Pulvers für eine Reduzierung des LiF Signales, indem nicht beschichtete Bereiche nun an der Oberfläche liegen.

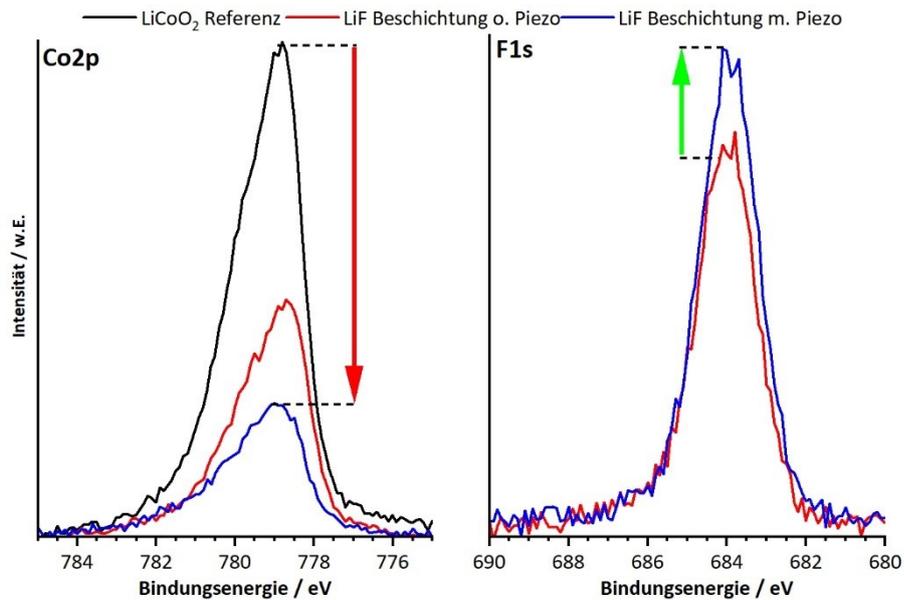


Abbildung 54: Co2p und F1s XPS Spektren von LiCoO<sub>2</sub>, unbeschichtet (schwarz), mit LiF ohne Vibration beschichtet (rot) und mit LiF unter Vibration beschichtet (blau).

Anschließend wurden die drei Pulverproben im REM in Abbildung 55 auf die Unterschiede in der Verteilung der Partikelgrößen untersucht. In a) ist eine Aufnahme des LiCoO<sub>2</sub> Pulvers auf dem Karbon-Klebeband zu sehen, bei den mehrere hunderte Mikrometer große Agglomerate an LiCoO<sub>2</sub> Partikeln sowie kleinere Agglomerate zu sehen sind. Die Zoom Aufnahme eines solchen Agglomerates in b) zeigt die nur wenigen hunderte Nanometer großen Partikel. Dieses Bild ändert sich nicht durch die LiF-Beschichtung ohne Vibration in c) und d). Durch die Vibration der Bühne werden kleinere Agglomerate und Partikel in das Kammerinnere katapultiert oder wachsen mit größeren Agglomeraten zusammen, wie es in e) zu sehen ist. Übrig bleiben die mehrere hunderte Mikrometer großen Agglomerate, die zudem deutlich abgerundeter sind, als zuvor. Die vergrößerte Aufnahme in f) zeigt jedoch einen sehr ähnlichen Aufbau wie b) und d).

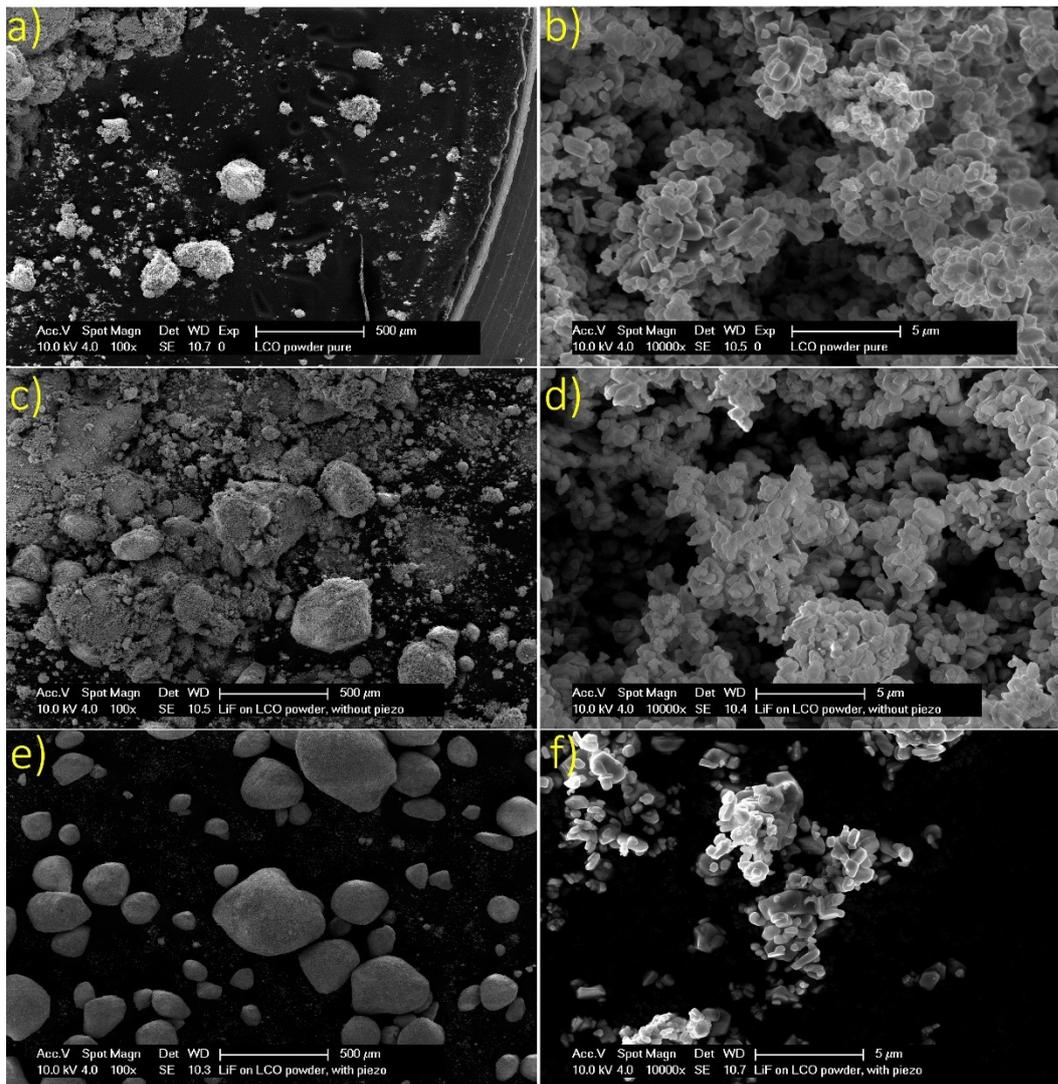


Abbildung 55: REM Bilder des  $\text{LiCoO}_2$  Pulvers in a + b) im unbeschichteten Zustand, c + d) nach der LiF Beschichtung ohne Vibration und e + f) nach der LiF Beschichtung mit Vibration. Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 3,6 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: a, c, e) 100x wird zu 28x und b, d, f) 10.000x wird zu 2800x.

## 5.6. Reinigung der Granat Oberflächen durch thermische Behandlung im Vakuum

Direkt nach der Synthese in der LA-CVD (wie es synthetisiert ist, engl. „as it is“ asis) ist die Oberfläche der Granat Dünnschichten noch mit Reaktionsprodukten aus der Synthese und den Resten der organischen Präkursoren bedeckt. Diese können mehrere zehn Nanometer dick sein, sodass teilweise keine XPS Emissionen des Granaten gemessen werden können. Ein Tempern der Schicht bei  $T_{\text{Tempern}} = 920 \text{ K}$  für ungefähr eine Stunde beim Basisdruck in der Anodenkammer ( $p_{\text{Tempern}} = 10^{-7} \text{ Pa}$ ) soll alle organischen Reste und Reaktionsprodukte, wie das häufig auftretende  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , entfernen, ohne die Granatschicht selbst zu reduzieren. Das Verfahren wird sowohl an einer LLZO Dünnschicht (aus der Grenzfläche mit PEG+LiTFSI) und einer LLZTO Schicht gezeigt. Die XPS Resultate vor und nach dem Tempern sind in Abbildung 56 zu sehen. Die Bindungsenergie aller XP Spektren wurde auf die  $\text{Zr}3d_{5/2}$  Emission des LLZO aus der Grenzfläche mit PEG+LiTFSI bezogen, weil es teilweise zur Aufladung gekommen ist.

---

Als erstes wird das LLZO betrachtet. Die Hauptemission des C1s Spektrums bei  $E_B = 290,2$  eV stammt von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und zusätzlich sind noch vier weitere Emissionen bei  $E_B = 284,7$  eV,  $285,4$  eV,  $286,5$  eV und  $287,8$  eV vorhanden, die den C-C, R-O-Li, -C-O-C- und C-C=O Spezies zugeordnet werden. Die Zusammensetzung der Reaktionsschicht reflektiert sich auch im O1s Spektrum mit der Anwesenheit von R-O-Li ( $E_B = 531,5$  eV) C-C=O ( $E_B = 532,2$  eV) im Verhältnis von 1:2 wieder, wie es im  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  der Fall ist. Der Gittersauerstoff des LLZO zeigt sich als kleine Schulter zu niedrigeren Bindungsenergien bei  $E_B = 529,5$  eV. Ebenso sind kleine Mengen (<2% des O1s Spektrums)  $\text{Li}_2\text{O}$  bei  $E_B = 528,3$  eV vorhanden. Im Li1s Spektrum ist lediglich die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Emission bei  $E_B = 55,2$  eV vorhanden [237]. Nach der thermischen Behandlung ist im C1s Spektrum keine Emission mehr vorhanden und die La3d, O1s, Zr3d und Li1s Spektren zeigen die für LLZO erwarteten Emissionslinien. Im Li1s Spektrum ist neben der Li1s Emission des LLZO auch die Zr4s Emission des LLZO mit einer ähnlichen Intensität zu beobachten, während die O1s Emission eine Schulter hin zu höheren Bindungsenergien, die von LiOH stammt, zeigt. Die Intensität der LLZO Emissionen im La3d und im Zr3d Spektrum ist um den Faktor 14 größer und lassen sich weiterhin mit dem gleichen Intensitätsverhältnis und Satz von Parametern darstellen.

Für die LLZTO Schicht zeigt sich eine ähnliche Ausgangssituation. Im C1s Spektrum finden sich hauptsächlich die Emissionen von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und von Alkylen bei  $E_B = 289,9$  eV und  $E_B = 284,7$  eV, begleitet von größeren Mengen an O-C=O, C-C=O und R-O-Li bei  $E_B = 288,8$  eV,  $E_B = 287,8$  eV und  $E_B = 285,4$  eV. Im La3d Spektrum ist dagegen keine Emission vorhanden und das Zr3d zeigt die zwei kleinen Multipletts der Zr3d Emission. Das O1s Spektrum besteht aus einer Überlagerung vieler Emissionslinie, die wegen stärkerer Aufladung so verbreitert sind, dass eine Quantifizierung nicht sinnvoll ist. Nichtsdestotrotz zeigt das O1s Spektrum keine Emissionslinie, die vom LLZTO stammt. Im Li1s Spektrum ist nur eine Emissionslinie bei  $E_B = 55,3$  eV vom  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  vorhanden. Nach dem Tempern sind, wie beim LLZO, alle für LLZTO charakteristischen Emissionslinien im La3d, O1s, Zr3d und Li1s Spektrum vorhanden. Zeitgleich zeigt das C1s Spektrum keinerlei Emissionslinien und das O1s Spektrum besteht nur aus der LLZTO Emissionslinie bei  $E_B = 528,8$  eV und zu 11 % aus LiOH, in Form der Schulter hin zu höheren Bindungsenergien. Überraschend stark ist die Li1s Emissionslinie ausgeprägt, da sie ungefähr drei Mal so intensiv wie die Zr4s Emission des LLZO ist. Nach Abzug des LiOH Anteils wird eine Zusammensetzung für das LLZTO von  $\text{Li}_{7,9}\text{La}_{1,8}\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{4,95}\text{O}_{12}$  bestimmt, die signifikant lithiumhaltiger ist, alles alle anderen gemessen Granat-Dünnschichten. Dennoch zeigt der hohe Lithiumgehalt des LLZTO, dass eine Reduktion des LLZ(T)O in Folge des Vakuum Temporns ausgeschlossen ist, denn weder das Lanthan, noch das Zirkon oder Tantal zeigen Anzeichen einer Reduktion und der Lithiumgehalt in beiden Schichten ist noch immer hoch genug. Nur geringe Mengen an LiOH sind vorhanden, die jedoch nicht eindeutig dem Tempern zugeschrieben werden sollten, da sich diese bereits während der Synthese gebildet haben könnten und wegen der Bedeckung nicht gemessen worden sind.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das Vakuum Tempern bei  $T_{\text{Tempern}} = 920 \text{ K}$  für  $t_{\text{tempern}} = 1 \text{ h}$  geeignet ist, um die LLZ(T)O Schichten effektiv zu säubern und für die Grenzflächenanalyse zu präparieren.

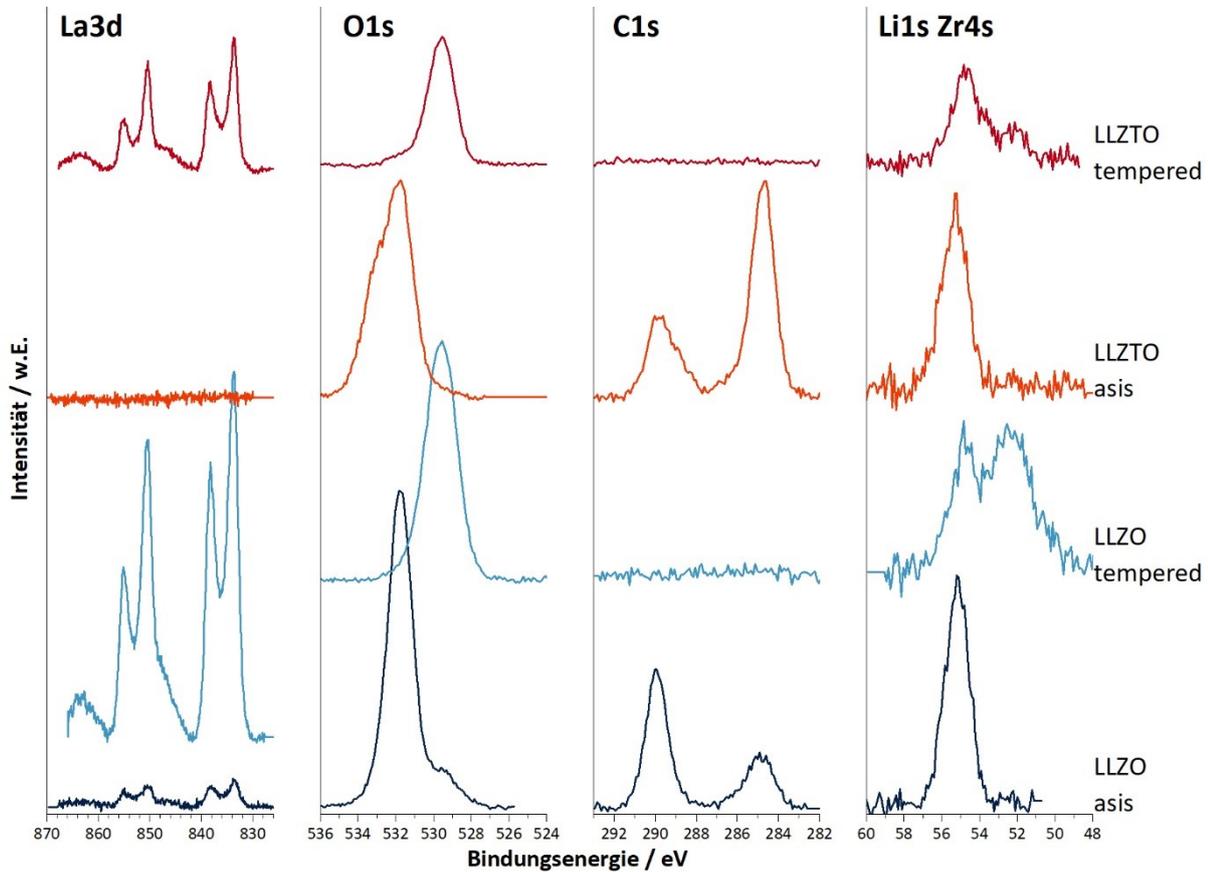


Abbildung 56: La3d, O1s, C1s, Zr3d, Li1s + Zr4s und Valenzband XP Spektren von gerade in der LA-CVD synthetisierten LLZ(T)O Schichten (**dunkelblau + hellrot**) sowie nach der thermischen Behandlung im UHV bei  $T_{\text{Tempern}} = 920 \text{ K}$  für  $t_{\text{Tempern}} = 1 \text{ h}$  (**hellblau + dunkelrot**). Bindungsenergien bezogen auf den Zr3d<sub>5/2</sub> Emission vom LLZO aus der Grenzfläche PEG+LiTFSI (rot).

## 5.7. PES und resonante PES an LLZTO

Bei PES Messungen unter der Verwendung einer Röntgenröhre ist die Oberflächensensitivität aufgrund der festen Anregungsenergie für alle Orbitale unterschiedlich stark, während es bei Messungen am Synchrotron möglich ist, die Anregungsenergie so einzustellen, dass alle Photoelektronen dieselbe kinetische Energie haben. In Abbildung 57 sind die PE Spektren einer LLZTO Schicht nach dem Tempern gezeigt, die mit einer konstanten kinetischen Energie von  $E_{\text{kin}} \sim 80 \text{ eV}$  gemessen worden sind. Ein weiterer positiver Effekt ist, dass der  $\text{La}_{\text{MNN}}$  Auger sich nicht mehr mit dem La3d Spektrum überlagert.

Eine, insbesondere für Festkörperelektrolyte, negative Nebenwirkung der Synchrotron Strahlung ist der immense Photonenfluss, der die Aufladung von Isolatoren erheblich erhöht. Aus diesem Grund wurde die LLZTO Probe dünner und auf einem Platinsubstrat, anstelle eines Silizium Substrates, aufgebracht. Diese Maßnahmen sind ausreichend, um eine Aufladung zu

---

verhindern, wie in den PE Spektren zu sehen ist. Dennoch ist eine Analyse der relativen Bindungsabstände nicht möglich, da sich der Photonenfluss mit der Anregungsenergie und somit auch die mögliche Aufladung verändert.

Das La3d Spektrum zeigt die La3d<sub>5/2</sub> und La3d<sub>3/2</sub> Emissionslinien, die sich jeweils in die drei Linien c4f<sup>0</sup>, c4f<sup>1</sup>L antibindend und bindend aufspalten mit dem La3d<sub>5/2</sub> c4f<sup>0</sup> bei einer Bindungsenergie von E<sub>B</sub> = 834,55 eV, eine genaue Erklärung der La3d Aufspaltung wird in Kapitel 6.3 gegeben. Es gibt an der La3d<sub>5/2</sub> Emissionslinie keine Anzeichen für weitere La-Zustände, als die des LLZTO. Dieses Ergebnis sollte sich auch in der La3d<sub>3/2</sub> Emission widerspiegeln. Diese zeigt jedoch augenscheinlich ein unterschiedliches Verhältnis zwischen den c4f<sup>1</sup>L antibindend und bindend. So ein Verhalten ist bei der Spin-Orbit-Aufspaltung nicht zu erwarten. Die Ursache für die unterschiedlich starken Emissionen ist wohlmöglich die Verschiebung des Plasmonen in die La3d<sub>3/2</sub> Emissionen, der bei volumensensitiven Methoden gemessen werden kann. Im O1s Spektrum ist eine breite Emissionslinie zu erkennen, die aus den Komponenten des LLZTO bei E<sub>B</sub> = 530,6 eV und des LiOH bei E<sub>B</sub> = 532,0 eV besteht. Durch die erhöhte Oberflächensensitivität ist das LiOH deutlich intensiver als in den XPS Messungen im Daisy-BAT. Eine weitere Messung des O1s Spektrums mit einer Anregungsenergie von E<sub>hf</sub> = 930 eV (E<sub>kin</sub> = 400 eV) zeigt an derselben Stelle, eine weniger intensive Emission des LiOH, wodurch eindeutig gezeigt wird, dass sich das LiOH an der Oberfläche des LLZTO während des Temperns bildet. Nach dem Tempern kam es zudem zur Adsorption von Kohlenstoffen, wie im C1s Spektrum sichtbar wird. Die Emissionslinie bei E<sub>B</sub> = 284,4 eV wird einfachen Kohlenwasserstoffen (C-C oder C-H) zugeordnet. Neben der Hauptemission ist eine flache Schulter aus C-C=O und O-C=O vorhanden.

Sowohl das Zr3d mit dem Zr3d<sub>5/2</sub> Signal bei E<sub>B</sub> = 184,59 eV als auch das Ta4f Spektrum zeigen keine Auffälligkeiten, außer dass die Tantal Menge an der Oberfläche äußerst gering ausfällt. Im Li1s Spektrum ist nur eine Emissionslinie bei E<sub>B</sub> = 53,85 eV zu sehen, die aus der Überlagerung der Li1s Emissionslinien des LLZTO und des LiOH stammt. Durch den erhöhten Photoionisationsquerschnitt des Li1s bei Photonenenergie von E<sub>A</sub> = 190 eV im Vergleich zum Zr4s (Siehe Abbildung 57 b)), ist die Zr4s Emission im Spektrum nicht mehr messbar. Nach der Kalibrierung der Spektren wird das Valenzbandmaximum des LLZTO bei einer Anregungsenergie von E<sub>hf</sub> = 930 eV bei E<sub>VBM, LLZTO</sub> = 3,13 eV bestimmt.

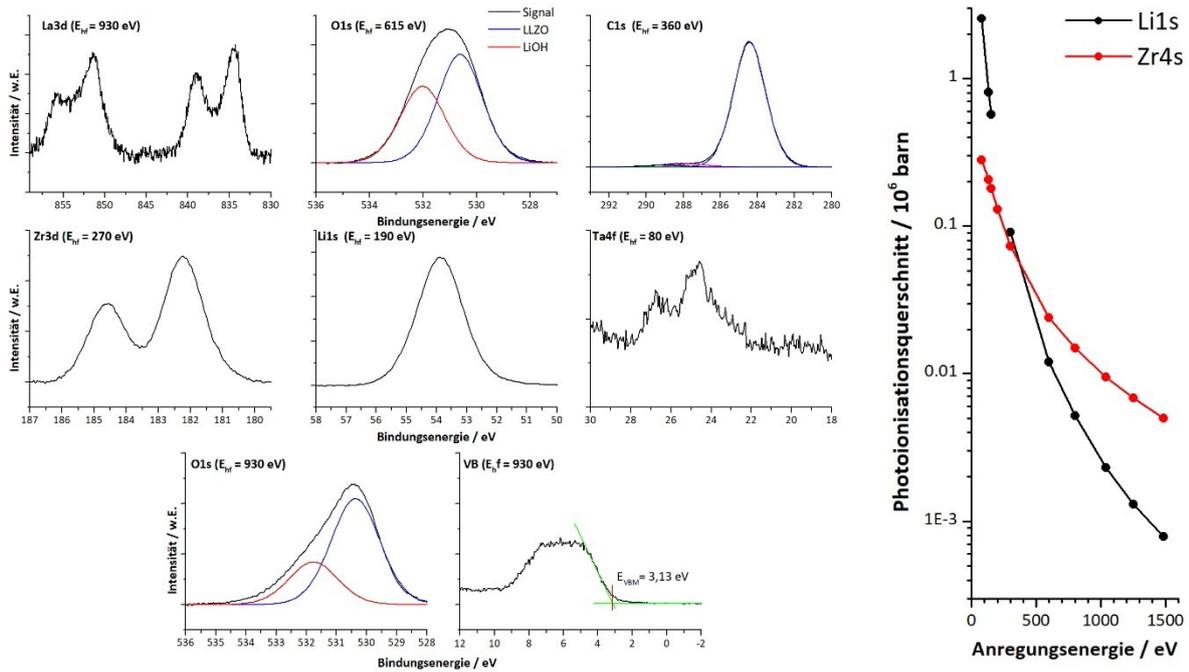


Abbildung 57: La3d ( $E_{hf} = 930$  eV), O1s ( $E_{hf} = 615$  eV), C1s ( $E_{hf} = 360$  eV), Zr3d ( $E_{hf} = 270$  eV), Li1s ( $E_{hf} = 190$  eV) und Ta4f ( $E_{hf} = 80$  eV) PE Spektren mit einer kinetischen Energie der Elektronen von  $E_{kin} = 80$  eV und ein O1s Spektrum und VB Spektrum mit der Anregungsenergie  $E_{hf} = 930$  eV. b) Photoionisationsquerschnitt der Li1s und des Zr4s-Zustände in Abhängigkeit der Anregungsenergie [238].

Durch die Messung in Resonanz, d.h. die Anregungsenergie liegt nahe an dem einer Absorbptionskante, können sich die Photoionisationsquerschnitte im Valenzband erheblich verändern und somit die Zusammensetzung des Valenzbandbereiches untersucht werden. Durch die begrenzte Zeit am Synchrotron sind nur die Resonanzen aus den La3d, O1s und Zr3d Orbitalen gezeigt. Für die Elemente Lithium und Tantal sind Anregungsenergien unter  $E_{hf} < 80$  eV nötig, die am Strahlrohr nicht eingestellt werden konnten und deshalb nicht vermessen wurden. In Abbildung 58 a) sind die Valenzbandspektren der La-M<sub>V</sub>-Kante ( $E_{hf} = 831,0$  bis  $833,0$  eV,  $\Delta E = 0,1$  eV), O-K-Kante ( $E_{hf} = 532,0$  bis  $828,0$  eV,  $\Delta E = 0,5$  eV,  $b = 50$   $\mu\text{m}$ ) und Zr-M<sub>I</sub>-Kante ( $E_{hf} = 190,0$  bis  $180,0$  eV,  $\Delta E = 1,0$  eV) Resonanzmessungen zu sehen, alle Spektren wurden normiert und die Bindungsenergie der La3d Resonanz auf die Bindungsenergie des Ta4f<sub>7/2</sub> bei  $E_B = 25,55$  eV normiert.

Bei der Anregung nahe der La-M<sub>V</sub>-Kante kommt es im Valenzband zwischen  $E_B = 2$  eV bis 4 eV sowie 12 eV bis 22 eV zu einem Anstieg der Intensität, die durch die Messung mit konstanten Ausgangszuständen nochmals bestätigt wird. Für die O-K-Kante wird eine Resonanz im Bereich zwischen  $E_B = 0$  eV und 1 eV beobachtet, die jedoch deutlich schwächer als die der La-M<sub>V</sub>-Kante ausfällt. Das Valenzband mit der Anregung nahe der Zr-M<sub>I</sub>-Kante bleibt völlig unverändert, was an den Auswahlregeln für elektronische Übergänge von  $\Delta l = \pm 1$  liegen kann, denn wenn im Valenzband nur Zr-d oder überhaupt keine Zr-Zustände liegen, können diese nicht aus einem d-Zustand angeregt werden. Durch den Wechsel von einem Zr d- zu einem p- oder s- Orbital würden sich in einer neuen Messreihe auch mögliche Zr-Zustände im Valenzband detektieren.

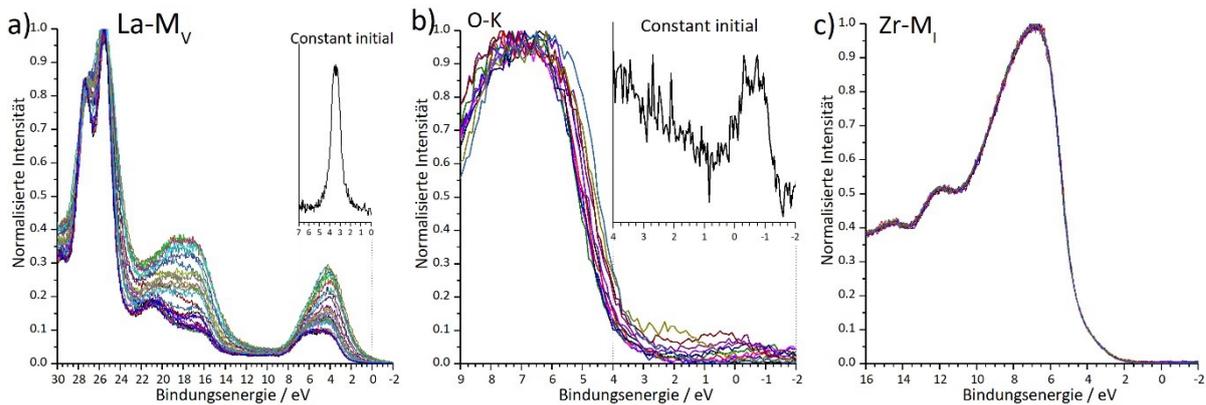


Abbildung 58: Valenzbandspektren und konstante Ausgangszustandsmessungen während der resonanter PES nahe der a) La-M<sub>V</sub>-Kante ( $E_{\text{hf}} \sim 830$  eV), b) O-K-Kante ( $E_{\text{hf}} \sim 530$  eV) und c) der Zr-M<sub>I</sub>-Kante ( $E_{\text{hf}} \sim 180$  eV).

Durch die variabel einstellbare Anregungsenergie des Strahlrohres werden Messungen von Absorptionskanten (XAS) ermöglicht. Hierbei wird ein konstanter Endzustand nahe der Sekundärelektronenkante gemessen, dessen Intensität proportional zu der Anzahl an absorbierten Elektronen ist. D.h. Beim Übergang von kleineren zur größeren Anregungsenergien als die Energie des elektronischen Überganges (Absorptionskante) können die Photonen nun Elektronen dieses Überganges anregen, wodurch mehr Photonen absorbiert werden, was in einer Veränderung der Intensität des gemessenen Endzustandes resultiert. Die XAS Spektren für LLZTO sind im Anhang in A. 13 zu sehen. Eine quantitative Auswertung konnte durch eine fehlerhafte Kalibrierung nicht vorgenommen werden. Dennoch zeigen die XAS Spektren, dass Absorptionsmessungen am Strahlrohr U56-PGM2 und dünnen LLZTO Schichten auf Platin möglich sind. Die Messung von LLZTO alleine kann Aufschluss über die Struktur und die elektronische Struktur geben, gepaart mit den in Kapitel 6 durchgeführten Grenzflächen können genauere Informationen über Li<sup>+</sup>-Ionen-Transfers und deren Positionen gewonnen werden. Obwohl die Messung von LLZTO möglich ist, zeigen erste Versuche an dem Polyphosphazen MEEP (Methoxy-Ethoxy-Polyphosphazen), wie im Anhang A. 12 zu sehen ist, dass sich das MEEP im Strahl einerseits extrem auflädt ( $\Delta E_B > 200$  eV) und andererseits sich durch den Strahl zersetzt. An der PHI Versaprobe im Daisy-BAT war dagegen eine Messung ohne solche Effekte möglich. Ein ähnliches Verhalten konnte bei PEG+LiTFSI bereits an der PHI Versaprobe beobachtet werden, weshalb sich insbesondere das LiTFSI im Strahl des Strahlrohres U56-PGM2 zersetzt und somit keine sinnvollen Messungen durchgeführt werden können.

Trotz fehlender konkreter Ergebnisse sind die Messungen des LLZTO und des MEEPS bei BESSY II als Erfolg zu bewerten, weil sie eher als Machbarkeitsstudien, anstelle konkreter Ergebnisse zu verstehen sind. Alle hier gezeigten Messungen sind dennoch aufgrund der möglichen erheblichen und vor allem für jedes Orbital unterschiedliche Aufladung des LLZTO mit Vorsicht zu interpretieren.

---

## 5.8. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Abscheidung von LiF (2D+3D), PEG, LiTFSI, die Co-Abscheidung von PEG und LiTFSI Dünnschichten mittels HF-Magnetronspütern und thermischen Verdampfens, die Reinigung von Granat-Substraten durch thermisches Behandeln sowie erste Versuche der Vermessung der elektronischen Struktur von LLZO bei *BESSY II* vorgestellt.

Als erstes wurden die physikalischen Eigenschaften, wie der Schmelzpunkt, die Bandlücke, die Zersetzungstemperatur und die elektronische Struktur des Oligomers PEG mit dem des Polymers PEO verglichen. Trotz des signifikant niedrigeren Molekulargewichts ( $M = 2000 < 300\,000 \text{ g/mol}$ ) zeigt das PEG2000 die gleichen Eigenschaften wie PEO300k und lässt sich ohne Verunreinigungen bei  $T_{\text{Tiegel}} = 488 \text{ K}$  im UHV als Dünnschicht abscheiden. Für LiTFSI wurden ebenfalls DSC, TGA, MS und XPS Messungen durchgeführt und mit dem Ausgangspulver verglichen, was zeigt, dass LiTFSI bis  $T = 640 \text{ K}$  thermisch stabil ist und nach dem ersten Aufheizen frei von Verunreinigungen und Wasser ist. Daher lässt sich LiTFSI, wie auch das PEG, ohne Zersetzung im UHV bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt  $T_{m, \text{Tiegel}} = 507 \text{ K}$  als Dünnschicht aufdampfen. Die Co-Abscheidung beider Materialien konnte erfolgreich durchgeführt werden. Zusätzlich wurden die durch den Röntgenstrahl induzierte Schäden an LiTFSI und PEG+LiTFSI untersucht. Die Menge von LiF in LiTFSI ist direkt von der Messdauer abhängig, während sich  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  in der reinen LiTFSI Schicht nicht nachweisen ließ. Dagegen zeigte sich, dass sowohl LiF als auch  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  in der PEG+LiTFSI Schicht durch die Zersetzung aufgrund des Röntgenstrahls gebildet werden und C-C=O als Nebenprodukt entsteht.

Mit dem HF-Magnetronspütern konnten LiF Schichten mit geringen Mengen an  $\text{Li}_2\text{O}$  und LiOH Verunreinigungen auf TiN, Platin, Kupferfolie und  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafern abgeschieden werden. Zur Abscheidung wurde ein Argon-Fluss von  $\dot{V}_{\text{Ar}} = 6 \text{ sccm}$  (Standardkubikzentimeter pro Minute) bei einem Druck von  $p_{\text{Prozess}} = 6 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$  verwendet. LiF Schichten, die bei einer Sputterleistung von  $P_{\text{Sputter}} = 30 \text{ W}$  abgeschieden worden sind, zeigten hügelartig von LiF umschlossene Partikel auf der Oberfläche, die bei einer Steigerung der Leistung von  $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$  verschwunden sind. Im REM wurde die Abscheiderate für  $P_{\text{Sputter}} = 30 \text{ W}$  mit  $r_{\text{Dep}} = 5 \text{ nm/h}$  bestimmt und durch die XPS Messungen bestätigt. Bei  $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$  erhöht sich die Abscheiderate auf  $r_{\text{Dep}} = 9,1 \text{ nm/h}$ . Die LiF Schichten sind homogen und zeigen eine niedrige Rauigkeit bei einer ionischen Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{LiF}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ , die deutlich über den erwarteten Leitfähigkeiten von LiF liegt. Hierfür sind zum einen die wohl mögliche amorphe Struktur des LiF ursächlich, weil im XRD keine charakteristischen Reflexe der LiF-NaCl Kristallstruktur und zum anderem auch Reaktionsphasen wie  $\text{Li}_2\text{O}$ , LiOH und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nachgewiesen werden konnten. Aus einer Serie an XPS und ARPES Messungen im Vakuum und an der Atmosphäre konnte gezeigt werden, dass sich auf der Oberfläche des LiF Reaktionsschichten aus  $\text{Li}_2\text{O}$ , LiOH und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (nur im UHV) bilden. Die Bildung von  $\text{Li}_3\text{N}$  konnte nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit luden sich die

---

LiF Schichten in UPS Messungen auf, nichtsdestotrotz konnte das Valenzbandmaximum mit  $E_{\text{VBM}} = 6 \text{ eV}$  bestimmt werden.

Der neu etablierte LiF-HF-Magnetronspalterprozess wurde anschließend zu Beschichtung von Partikeln, den 3D Substraten, getestet. Es wurde eine neue Vibrationsbühne mit einem Piezoaktor als Vibrationsquelle eingebaut, der mit  $f = 391 \text{ Hz}$  nahe seiner Resonanzfrequenz betrieben wird. Vier unterschiedlich schwere und geformte Gefäße wurden ausprobiert. Ein stadionförmiges durch selektives Laserschmelzen hergestelltes Stahlgefäß stellte sich als geeignet heraus. XPS Messungen der Co2p Intensität von  $\text{LiCoO}_2$  ohne LiF, mit LiF Schicht ohne und mit Vibration zeigen, dass die Vibration zu einer stärkeren Co2p Dämpfung und somit zu einer Beschichtung von mehr Seiten führt. REM Bilder zeigten dagegen, dass kleinere Partikel verloren gehen und nur große Partikelagglomerate übrigbleiben. Eine Beschichtung aller einzelnen Partikel kann somit nicht erreicht werden.

Die LA-CVD hergestellten Granatschichten sind nach der Synthese mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und Resten organischer Präkursoren bedeckt und wurden durch eine thermische Behandlung bei  $T_{\text{Tempern}} = 920 \text{ K}$  für  $t_{\text{Tempern}} = 1 \text{ h}$  in der Anodenkammer unter UHV Bedingungen getempert. XPS Messungen vor und nach dem Tempern zeigen, dass das  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und alle organischen Reste vollständig entfernt werden und das La, Zr und Ta während dieses Prozesses nicht reduziert werden. Lithiumhaltige Schichten zeigen auch nach dem Tempern hohe Lithiumanteile, dennoch wurden geringe Mengen an LiOH detektiert. Die Prozedur eignet sich somit hervorragend zum Säubern von Granat Dünnschichten.

Zuletzt wurden gesäuberte LLZTO speziell für Messungen am Synchrotron *BESSY II* auf Platinsubstraten hergestellt. Diese sind deutlich dünner und das Platin als Substrat hilft hierbei die Aufladung zu reduzieren. Die LLZTO Probe ließ sich am Strahlrohr U56-PGM2 ohne erhebliche Aufladung vermessen. PES Messungen mit konstanter kinetischer Energie von  $E_{\text{kin}} = 80 \text{ eV}$  wurden durchgeführt, um die Zusammensetzung der Oberfläche besser nachvollziehen zu können. Sie zeigen, dass das gemessene LiOH hauptsächlich an der Oberfläche vorkommt. Resonante PES Messungen lassen auf Lanthan und Sauerstoffzustände im Valenzband schließen. Zirkonzustände konnten nicht detektiert werden. Aufgrund der begrenzten Zeit konnten nicht alle möglichen Resonanzen vermessen werden. XAS Messungen ließen sich ohne Aufladung durchführen. Das U56-PGM2 Strahlrohr eignet sich sehr gut für die La- $M_{\text{IV}}$  und La- $M_{\text{V}}$ - und O-K-Kante, jedoch ist sie wegen ihres Kohlenstoffspiegels nicht für C-K- und Zr  $M_{\text{I}}$ -Kanten geeignet. Die erfolgreiche Messung der LLZTO Schichten zeigt, dass die dünneren Schichten auf Platin und die Heizprozedur geeignet sind, die Proben für die Messung am Synchrotron vorzubereiten. Die MEEP Proben laden extrem auf und zersetzen sich unter der Intensität des Strahles, weshalb Grenzflächen mit den SPE Dünnschichten, insbesondere dem sich bereits in der *PHI Versaprobe* zersetzenden LiTFSI, hier nicht durchführbar sind.



---

## 6. Grenzflächen

---

Auf Grundlage der im vorherigen Kapitel vorgestellten Dünnschichten und Substratpräparationen werden in diesem Kapitel die Grenzflächen einer  $\text{LiCoO}_2$  / PEO+LiTFSI / LLZ(T)O (+LiF) / PEO+LiTFSI / Lithium-Metall Zelle auf Grundlage des oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes untersucht. Die Rekonstruktion und Analyse der Grenzfläche mit XPS dient zur Identifizierung von Reaktionsprodukten, die beim ersten Kontakt entstehen können sowie der Detektion von Raumladungszonen ( $\text{Li}^+$  oder  $\text{e}^-$  Transfer) anhand der Bindungsenergieverschiebungen. Ergänzend liefern REM Aufnahmen Aufschluss über das Benetzungsverhalten. Alle diese Phänomene können für einen schnellen Zelldefekt oder die enormen Grenzflächenwiderstände verantwortlich sein.

Kapitel 6.1 und 6.2 behandeln die Grenzflächen zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und PEG sowie PEG+LiTFSI, denn diverse Veröffentlichungen haben die Thematik der CEI Ausbildung zwischen PEO SPEs und  $\text{LiCoO}_2$  in der Vergangenheit thematisiert, jedoch begrenzten sich diese Ansätze lediglich auf „post mortem“ Analysen von Zellen nach dem Zyklieren (siehe Kapitel 2.3.2). Diese haben aufgrund der limitierten Informationstiefe der Analysetechniken wie XPS sowie der dicken CEI eine begrenzte Aussage. Um einen näheren Einblick in die Grenzflächenbildung zu erlangen, ist es notwendig, diesen Bildungsprozess in-situ zu analysieren [239].

In den Kapiteln 6.3, 6.4 und 6.5 sind die Grenzflächen zwischen LLZ(T)O und PEG, PEG+LiTFSI sowie LiF als künstliche SEI gezeigt, denn im Gegensatz zu flüssigen oder Feststoffelektrolyten aus einem Material haben organisch-anorganische Hybridelektrolyte zusätzliche interne Grenzflächen zwischen der organischen Polymermatrix und den keramischen Füllern sowie zwischen Keramik und künstlicher SEI. Diese Grenzflächen spielen eine zentrale Rolle, wenn ein aktives Füllmaterial wie der Granat (LLZ(T)O) verwendet wird. Wie bereits in Kapitel 2.2.6 beschrieben ist der Diffusionspfad des  $\text{Li}^+$ -Ionen durch das LLZTO aufgrund dessen hoher Leitfähigkeit zu bevorzugen, jedoch zeigen auch Systeme entlang der Grenzfläche erhöhte Leitfähigkeiten [40]. Der genaue Mechanismus hängt vom Betrag des Grenzflächenwiderstandes und somit von den Reaktionen beim ersten Kontakt ab. Aufgrund der elektrischen Aufladung der LLZ(T)O Substrate musste für diese Grenzflächen der Neutralisator verwendet werden, weshalb kein Rückschluss auf die Raumladungszonen gezogen werden kann.

Zuletzt werden in den Kapiteln 6.6 und 6.7 die Grenzflächen zwischen LiF und PEG+LiTFSI sowie PEO+LiTFSI und Lithium untersucht, die in Systemen mit LiF Beschichtungen, zur Verbesserung des Grenzflächenwiderstandes vorkommen. Es gilt zu klären, welchen Effekt die LiF Schicht auf den Grenzflächenwiderstand hat und welcher Natur dieser ist. Hierbei wird untersucht, ob das LiF Reaktionen unterdrückt oder fördert und ob es zur Ausbildung einer Raumladungszone kommt. Der Vergleich zur Grenzfläche PEO+LiTFSI und Lithium wird aufgrund ähnlicher spektraler Signale gezogen.

---

## 6.1. Grenzfläche: LiCoO<sub>2</sub>/PEG

Für die erste Grenzfläche zwischen LiCoO<sub>2</sub> und PEG2000 wird in der Anodenkammer eine LiCoO<sub>2</sub> Dünnschicht mit einer Schichtdicke von ca.  $d = 50$  nm (Abscheidedauer  $t_{\text{Dep}} = 1$  h) auf einem <111> Silizium-Wafer abgeschieden. Die dazugehörigen Prozessparameter sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Das PEG wird aus der Knudsenzelle unter dem LiCoO<sub>2</sub> in einem Abstand von  $d = 6$  cm bei einer Tiegeltemperatur  $T_{\text{Tiegel}} = 483$  bis  $493$  K und einem Kammerdruck von  $p_{\text{Prozess}} = 10^{-5}$  Pa für eine Gesamtdauer von  $t_{\text{Dep}} = 157,5$  min deponiert. Zu Beginn beträgt die Abscheidedauer  $t_{\text{Dep}} = 2,5$  min und die Gesamtzeit wird in jedem Schritt verdoppelt. Das zuvor abgeschiedene LiCoO<sub>2</sub> Substrat wird mit „asis“ bezeichnet.

Die Co2p, O1s, C1s und Li1s Spektren der Grenzfläche sind zusammen mit den Entfaltungen und der Zuordnung zu einzelnen Spezies in Abbildung 59 gezeigt. Für das reine „asis“ LiCoO<sub>2</sub> Substrat wird zuerst das Co2p Spektrum betrachtet. Dieses zeigt zwei Emissionslinien bei  $E_B = 779,6$  eV für die Co2p<sub>3/2</sub> Emission und bei  $E_B = 794,7$  eV für die Co2p<sub>1/2</sub> Emission. Beide Emissionslinien werden zusätzlich von jeweils einem Satelliten begleitet. Die Bindungsenergie des Co2p<sub>3/2</sub> Satelliten gibt Auskunft über den Oxidationszustand des Kobalts, denn für Co<sup>3+</sup> beträgt die Distanz zwischen der Co2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie und dessen Satelliten typischerweise  $\Delta E_B = 9,5$  eV, während sich diese Distanz für Co<sup>2+</sup> auf einen Abstand von  $\Delta E_B = 6,1$  eV reduziert [100, 240, 241]. Im Co2p „asis“ Spektrum liegt der für Co<sup>3+</sup> typische Satellit mit einer Distanz von  $\Delta E_B = 9,8$  eV vor. Trotz dessen zeigt die Probe auch Emissionen des Co<sup>2+</sup> Satelliten und ebenso auch einen erhöhten Hintergrund zwischen der Co2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie und dem Co<sup>3+</sup> Satelliten, die bei reinem Co<sup>3+</sup> nicht vorhanden wäre. Die Differenzspektren zwischen dem LiCoO<sub>2</sub> aus dieser Grenzfläche und dem aus der LiCoO<sub>2</sub> Grenzfläche mit PEG+LiTFSI in Abbildung 60 a), bestätigen nochmals geringe Mengen an Co<sup>2+</sup>. In dem LiCoO<sub>2</sub> der Grenzfläche mit PEG+LiTFSI handelt es sich um ein LiCoO<sub>2</sub> mit weniger Verunreinigung (Oberflächenoxide), die während des Abscheideprozesses in das LiCoO<sub>2</sub> gelangt sind. Als Ursprung für die Oberflächenoxide ist ein undichtes Magnetron am wahrscheinlichsten, wodurch geringe Mengen an Wasser in die Kammer geraten sind. Der Druck der Kammer lag trotzdem im Bereich von  $p_{\text{Basis}} \sim 8 \cdot 10^{-7}$  Pa.

Im O1s Spektrum ist neben der Emissionslinie des Gittersauerstoffes des LiCoO<sub>2</sub> bei  $E_B = 529,3$  eV [15] eine Schulter hin zu höheren Bindungsenergien vorhanden, für die eine eindeutige Zuordnung nicht ohne weiteres möglich ist. Hierbei kann eine Reihe an Oberflächensauerstoffen verschiedener Oxide oder Hydroxide wie Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LiOH sowie auch kobalthaltiger Oxide vorliegen [242–244]. Es ist anzunehmen, dass es sich bei einem Großteil um LiOH handelt, welches durch das Wasserleck entstanden ist, dennoch muss sich eine bestimmte Menge an Kobaltoxiden wie dem Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mit Co<sup>2+</sup> und Co<sup>3+</sup> gebildet haben, was durch die Anwesenheit des Co<sup>2+</sup> Satelliten nachgewiesen wird. Eine geringe Menge an Li<sub>2</sub>O lässt sich durch die Schulter bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 527,9$  eV nachweisen [237, 245]. Im C1s Spektrum ist keine Emission vorhanden und bedeutet, dass die Abscheidung

---

kohlenstofffrei erfolgte. Somit konnte es auch nicht zur Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kommen. Das  $\text{Li}1s$  Spektrum zeigt lediglich eine Emissionslinie bei  $E_B = 54,0$  eV für das  $\text{LiCoO}_2$ .

Nach dem ersten Abscheidungsschritt von PEG mit einer Dauer von  $t_{\text{Dep}} = 2,5$  Minuten wird zunächst das  $\text{C}1s$  Spektrum betrachtet. Es besteht aus einer Emissionslinie bei  $E_B = 287,0$  eV, die vom PEG stammt und von Schultern auf beiden Seiten begleitet ist [175, 246]. Diese werden den folgenden Komponenten zugeordnet: Einfache Kohlenwasserstoffe wie C-C oder C-H mit einer Bindungsenergie von  $E_B = 285,0$  eV [70, 71, 235], Lithiumalkoxid (R-O-Li) bei  $E_B = 285,6$  eV [70, 71, 247], C-C=O bei  $E_B = 288,1$  eV [70, 71] und Semi-Carbonate (O-C=O) bei  $E_B = 289,2$  eV [180, 248]. Nach einer Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 17,5$  min, was einer Bedeckung von  $d = 1,33$  nm entspricht, hat nur die Emissionslinie des PEG an Intensität gewonnen, während die Intensität der Emissionen von C-C, R-O-Li, C-C=O und O-C=O nicht weiter angestiegen ist. Nach  $t_{\text{Dep}} = 37,5$  min beginnen diese bereit an Intensität zu verlieren und die Emissionslinien für C-C=O und O-C=O sind nach  $t_{\text{Dep}} = 77,5$  min nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden, wobei das PEG im Gegensatz weiter ansteigt. Mit dem letzten Abscheideschritt bei einer Gesamtdauer von  $t_{\text{Dep}} = 157,5$  min sind nur noch die Emissionslinien des PEG ersichtlich und von C-C eindeutig identifizierbar. Geringe Mengen an R-O-Li könnten noch vorhanden sein.

Das  $\text{O}1s$  Spektrum reflektiert die Entwicklung des  $\text{C}1s$  Spektrum der Ausbildung einer Reaktionsschicht sehr gut. Neben der  $\text{LiCoO}_2$  Gitter- und Oberflächenkomponente sind nun drei weitere Komponenten bei Bindungsenergie von  $E_B = 533,1$  eV für das PEG [249], gefolgt von C-C=O,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oder  $\text{LiOH}$  bei  $E_B = 531,5$  eV [180, 243] und letztendlich R-O-Li bei  $E_B = 530,8$  eV vorhanden [71, 250].

Ob sich  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{LiOH}$  oder sogar beides gebildet haben, lässt sich auf Basis der  $\text{O}1s$  und  $\text{Li}1s$  Emissionslinien nicht bestimmen, denn die Bindungsenergie und der Abstand der Emissionslinien ist für beide Verbindungen nahezu identisch und kann nur über den Abstand zwischen der  $\text{O}1s$  Emissionslinie und dem Valenzbandmaximum unterschieden werden [237]. Aufgrund der geringen Mengen an  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oder  $\text{LiOH}$ , im Vergleich zum  $\text{LiCoO}_2$  bzw. dem PEG, ist ein Einfluss auf die Lage des Valenzbandmaximum durch die beiden Verbindungen nicht zu erwarten. Nichts desto trotz ist die Ausbildung von  $\text{LiOH}$  aus z.B.  $\text{Li}_2\text{O}$  nach Formel 6.3, zu bevorzugen, denn es gibt keine Berichte in der Literatur die auf die Bildung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  während der Reduktion von organischen Lösemitteln durch Lithium hinweisen. Die Menge an C-C=O kann über die Entfaltung des  $\text{C}1s$  Spektrums abgeschätzt werden. Die Entwicklung des  $\text{O}1s$  Spektrums erfolgt analog zu dem des  $\text{C}1s$  Spektrums Die Emissionslinie des PEG steigt in ihrer Intensität, während die des  $\text{LiCoO}_2$  stetig abnimmt, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 157,5$  min vollständig verschwunden ist. Bei den Reaktionsprodukten sind die Emissionslinien von C-C=O und R-O-Li bis  $t_{\text{Dep}} = 37,5$  min noch deutlich sichtbar, während nach  $t_{\text{Dep}} = 157,5$  min nur noch die des PEGs übrig bleibt. Der Abstand der  $\text{O}1s$  und  $\text{C}1s$  Emissionslinien des PEG beträgt nach  $t_{\text{Dep}} = 2,5$  min Abscheidung  $\Delta E_{\text{O}1s\text{-C}1s} = 246,23$  eV und für alle folgende Schritte

---

$\Delta E_{O1s-C1s} = \sim 246,35 \pm 0,03 \text{ eV}$ . Dies entspricht genau dem Abstand für die beiden Emissionslinien aus den Referenzexperimenten, wie sie in Kapitel 5.1 bestimmt worden sind.

Das Li1s Spektrum zeigt neben der LiCoO<sub>2</sub> Emissionslinie, die stetig an Intensität verliert, für die Schritte zwischen  $t_{\text{Dep}} = 7,5$  und  $37,5$  min eine Schulter bei höheren Bindungsenergien von  $E_B = 55,0$  eV. Diese Schulter kann den Reaktionsprodukten Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, LiOH und R-O-Li zugeordnet werden, wie sie bereits im O1s und C1s Spektrum nachgewiesen wurden [237, 251]. Nach  $t_{\text{Dep}} = 77,5$  min ist keine Emission im Li1s Spektrum mehr zu beobachten. Diese Schulter weist eindeutig nach, dass es zur Ausbildung von lithiumhaltigen Reaktionsprodukten kommt. Da die einzige Lithiumquelle das LiCoO<sub>2</sub> ist, müssten auch diese aus dem LiCoO<sub>2</sub> stammen. Auch die Entwicklung des Co2p Spektrum zeigt zunächst nur eine Reduktion der Intensität aller Co2p Emissionslinien. Nach einer Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 157,5$  min sind alle LiCoO<sub>2</sub> Emissionslinien vollständig verschwunden. Die Co2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie zeigt neben der später zu diskutierenden Verschiebung der Bindungsenergie, keine Veränderung in ihrer Form und somit auch keine Reaktionen, an denen Kobalt beteiligt ist. Die Differenzspektren der Schritte  $t_{\text{Dep}} = 2,5$  bis  $37,5$  min mit dem „asis“ Spektrum des LiCoO<sub>2</sub> in Abbildung 60 b) zeigen eindeutig, dass es nicht zur Ausbildung von neuem Co<sup>2+</sup> kommt.

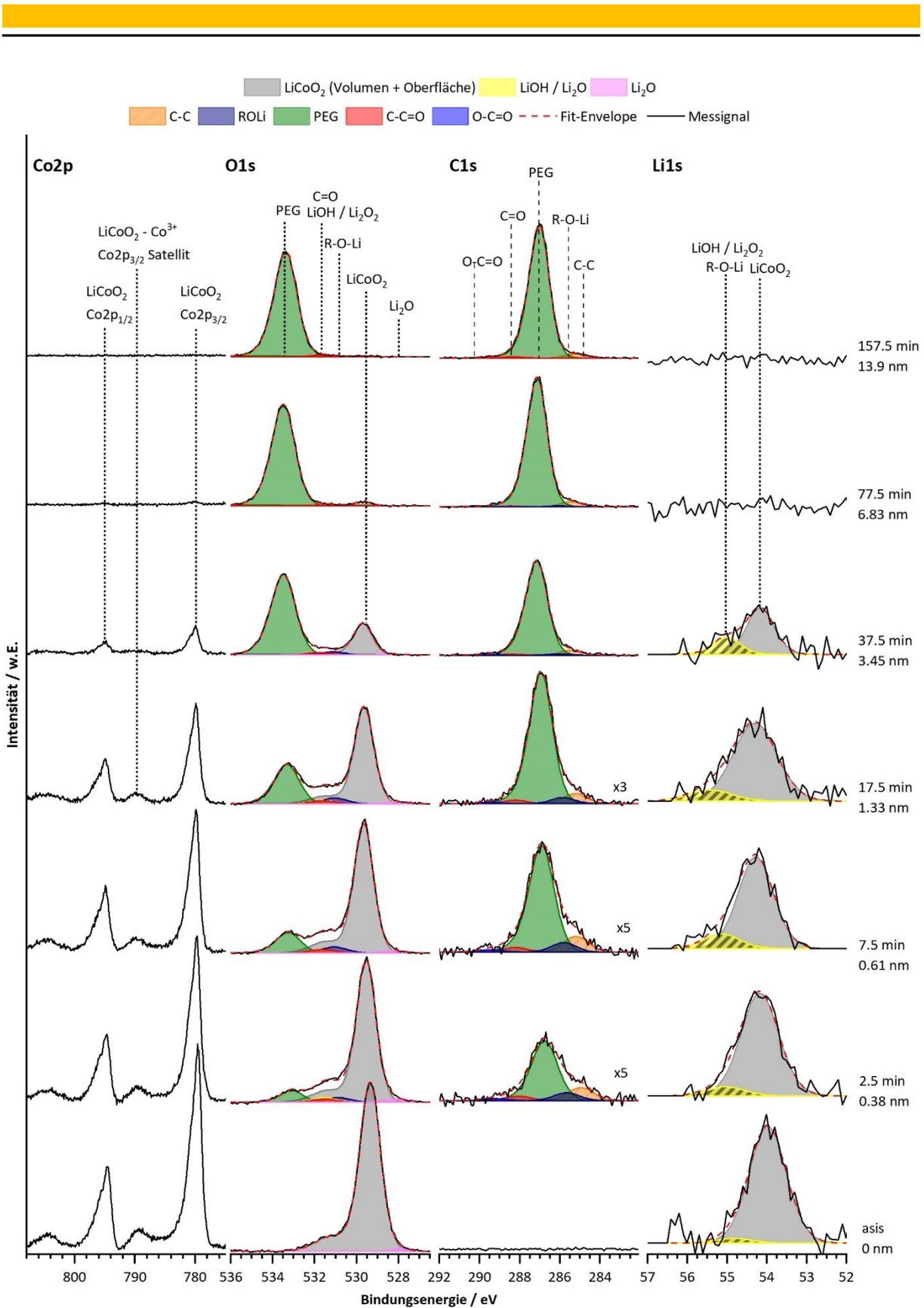


Abbildung 59: XP Co2p, O1s, C1s und Li1s Spektren der Grenzflächen zwischen LiCoO<sub>2</sub> und PEG, beginnend bei „asis“ bis hin zu einer PEG Abscheidedauer von  $t_{dep} = 157,5$  min. Das LiCoO<sub>2</sub> zeigt keine kohlenstoffhaltigen Reaktionsphasen, jedoch sauerstoffhaltige Oberflächenoxide inklusive Li<sub>2</sub>O mit einem Anteil von bis zu ~ 15 at%.

Die Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als eines der Reaktionsprodukte, die gewöhnlich in der SEI sowie auch in der CEI vorkommen, kann mit einer typischen Bindungsenergie von  $E_B = 290,1 \text{ eV}$  in den C1s Spektren nicht beobachtet werden [69, 252, 253]. Auch die Menge des Sauerstoffes aus den entfaltenen O1s Spektren stimmt nicht mit der Bildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  überein, obwohl die Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  thermodynamisch mit einer Bildungsenthalpie von  $\Delta H_f^0 = -1216 \text{ kJ/mol}$  stark begünstigt ist [254].

Für die Initiierung der Reaktionen wird zunächst die Spaltung der Ether-Bindung im PEG durch Lithium oder Lithium-Alkyle in Formel 6.1 auf Basis der von *Maerker* beschriebenen Mechanismen unter der Bildung von Lithiumalkoxid  $\text{R-O-Li}$  und Lithiumkarbide  $\text{R}_1\text{-Li}$  vorgeschlagen [255]. In Formel 6.2 reagieren anschließend  $\text{R}_2\text{-O-Li}$  und  $\text{R}_1\text{-Li}$  miteinander weiter zu Alkylen  $\text{R}_1\text{-R}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}$ . Diese Reduktionsreaktion setzen den Transfer von  $\text{Li}^0$  ( $\text{Li}^+$  und  $\text{e}^-$ ) aus dem  $\text{LiCoO}_2$  in das PEG voraus.



Zudem zeigen die O1s Spektren nachweislich, dass es in Formel 6.3 zu Folgereaktionen des  $\text{Li}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  aus dem Restgas und damit zur Ausbildung von  $\text{LiOH}$  kommt. Es gibt spektroskopisch keine Anzeichen, dass es zur Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  kommt, dennoch ist die Unterscheidung der Reaktionsprodukte einzig durch die O1s Bindungsenergie nicht eindeutig. Sowohl  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{C-C=O}$  haben eine Bindungsenergie von  $E_B = 531,5 \text{ eV}$  und die starke Überlappung der O1s Emissionslinien lassen eine genaue Identifizierung, wie bereits zuvor diskutiert, nicht zu.

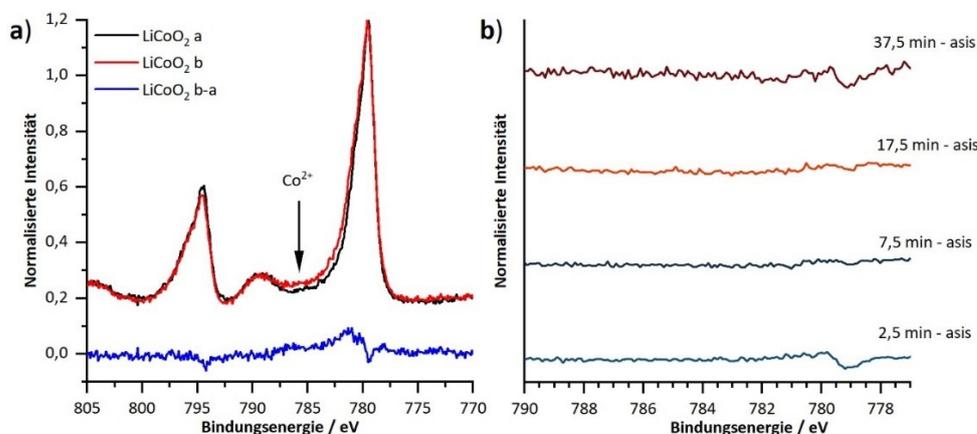


Abbildung 60: a) Differenzspektrum von  $\text{LiCoO}_2$  a, aus der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{PEG}+\text{LiTFSI}$  und  $\text{LiCoO}_2$  b, aus der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{PEG}$ . b) Differenzspektren des  $\text{Co}2p$  Spektrums aus der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$  mit  $\text{PEG}$  für die Abscheidedauer zwischen  $t_{\text{Dep}} = 2,5$  und  $37,5 \text{ min}$  im Vergleich zum  $\text{asis LiCoO}_2$ .

---

Die Zusammensetzung des  $\text{LiCoO}_2$ , des PEGs und der Reaktionsprodukte wurden mit *CasaXPS*, wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, bestimmt und die Konzentration (in at%) der Co2p, O1s, C1s und Li1s Emissionen sind in Abbildung 61 a) dargestellt. Für das „asis“  $\text{LiCoO}_2$  Substrat wird eine Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0,44}\text{Co}_{1,0}\text{O}_{1,59}$  ermittelt. Hierbei ist der niedrige Lithiumgehalt des  $\text{LiCoO}_2$  auffallend, der mit einem Li:Co Verhältnis von 1:2 signifikant von dem erwarteten Verhältnis von 1:1 abweicht. Die Li1s Emissionslinie von  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{LiOH}$  liegen bei ca. +1 eV höheren Bindungsenergien als das Lithium im  $\text{LiCoO}_2$ . Sie überlappen mit der Co3p Emissionslinie, was zu einem undefinierten Fehler in der Mengenbestimmung führt. *Ensling* berichtete bereits in seiner Dissertation, dass es bei höheren Prozesstemperaturen ab ca.  $T_{\text{Sub}} = 870 \text{ K}$  zur Ausbildung von  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mit den Oxidationsstufen  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Co}^{3+}$  kommt [97].

Im aufgenommenen Co2p Spektrum sind nachweislich  $\text{Co}^{2+}$  Emissionen vorhanden und es kann angenommen werden, dass sich größere Mengen an  $\text{Co}_3\text{O}_4$  gebildet haben, die zu einer scheinbaren Reduzierung des Lithiumgehaltes im  $\text{LiCoO}_2$  führen. Nach  $t_{\text{Dep}} = 37,5 \text{ min}$  ändert sich die Zusammensetzung des  $\text{LiCoO}_2$  auf  $\text{Li}_{1,06}\text{CoO}_{2,11}$  und zeigt, dass bei abnehmender Intensität der Co3p Emissionslinie die Bestimmung des Lithiumgehaltes genauer wird. Die Zusammensetzung nach  $t_{\text{Dep}} = 37,5 \text{ min}$  liegt deutlich näher an den zuvor in der Arbeitsgruppe durch HF-Magnetronspütern präpariertem  $\text{LiCoO}_2$ . Die Abscheidung von delithiiertem  $\text{LiCoO}_2$  durch das HF-Magnetronspütern ist nach *Ranecky* nicht zu erwarten [256]. Im letzten Abscheideschritt der Grenzfläche mit einer gesamten PEG Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 157,5 \text{ min}$  sind schließlich nur noch die Emissionslinien des C1s mit einem Anteil von 65 at% und die des O1s mit 35 at% vorhanden. Unter Berücksichtigung der weiteren Kohlenstoffspezies (C-C und C-C=O) ergibt sich für das PEG eine Zusammensetzung von  $\text{C}_{1,81}\text{O}_1$ .

Abbildung 61 a) zeigt zudem, dass das Co2p Signal in den ersten  $t_{\text{Dep}} = 17,5 \text{ min}$  stärker als das des Li1s gedämpft wird. Einerseits ist zu erwarten, dass die Dämpfung von Emissionslinien mit kleinen (Co2p  $E_{\text{kin}} = 702 \text{ eV}$ ) kinetischen Energien der Photoelektronen gegenüber solchen mit großen (Li1s  $E_{\text{kin}} = 1430 \text{ eV}$ ) ausgeprägter ist [138, 167]. Andererseits ist es auffallend, dass dies so nur in den ersten Minuten der Fall ist, während die Dämpfung nach  $t_{\text{Dep}} = 17,5 \text{ min}$  ähnlich stark ausfällt. Daher ist im Zusammenhang mit den lithiumhaltigen Reaktionsprodukten (R-O-Li) davon auszugehen, dass es zu einem Transfer von Lithium an der Grenzfläche kommt, wodurch die Dämpfung des Li1s Signals weniger ausgeprägt ist. Ein weiteres Indiz hierfür ist die in Abbildung 61 b) gezeigte Verschiebung der Bindungsenergie von bis zu  $\Delta E_{\text{B}} = +0,4 \text{ eV}$  im  $\text{LiCoO}_2$  und dem PEG nach  $t_{\text{Dep}} = 77,5 \text{ min}$ , auf die in Kapitel 7.3 vertiefend eingegangen wird.

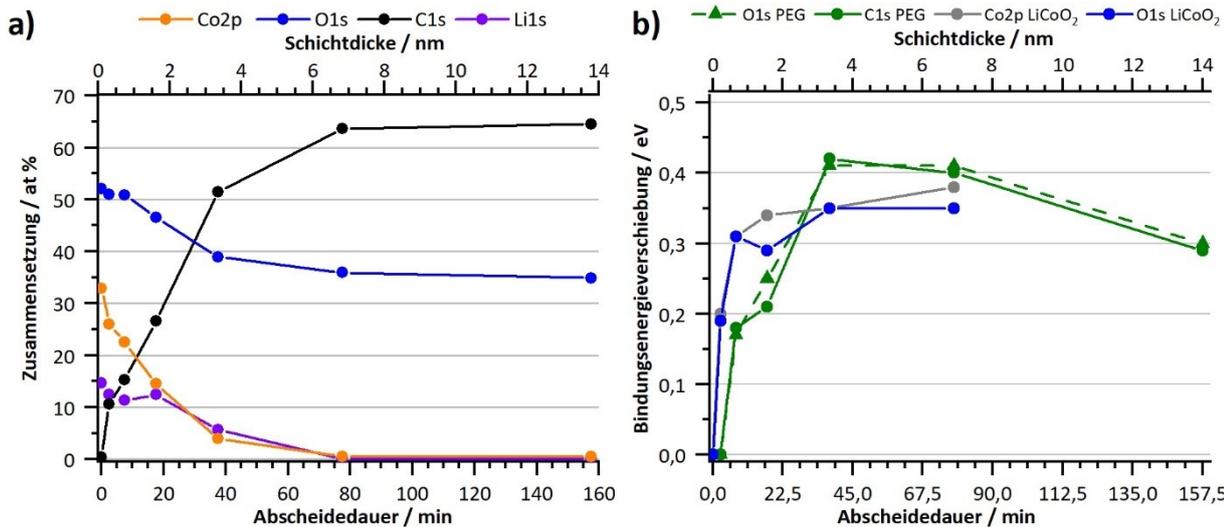


Abbildung 61: a) Konzentrationsverlauf der Co2p, O1s, C1s und Li1s Spektren im Verlauf der Grenzfläche. b) Summierte Verschiebung der Bindungsenergie in PEG (O1s und C1s) und dem LiCo<sub>2</sub> (Co2p und O1s).

Zur Bestimmung der PEG Schichtdicke wurde die Dämpfung der Co2p Emission des LiCo<sub>2</sub> und Formel 3.2 verwendet. Diese ist in Abbildung 62 für jeden Abscheideschritt der Grenzfläche dargestellt. Es wurden die folgenden Parameter verwendet:  $\Lambda_{\text{IMFP}} = 2,295 \text{ nm}$  auf Basis der *Gries G1*-Formel ( $\rho_{\text{PEG}} = 1,12 \text{ g/cm}^3$ ,  $H = 4$ ,  $C = 2$  und  $O = 1$ ), ein Analysator-Winkel von  $\gamma = 45^\circ$  und  $E_{\text{kin}} = 702 \text{ eV}$ . Aus der berechneten Regressionsgeraden  $d = r_{\text{dep}} \cdot t + d_0$  mit  $r_{\text{Dep}} = 5,2934 \text{ nm/h}$ ,  $d_0 = 0,005 \text{ nm}$  und  $R^2 = 0,9973$  ergibt sich eine Schichtdicke von  $d_{\text{PEG}} = 13,9 \text{ nm}$  nach  $t_{\text{Dep}} = 157,5 \text{ min}$ . Die Fitparameter der Regressionsgeraden sind im Anhang A. 11 aufgelistet. Sie entspricht einer Abscheiderate von  $r_{\text{Dep}} = 5,3 \text{ nm/h}$ . In Anlehnung an das Referenzexperiment in Kapitel 5.1 ist die Abscheiderate in der Grenzfläche doppelt so hoch als zuvor. Solche Abweichungen können durch einen geringeren Abstand zwischen dem Tiegel und der Probe von Experiment zu Experiment, mit einer schwankenden PEG Menge im Tiegel und durch leichte Temperaturschwankungen resultieren.

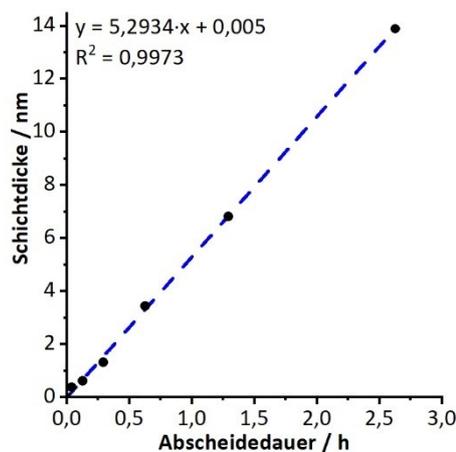


Abbildung 62: Berechnete Schichtdicke des PEG auf LiCo<sub>2</sub>, bestimmt über das Lambert-Beer-Gesetz und die Dämpfung der Co2p Emission des LiCo<sub>2</sub>.

---

## 6.2. Grenzfläche: LiCoO<sub>2</sub>/PEG +LiTFSI

Die Grenzfläche aus dem vorherigen Kapitel zwischen LiCoO<sub>2</sub> und PEG hat bereits gezeigt, dass es an der Oberfläche der entladenen LiCoO<sub>2</sub> Kathode zu Reduktionsreaktionen zwischen dem PEG und dem LiCoO<sub>2</sub> sowie zu einem Transfer von e<sup>-</sup> und Li<sup>+</sup> kommt. Dieser Modellversuch ist nicht repräsentativ für reelle Grenzflächen, weil er nur die Reaktivität in Abwesenheit von LiTFSI darstellt. Durch das Co-Verdampfen von PEG zusammen mit LiTFSI kann eine Dünnschicht ähnlich zu denen in der Praxis verwendeten SPE Membranen abgeschieden werden (siehe Kapitel 5.3). Anhand der Erkenntnisse aus der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG ist es einfacher die Reaktion des PEG von denen des LiTFSI zu trennen und auch den Einfluss des LiTFSI auf den Ladungsträgertransfer, die Ausbildung von Raumladungszonen und das Benetzungsverhalten zu untersuchen.

Für das Verdampfen des PEG werden dieselben Parameter wie bei der vorherigen Grenzfläche mit  $T_{\text{Tiegel}} = 483 \text{ K}$ ,  $d = 6 \text{ cm}$ , einer Füllmenge von ca. 200 mg PEG und einer Leistung von  $P_{\text{Evap}} \sim 1,8 \pm 0,2 \text{ W}$  verwendet. Für das LiTFSI wird der zweite Tiegel in der Organikkammer mit einem Winkel von  $\theta = 45^\circ$  zur Probenoberfläche (PEG  $\theta = 90^\circ$ ) und einem größeren Abstand verwendet. Der Tiegel mit dem LiTFSI wird mit einer Leistung von  $P_{\text{Evap}} \sim 2,0 \pm 0,2 \text{ W}$  auf  $T_{\text{Tiegel}} = 508 \text{ K}$  erwärmt. Der Druck während der Abscheidung lag bei  $p_{\text{Prozess}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ . Die Aufdampfschritte beginnen mit Dauer von  $t_{\text{Dep}} = 0,5 \text{ min}$  und jeder Schritt verdoppelt die gesamte Abscheidezeit bis sie  $t_{\text{Dep}} = 256 \text{ min}$  beträgt. Für eine bessere Übersicht über die Spektren ist nur jeder zweite Schritt, beginnend mit  $t_{\text{Dep}} = 1 \text{ min}$ , gezeigt. Die Messdauer (aktive Bestrahlungszeit) pro Messschritt beträgt ca.  $t_{\text{X-ray}} \sim 40 \text{ min}$  und wird so kurz es geht, jedoch so lange wie nötig gehalten, um Röntgenstrahl induzierte Schäden in der PEG + LiTFSI Schicht zu minimieren.

Wie in der Grenzfläche mit reinem PEG wird auch für diese ein frisch präpariertes LiCoO<sub>2</sub>-Substrat verwendet. Die Spektren der gesamten Grenzfläche sind in Abbildung 63 gezeigt. Die „asis“ Spektren zeigen sehr ähnliche Emissionslinien, wie das LiCoO<sub>2</sub> in der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG. Sie unterscheiden sich hauptsächlich durch die geringe Menge an Oberflächenoxiden. Das wird durch das ausgeprägtere Minimum zwischen der Co2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie und dem Co<sup>3+</sup> Satelliten sowie einem niedrigeren O1s Signal für die Oberflächenoxide deutlich. Das bedeutet, dass nicht nur die Menge an lithiumhaltigen Oxiden/Hydroxiden niedriger, sondern auch kein Co<sup>2+</sup> vorhanden ist. In den „asis“ C1s, S2p, F1s und N1s Spektren sind keine Emissionslinien zu beobachten. Dies bestätigt nochmals eine saubere Abscheidung des LiCoO<sub>2</sub>.

Das C1s Spektrum nach  $t_{\text{Dep}} = 1 \text{ min}$  zeigt eine breite und flache, jedoch leicht strukturierte Emissionslinie im Bereich zwischen  $E_B = 284 \text{ eV}$  bis  $290 \text{ eV}$  sowie eine gut ausgebildete Emissionslinie bei  $E_B = 292,9 \text{ eV}$ . Letztere kann der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI mit einem geringen Beitrag von -CF<sub>2</sub> bei  $E_B = 291,9 \text{ eV}$  zugeordnet werden. Die breite Emission wird in fünf verschiedene Komponenten aufgeteilt, die der Bindungsenergie absteigend Semicarbonaten

---

(O-C=O) bei  $E_B = 289,3$  eV, C-C=O bei  $E_B = 288,3$  eV, PEG bei  $E_B = 286,8$  eV, R-O-Li bei  $E_B = 285,7$  eV und C-C bei  $E_B = 285,0$  eV zugeordnet werden. Mit steigender Abscheidendauer nehmen die Intensität der PEG, der C-C und der C-C=O Emissionslinien sowie die der  $CF_3$ -Gruppe des LiTFSI zu, während die Intensität der O-C=O und der R-O-Li Emissionslinie sowie der  $-CF_2$  und  $-CF_1$ -Gruppen nach  $t_{Dep} = 4$  min beginnen, an Intensität zu verlieren, bis sie nach  $t_{Dep} = 256$  min nicht mehr vorhanden sind. Eine Diskriminierung zwischen R-O-Li und C-C erfolgt wegen der starken Überlappung mit PEG und dem C-C über die Menge an Sauerstoff im O1s Spektrum. Infolge dessen, dass das C1s Spektrum bei niedrigen Abscheidendauern eindeutig mehr als die zwei zu erwartenden Emissionslinien (je eine für PEG und LiTFSI) aufweist, lässt darauf schließen, dass an der Grenzfläche Reaktionsprodukte vorhanden sind. Darüber hinaus zeigt die niedrige Intensität der PEG Emissionslinie im Vergleich zu denen der Reaktionsprodukte, dass die Reaktivität in Anwesenheit des Leitsalzes, im Vergleich zum reinen PEG stärker ist.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den O1s Spektren wider. Im „asis“ Spektrum ist zunächst nur die Emissionslinie des  $LiCoO_2$  bei  $E_B = 529,5$  eV vorhanden und wird von einer Schulter bei  $E_B = 530,9$  eV für die geringen Mengen an Oberflächenoxiden und bei  $E_B = 528,2$  eV für  $Li_2O$  begleitet. Während der ersten Abscheidungen zwischen  $t_{Dep} = 1$  und 4 min bildet sich eine breite und flache Schulter auf der Seite höherer Bindungsenergien der  $LiCoO_2$  Emissionslinie zwischen  $E_B \sim 531$  und 533 eV aus, die den Reaktionsprodukten zugeordnet wird. Darauf folgend beginnt sich eine einzelne und definierte Emissionslinie bei  $E_B = 533,3$  eV zu entwickeln, die vom -C-O-C- des PEG und dem S=O des LiTFSI stammt. Entsprechend bildet sich der Rest der Schulter bei  $t_{Dep} = 4$  min von  $Li_2SO_3$  (siehe Schwefel Spektrum) bei  $E_B = 532,3$  eV,  $LiOH$  ( $Li_2O_2$ ) und C-C=O bei  $E_B = 532,0$  eV und R-O-Li bei  $E_B = 531,4$  eV aus. Während der gesamten Grenzfläche sind stetig geringe Mengen an  $Li_2O$  bei ungefähren  $E_B = 528,5 \pm 0,4$  eV vorhanden. Um das Verhältnis zwischen den einzelnen O1s Emissionslinien trotz der starken Überlappung zu bestimmen, wurden die Verhältnisse der einzelnen Komponenten aus den C1s und S2p Spektren verwendet. Im Kontrast zu der Grenzfläche  $LiCoO_2$  mit PEG ist in dieser Grenzfläche nach einer Abscheidendauer von  $t_{Dep} = 256$  min noch immer die Co2p Emissionslinie des  $LiCoO_2$  mit einem intensiven und eindeutigen Signal sichtbar.

Auch in den S2p und F1s Spektren des Schwefels und Fluors sind Reaktionsprodukte vorhanden. Bei  $t_{Dep} = 1$  min sind es im F1s Spektrum die Emissionslinie des LiTFSI bei  $E_B = 688,7$  eV und die des LiF bei  $E_B = 684,8$  eV, die in einem Verhältnis von etwa 13:1 (93 % LiTFSI und 7 % LiF) vorliegen. Im Verlauf der Grenzfläche nehmen beide Emissionslinien in ihrer absoluten Intensität zu, doch deren Verhältnis zueinander ändert sich nur geringfügig zu 8:1 (89 % LiTFSI und 11 % LiF). Daraus folgt, dass sich LiF durchgehend während der gesamten Grenzfläche bildet, was im Kontrast zu den kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukten steht, die sich nur in den ersten Minuten der Abscheidung gebildet haben. Diese Entwicklung ist zu erwarten, denn das LiF entwickelt sich hauptsächlich durch die Einwirkung des Röntgenstrahls. Nichtsdestotrotz kann aufgrund der hohen Menge an LiF nicht ausgeschlossen werden, dass

---

ein Teil des LiF aus Reaktionen zwischen dem LiTFSI und dem LiCoO<sub>2</sub> stammt. Im S2p Spektrum sind nach dem ersten Abscheideschritt zwei Emissionslinien mit einer asymmetrischen Form aufgrund der Multiplettaufspaltung des S2p-Orbitals vorhanden, von denen die intensivere Emission dem LiTFSI bei E<sub>B</sub> = 169,1 eV und die weniger intensivere Emission bei E<sub>B</sub> = 166,9 eV dem Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zugeordnet werden [31, 203]. Zur Validierung des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und zum Ausschluss anderer Schwefelverbindungen wie dem Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oder Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Schwefel zu Sauerstoffverhältnis aus der quantitativen Analyse verwendet, das mit drei Sauerstoff pro Schwefel O:S = 3:1 die Ausbildung von Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bestätigt und sich im Verlauf der Grenzfläche nicht verändert. Während der Anteil des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> im ersten Abscheideschritt noch 30 % des gesamten Schwefelspektrums ausmacht, reduziert sich dieser auf 11 % nach t<sub>Dep</sub> = 256 min. Der Anteil des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> folgt somit dem gleichen Trend wie die kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte. Daher ist davon auszugehen, dass sich das Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> als Reaktionsprodukt zwischen dem LiTFSI sowie LiCoO<sub>2</sub> und nicht hauptsächlich durch den Röntgenstrahl bildet, wie es bei LiF zutrifft.

Das N1s Spektrum dagegen zeigt außer dem LiTFSI Maximum bei E<sub>B</sub> = 399,1 eV keine klaren Anzeichen einer Reaktion. Zwischen t<sub>Dep</sub> = 1 und 16 min bildet sich eine kleine Schulter hin zu niedrigeren Bindungsenergien als mögliches Anzeichen für eine initiale Reaktion. Diese kann jedoch nicht Li<sub>3</sub>N, dem bei der Reduktion des LiTFSI auftretenden Reaktionsproduktes, wegen der gemessenen Bindungsenergie von E<sub>B</sub> = 396,9 eV zugeordnet werden [31, 237, 257]. In Kapitel 6.4 ist in der Grenzfläche LLZTO mit PEG+LiTFSI gezeigt, dass diese Schulter sehr wahrscheinlich von Li<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> [247] dem stickstoffhaltigen Teil des LiTFSI Moleküls stammt und durch die Reduktion durch Lithium an der S-N Bindung gespalten wird [258].

Alle in den O1s, C1s und S2p Spektren detektierten Reaktions- und Abscheidungsprodukte lassen sich auch im Li1s Spektrum nach t<sub>Dep</sub> = 256 min mit LiCoO<sub>2</sub> bei E<sub>B</sub> = 54,6 eV, eine breite Emission, die aus den überlagerten Emissionslinien des LiF, LiOH (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und R-O-Li bei E<sub>B</sub> = 55,6 eV sowie dem LiTFSI bei E<sub>B</sub> = 56,6 eV wiederfinden. Eine detailliertere Entfaltung der Emissionslinien ist aufgrund des niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnis und wegen des Überlappens der Li1s Emissionen mit der Co3p Emissionslinie des LiCoO<sub>2</sub> nicht möglich. Dennoch zeigt sich, dass sich lithiumhaltige Reaktionsprodukte gebildet haben.

Im Co2p „asis“ Spektrum liegt die Co2p<sub>3/2</sub> Emissionslinie des LiCoO<sub>2</sub> bei E<sub>B</sub> = 779,8 eV mit seinem Satelliten im Abstand von ΔE<sub>B</sub> = 9,5 eV. Das ausgeprägte Tal zwischen der Emissionslinie und dem Satelliten zeigt, dass ausschließlich Co<sup>3+</sup> vorliegt. Während der einzelnen Abscheidungsschritten zeigen die Co2p Emissionslinien, neben einer Verschiebung der Bindungsenergie, keine Änderung in ihrer Form. Zudem bilden sich keine Schultern, die bei einer Änderung der Oxidationsstufe des Kobalts auftreten müssten. Das wird durch die in im Abbildung 65 d) gezeigten Co2p Differenzspektren bestätigt. Auffallend ist, dass die LiCoO<sub>2</sub> Co2p Emissionslinien nach t<sub>Dep</sub> = 256 min noch detektierbar sind. Die Ursache hierfür wird im nächsten Kapitel genauer erläutert. Festzuhalten ist, dass das LiCoO<sub>2</sub> während der Abscheidung unverändert bleibt.

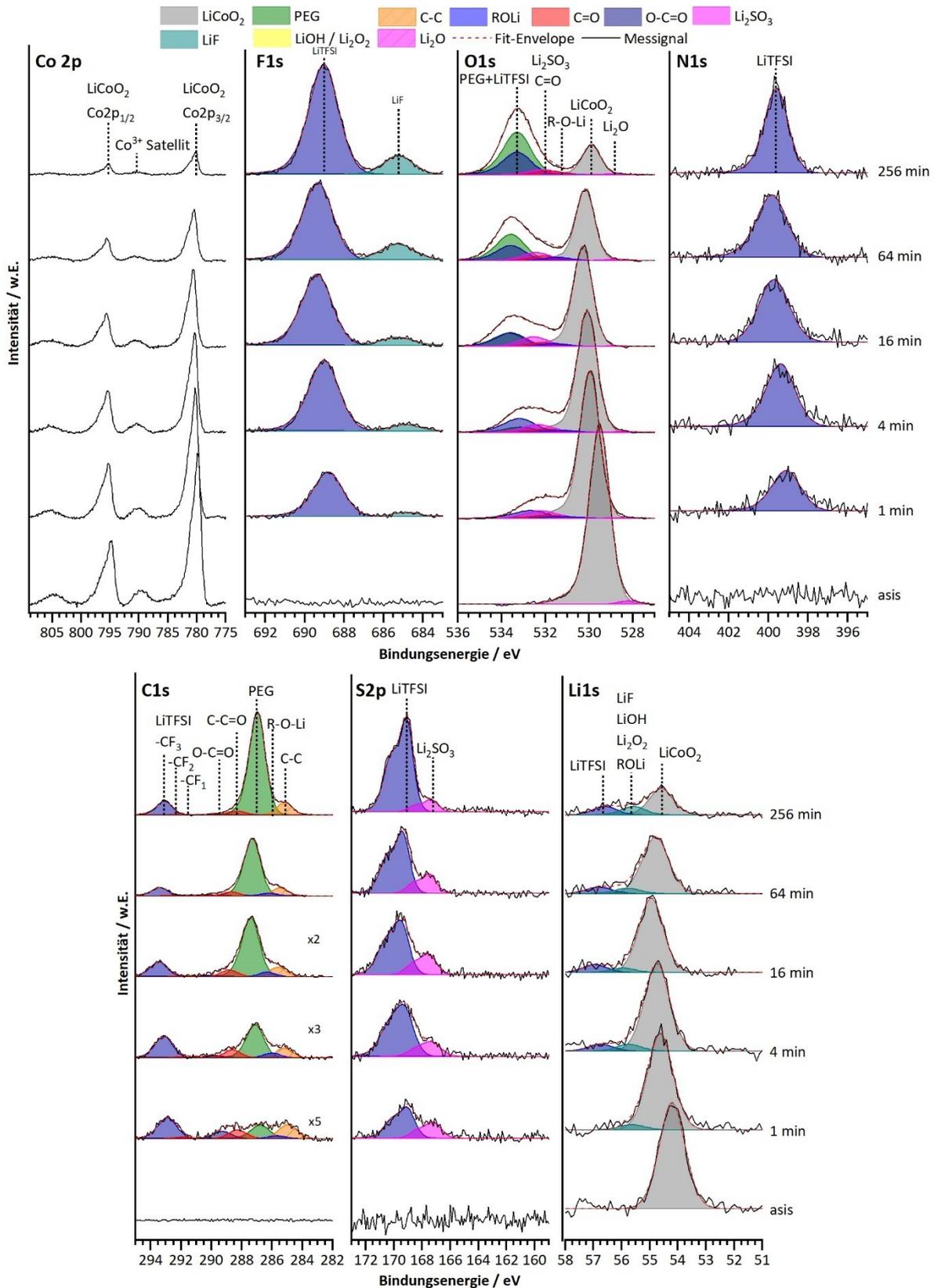
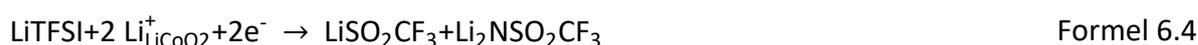


Abbildung 63: XP Co2p, F1s, O1s, N1s, C1s (Vergrößerung der Intensität in den Spektren angemerkt), S2p und Li1s Spektren mit den Entfaltungen und Positionsmarkierungen für alle Komponenten aus der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG + LiTFSI von "asis" bis t<sub>Dep</sub> = 256 min.

Die Anwesenheit und die Menge an lithiumhaltigen Reaktionsprodukten wie R-O-Li, Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und LiOH zeigen nachweislich, dass sich der SPE aus PEG+LiTFSI im Kontakt mit LiCoO<sub>2</sub> durch reduktive Prozesse zersetzt. Dieses Phänomen, bei dem flüssige Elektrolyte in Kontakt mit entladener LiCoO<sub>2</sub> (vollständig lithiierten) reduziert werden, konnten Hausbrand et al. [46] in ihren PES Studien bis zu einem chemischen Potential der Elektroden gegenüber Lithium von U = 3,3 V nachweisen. Mit einem vollständig lithiierten LiCoO<sub>2</sub>, das in beiden gezeigten Grenzflächen verwendet wird, liegen sowohl für die LiCoO<sub>2</sub> mit PEG als auch mit PEG+LiTFSI ähnliche Bedingungen vor, wie durch Hausbrand et al. beschrieben. Darüber hinaus zeigten sie, dass sich aus chemisorbierten Spezies auf dem LiCoO<sub>2</sub> neue Grenzflächenzustände bilden und dass die Oberfläche des LiCoO<sub>2</sub> als Reaktionsbeschleuniger (Katalysator) dient. Aufgrund dessen ist die Dicke der Reaktionsschicht auf wenige Nanometer begrenzt. Nachdem alle katalytischen Zentren bedeckt sind, kommt auch die Reaktion zum Erliegen. Genau dieses Verhalten kann sowohl in der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG als auch in der mit PEG+LiTFSI beobachtet werden. Hieraus ist zu schließen, dass die reduzierten organischen Verbindungen aus einem katalytisch beschleunigten Reduktionsprozess (Transfer von e<sup>-</sup> und Li<sup>+</sup>) stammen.

Im Falle von LiTFSI gibt es bereits eine Vielzahl an Studien, die sich mit der Reaktivität von LiTFSI gegenüber Lithiummetall, d.h. einer Zersetzung unter reduzierenden Bedingungen, beschäftigen und mehrere mögliche Zersetzungspfade besitzen. Aufgrund der ähnlichen spektralen Signaturen der LiTFSI Zersetzung wird angenommen, dass die Zersetzung des LiTFSI im Kontakt mit dem LiCoO<sub>2</sub>, trotz des niedrigeren chemischen Potentials des Lithiums im LiCoO<sub>2</sub> im Vergleich zu metallischem Lithium, ähnlich startet. Der Ausgangspunkt der Zersetzungsreaktion in Formel 6.4 ist die Spaltung des LiTFSI Moleküls durch Lithium an der S-N Bindung, wie es in der Literatur häufig auf Basis von Aurbach et al. beschrieben wird [259, 260]:

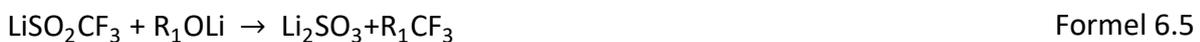


Wegen der Änderung der chemischen Umgebung des Schwefels wird der relative Abstand der C1s und S2p Emissionslinien im LiTFSI mit  $\Delta E_{\text{C1s-S2p}} = 124,0$  eV betrachtet. Mit einem niedrigeren Abstand (-0,4 eV) als in den LiTFSI Referenzmessungen bedeutet dies, dass der Sauerstoff weniger stark Elektronen vom Schwefel abzieht als im reinem LiTFSI. Hierfür ist die Wechselwirkung des Sauerstoffes des LiTFSI mit dem Lithium des LiCoO<sub>2</sub> verantwortlich. Gleichermäßen ist die Verschiebung der Sauerstoff Bindungsenergie auch im relativen Abstand zwischen den F1s und O1s Emissionslinien des LiTFSI mit  $\Delta E_{\text{F1s-O1s}} = 156,1$  eV erkennbar, denn mit einem 0,3 eV größeren Abstand verschiebt sich die Bindungsenergie der O1s Emissionslinien im Vergleich zur F1s hin zu niedrigeren Energien. Daraus folgt, dass der Sauerstoff eine höhere Elektronendichte als in den Referenzmessungen besitzt, die durch Transfer von Lithium bereitgestellt wird. Nach  $t_{\text{Dep}} = 256$  min normalisiert sich der Abstand zwischen F1s und O1s mit  $\Delta E_{\text{F1s-O1s}} = 155,7$  eV auf den der Referenzmessungen. Trotzdem

---

zeigen die XP Spektren keine eindeutigen Indikatoren, die auf eine Spaltung der S-N Bindung hindeuten.

Währenddessen wird die Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  nur in Anwesenheit von PEG beobachtet und durch das  $\text{LiCoO}_2$  verstärkt, weshalb gerechtfertigt angenommen werden kann, dass der Reaktionspfad in Formel 6.5 R-O-Li oder PEG beinhalten muss. Aus der Ko-Verdampfung des LiTFSI und PEGS auf Platin wurde gezeigt, dass das LiTFSI mit dem PEG reagiert und schwefelhaltige Reaktionsprodukte ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ) gebildet werden. Dennoch war in dieser Abscheidung der Anteil des  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  mit 6 % des Schwefelspektrums im Vergleich zu der  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  Menge von 30 % zu Beginn der  $\text{LiCoO}_2$  Grenzfläche gering. Weitere mögliche Reaktionen finden in der Gegenwart von PEG, R-O-Li, Lithium und Sauerstoff (siehe Formel 6.6) statt. Das vorgeschlagene Zwischenprodukt  $\text{LiCF}_3$  ist vermutlich zu instabil und reagiert direkt weiter zu LiF und organischen Resten.



Aus der quantitativen Analyse beginnend beim asis  $\text{LiCoO}_2$  bis zu einer Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 256$  min wird die Menge und Zusammensetzung von  $\text{LiCoO}_2$ , LiTFSI, PEG und der Reaktionsprodukte auf Basis der entfalteten Spektren bestimmt. Nach  $t_{\text{Dep}} = 256$  min besteht das LiTFSI (Fluormenge auf  $F = 6$  normiert) aus einer atomaren Zusammensetzung von  $\text{Li}_{0,82}\text{C}_{2,08}\text{S}_{2,32}\text{N}_{1,20}\text{O}_{3,76}\text{F}_6$  und das PEG besitzt ein stöchiometrisches Kohlenstoff-zu-Sauerstoffverhältnis von 2:1. Bei niedrigen Abscheidezeiten in Abbildung 64 a) weicht die Zusammensetzung des LiTFSI ab und normalisiert sich bei längeren Abscheidezeiten, während die Zusammensetzung des PEG konstant ist. Letztendlich wurden im Fehlerrahmen der XPS Quantifizierung von ca. 10 % Abweichung nachweislich stöchiometrisches LiTFSI und PEG abgeschieden [261]. Aus dem Verhältnis zwischen der O1s des PEGs und der Li1s Emissionslinie wurden für  $t_{\text{Dep}} = 256$  min ein Ethersauerstoff (EO) zu Lithium Verhältnis (EO:Li) von 8,6:1,0 berechnet. Näher an der Grenzfläche sinkt das EO:Li Verhältnis auf bis zu 0,5:1,0 (siehe Abbildung 64 b))

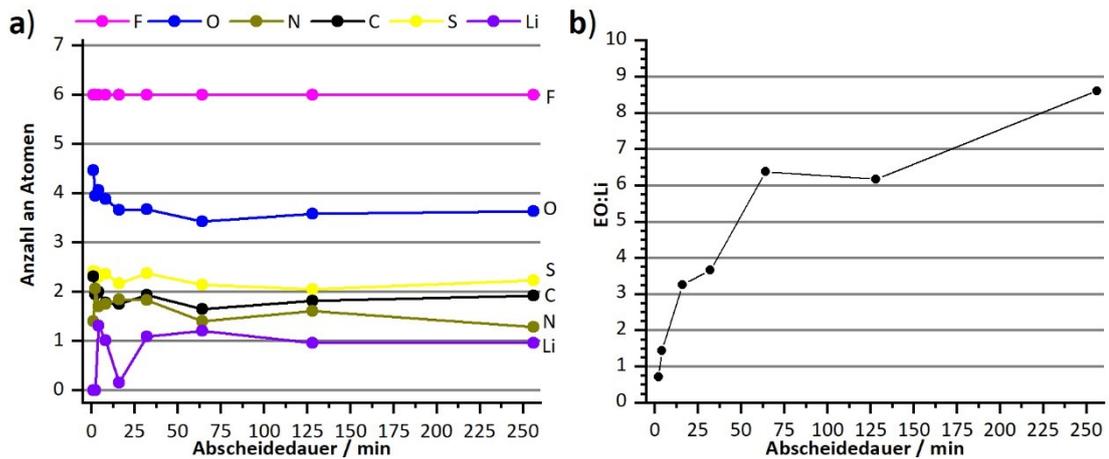


Abbildung 64: a) Zusammensetzung der LiTFSI (normiert auf 6 Fluor) in Abhängigkeit der Abscheidedauer. b) Ethersauerstoff zu Lithium Verhältnis (EO:Li) berechnet aus den LiTFSI Li1s und PEG O1s Spektren der Grenzfläche. Sie zeigen ein niedrigeres Ethersauerstoff zu Lithium Verhältnis (EO:Li) nahe der Grenzfläche, das sich weiter entfernt erhöht.

Nach der Berechnung der Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen werden die Mengenverhältnisse zwischen  $\text{LiCoO}_2$ , PEG, LiTFSI und den Reaktionsprodukten während der gesamten Grenzfläche berechnet und deren Entwicklung in Abbildung 65 gezeigt. In den ersten Minuten ( $t_{\text{Dep}} = 0,5$  bis 8 min) der Abscheidung, direkt an der Grenzfläche, wird auf dem  $\text{LiCoO}_2$  hauptsächlich LiTFSI abgeschieden und es bilden sich Reaktionsprodukte aus, währenddessen kaum intaktes PEG vorhanden ist. In den folgenden Abscheideschritten nimmt die Menge an PEG zu, während das LiTFSI und die Reaktionsprodukte auf einem konstanten Level verharren und das  $\text{LiCoO}_2$  weniger wird. Im Gegensatz zu der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$  mit PEG nimmt die Gesamtmenge der Reaktionsprodukte nicht ab und bleibt kontinuierlich bei einem Anteil zwischen 10 und 15 %. Dies weist darauf hin, dass es auch mit steigender Abscheidedauer zu Reaktionen kommt. Darüber hinaus sind nach  $t_{\text{Dep}} = 256$  min weiterhin die  $\text{LiCoO}_2$   $\text{Co}2p$  und  $\text{O}1s$  Emissionslinien messbar, während diese in der Grenzfläche mit PEG nach  $t_{\text{Dep}} = 157,5$  min nicht mehr vorhanden waren. Beide Experimente wurden unter den gleichen Randbedingungen und Prozessparametern durchgeführt, weshalb eine Abweichung in den Abscheideraten nicht als wahrscheinlich erscheint und das  $\text{LiCoO}_2$  tatsächlich nicht vollständig mit dem PEG+LiTFSI SPE bedeckt ist, sondern dass es zur Entnetzung gekommen sein muss. Diese Annahme wird durch die Messung am Rasterelektronenmikroskop bestätigt. Für das PEG und PEG+LiTFSI auf  $\text{LiCoO}_2$  sind die REM Bilder in Abbildung 65 zu sehen. Während das PEG in a) die Oberfläche vollständig und homogen bedeckt, kommt es in b) beim PEG+LiTFSI zur Entnetzung, bei der sich Cluster aus PEG+LiTFSI als verschmierte Bereiche und zusätzliche Bereiche bilden, in denen die  $\text{LiCoO}_2$  Körner klar sichtbar sind. Die nicht bedeckten Bereiche sind schließlich mit der XPS detektierbar und erklären das  $\text{Co}2p$  und  $\text{O}1s$  Signal auch nach längeren Abscheidedauern.

Hinsichtlich der Verschiebung der Bindungsenergie zeigt die  $\text{LiCoO}_2$  Grenzfläche mit PEG und LiTFSI ein anderes Verhalten als die ohne LiTFSI und ist in Abbildung 65 e) gezeigt. Die Verschiebung des  $\text{LiCoO}_2$  wird durch die  $\text{Co}2p$  und  $\text{O}1s$  Emissionslinien, die des PEG durch die

---

O1s und C1s Emissionslinien sowie letztlich für das LiTFSI entsprechend durch die F1s, O1s, N1s, C1s und S2p Emissionslinien dargestellt. Die F1s, N1s und C1s Emissionslinien des LiTFSI sowie die C1s Emissionslinie des PEG verschieben sich in gleichem Maße wie die Co2p und O1s Emissionslinien des LiCoO<sub>2</sub> hin zu höheren Bindungsenergien, während es für die O1s Emissionslinie des PEGs und LiTFSI zu größeren und dem S2p des LiTFSI zu geringeren Verschiebungen in die gleiche Richtung kommt. Unabhängig von der Stärke der Verschiebung, zeigen alle Emissionslinien ihre stärkste Verschiebung nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min und schieben sich anschließend um  $\Delta E_{\text{B}} = -0,4$  eV nach  $t_{\text{Dep}} = 256$  min wieder zurück zu niedrigeren Bindungsenergien. In Anlehnung an die Grenzfläche ohne LiTFSI kann die anfängliche Verschiebung durch einen Transfer an Li<sup>+</sup>-Ionen aus dem LiCoO<sub>2</sub> in das PEG und LiTFSI erklärt werden. Eine Folge der überschüssigen Li<sup>+</sup>-Ionen ist die stärkere Verschiebung der Sauerstoff O1s Emissionslinien im LiTFSI und PEG, denn die Li<sup>+</sup>-Ionen halten sich bevorzugt in der Nähe negativer Ladungen auf.

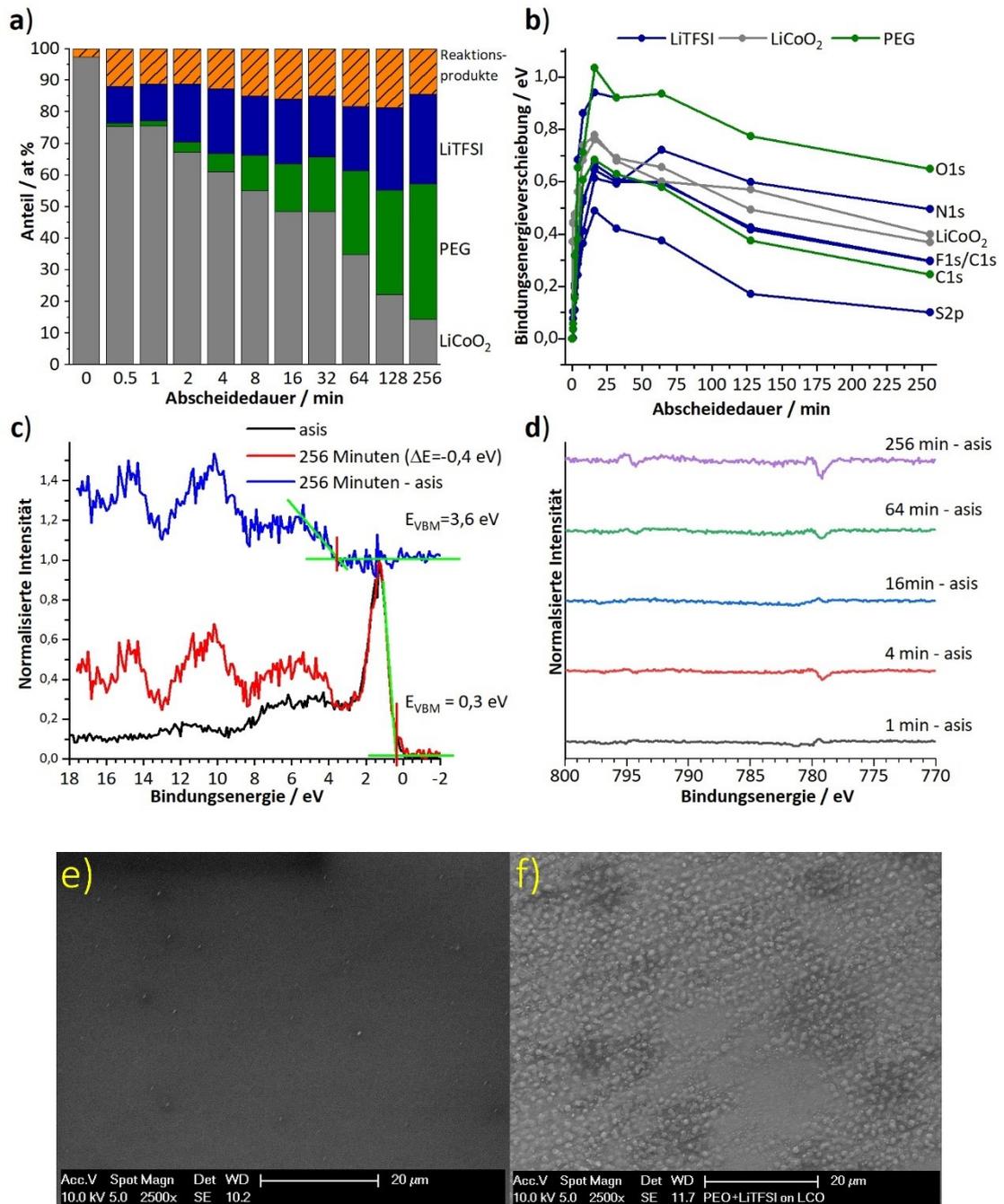


Abbildung 65: a) Zusammensetzung der Grenzfläche in LiCoO<sub>2</sub>, PEG, LiTFSI und Reaktionsprodukte. b) Bindungsenergieverschiebung des PEG (C1s und O1s), des LiTFSI (F1s, N1s, C1s und S2p) und des LiCoO<sub>2</sub> (Co2p und O1s). c) Valenzbandspektren von asis und  $t_{\text{Dep}} = 256$  min sowie deren Differenzspektrum. d) Co2p Differenzspektren. e) REM Bild von LiCoO<sub>2</sub> nach der Beschichtung mit PEG aus der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG und f) REM Bild von LiCoO<sub>2</sub> nach der Beschichtung mit PEG aus der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG+LiTFSI. Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 4,5 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: e) 2500x wird zu 560x.

### 6.3. Grenzfläche: LLZTO/PEG

Zunächst wird wieder nur die Grenzfläche zwischen dem LLZTO und dem reinem PEG2000 untersucht. Bei dem als „asis“ bezeichneten LLZTO Substrat, das in der LA-CVD hergestellt und im Anschluss für die Dauer von  $t_{\text{Tempern}} = 80$  min bei einer Temperatur von  $T_{\text{Tempern}} = 923$  K unter UHV-Bedingungen ( $p = 10^{-7}$  Pa) in der Anodenkammer frei von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und anderen organischen Präkursor-Resten geheizt wurde. Anschließend wurde das PEG in insgesamt sechs Abscheideschritten beginnend mit einer Dauer von  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min bis zu einer Gesamtabscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 16$  min auf das getemperte LLZTO Substrat aufgedampft. In Abbildung 67 sind die entsprechenden La3d, O1s, C1s, Ta4d, Zr3d und Li1s XP-Spektren der Grenzfläche gezeigt. Alle XPS-Messungen wurden mit einem aktiven Neutralisator gemessen, da es aufgrund der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit des LLZTO zu Aufladungseffekten kommen würde, die sich in einem Verschieben der Bindungsenergie und einer erheblich Signalverbreiterung widerspiegelt (siehe Anhang A. 8). Alle kohlenstoffhaltigen Spektren ( $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min bis 16 min) sind auf die Bindungsenergie des C1s des PEG bei  $E_B = 286,5$  eV referenziert. Für das „asis“ Spektrum, in dem es kein Kohlenstoff gibt, wurden die Bindungsenergie des LLZTO O1s an die des LLZTO O1s nach  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min Abscheidung angeglichen. Das Übersichtsspektrum in Abbildung 66 zeigt die LLZTO Schicht nach dem Tempern. Es sind neben den La, O, Zr, Ta und Li Emissionslinien keine weiteren Elemente im Spektrum erkennbar.

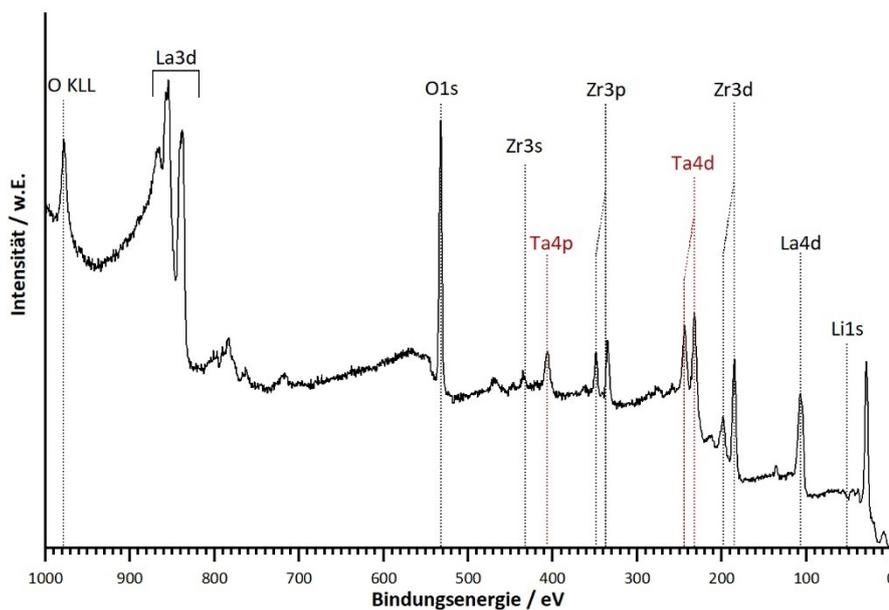


Abbildung 66: Übersichtsspektrum des LLZTO Substrats nach dem Tempern. Die LLZTO Schicht zeigt Emissionslinien für La, O, Zr und Li sowie Ta.

#### Qualitative Analyse

Das La3d Spektrum des LLZTO in Abbildung 67 zeigt vier Emissionslinien, die von den  $\text{La3d}_{5/2}$  als auch dem  $\text{La3d}_{3/2}$  stammen. Beide La3d Emissionslinien spalten sich in drei Satellitenlinien (Multiplettaufspaltung) auf und werden jeweils von einer Plasmon-Strukturen begleitet, wie

---

von *Signorellie et al.* berichtet [144]. Das für diese Struktur angewandte Fitmodell beruht auf der „Shake-up“-Theorie von *Mullica et al.* [145], bei der es zu einer Mitanregung eines Elektrons aus dem Valenzband des Liganden-Atoms, in dem Fall aus dem Sauerstoff O-2p Valenzbandes, in das 4f Band des Lanthans kommt. Daraus entstehen jeweils für die La3d<sub>5/2</sub>- und La3d<sub>3/2</sub>-Emissionslinien drei unterschiedliche Endzustände: i) der c4f<sup>0</sup>-Zustand, bei dem es nicht zu einer Mitanregungen eines Elektrons in das La4f-Band kommt. Bei dieser Nomenklatur steht das c für ein Loch im Kernniveau des La3d und das 4f<sup>0</sup> dafür, dass sich kein Elektron im La4f-Band befindet. Kommt es dagegen zu einer Mitanregung aus dem O2p-Band in das La4f-Band, so entstehen die zwei c4f<sup>1</sup>L-Zustände die sich aus Molekülorbitaltheorie durch die Aufspaltung des neuentstandenen Hybridorbitals in einen Zustand niedriger Energie, dem bindenden Energieniveau, und einem Zustand höher Energie, dem anti-bindenden Energieniveau ergeben. Diese werden entsprechend als 4f<sup>1</sup>L gekennzeichnet, wobei <sup>1</sup>L für ein Elektron aus dem Liganden-Atom (Sauerstoff) im La4f-Bandsteht. Im bindenden Zustand ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons höher als im anti-bindenden Zustand, weshalb die Emission des bindenden Zustandes intensiver ist als die des anti-bindenden Zustandes. Die Bindungsenergie der c4f<sup>1</sup>L-Zustände ist höher als für die c4f<sup>0</sup>-Zustände, weil die Bindungsenergie des O-2p Bandes unter der des La-4f und die nötige Energie für den Transfer aus dem O-2p in das La-4f durch das Photoelektron aus dem La3d-Zustand erfolgt, wodurch dieses an kinetischer Energie verliert. Für die Nomenklatur, Fit-Beschränkungen und die quantitative Analyse wurden die von *Sunding et al.* angewandten Parameter verwendet [143]: Die jeweiligen La3d<sub>5/2</sub>- und La3d<sub>3/2</sub>-Emissionslinien besitzen die gleiche Halbwertsbreite und die Intensitätsverhältnisse zwischen den La3d<sub>5/2</sub>- und La3d<sub>3/2</sub>-Emissionlinien, die sich aus der Spin-Orbit Aufspaltung ergibt, entsprechend denen des d-Zustandes mit 2:3. Die Intensität der c4f<sup>1</sup>L bindend und antibindend-Emissionslinien haben jeweils die gleiche Intensität. Zusätzlich werden die Abstände zwischen den c4f<sup>0</sup>, c4f<sup>1</sup>L (bindend und anti-bindend) sowie dem Plasmon während der gesamten Grenzfläche konstant gehalten. Das La3d Spektrum wird zudem noch mit der La<sub>MNN</sub> Auger Emission überlagert, der mit dem Hintergrund zusammen subtrahiert worden ist.

Das „asis“ Spektrum nach dem Tempern zeigt die für das LLZTO typischen Emissionslinien in den La3d, O1s, Ta4d, Zr3d und Li1s Spektren. Im La3d Spektrum liegen bei niedrigeren Bindungsenergien die La3d<sub>5/2</sub>-Zustände mit dem c4f<sup>0</sup> bei E<sub>B</sub> = 834,0 eV, dem c4f<sup>1</sup>L anti-bindend bei E<sub>B</sub> = 836,4 eV, dem c4f<sup>1</sup>L bindend bei E<sub>B</sub> = 838,5 eV und dem Plasmon bei E<sub>B</sub> = 848,1 eV. Die entsprechenden La3d<sub>3/2</sub>-Zustände liegen bei höheren Bindungsenergien mit dem c4f<sup>0</sup> bei E<sub>B</sub> = 850,8 eV und mit den entsprechenden c4f<sup>1</sup>L-und Plasmon-Zuständen im gleichen Abstand zum La3d<sub>5/2</sub> c4f<sup>0</sup> wie sie auch bei den La3d<sub>5/2</sub>-Zuständen zu finden sind. Das La3d Spektrum lässt sich vollständig durch die LLZTO Komponente darstellen. Dies bedeutet, dass keine weiteren, möglicherweise durch das Tempern reduzierte, Lanthan-Verbindungen im Spektrum vorhanden sind. Für das O1s Spektrum dagegen ist das nicht der Fall, da zwei verschiedene Emissionslinien vorhanden sind. Bei der intensiveren Emissionslinie bei der Bindungsenergie von E<sub>B</sub> = 529,6 eV handelt es sich um die O1s Komponente des LLZTO.

---

Zusätzlich besitzt diese Emissionslinie eine Schulter zu höheren Bindungsenergien bei  $E_B = 531,0$  eV. Im Vergleich zu den Lithiumlanthantantaloxid  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (LLTO) - Dünnschichten, hergestellt an derselben LA-CVD von *Loho*, sind alle Bindungsenergien konstant um  $\Delta E_B = -0,3$  eV zu niedrigen Bindungsenergien verschoben [169].

Die zusätzliche Sauerstoffkomponente wird von *Sharafi et al.* [132] und *Cheng et al.* [262] der Ausbildung von LiOH zugeordnet, während *Fingerle et al.* [24] diese Komponente dem  $\text{Li}_2\text{O}_2$  zuordnen. Der Unterschied in der O1s Bindungsenergie (sowie für die Li1s-Position) beider Verbindungen beträgt lediglich  $\Delta E_{\text{O}1s} \sim 0,4$  eV und kann durch Aufladung, den Neutralisator oder die Fermi-Niveau-Verschiebungen variieren, wodurch es nicht möglich ist, einzig aus dem O1s Spektrum eine Aussage treffen zu können, welche Verbindung vorliegt. Nach *Wood et al.* [237] ist eine Differenzierung zwischen LiOH und  $\text{Li}_2\text{O}_2$  nur durch den Abstand zwischen der Li1s-Position und dem VB-Maximum möglich, was im Falle des dominanten LLZTO Valenzbandes nicht möglich ist. Während der Wärmebehandlung im Vakuum sind sowohl der Sauerstoff- als auch der Wasserpartialdruck hoch genug ( $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 5\%$  des Gesamtdruckes), um Monolagen an LiOH oder  $\text{Li}_2\text{O}_2$  in ca.  $t_{\text{Tempern}} = 1$  h ausbilden zu können [263, 264]. Das C1s Spektrum zeigt durch die Abwesenheit jeglicher Emissionslinien, dass es nicht zur Verunreinigung mit Kohlenstoff gekommen ist oder Reste der Präkursoren in der Schicht zu finden sind. Im Ta4d und Zr3d Spektrum sind nur die jeweiligen  $d_{5/2}$  und  $d_{3/2}$  Emissionen des LLZTO mit dem Ta4d $_{5/2}$  bei  $E_B = 229,3$  eV, dem Ta4d $_{3/2}$  bei  $E_B = 241,1$  eV, dem Zr3d $_{5/2}$  bei  $E_B = 181,5$  eV und dem Zr3d $_{3/2}$  bei  $E_B = 183,9$  eV zu finden. Das Intensitätsverhältnis zwischen den  $d_{5/2}$  und den  $d_{3/2}$  Multipletts ist für beide (Ta4d und Zr3d) 3:2 und mit einem Abstand der  $d_{5/2}$ - zu  $d_{3/2}$ -Emissionslinien von  $\Delta E_B = 11,8$  eV für die Ta4d Emission sowie von  $\Delta E_B = 2,4$  eV für die Zr3d Emission, entsprechen diese denen in *Moulder et al.* angegebenen Referenzmessungen [137] und der Spin-Orbit-Aufspaltung von d-Orbitalen. Die entfaltete LLZTO Emissionslinie stellt die gemessenen Zr3d Emission exakt da und aufgrund der Abwesenheit von Schultern (Asymmetrien) und zusätzlicher Emissionslinien liegen nachweislich neben dem  $\text{Zr}^{4+}$  des LLZTO keine weiteren Zirkon-Oxidationszustände vor. Beim Ta4d $_{3/2}$  ist eine kleine Schulter zu höheren Bindungsenergien zu finden, die jedoch nicht im Ta4d $_{5/2}$  vorhanden ist, was bei einer zusätzlichen Tantal-Komponenten zwingend sein müsste. Zu höheren Bindungsenergien des Ta4d $_{3/2}$  kann der Ansatz einer Oszillation im Spektrum erkannt werden, die sich bis in die Ta4d $_{3/2}$  Emissionslinie erstrecken kann. Es ist davon auszugehen, dass neben dem  $\text{Ta}^{5+}$  keine weiteren Tantal-Oxidationsstufen vorhanden sind. Die Li1s Emissionslinie des LLZTO liegt bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 54,6$  eV und wird von der Zr4s Emissionslinie des LLZTO bei niedrigeren Bindungsenergien von  $E_B = 52,2$  eV begleitet. Durch die starke Überlappung der beiden Signale und der niedrigen Intensität (Sensitivitätsfaktor RSF) der Li1s Emission ist eine weitere genauere Bestimmung der Lithium-Komponenten, wie dem z.B. LiOH/ $\text{Li}_2\text{O}_2$ , nicht möglich.

Der erste PEG Abscheidungsschritt dauert  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min und neben einer Dämpfung der Intensität zeigen die La3d, Ta4d und Zr3d Spektren keine Veränderung in der Form oder der Bindungsenergie. Im C1s Spektrum erscheint eine neue Emissionslinie mit einer

---

Bindungsenergie von  $E_B = 286,5$  eV, die dem PEG zugeordnet wird. Diese zeigt eine Schulter hin zu niedrigeren und hohen Bindungsenergien aus den drei Komponenten C-C bei  $E_B = 284,7$  eV, R-O-Li bei  $E_B = 285,4$  eV und C-C=O bei  $E_B = 287,9$  eV. Der Anteil der Reaktionskomponenten im C1s Spektrum ist mit ca. 1 at% für das C-C=O, ca. 5 at% für das C-C und R-O-Li mit insgesamt von ca. 8 at% Anteil des C1s Spektrum gering. Trotz der geringen Kohlenstoffkonzentration der Nebenprodukte sind die Sauerstoffemissionslinien des C-C=O und des R-O-Li auch im O1s Spektrum vorhanden. Das PEG zeigt seine eindeutig erkennbare Emissionslinie bei  $E_B = 532,9$  eV, während sich das C-C=O bei  $E_B = 531,9$  eV und das R-O-Li bei  $E_B = 531,3$  eV mit dem Signal des LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zwischen dem PEG und dem LLZTO überlagern. Durch die starke Überlappung der O1s Emissionslinien wurden die aus dem C1s bestimmten Intensitäten der C-C=O und R-O-Li Emissionslinien in das Verhältnis zur PEG Emissionslinie gesetzt, um das O1s Spektrum zu rekonstruieren. Das daraus resultierende Mengenverhältnis sowie die Summe der gesamten entfalteten O1s Emissionslinien stellen das O1s Spektrum exakt nach. Eine genauere Beschreibung folgt im Bereich der quantitativen Analyse. Im Li1s Spektrum resultiert die Abscheidung des PEG in eine erhöhte Lithiummenge an der Grenzfläche, was aus dem Verhältnis zwischen den Zr4s und der Li1s Emissionslinien des LLZTO erkennbar ist. Wie in der Grenzfläche zwischen LiCoO<sub>2</sub> und PEG, muss das Lithium hier analog aus dem Volumen des LLZTO stammen. Es bleibt weiter unklar, in welcher Form das Lithium vorliegt, ob es sich hierbei ausschließlich um das Lithium des R-O-Li handelt oder ob es auch zum Transfer von Li<sup>+</sup>-Ionen kommt. Durch die Verwendung vom Neutralisator sind alle Informationen bezüglich der Ausbildung von Raumladungszonen nicht mehr zugänglich. Aus dem Anstieg der Lithiummenge im Verhältnis zum Zirkon (Li1s:Zr4s-Verhältnis) von 1:1,88 auf 1:1,9 nach  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min und 1:2,4 nach  $t_{\text{Dep}} = 1$  min, kann davon ausgegangen werden, dass es sich nicht nur um das Lithium aus der Bildung von R-O-Li handelt, sondern auch um eine Anreicherung des Lithiums an der Grenzfläche. In den folgenden Abscheideschritten von  $t_{\text{Dep}} = 2$  bis 4 min fällt durch die Bedeckung mit PEG das Li1s:Zr4s Verhältnis auf 1:1,4.

Mit fortlaufender Abscheidung verlieren die LLZTO Emissionslinien weiter an Intensität, während die PEG Emissionslinien stetig an Intensität gewinnen. Im Bereich zwischen  $t_{\text{Dep}} = 2$  und 8 min steigt die Menge an gemessenem C-C=O auf bis zu 3 at% des C1s Gehaltes an und reduziert sich nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min wieder auf unter 1 at%. Die R-O-Li Konzentration ist zu Beginn der Abscheidung am höchsten und reduziert sich nach  $t_{\text{Dep}} = 8$  min ebenso auf unter 1 at% des C1s Spektrums. Im Zeitraum zwischen  $t_{\text{Dep}} = 4$  und 8 min zeigt auch die C-C Emissionslinie ihren größten Anteil mit ~12 at%, während sich die Menge auf 6 at% nach 16 min reduziert. Die Entwicklung im C1s Spektrum ist konsistent mit der im O1s Spektrum, hier nimmt der Anteil der LLZTO und LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Komponenten stetig ab und ist nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min nicht mehr detektierbar. Die Intensität der Li1s Emissionslinie gleicht sich der des Zr4s des LLZTO nach  $t_{\text{Dep}} = 2$  min an und beide Signale sind nach  $t_{\text{Dep}} = 8$  min nicht mehr vorhanden.

Die Positionen der Valenzbänder sind in Abbildung 69 a) zu erkennen. Für das LLZTO liegt das Valenzbandmaximum bei  $E_{\text{VBM-LLZTO}} = 1,6$  eV und wurde aus der XPS Messung des „asis“ LZTO

---

Substrats bestimmt. Im Vergleich zur Position des Valenzbandmaximum der LLTO Schichten von  $E_{\text{VBM-LLTO}} = 3,3 \text{ eV}$ , hergestellt von *Loho* [24, 169], liegt das des LLZO ungefähr 1,3 eV niedriger. Der Abstand zur  $\text{La}3d_{5/2}$   $c4f^0$  Emission zum Valenzband beträgt beim LLZO  $\Delta E_{\text{La}3d\text{-VBM}} = 832,4 \text{ eV}$  und für das LLTO  $\Delta E_{\text{La}3d\text{-VBM}} = 830,9 \text{ eV}$ . Nach  $t_{\text{Dep}} = 16 \text{ min}$  wird das Valenzbandmaximum für das PEG (HOMO-Onset) bei  $E_{\text{VBM}} = 3,0 \text{ eV}$  gemessen und liegt somit  $\sim 0,8 \text{ eV}$  niedriger als es für das PEG zu erwarten ist. Tatsächlich ist die Position mit der PEO Referenzmessung vergleichbar. Ein Grund ist das niedrige Signal-zu-Rausch-Verhältnis, das typisch für organische Verbindungen bei XPS Valenzband-Messungen ist. Des Weiteren, ist eine erhöhte Menge an Alkylen verantwortlich, die sich in den XPS Spektren nachweisen lassen, wie es bei der PEO Referenzmessung ebenfalls vorkommt.

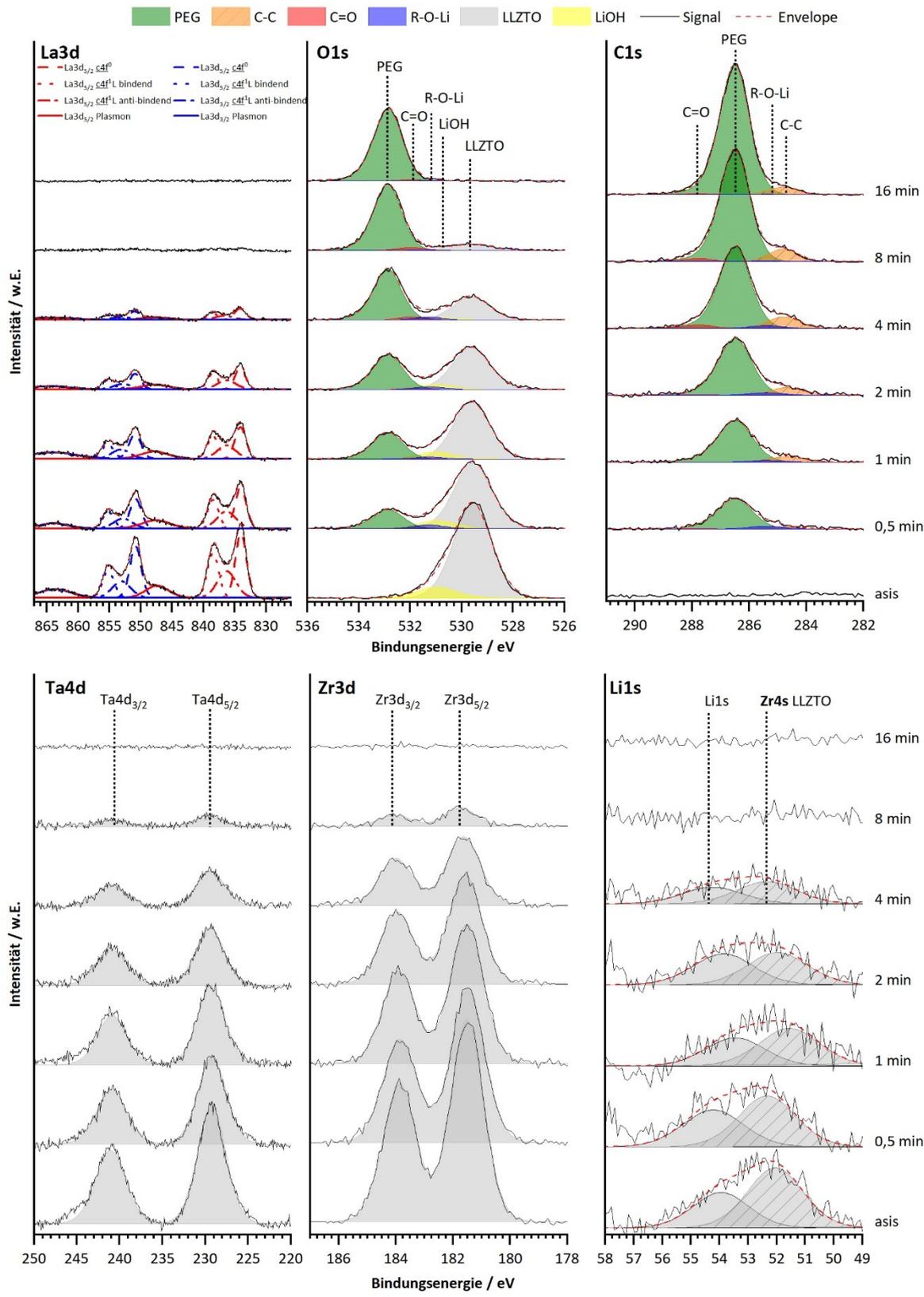


Abbildung 67: XP La3d, O1s, C1s, Ta4d, Zr3d und Li1s Spektren der Grenzfläche zwischen LLZTO und PEG. Die Grenzfläche wurde mit einem aktiven Neutralisator gemessen, weshalb die Bindungsenergie aller Spektren auf die des PEG bei  $E_B = 286,5$  eV referenziert ist.

Die de-Konvolution der La3d, Ta4d und Zr3d Spektren deuten bereits darauf hin, dass es auf der Oberfläche des LLZTO nicht zur Reaktion mit einer Änderung der Oxidationsstufen kommt, an denen Lanthan, Tantal oder Zirkon beteiligt sind. Die Differenzspektren für die La3d, Ta4d und Zr3d Spektren der Abscheideschritte  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  bis 4 min zum „asis“ als Referenzspektrum sind in Abbildung 68 gezeigt. Die Spektren wurden zuvor in der Intensität normiert und die Bindungsenergie verschoben, sodass beide Spektren sich decken. Zusätzlich wurden durch eine lineare Interpolation drei weitere Punkte jeweils zwischen zwei Messpunkten eingefügt, um den Überlapp der Spektren exakter einstellen zu können. Die Differenzspektren des La3d zeigen in den Abscheideschritten zwischen  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  und 4 min keine Intensität. Mit zunehmender Abscheidezeit verlieren die LLZTO Emissionslinien kontinuierlich an Intensität, weshalb die Differenzspektren verrauschter werden. Die Differenzspektren für die Zr3d und Ta4d Emissionen zeigen über die gesamte Grenzfläche hinweg, genauso wie die La3d Emission, keine neu entstandenen Emissionslinien. Diese Ergebnisse der Differenzspektren stützen, wie schon zuvor die de-Konvolution, die Annahme, dass es während der Abscheidung von PEG zu keiner Reaktion kommt, in der Lanthan, Zirkon oder Tantal als Reaktant beteiligt sind.

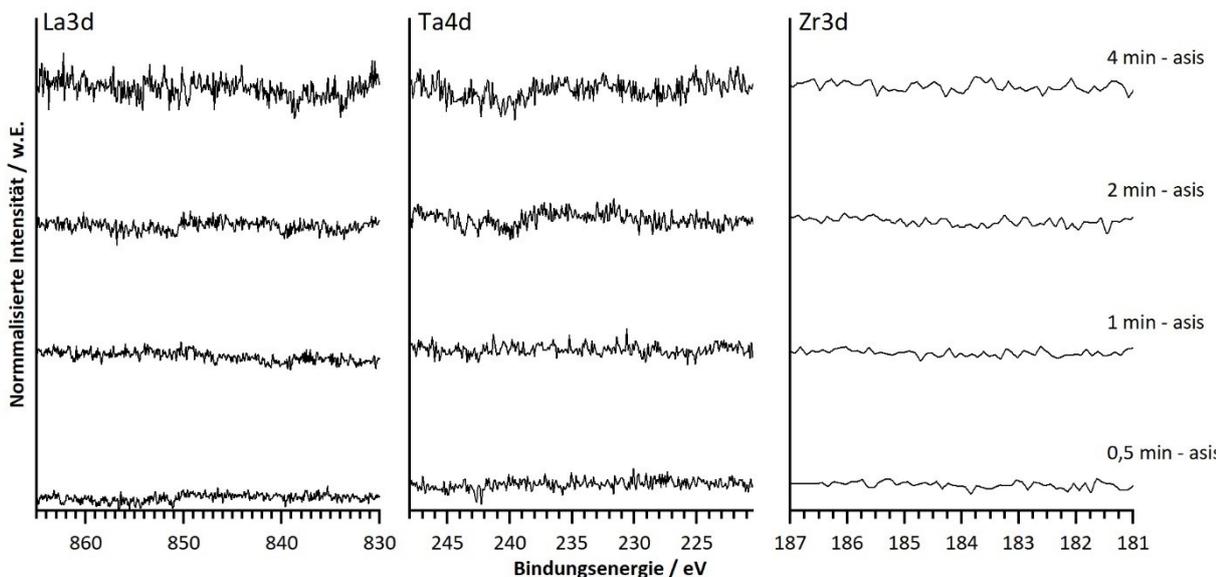


Abbildung 68: Differenzspektren von La3d, Ta4d und Zr3d aus der Grenzfläche zwischen LLZTO mit PEG. Die rechts im Graph indizierte Zeit gibt an, von welchem Abscheideschritt das "asis" Spektrum abgezogen wurde. Die Spektren wurden zuvor normiert und die Bindungsenergie verschoben. Zwischen zwei Messpunkten wurden je drei neue Punkte linear interpoliert, um ein genaueres Verschieben der Spektren zu ermöglichen.

### Analyse der Bindungsenergieabstände

Aufgrund der Aufladungseffekte wurde ein Neutralisator verwendet und daraus resultierend sind die absoluten Bindungsenergien wegen des Referenzierens nicht mehr aussagekräftig. Stattdessen werden die relativen Abstände der Kernniveaus analysiert, die sich im „asis“ LLZTO wie folgt darstellen:  $\Delta E_{\text{La}3d5/2 \text{ c}4f0 - \text{O}1s} = 304,45 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{\text{O}1s-\text{Ta}4d} = 300,32 \text{ eV}$ ,  $\Delta E_{\text{Ta}4d-\text{Zr}3d} = 47,74 \text{ eV}$  und schließlich  $\Delta E_{\text{Zr}3d-\text{Li}1s} = 126,9 \text{ eV}$ . Alle Abstände bleiben während der

---

gesamten Abscheidung, bis auf eine Änderung von maximal ca.  $\pm 0,1$  eV, konstant. Für das PEG beträgt der Abstand zwischen dem O1s und dem C1s Kernniveau während der gesamten Grenzfläche mit  $\Delta E_{O1s-C1s} = 246,38 \pm 0,1$  eV konstant auf dem Wert, der in den Referenzexperimenten in Kapitel 5.1 für PEG und PEO gemessen worden ist.

### Quantitative Analyse

Nach den Grenzflächenexperimenten mit LiCoO<sub>2</sub> wurde die verwendete Knudsenzelle durch eine neue Wicklung der Drähte, Ausrichtung des Tiegels und Säuberung der Teile generalüberholt, wodurch sich die Abstände zwischen Tiegel und Probe verkürzt sowie sich die Abscheidecharakteristik im Gesamten geändert hat. Aus der Dämpfung der LLZTO La3d, O1s und Zr3d Emissionslinien ergibt sich in Abbildung 69 a) eine Abscheiderate von  $r_{Dep} = 40,02$  nm/h im Mittel. Die Fitparameter sind im Anhang in A. 11 aufgelistet. Die erhöhte Abscheiderate kann hauptsächlich durch i) die modifizierte Quelle und ii) die unterschiedliche Substratrauigkeit erklärt werden. Vermutlich liegt es an Punkt i), weil nach der Modifikation in allen folgenden Experimenten ähnlich hohe Abscheideraten festgestellt werden.

Für die Berechnung der Zusammensetzung des LLZTO werden die Li1s, Zr3d<sub>5/2</sub>, Ta4d<sub>5/2</sub>, C1s, O1s und die La3d<sub>5/2</sub> Emissionslinien verwendet. Das Ta4d Signal ist in diesem Fall dem Ta4f zu bevorzugen, weil die Ta4f Emissionslinien mit der O2s Emissionslinie des LLZTO und in folgenden Abscheideschritten mit dem des PEG überlappt, was bei niedrigen Tantal- und hohen Sauerstoffanteilen die Ungenauigkeit erhöht. Für das La3d<sub>5/2</sub> Signal werden die c4f<sup>0</sup>, beide c4f<sup>1L</sup> (bindend und anti-bindend) und die Plasmon Emission verwendet. Um den Einfluss der La<sub>MNN</sub> Augerlinie zu minimieren, wurde der Shirley-Hintergrund so gelegt, dass die Intensität jeweils zwischen dem c4f<sup>1L</sup> bindend und dem Plasmon komplett abfällt, sodass der überlappende La<sub>MNN</sub> aus dem Spektrum durch den Hintergrund bereits subtrahiert ist.

Nach dem Tempern im „asis“-Zustand liegt eine Schicht aus 87,4 % LLZTO und 12,6 % LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vor. Das darin enthaltene LLZTO, bei einer Normierung auf zwölf Sauerstoff, hat eine Stöchiometrie von Li<sub>1,99</sub>La<sub>2,25</sub>Zr<sub>1,69</sub>Ta<sub>2,39</sub>O<sub>12</sub>. Der Lithiumgehalt für LLZTO ist von der Menge an Tantal abhängig und ergibt sich wie folgt: Li<sub>7-x</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2-x</sub>Ta<sub>x</sub>O<sub>12</sub> [23]. Im Vergleich zu der idealen Zusammensetzung wird deutlich, dass die getemperte „asis“ Schicht einerseits mit La<sub>2,25</sub> zu wenig Lanthan aufweist und andererseits mit Ta<sub>2,39</sub> deutlich zu reich an Tantal ist. Dementsprechend ist auch der Lithiumgehalt mit zwei Lithium pro Formeleinheit zu niedrig. Typische Mengen an Tantal liegen im LLZTO Granat im Bereich zwischen  $x = 0,25$  bis 1.

Um die Genauigkeit der Entfaltungen zu kontrollieren, wurde in Abbildung 69 b) das Kohlenstoff- zu Sauerstoffverhältnis von PEG, R-O-Li und C-C=O aufgetragen. Für R-O-Li und C-C=O schwankt das C:O Verhältnis zwischen 0,8 bis 1,2 und liegt im Mittel bei eins. Das PEG beginnt bei ca. 1,7 und steigt nach  $t_{Dep} = 32$  min auf ca. 1,8. Alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen haben somit ihr erwartetes C:O Verhältnis erreicht, was die Genauigkeit der Entfaltung nochmals bestätigt.

Das Histogramm in Abbildung 69 c) zeigt die gesamte Zusammensetzung der Grenzfläche und verdeutlicht, dass es an der Grenzfläche bei  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min zu geringen Reaktionen zwischen PEG und LLZTO kommt. Nach  $t_{\text{Dep}} = 1$  min und späteren Schritten kommt es zu deutlich geringeren Reaktionen und es lagert sich hauptsächlich C-C neben PEG auf der Oberfläche ab. In gleichem Maß, wie sich PEG abgelagert, werden die LLZTO und LiOH Emissionen gedämpft, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min vollständig verschwunden sind.

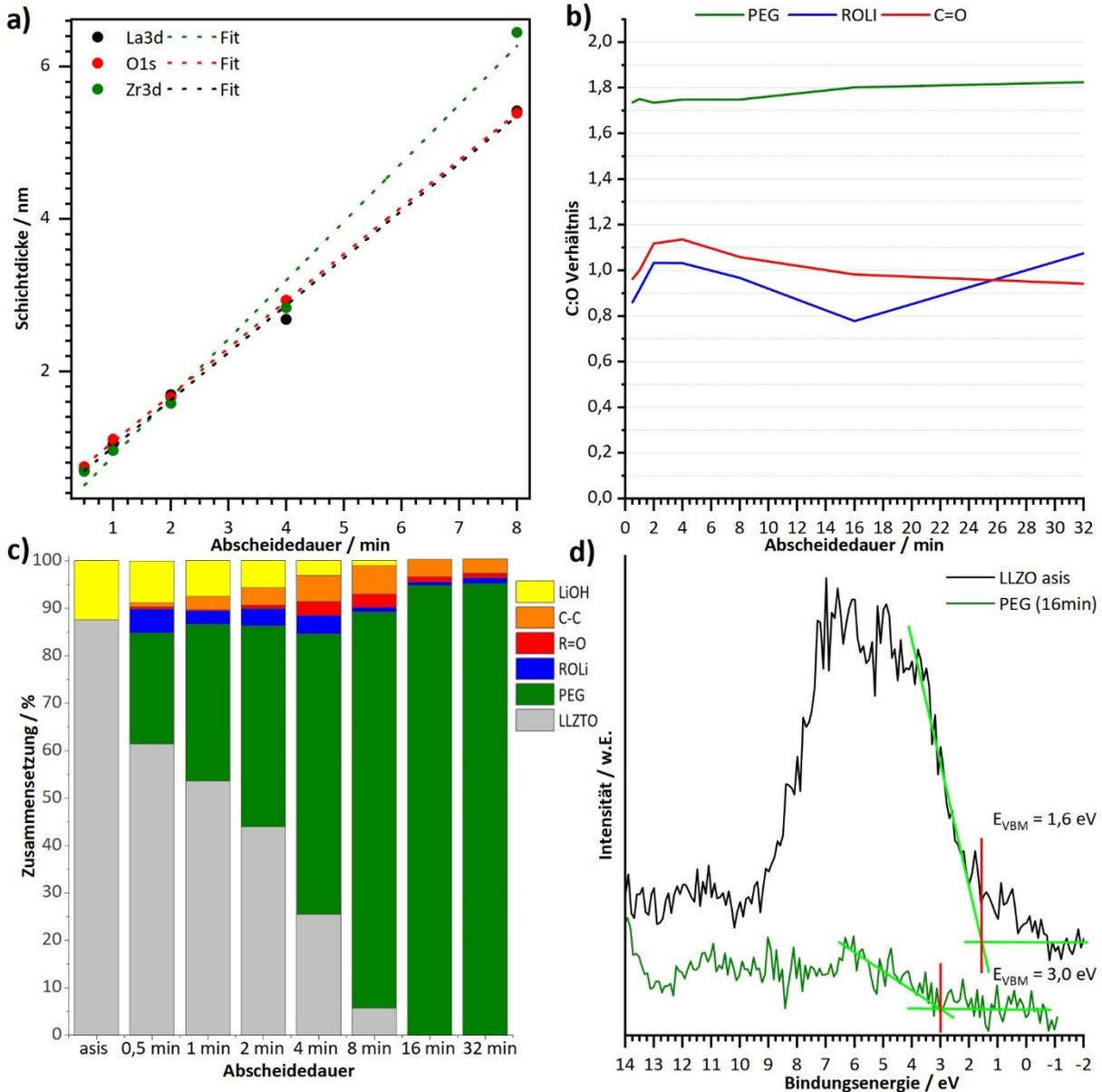


Abbildung 69: a) Schichtdicke bestimmt aus der Substratdämpfung durch das Lambert-Beer-Gesetz aus den La3d, O1s und Zr3d Emissionslinien. b) Zusammensetzung der Grenzfläche bestimmt durch XPS. c) C:O Verhältnis von PEG, R-O-Li und C-C=O im Verlauf der Abscheidendauer. d) Valenzbandspektren von LLZO „asis“ und PEG nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min.

---

## 6.4. Grenzfläche: LLZO /PEG+LiTFSI

Analog zu der Grenzfläche mit dem  $\text{LiCoO}_2$  ist das technisch relevante System zwischen dem LLZO und PEG mit LiTFSI, das in diesem Kapitel diskutiert wird. Die Grenzflächenuntersuchung wurde an einer LA-CVD-synthetisierten Granat-Dünnschicht [96, 170] durchgeführt, die nach der Synthese mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  bedeckt ist, die mittels thermischer Behandlung für  $t_{\text{Tempern}} = 1$  h bei  $T_{\text{Tempern}} = 923$  K in der Anodenkammer bei einem Druck von  $p_{\text{Tempern}} \sim 10^{-7}$  Pa entfernt wurde. In Abbildung 70 zeigt das Übersichtsspektrum des Granats nach dem Tempern, dass sich nach der Wärmebehandlung kein Kohlenstoff mehr auf der Oberfläche befindet und damit alle Carbonate und Präkursor-Reste erfolgreich entfernt worden sind. Im Übersichtsspektrum sind die für das LLZO erwarteten Emissionslinien wie die La3d Emission im Bereich von  $E_B \sim 830$  eV, die O1s Emission des Sauerstoffs bei  $E_B \sim 530$  eV und die Zr3d Emission bei  $E_B \sim 180$  eV vorhanden. Im Gegensatz zu der Grenzfläche zwischen Granat und PEG sind die Emissionslinien für Tantal, z.B. der Ta4p oder der Ta4d Emissionen bei  $E_B \sim 400$  und  $240$  eV, nicht vorhanden. Daraus resultierend und wie später in diesem Kapitel gezeigt, handelt es sich bei der Granat-Dünnschicht um ein Lithium reichen Granat der Li-5-Phase  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  mit der Zusammensetzung von  $\text{Li}_{4,5}\text{La}_{2,76}\text{Zr}_{2,92}\text{O}_{12}$ . Mit fast drei Zirkon pro Formeleinheit liegt ein Überschuss an Zirkon, zusammen mit einem Defizit an Lanthan, vor.

Für diese Grenzfläche werden wieder zwei voneinander unabhängige Knudsenzellen, in gleicher Anordnung wie bei den bisherigen Co-Verdampfungsprozessen, mit einer Temperatur für PEG von  $T_{\text{Tiegel}} = 483$  K, für LiTFSI von  $T_{\text{Tiegel}} = 518$  K und einem Druck während der Abscheidung in der Kammer bei  $p_{\text{Kammer}} = \sim 10^{-5} - 10^{-6}$  Pa versehen. Die Dauer der ersten Abscheidung beträgt  $t_{\text{Dep}} = 1$  min und mit jedem Schritt wird die gesamte Abscheidezeit verdoppelt, was einer gesamten Abscheidungszeit von  $t_{\text{Dep}} = 16$  min entspricht. Während der Grenzfläche wurden Bindungsenergieverschiebungen im Bereich weniger eV festgestellt, die auf eine Aufladung der Probenoberfläche schließen lassen. Daher wurden alle Bindungsenergien auf die der C1s Emissionslinie des PEG mit  $E_B = 286,5$  eV referenziert. Für den Schritt „asis“ wurde die Bindungsenergie der LLZO O1s an die der O1s Emissionslinie des LLZO nach  $t_{\text{Dep}} = 1$  min Abscheidung angepasst. Die Aufladung ist geringer als in der Grenzfläche zwischen dem LLZTO und PEG und stellte sich im Gleichgewicht ein, weswegen kein Neutralisator verwendet wurde. Durch die dennoch leicht auftretende Aufladung kann es in Folge dessen zu einer Verbreiterung der Emissionslinien kommen. Trotzdem können für  $t_{\text{Dep}} = 16$  min UPS He II Messungen des Valenzbandbereiches präsentiert werden.

Die Grenzfläche wird anhand der La3d, F1s, O1s, N1s, C1s, Zr3d, S2p, Li1s und der Valenzbandspektren (XPS, He I und HeII) diskutiert. Für die Abscheideschritte von  $t_{\text{Dep}} = 1$  und  $2$  min gibt es keine ausreichenden Daten für die N1s Emissionslinie, weswegen hier die Schrittweite nicht  $E_{\text{Schritt}} = 0,1$  eV, sondern  $E_{\text{Schritt}} = 1$  eV betrug (Voreinstellung in Messsoftware). Ab dem Abscheideschritt von  $t_{\text{Dep}} = 4$  min beträgt die Schrittweite  $E_{\text{Schritt}} = 0,1$  eV und die entsprechende N1s Emissionslinie wurde ab hier korrekt detektiert.

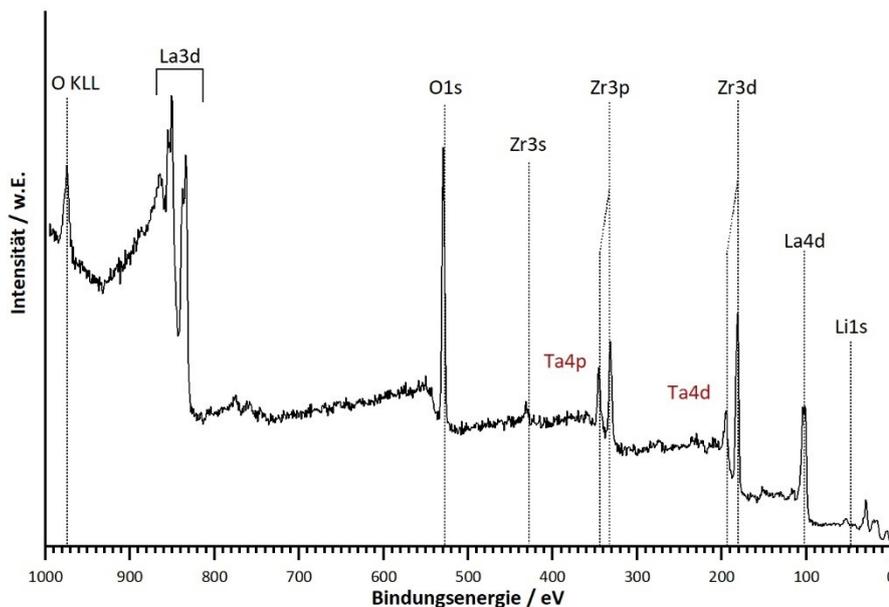


Abbildung 70: Übersichtsspektrum des wärmebehandelten LLZO (getempert), das die Emissionslinien für Lanthan, Sauerstoff, Zirkon und Lithium zeigt. Es sind keine Emissionslinien für Tantal oder Kohlenstoff detektierbar.

### Qualitative Beschreibung

In Abbildung 71 sind die XP Spektren der Grenzfläche von „asis“ bis  $t_{\text{Dep}} = 16$  min Abscheidung gezeigt. Im „asis“ La3d Spektrum sind die für LLZO typischen La3d<sub>5/2</sub> und La3d<sub>3/2</sub> Emissionslinien, die jeweils in die drei Zustände  $\underline{c4f^0}$ ,  $\underline{c4f^1L}$  bindend und antibindend (siehe Kapitel 6.3) aufgespalten sind, vorhanden und mit der La<sub>MNN</sub> Auger Emissionslinie überlagert. Das gesamte La3d Spektrum lässt sich durch den Kurven-Satz einer einzigen Komponente, dem LLZO, darstellen. Die Bindungsenergie des La3d<sub>5/2</sub>  $\underline{c4f^0}$  beträgt  $E_B = 833,6$  eV und in einem Abstand von  $\Delta E_B = +4,5$  eV bei  $E_B = 838,1$  eV liegt die La3d<sub>5/2</sub>  $\underline{c4f^1L}$  bindend Emissionslinie. Der Abstand zwischen der La3d<sub>5/2</sub>  $\underline{c4f^0}$  und der La3d<sub>3/2</sub>  $\underline{c4f^0}$  Emissionslinie entspricht mit  $\Delta E_B = +16,9$  eV dem, was für die Aufspaltung des La3d zu erwarten ist [137]. Im Zirkonspektrum sind nur die zwei Emissionslinien des LLZO Zr3d<sub>5/2</sub> und Zr3d<sub>3/2</sub> bei  $E_B = 181,2$  eV und respektive  $E_B = 183,6$  eV vorhanden. Sowohl der Zr3d<sub>5/2</sub> als auch Zr3d<sub>3/2</sub> lassen sich durch nur eine symmetrischen *Gauß-Voigt-Kurve* GL(30) mit einem Intensitätsverhältnis von 2:3 darstellen. Der Präsenz anderer Zirkon- oder Lanthan-Oxidationszustände kann damit ausgeschlossen werden.

Das O1s Spektrum besteht nur aus der Emissionslinie des LLZO bei  $E_B = 529,5$  eV, die von einer zusätzlichen Emission in Form einer Schulter bei höheren Bindungsenergien von  $E_B = 530,7$  eV begleitet wird. Analog zur Grenzfläche LLZTO mit PEG wird diese der Ausbildung von LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugeschrieben. Das Li1s Spektrum wird hauptsächlich durch die zwei Emissionslinien des LLZO (Li1s und Zr4s) bei  $E_B = 54,73$  eV und  $E_B = 52,2$  eV dargestellt. Zusätzlich überlagern diese beiden Emissionslinien mit der des LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Wie hoch dieser Anteil ist, lässt sich wegen der geringen Menge nicht genau feststellen. Die thermische Behandlung mit einer Dauer von  $t_{\text{Tempern}} = 1$  h bei  $T_{\text{Tempern}} = 923$  K im UHV konnte auch bei LLZO

---

Schichten alle organischen Verbindungen von der Oberfläche entfernen, ohne dass eine Reduktion des Lanthans oder des Zirkons beobachtet wurden. Ebenso konnte die Ausbildung von lithiumhaltigen Ausscheidungen auf ein Minimum begrenzt werden.

Nach der Abscheidung von  $t_{\text{Dep}} = 1$  min PEG mit LiTFSI erscheinen neue Emissionslinien für Fluor, Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel. Im F1s Spektrum beginnend, können zwei eindeutig unterscheidbare Emissionslinien bei  $E_B = 688,4$  eV dem LiTFSI und bei  $E_B = 684,3$  eV dem LiF zugeordnet werden. Analog zu der bereits erläuterten Co-Verdampfung von PEG und LiTFSI auf Platin, ist ein Teil des gebildeten LiF auf einen von der Röntgenstrahlung induzierte Zersetzung des LiTFSI zurückzuführen. Für eine bessere Einordnung, welchen Anteil der Röntgenstrahl und mögliche Reaktionen haben, wird in diesem Kapitel in der quantitativen Auswertung erläutert. Die Emissionen im C1s Spektrum bestehen aus einer breiten und flachen Emission zwischen 284 und 289 eV, die in fünf Komponenten aufgeteilt werden kann. Die stärkste Emission bilden die Ether -C-O-C- des PEG bei  $E_B = 286,5$  eV gefolgt von Alkylen (C-C und C-H) bei  $E_B = 284,7$  eV. Zusätzlich sind noch kleinere Mengen an Semicarbonaten (O-C=O) bei  $E_B = 289,0$  eV, C-C=O bei  $E_B = 287,7$  eV und R-O-Li bei  $E_B = 285,4$  eV vorhanden. Auffällig ist, dass obwohl im F1s Spektrum eine Emissionslinie für das LiTFSI gemessen werden kann, dies ist im C1s Spektrum jedoch nicht der Fall, was auf eine geringe Menge an LiTFSI hindeutet. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass es an der  $\text{CF}_3$ -Gruppe vereinzelt zur Reaktion kommt und sich dabei  $-\text{CF}_2$  oder  $-\text{CF}$  bildet, die zusammen eine breite Emission im Bereich zwischen 290 und 293 eV bilden. Im S2p Spektrum ist die Situation ähnlich wie im C1s Spektrum. Es hat sich eine breite und flache Emission gebildet, die insgesamt durch die drei Komponenten LiTFSI bei  $E_B = 170,1$  eV,  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  bei  $E_B = 169,6$  eV und  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  und  $E_B = 168,5$  eV dargestellt werden kann.  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  ist das Reaktionsprodukt, das bei der Reduktion des LiTFSI durch Lithium an der Oberfläche des LLZO (Spaltung der S-N Bindung) entsteht. Durch die Anwesenheit von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  wird verdeutlicht, dass weitere Reduktionsreaktionen erfolgen. Im O1s Spektrum kommt es zur Verbreiterung der Schulter bei höheren Bindungsenergien, die nun neben den  $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}_2$  auch aus Emissionslinien des PEG und LiTFSI bei  $E_B = 532,9$  eV, C-C=O bei  $E_B = 531,9$  eV,  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  bei  $E_B = 531,75$  eV und R-O-Li bei  $E_B = 531,3$  eV besteht. Diese Entwicklung spiegelt die Anwesenheit des PEG und des LiTFSI wider, jedoch auch, dass es zu Reduktionsreaktionen kommt, die sich in Form von lithiumhaltigen Reaktionsprodukten zeigen. Weder das La3d noch das Zr3d Spektrum zeigen außer einer Dämpfung der Intensität durch die Adsorbatschicht eine Veränderung. Im Li1s Spektrum sind keine signifikanten Veränderungen oder neue Komponenten ad hoc sichtbar, jedoch erfolgt eine Verbreiterung der Li1s Emission, was in einer verstärkten Überlappung mit dem Zr4s resultiert.

In den nachfolgenden Abscheideschritten mit  $t_{\text{Dep}} = 2$  bis 8 min steigern nur die Emissionslinien des LiTFSI, des PEG sowie des LiF ihre Intensität. Nach  $t_{\text{Dep}} = 2$  min ist im C1s Spektrum auch die  $\text{CF}_3$  Emissionslinie bei  $E_B = 292,5$  eV vorhanden. Auf der anderen Seite reduziert sich die Intensität aller LLZO-Emissionslinien, bis nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min Abscheidung keine mehr vorhanden sind. Im La3d Spektrum nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min ist noch eine Emissionslinie im Bereich zwischen  $E_B \sim 833$  eV vorhanden, bei der es sich um die Fluor  $F_{\text{KLL}}$  Auger

---

Emissionslinie des LiTFSI und des LiF handelt. Im F1s Spektrum kommt es über den Verlauf der gesamten Grenzfläche zu keiner Änderung in der Form der Emissionslinien. Beide Komponenten, LiTFSI und LiF, wachsen gleichermaßen kontinuierlich in ihrer Intensität. Das N1s Spektrum des Stickstoffes zeigt nach  $t_{\text{Dep}} = 4$  min eine breite Emissionslinie, die aus den zwei Komponenten LiTFSI bei  $E_B = 399,2$  eV und dessen Reduktionsproduktes  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  bei  $E_B = 398,7$  eV besteht. Bei den kohlenstoffhaltigen Komponenten im C1s Spektrum sind nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min hauptsächlich nur die Emissionslinien der  $\text{CF}_3$ -Gruppe des LiTFSI, des Ethers -C-O-C- des PEG sowie eine geringe Menge an Alkyle -C-C- (ca. 5 at%), R-O-Li (ca. 2 at%) und Carbonyle C-C=O (ca. 2,5 at%) vorhanden. Die Emissionslinien der Semicarbonate O-C=O ist dagegen nicht mehr detektierbar. Neben der stärkeren Emissionslinie des LiTFSI ist im S2p Spektrum nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min auch eine starke Emission des  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  vorhanden, während die Emission des  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  eine vergleichbare Intensität wie nach  $t_{\text{Dep}} = 4$  min aufweist. Zusätzlich ist bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 163,6$  eV eine neue Emissionslinie entstanden, die Polysulfiden der Form  $\text{Li}_y\text{S}_x$  zugeordnet wird [182, 265, 266].

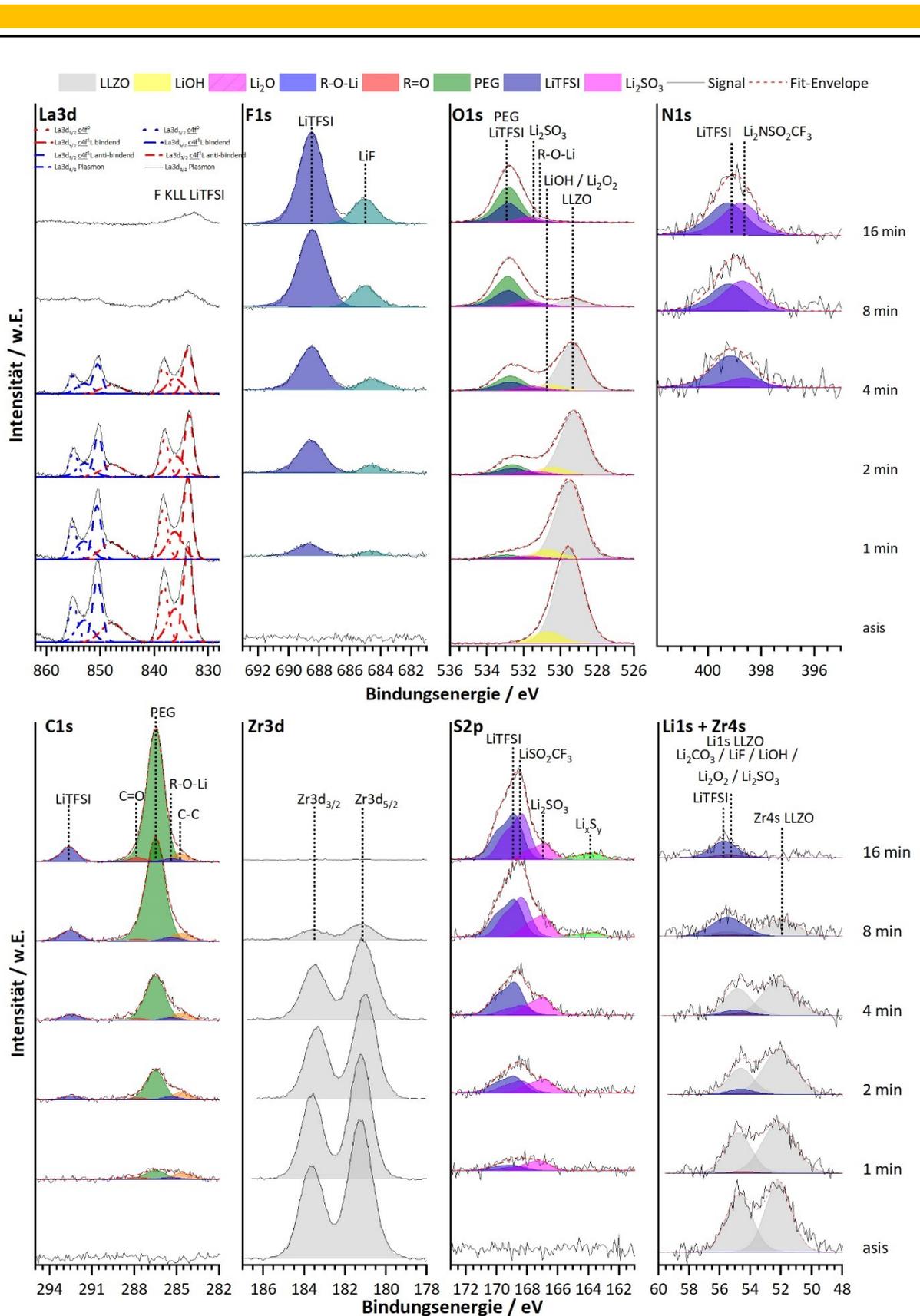


Abbildung 71: La3d, F1s, O1s, N1s, C1s, Zr3d, S2p und Li1s XP Spektren der Grenzfläche zwischen LLZO und PEG+LiTFSI von „asis“ (getempertes LLZO) bis zu einer Gesamtabsciegedauer von  $t_{\text{dep}} = 16$  min. Wegen der Aufladung der Oberfläche wurde die Bindungsenergie aller Spektren durch das Referenzieren der PEG C1s Emissionslinie auf  $E_B = 286,5$  eV kalibriert.

Abbildung 72 a) zeigt die XPS Valenzbandspektren vom getemperten LLZ und der PEG+LiTFSI Adsorbatschicht nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min sowie die UPS He II Messung der Adsorbatschicht am Ende der Grenzfläche. Das Valenzbandmaximum des LLZO liegt bei  $E_{\text{VBM-LLZO}} = 2,0$  eV und somit  $\sim 0,4$  eV über dem des LLZTO, bei einem Abstand von  $E_{\text{La3d-VBM}} = 831,6$  eV. Dieser Abstand ist unterschiedlich zu dem des LLZO aus der vorherigen Grenzfläche und liegt zwischen dieser und dem LLTO von *Loho*. Das XP Valenzbandspektrum nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min sieht identisch zu dem aus der LLZTO - PEG Grenzfläche aus, jedoch liegt das Valenzbandmaximum bei niedrigeren Bindungsenergien von  $E_{\text{VBM}} = 2,8$  eV. Diese Verschiebung geht mit dem erhöhten Anteil an Reaktionsprodukten an der Grenzfläche einher, weshalb davon auszugehen ist, dass das Valenzbandmaximum nicht durch den HOMO-Onset des PEGs gebildet wird. Durch die geringere Aufladung konnte das UPS He II Spektrum in b) am Ende der Grenzfläche ohne zu starke Verschiebung aufgenommen werden. Nichtsdestotrotz wurde die Bindungsenergie des Spektrums anhand des  $D_2$  Features nach *Brena et al.* referenziert. Insgesamt zeigt das Valenzband dieselbe Form wie die Referenzmessungen in Abbildung 81 aus Kapitel 7.1, wobei das  $D_2$  Feature etwas stärker ausgeprägt ist. Der HOMO-Onset des PEG wird mit  $E_{\text{HOMO-Onset}} = 3,9$  eV bestimmt und von parasitären Zuständen des TFSI-Anions innerhalb der Bandlücke begleitet, wie später in Kapitel 7.1 gezeigt wird.

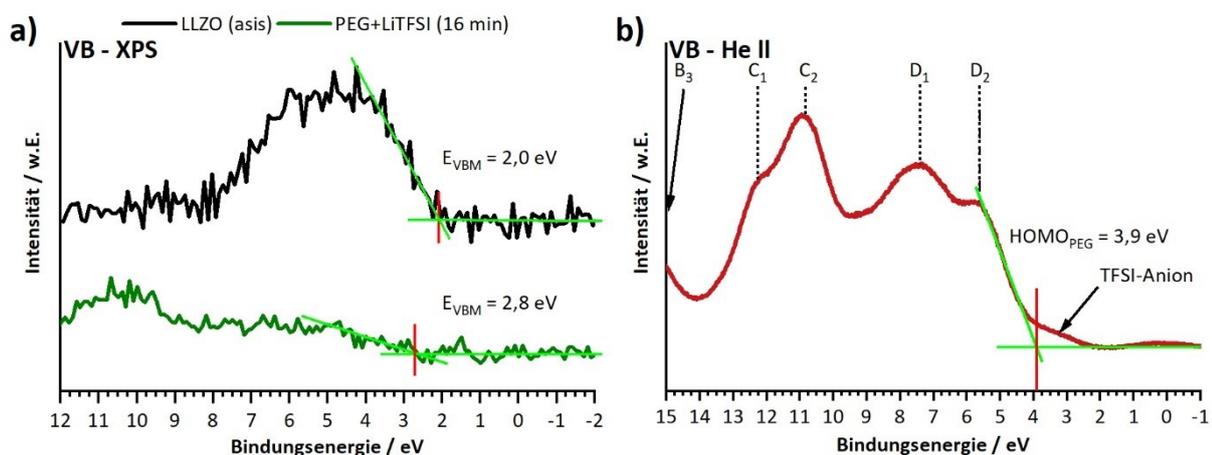


Abbildung 72:a) XPS Valenzband Spektren vom LLZO nach dem Tempern (schwarz) und der PEG+LiTFSI Dünnschicht am Ende der Grenzfläche nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min (grün). b) UPS He II Valenzbandspektrum der PEG+LiTFSI Dünnschicht nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min, Bindungsenergie referenziert auf das  $D_2$  - Feature.

### Quantitative Analyse

Die Zusammensetzung des Granats nach der Wärmebehandlung entspricht, wie zu Beginn des Kapitels bereits erwähnt, mit  $\text{Li}_{4,5}\text{La}_{2,76}\text{Zr}_{2,92}\text{O}_{12}$  dem eines Lithium reichen Granats  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  der  $\text{Li}_5$ -Phase. Die Schicht ist überstöchiometrisch an Zirkon, Lanthan sowie Lithium defizitär. Im Verlauf der Grenzfläche kann die Zusammensetzung noch zuverlässig für bis  $t_{\text{Dep}} = 4$  min Abscheidung bestimmt werden, wie in Abbildung 73 a) gezeigt. Mit steigender PEG+LiTFSI Bedeckung des Granats sinkt dessen Lithiumgehalt von 4,5 auf 3,4 Formeleinheiten, während der Zirkongehalt von 2,92 auf 3,47 steigt. Das Verhältnis zwischen dem Sauerstoff und dem Lanthan bleibt dagegen konstant. Die Abnahme des Lithiumgehaltes kann einerseits mit

einem Transfer von Li<sup>+</sup>-Ionen und Lithium in das PEG/LiTFSI mit der Ausbildung der entsprechenden Reaktionsphasen erklärt werden. Dies ist ausgehend von den Reaktionsprodukten, wie dem lithiumhaltigen Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und R-O-Li, zu erwarten. Andererseits steigt die Konzentration des Zirkons, während der Lanthan Gehalt konstant bleibt. Aufgrund dessen kommt zusätzlich die Bildung einer Oberflächenoxidschicht, die vornehmlich aus ZrO<sub>x</sub> besteht, infrage, was den überstöchiometrischen Anteil an Zirkon und den Lithiummangel an der Oberfläche erklärt. Diese Phase muss sich bereits während der Synthese gebildet haben, da die Zr-Ionen bei Raumtemperatur immobil sind und das LLZO bis Temperaturen von mindestens T = 933 K stabil ist [24].

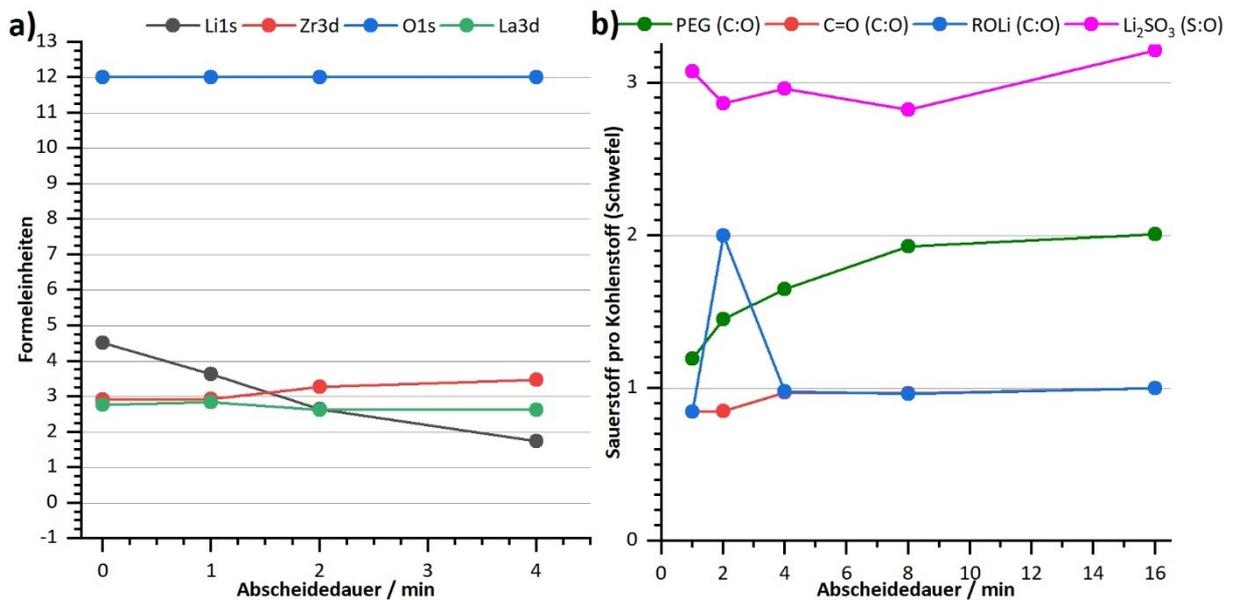


Abbildung 73: a) Zusammensetzung des LLZO in Abhängigkeit der Abscheidedauer, bestimmt durch XPS. b) Sauerstoff zu Kohlenstoff (Schwefel) Verhältnis der Reaktionsprodukte, bestimmt durch XPS.

Die Zusammensetzung des LiTFSI nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min ist mit  $\text{Li}_{0.6}\text{S}_{1.9}\text{C}_{1.5}\text{N}_{1.0}\text{O}_{3.6}\text{F}_6$  (normalisiert auf 6 F) Lithium und Kohlenstoff arm, während die Menge an Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff der Stöchiometrie des LiTFSI entsprechen. Der niedrige Lithiumgehalt ist aufgrund des kleinen Sensitivitätsfaktor RSF und der insgesamt niedrigen Menge an Lithium im Rahmen des zu erwartenden, während der Anteil des Kohlenstoffs kontinuierlich während der gesamten Grenzfläche um 25 % zu niedrig ist. Auch an dieser Grenzfläche ist die Bildung des LiF hauptsächlich auf den Röntgenstrahl zurückzuführen, denn die Menge an LiF verharrt relativ zum LiTFSI bei 20 %. Die Konzentration des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ist im Vergleich zur gesamten Schwefelmenge an der Grenzfläche am größten und nimmt mit zunehmender Bedeckung ab. Die absolute Menge an Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> liegt kontinuierlich bei ca. 0,75 at%, mit einem Schwefel zu Sauerstoff Verhältnis von 1:3. Eine kumulative Wirkung der Messdauer zwischen den verschiedenen Abscheidungen, so dass eine Stelle mehrfach gemessen wird, kann aufgrund der geringen Spot-Größe mit einem Durchmesser von  $d = 200 \mu\text{m}$  ausgeschlossen werden. Die Zusammensetzung des PEG entspricht mit  $\text{C}_2\text{O}_1$  nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min genau der des PEG-

Ausgangspulvers und auch die kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte R-O-Li und C-C=O zeigen ein C:O Verhältnis von 1:1, wie es zu erwarten ist.

Wie die XP Spektren bereits zeigen, ist der Anteil an Reaktionsprodukten an der LLZO-PEG+LiTFSI Grenzfläche, wie auch an der LiCoO<sub>2</sub>-PEG+LiTFSI, deutlich ausgeprägt. Das „asis“ LLZO wird nach dem Tempern von etwa 6 % an LiOH begleitet. Mit Beginn der ersten PEG+LiTFSI Abscheidung, reduziert sich der Anteil an LLZO stetig, bis er nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min nicht mehr vorhanden ist. Das Verhältnis zwischen PEG und LiTFSI ist mit 1:1 relativ klein und entspricht einem Ethersauerstoff (EO) zu Lithium (Li) Verhältnis (EO:Li) um  $\sim 3 \pm 2$ . Bereits nach  $t_{\text{Dep}} = 1$  min tragen die Reaktionsphasen mit 14 % zum Gesamtspektrum bei und erhöhen sich auf bis zu 16,5 % nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min. Die Grenzfläche zeigt damit vergleichbar viele Reaktionsprodukte wie die LiCoO<sub>2</sub> Grenzfläche.

Durch die vollständige Bedeckung des LLZO durch PEG+LiTFSI wird aus der Dämpfung der La3d, O1s und Zr3d Emissionslinien des LLZO die Schichtdicke zwischen  $t_{\text{Dep}} = 1$  min und 8 min bestimmt. Durch die Überlappung des La3d mit dem  $F_{\text{KLL}}$  ist die Aussagekraft der La3d Dämpfung limitiert und durch die signifikante Schwankung der Dicke wurde  $t_{\text{Dep}} = 8$  min für die Berechnung der Abscheiderate ausgenommen. Diese wurde aus dem Mittelwert der drei linearen Ausgleichsgeraden mit  $r_{\text{Dep}} = 20,10$  nm/h bestimmt. Die Fitparameter sind im Anhang in A. 11 aufgelistet.

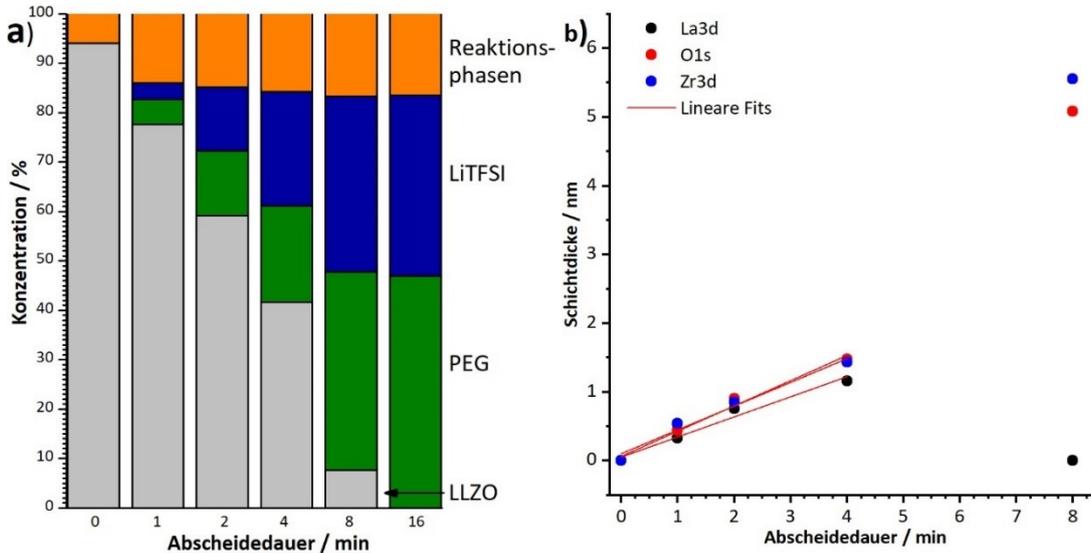


Abbildung 74: a) Anteil an LLZO, PEG, LiTFSI und der Reaktionsprodukte an der Grenzfläche. b) Bestimmung der Schichtdicke durch die Dämpfung der La3d, O1s und Zr3d Emissionslinien durch das Lambert-Beer-Gesetz. Die Berechnung der Abscheiderate erfolgt durch die lineare Interpolation bis  $t_{\text{Dep}} = 4$  min in der Form  $y = a \cdot x + b$ .

Nachdem keine LLZO Emissionslinie mehr sichtbar ist, wird eine dickere PEG+LiTFSI Schicht für  $t_{\text{Dep}} = 600$  min abgeschieden und anschließend im REM betrachtet, siehe Abbildung 75. In a) ist ein Bereich in 47-facher Vergrößerung gezeigt, in dem die hellen Bereiche vom PEG+LiTFSI bedeckt sind. Um kleine weiße Partikel herum, haben sich graue kreisförmige Bereiche gebildet, die durch ihre hellere Umrandung indizieren, dass die Bedeckung mit dem

PEG+LiTFSI nicht so stark ist. Eine Vergrößerung solch eines Bereiches ist in b) gezeigt. Hier ist zudem anhand des einzelnen hellen Partikels in der oberen rechten Ecke auch sichtbar, dass die Partikel, die zur „Entnetzung“ führen, vor der PEG+LiTFSI Abscheidung durchschnittlich auf dem LLZO vorhanden waren. In c) bis e) ist ein weiterer Bereich gezeigt, in dem es nicht zur Entnetzung gekommen und die PEG+LiTFSI Schicht homogen ist. Auch an diesen Stellen, sind kleine weiße Partikel auf der Oberfläche sichtbar. Ihr Ursprung ist unklar, ob sie aus der Luft oder aus dem UHV System stammen. Sollten sie aus dem UHV System stammen, können sie die XPS Ergebnisse verfälschen und zu einem vermeintlich höheren Anteil an Reaktionsprodukten beitragen. e) zeigt außerdem eine Scan-Box des Elektronenstrahls, bei dem geringe Mengen an PEG abgetragen worden sind.

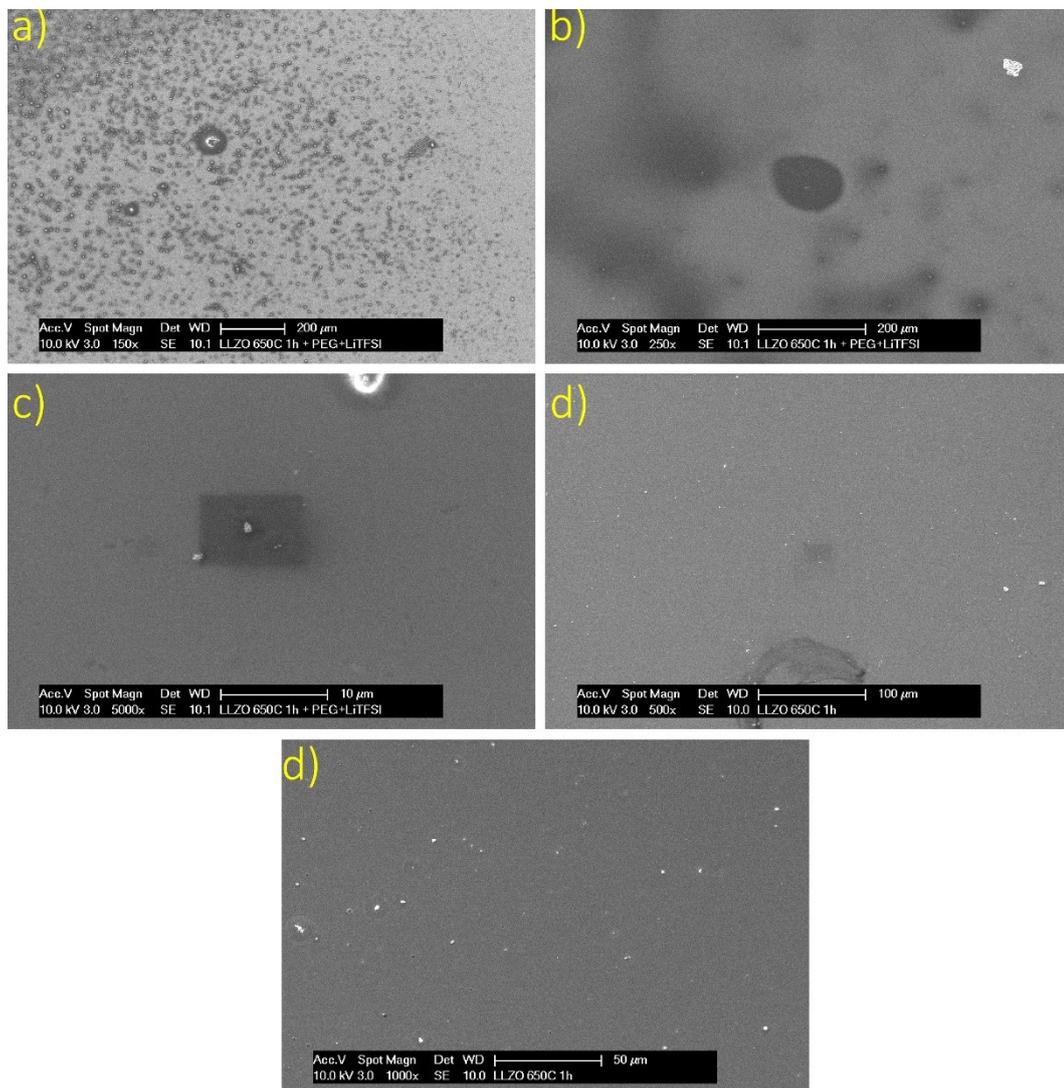


Abbildung 75: REM Bilder nach  $t_{\text{dep}} = 600$  min PEG+LiTFSI Abscheidung auf dem LLZTO mit verschiedenen Vergrößerungen. Die verschmierten Bereiche stammen von PEG+LiTFSI, während einige Partikel auf die Oberfläche gefallen sind. Zudem sind Bereiche um einzelne helle Stellen zu sehen, in denen es zur Entnetzung kommt. Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 3,2 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: a) 150x wird zu 47x, b) 250x wird zu 78x, c) 5000x wird zu 1562x, d) 500x wird zu 156x e) 1000x wird zu 312x.

---

## 6.5. Grenzfläche: LLZTO/LiF

Bevor das LiF als Beschichtung auf 3D-LLZTO Granatpulver verwendet werden kann, muss zunächst die 2D Grenzfläche auf mögliche Reaktivitäten und Raumladungszonen untersucht werden. Hierfür wird, wie bei den PEG/LiTFSI Grenzflächen, eine aus der LA-CVD hergestellte LLZTO Dünnschicht verwendet. Auch diese wird vor dem Experiment für  $t_{\text{Tempern}} = 1\text{h}$  bei  $T_{\text{Tempern}} = 923\text{ K}$  und einem Druck von  $p_{\text{Tempern}} \sim 10^{-7}\text{ Pa}$  von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und anderen Verunreinigen frei geheizt. Für diese Schicht liegt zusätzlich noch das Diffraktogramm vor, das im Anhang als in Abbildung A. 10 zu sehen ist. Bei dieser Schicht zeigt die Rietveld-Verfeinerung auf, dass das LLZTO in seiner bevorzugten kubischen Phase vorliegt. Aus der quantitativen Analyse der getemperten „asis“ Schicht ergibt sich die Zusammensetzung von  $\text{Li}_{6,8}\text{La}_{2,6}\text{Zr}_{1,65}\text{Ta}_{1,3}\text{O}_{12}$ .

Zuerst werden die XP Spektren der Grenzfläche zwischen dem LLZTO und LiF in Abbildung 77 betrachtet. Im La3d Spektrum liegen die für das LLZTO typischen La3d<sub>5/2</sub> und La3d<sub>3/2</sub> Emissionslinien in deren Multiplett aufgespalteten Zustände  $\underline{c4f^0}$ ,  $\underline{c4f^1L}$  (bindend und antibindend) sowie deren Plasmon vor. Die Bindungsenergie für die La3d<sub>5/2</sub>  $\underline{c4f^0}$  Emissionslinie liegt bei  $E_B = 832,55\text{ eV}$ , was einer Bindungsenergie­differenz von  $\Delta E_B = 1,0$  bzw.  $1,5\text{ eV}$  zu den LLZ(T)O Schichten entspricht, die in der PEG/LiTFSI bzw. der PEG Grenzfläche verwendet wurden. Der Abstand zwischen dem La3d<sub>5/2</sub>  $\underline{c4f^0}$  zu dem La3d<sub>3/2</sub>  $\underline{c4f^0}$  beträgt  $\Delta E_B = 16,8\text{ eV}$  und zwischen  $\underline{c4f^0}$  und  $\underline{c4f^1L}$  antibindend  $\Delta E_B = 4,5\text{ eV}$ , was für beide Werte den bisherigen gemessenen Abständen entspricht. Die La3d Emissionen zeigen somit nur eine Komponente, die aus dem LLZTO stammt. Während das F1s Spektrum keine Emissionslinie zeigt, lässt sich im O1s Spektrum die Sauerstofflinie des LLZTO bei  $E_B = 528,3\text{ eV}$  detektieren, die damit, wie auch schon der La3d-Wert, um etwa  $1,5\text{ eV}$  zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Die Sauerstofflinie wird von einer Schulter zu höheren Bindungsenergien begleitet, die sich aus den zwei Komponenten LiOH und Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> darstellen lässt. Im Zr3d Spektrum sind sowohl die Emissionslinien des Zr3d<sub>5/2</sub> bei  $E_B = 180,0\text{ eV}$  und des Zr3d<sub>3/2</sub> bei  $E_B = 182,4\text{ eV}$  vorhanden und lassen sich jeweils durch eine einzige Komponente darstellen. Sowohl das Flächenverhältnis mit 2,9:2 (3:2 erwartet) und der Abstand von  $\Delta E_B = 2,4\text{ eV}$  stimmen mit den bisher gemessenen Schichten überein. Die Li1s Emission liegt bei  $E_B = 53,5\text{ eV}$  und ist zu niedrigeren Bindungsenergien hin von der Zr4s Emissionslinie bei  $E_B = 51,1\text{ eV}$  begleitet. Schlussendlich befinden sich bei  $E_B = 26,1\text{ eV}$  und  $E_B = 24,2\text{ eV}$  die Ta4f<sub>5/2</sub> und Ta4f<sub>7/2</sub> Emissionslinien mit einem Flächenverhältnis von 4:3, wie es für f-Zustände zu erwarten ist. Während der gesamten Grenzfläche wurde keine Emissionslinie im C1s Spektrum beobachtet. Die Ergebnisse der XPS Messungen der „asis“ (getempert) LLZTO Schicht belegen somit, dass es sich um eine gut definierte und hoch reine LLZTO Schicht/ Oberfläche handelt, die sich ideal für ein Grenzflächenexperiment eignet.

Darauffolgend wird das LiF schrittweise, beginnend mit  $t_{\text{Dep}} = 2\text{ min}$  bis zu einer Gesamtzeit von  $t_{\text{Dep}} = 512\text{ min}$ , auf die LLZTO Schicht abgeschieden, bis keine Emissionslinien des LLZTO mehr vorhanden sind. Zunächst wird das F1s Spektrum betrachtet, bei dem sich nach  $t_{\text{Dep}} = 2\text{ min}$  nur die Emissionslinie des LiF bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 684,3\text{ eV}$

---

ausbildet. Mit zunehmenden Abscheidezeiten nimmt die Intensität der LiF F1s Emissionslinie kontinuierlich zu und verschiebt sich in Richtung größerer Bindungsenergien, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min die Position bei  $E_B = 684,66$  eV erreicht. Während des gesamten Grenzflächenexperiments verändert sich die F1s Emissionslinie des LiF weder in ihrer Form, noch erscheinen neue Emissionslinien im F1s Spektrum. Dies lässt darauf schließen, dass sich keine fluorhaltigen Verbindungen neben dem LiF gebildet haben. Im La3d Spektrum kommt es mit der Abscheidung des LiF zur Überlagerung zwischen den La3d Emissionslinien und der Augerlinie des  $F_{\text{KLL}}$  des LiF. Durch die komplexe Struktur des La3d und des  $F_{\text{KLL}}$  ist eine qualitative Analyse durch de-Konvolution nicht mehr möglich. Um dennoch eine Aussage über die Veränderung am La3d treffen zu können, werden Differenzspektren der Abscheideschritte von  $t_{\text{Dep}} = 1$  bis 4 min angefertigt, von denen das „asis“ Spektrum des LLZO abgezogen wird. Diese sind in Abbildung 76 dargestellt und zeigen eine ähnliche Struktur wie für den  $F_{\text{KLL}}$  des LiF, der nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min Abscheidung gemessen wird. Nach dem Abzug des  $F_{\text{KLL}}$  Spektrums aus  $t_{\text{Dep}} = 512$  min ist im Spektrum nur noch das Hintergrundsignal zusammen mit den Subtraktionsartefakten zu sehen. Im Laufe der Grenzfläche reduzieren sich die Halbwertsbreiten aller LiF Komponenten, wodurch sich diese Artefakte im Differenzspektrum symmetrisch neben der Position des Maximums ausbilden. In Folge dessen ist davon auszugehen, dass keine Emissionslinien von Reaktionsprodukten am La3d des LLZTO zu beobachten sind. Im O1s und Zr3d Spektrum werden die Intensitäten der LLZTO Emissionslinien mit fortschreitender Abscheidung gedämpft und es kommt in den ersten  $t_{\text{Dep}} = 16$  min zur Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, gefolgt von einer Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien zwischen  $t_{\text{Dep}} = 32$  min und 256 min. Bis  $t_{\text{Dep}} = 256$  min kommt es weder im Zr3d noch im O1s Spektrum zur Ausbildung neuer Emissionslinien. Nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min ist im Zr3d Spektrum keine Emissionslinie mehr zu finden und im O1s Spektrum ist eine geringe Menge an  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{LiOH}$  (jeweils 0,5 at%) bei  $E_B = 527,3$  eV und  $E_B = 530,6$  eV vorhanden. Im Ta4f Spektrum verlieren auch die LLZTO  $\text{Ta}4f_{5/2}$  und  $\text{Ta}4f_{3/2}$  Emissionslinien an Intensität und bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 28,9$  eV erscheint die F2s Emissionslinie des LiF, bis nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min nur noch die F2s Emissionslinie des LiF vorhanden ist.

Wie zu erwarten spiegelt sich die gesamte Entwicklung auch im Li1s Spektrum wider; Die LLZTO Emissionslinien verlieren an Intensität während die LiF Li1s Emissionslinie bei  $E_B = 55,0$  eV an Intensität gewinnt. Dementsprechend ist nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min nur noch die Li1s Emissionslinie des LiF vorhanden und diese wird von einer Schulter/asymmetrischem Feature zu niedrigen Bindungsenergien bei  $E_B = 53,0$  eV begleitet. An dieser Position ist die Li1s Emissionslinie des  $\text{Li}_2\text{O}$  zu erwarten und auch das O1s Spektrum zeigt, dass eine geringe Menge an  $\text{Li}_2\text{O}$  vorhanden sein muss. Aus der quantitativen Analyse nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min ergibt sich, dass im Spektrum 49,9 at% Fluor,  $\sim 1$  at% Sauerstoff und 48,9 at% Lithium vorliegen. Der Sauerstoff wird in je 0,4 at %  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  und ca. 0,1 at%  $\text{Li}_2\text{O}_2$  aufgeteilt, was zu einer Gesamtmenge an Lithium der Reaktionsprodukte von ungefähr 1,3 at% führt. Mit über 12 % Anteil am Li1s Spektrum und einem Gesamtanteil von 6 at% Lithium ist die Schulter deutlich stärker als sie für die sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukte erwartet wird. In den vorherigen

Messungen ist diese Asymmetrie durch die stärker ausgeprägte Anwesenheit von sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten nicht aufgefallen. Durch dessen Anwesenheit in der XPS Messung in der Li1s Emissionslinie des LiF im „asis“-Zustand in der Grenzfläche zwischen LiF und PEG/LiTFSI, zusammen mit dem ähnlich niedrigen Sauerstoffgehalten, ist daraus zu schließen, dass es sich hierbei nicht um ein Messartefakt, sondern um ein Feature des LiF handelt. Diese Annahme wird auch durch die XPS Referenzmessungen von LiF durchgeführt von *Moulder et al.* [137] bestätigt, die ebenso die gleiche Asymmetrie aufweisen. Aus den Übersichtsspektren kann zudem abgeleitet werden, dass auch bei *Moulder et al.* weder Sauerstoff noch Kohlenstoff vorhanden sind. Einen Zusammenhang mit der amorphen Struktur des LiF kann sofern ausgeschlossen werden, weil die Asymmetrie auch in durch Atomlagenabscheidung deponiertem kubisches LiF von *Chen et al.* [122] gefunden wird. Obwohl der Ursprung der Asymmetrie nicht geklärt werden kann, wird sie für die Berechnung der Zusammensetzung dem LiF zugeordnet. Daraus ergibt sich ein Li:F Verhältnis von 0,99:1, was für stöchiometrisches LiF zu erwarten ist.

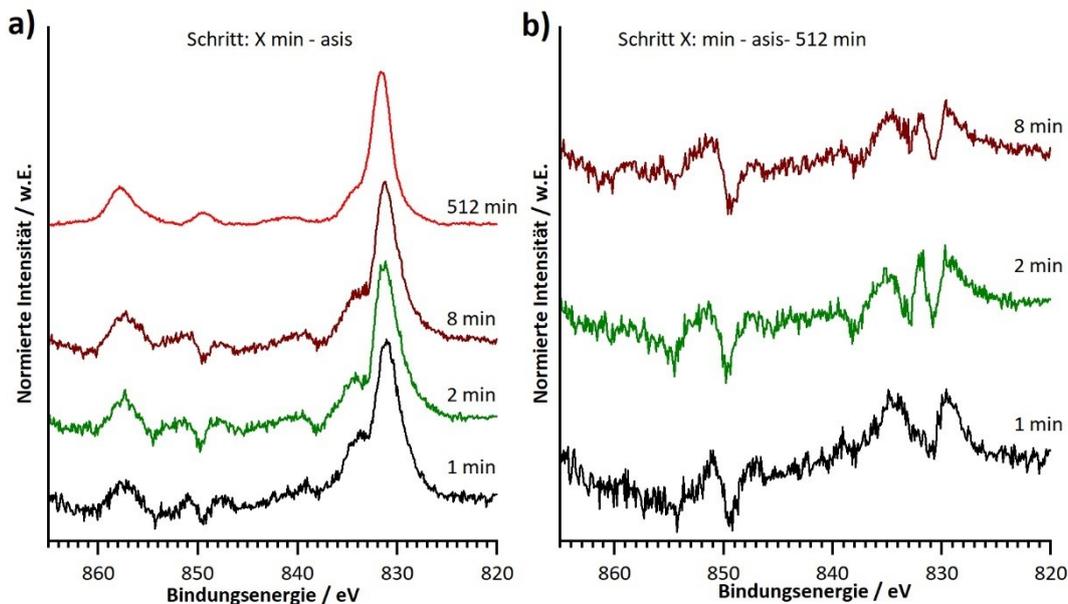


Abbildung 76: a) La<sub>3d</sub> - Differenzspektren der Schritte  $t_{Dep} = 1$  min, 2min und 4 min mit abgezogenen LLZO Referenzspektrum sowie das LiF Referenzspektrum nach  $t_{Dep} = 512$  min b) Differenzspektren von  $t_{Dep} = 1$  min, 2 min und 4 min mit abgezogenen LLZTO und LiF Referenzspektrum.

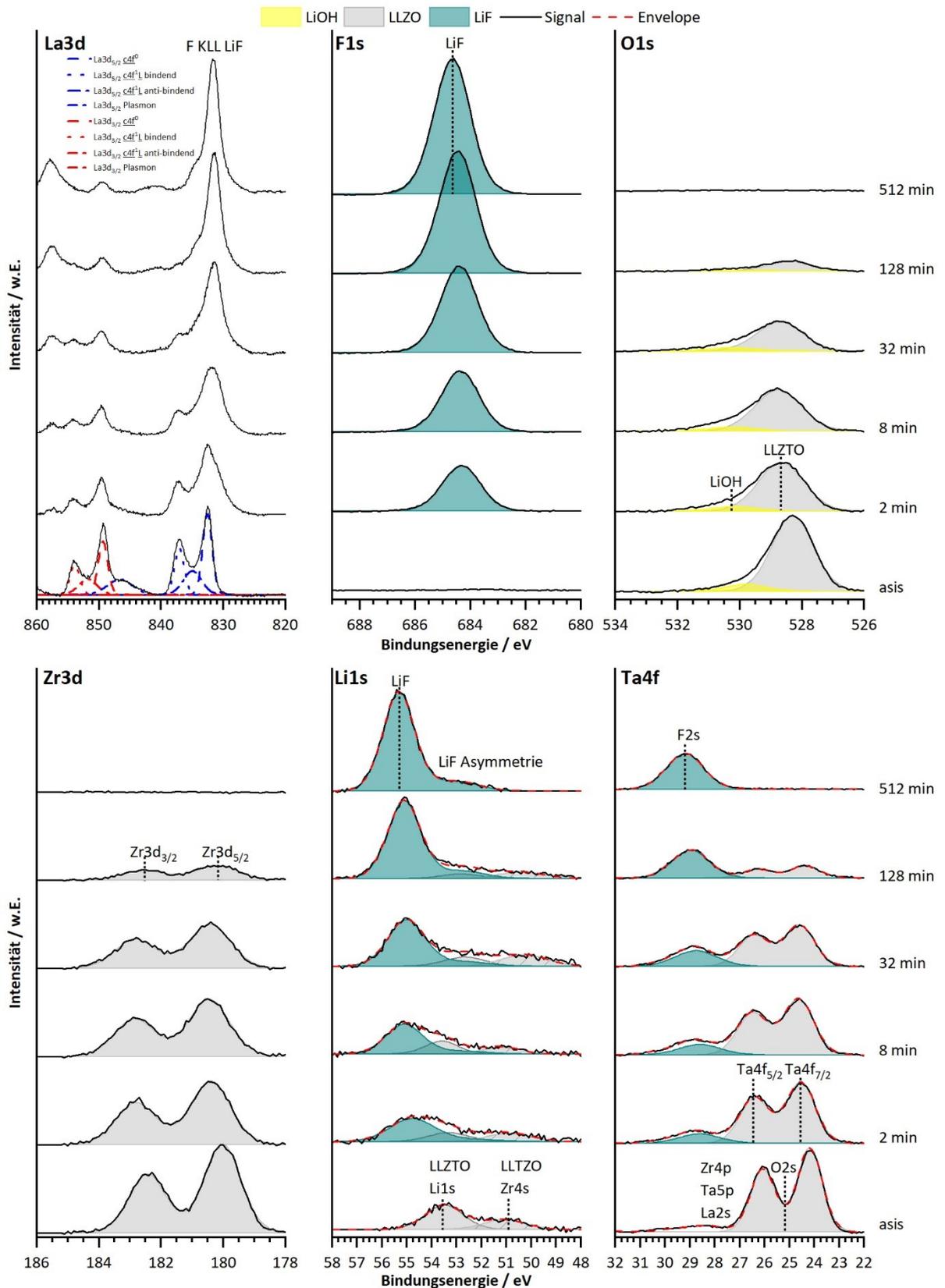


Abbildung 77: La3d, F1s, O1s, Zr3d, Li1s und Ta4f XPS Spektren der Grenzfläche zwischen LLZTO und LiF von asis (getempertes LLZTO) bis zu einer LiF Abscheidedauer von  $t_{Dep} = 512$  min.

Aus der Dämpfung der O1s, Zr3d<sub>5/2</sub> und Ta4f<sub>7/2</sub> Emissionslinien und dem  $\Lambda_{IMFP}$  für LiF, wie in Abbildung 78 a) gezeigt, wird die Dicke der LiF Schicht in Abhängigkeit der Abscheidezeit

---

bestimmt. In den ersten 8 Minuten ist das Schichtwachstum nicht linear und weist eine erhöhte Wachstumsrate auf, die sich langsam reduziert, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 16$  min in ein lineares Wachstum übergeht. Aus den drei gemessenen Schichtdicken nach  $t_{\text{Dep}} = 256$  min ergibt sich eine durchschnittliche Abscheiderate von  $r_{\text{Dep}} = 1,6$  nm/h. Die raue Oberflächenmorphologie der LLZTO Schicht trägt durch Abschirmung vertikaler Bereiche zur augenscheinlichen Reduzierung der Abscheiderate bei. Vertikale Bereiche werden durch den hohen Winkel zwischen dem Magnetron und dem Oberflächenlot weniger stark beschichtet als solche, die parallel zur Oberfläche sind.

In Abbildung 78 b) ist die Bindungsenergie Verschiebung des LLZTO und des LiF in Bezug zum „asis“ Zustandes in Abhängigkeit der Schichtdicke gezeigt. In den ersten  $t = 16$  min ( $d = 0,5$  nm) kommt es im LLZTO zu einem sprunghaften Anstieg in der Bindungsenergie von  $\Delta E_B = +0,4$  eV, der sich bei einer Schichtdicke von  $d = 1$  nm auf  $\Delta E_B = +0,5$  eV vergrößert. Darauf folgend schiebt die Bindungsenergie des LLZTO bei der Schichtdicke von  $d = 6,8$  nm wieder auf den „asis“ Zustand zurück. Das LiF zeigt dagegen eine kontinuierliche Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. In Folge dessen, dass die Bindungsenergieschiebung bei Schichtdicken im Sub-Nanometer Regime stattfindet, ist es plausibel, dass es sich hierbei um ein Dipolpotential aufgrund interkalierter  $\text{Li}^+$ -Ionen handelt. Mit steigender Bedeckung schiebt die Bindungsenergien zurück zu ihren Ausgangswerten. Die Ursache des Dipolpotentials wird in Kapitel 7.5 vertiefend diskutiert. Es ist auch in diesem Bereich, in denen der Li:F Verhältnis sich von 0,7:1 auf 0,85:1 steigert. Erst nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min wird ein Verhältnis von 0,99:1 erhalten, wie es für ein stöchiometrisches LiF zu erwarten ist. Es ist eben genau dieses Lithiumdefizit, was auf eine Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen in das LLZTO hindeutet. Durch die Überlappung der Li1s Emissionslinie des LLZTO mit der des LiF ist die Quantifizierung mit Fehlern behaftet. Es ist daher vorstellbar, dass die Abweichung des Li:F Verhältnisses auf der Interaktion des Fluors mit dem Lithium im LLZTO zurückzuführen ist und dies auch der Ursprung des Grenzflächendipols ist. Die Bindungsenergieverschiebung im LiF sind dagegen unklar und können in zwei Bereiche aufgeteilt werden: i) Im Bereich zwischen 0 und 3 nm kommt es nur zu einer kleinen Verschiebung von  $\Delta E_B = +0,1$  eV. In Bereich ii) bei Schichtdicken über  $d > 3$  nm verschiebt sich die Bindungsenergie des LiF linear konstant mit steigender Schichtdicke und kann als Zeichen beginnender Aufladung gedeutet werden.

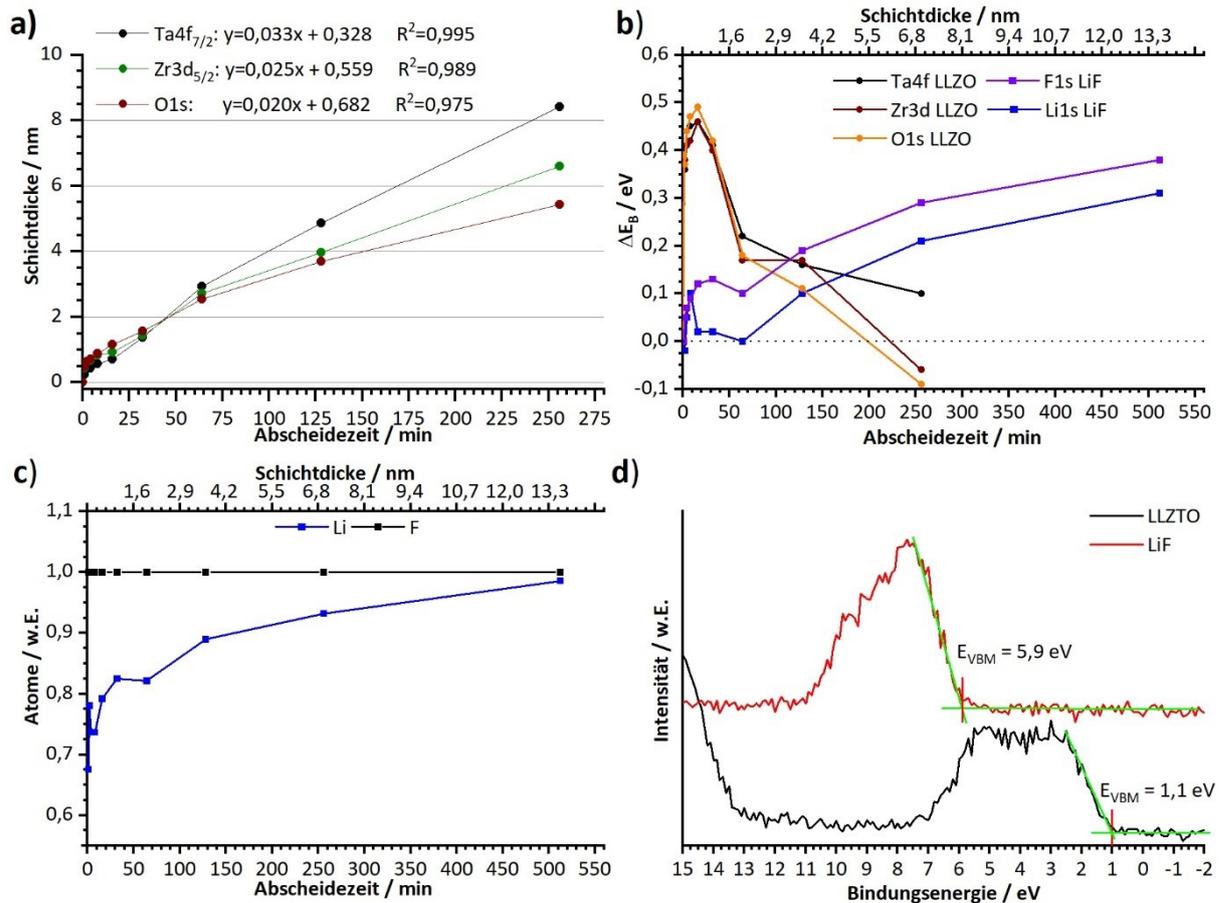


Abbildung 78: a) Berechnete Schichtdicken aus der Dämpfung des Ta4f<sub>7/2</sub>, Zr3d<sub>5/2</sub> und O1s des LLZO inklusive linearer Regressionsgeraden und R<sup>2</sup> mit der Form  $d = r_{\text{Wachstum}} \cdot t + d_0$ . b) Kumulierte Bindungsenergieverschiebung in Abhängigkeit der Abscheidedauer für LiF und Ta4f<sub>7/2</sub>, Zr3d<sub>5/2</sub> und O1s für das LLZO. c) Verhältnis zwischen Lithium und Fluor mit Fluor normiert auf 1. d) Valenzbandspektren für LLZTO asis und LiF nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min und deren Valenzbandmaximum.

Basierend auf den XP Spektren der Grenzfläche zwischen LLZTO und LiF kann festgehalten werden, dass die Grenzfläche selbst nicht reaktiv ist und sich das LiF somit als künstliche Beschichtung für LLZTO eignet. Es kommt nicht zur Ausbildung ausgedehnter Raumladungszonen, die den Li<sup>+</sup>-Ion Transport erschweren könnten. Es ist lediglich eine Fermi-Niveau-Verschiebung von  $\Delta E_F = +0,4$  eV bei den LiF-Schichtdicken unter  $d < 1,5$  nm zu beobachten. Das LiF selbst ist frei von Verunreinigungen und durch die Abscheidung mittels HF-Magnetronspütern lassen sich Verunreinigungen wie Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wie von Späth [219] berichtet, effektiv verhindern.

Durch die geringen Abscheidungsraten von  $r_{\text{Dep}} = 1,6$  nm/h lässt sich die Dicke des LiF gut kontrollieren. Aufgrund der Bindungsenergieverschiebung der F1s Emissionslinie des LiF bei dickeren Schichten, ist eine Aufladung der Oberfläche zu befürchten. Auf der einen Seite erschwert dies die Messung mit XPS, auf der anderen Seite ist das ein gewünschter Effekt in realen Systemen, um einen Elektronentransfer zwischen den angrenzenden Materialien zu unterdrücken. Bei dünnen Schichten unter  $d < 3$  nm kann es noch zum Durchtunneln des LiF kommen, was mit steigenden Dicken nicht mehr möglich ist.

---

## 6.6. Grenzfläche: LiF/PEG+LiTFSI

Als Substrat wird eine LiF-Dünnschicht mit der Dicke von  $d = 220 \text{ nm}$  ( $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$ ,  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ h}$ ) auf einem  $\langle 111 \rangle$  Silizium-Wafer abgeschieden und die PEG-LiTFSI Mischung Schrittweise, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, aufgedampft. Die verwendeten Zeitintervalle für die Abscheidung beginnen bei  $t_{\text{Dep}} = 1,5 \text{ min}$  und verdoppeln sich nach jeder Messung bis zu einer gesamten Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ min}$ . Bevor die Abscheidung des PEG und LiTFSI auf das LiF beginnt, werden Testproben auf einem mit Sputterätzen gereinigten platinieren Silizium-Wafer für je  $t_{\text{Dep}} = 5 \text{ min}$  durchgeführt, um die Heizparameter des Tiegels zu überprüfen. Beide Testmessungen (siehe Anhang A. 15) zeigen, dass sowohl das PEG und das LiTFSI ohne Zersetzungen und Verunreinigungen abgeschieden werden. Aufgrund dessen, dass das LiF-Substrat sich während der Messung auflädt, wird der Neutralisator verwendet und alle Bindungsenergien auf die des C1s des PEGs bei  $E_B = 286,5 \text{ eV}$  referenziert. Die „asis“ Spektren wurden anhand der LiF F1s Position von „asis“ und  $t_{\text{Dep}} = 1,5 \text{ min}$  referenziert.

Das frisch abgeschiedene LiF-Substrat zeigt seine charakteristische F1s Emissionslinie bei  $E_B = 685,2 \text{ eV}$  und die Li1s Emissionslinie bei  $E_B = 56,0 \text{ eV}$ . Es lassen sich auch geringe Mengen an LiOH/Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sowie größere Mengen an Li<sub>2</sub>O nachweisen, was an den zwei Emissionslinien bei  $E_B = 531,3 \text{ eV}$  und bei  $E_B = 528,3 \text{ eV}$  im O1s Spektrum in Abbildung 79 deutlich wird.

Nach dem ersten Abscheidungsschritt von  $t_{\text{Dep}} = 1,5 \text{ min}$  lassen sich in allen Spektren erhebliche Reaktionen feststellen: Im F1s Spektrum erscheint bei höheren Bindungsenergien neben der abgeschwächten LiF Emissionslinie eine Schulter bei  $E_B = 688,1 \text{ eV}$ , die von der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI stammt. Diese nimmt bis zum Ende des Grenzflächenexperimentes weiter in ihrer Intensität zu, bis nach  $t_{\text{Dep}} = 6 \text{ min}$  Abscheidung die LiF Emissionslinie die gleiche Intensität, wie die des LiTFSI erreicht. Nach  $t_{\text{Dep}} = 12 \text{ min}$  ist die LiTFSI Emissionslinie die größte Emission im F1s Spektrum. Nach  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ min}$  kommt es zu keiner weiteren Veränderung im F1s Spektrum, dennoch ist noch immer eine kleine Emissionslinie des LiF sichtbar. Es ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser nicht um das LiF aus dem Substrat handelt, sondern um jenes, was sich bei der Zersetzung des LiTFSI im Röntgenstrahl bildet.

Im O1s Spektrum nach  $t_{\text{Dep}} = 1,5 \text{ min}$  gewinnt die LiOH Emissionslinie an Intensität und es erscheinen zusätzlich die Emissionslinien vom PEG und LiTFSI bei  $E_B = 533,4 \text{ eV}$ . Aus dem C1s und S2p Spektrum lassen sich zudem die Sauerstoffemissionslinien für R-O-Li bei  $E_B = 531,8 \text{ eV}$  und C-C=O bei  $E_B = 532,4 \text{ eV}$  sowie für Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei  $E_B = 532,2 \text{ eV}$  ableiten und darstellen. Im Laufe der Abscheidung bleibt die Intensität des Li<sub>2</sub>O Emission bis  $t_{\text{Dep}} = 3 \text{ min}$  konstant und beginnt nach  $t_{\text{Dep}} = 6 \text{ min}$  an Intensität zu verlieren, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ min}$  nicht mehr vorhanden ist. Im Gegensatz hierzu gewinnt die LiOH Emissionslinie an Intensität und fängt erst nach  $t_{\text{Dep}} = 12 \text{ min}$  an kleiner zu werden. Sie ist jedoch auch nach  $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ min}$  noch im Spektrum vorhanden. Die überlagerten Emissionslinien des PEG und des LiTFSI gewinnen dagegen kontinuierlich an Intensität, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 12 \text{ min}$  die stärksten Emissionslinien

---

im Spektrum darstellen. Die Menge an R-O-Li, C-C=O und Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nimmt für t<sub>Dep</sub> = 3 bis 6 min leicht zu, um danach auf einem konstant niedrigen Niveau zu bleiben.

Im N1s Spektrum sind zu Beginn der Abscheidung zwei Emissionslinien bei E<sub>B</sub> = 397,3 eV und E<sub>B</sub> = 399,0 eV vorhanden. Die Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien wird Li<sub>3</sub>N zugeordnet [31, 237, 257], während die zweite bei höheren Bindungsenergien liegende Emission dem stickstoffhaltigen Teil des LiTFSI nach der Spaltung der S-N Bindung, dem Li<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> [200], zugeordnet wird. Bis t<sub>Dep</sub> = 6 min gewinnt nur die Li<sub>3</sub>N Emissionslinie an Intensität, während das Li<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> ein schwankendes Signal zeigt. Nach t<sub>Dep</sub> = 12 min nimmt die Menge an Li<sub>3</sub>N nicht mehr zu und stattdessen wird eine erhöhte Menge an Li<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und LiTFSI bei E<sub>B</sub> = 399,2 eV gemessen. Sowohl das LiTFSI als auch das Li<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> gewinnen an Intensität im letzten Abscheideschritt von t<sub>Dep</sub> = 24 min, während das Li<sub>3</sub>N gleich intensiv bleibt.

Im C1s Spektrum nach t<sub>Dep</sub> = 1,5 min ist erwartungsgemäß die Emissionslinie des PEG bei E<sub>B</sub> = 286,5 eV, begleitet von einer Schulter hin zu niedrigen Bindungsenergien aus R-O-Li bei E<sub>B</sub> = 285,4 eV und C-C bei E<sub>B</sub> = 284,7 eV, zu detektieren. Es sind nur geringe Mengen an C-C=O und CF<sub>3</sub> bei E<sub>B</sub> = 287,8 eV und E<sub>B</sub> = 292,3 eV messbar. In den darauffolgenden Abscheideschritten bis t<sub>Dep</sub> = 24 min vervierfacht sich die Menge an PEG. Für R-O-Li, C-C=O und C-C ist zwischen t<sub>Dep</sub> = 1,5 min und 6 min ein leichter Anstieg in deren Intensität zu beobachten, der folglich bei t<sub>Dep</sub> = 12 min wieder abnimmt. Nach t<sub>Dep</sub> = 24 min sind die R-O-Li und C-C Emissionslinien immer noch als Schulter vom PEG ersichtlich. Darüber hinaus zeigen sich sowohl bei t<sub>Dep</sub> = 6 bis 24 min leichte Erhöhungen in der Intensität im Bereich um E<sub>B</sub> ~ 283 eV, die von LiC<sub>x</sub> stammen könnten. Der Anteil der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI im C1s Spektrum wächst für t<sub>Dep</sub> = 3 min und 6 min nur gering, was auf die Reaktion des LiTFSI zum zurückzuführen ist, und verzeichnet erst bei t<sub>Dep</sub> = 12 min und 24 min deutliche Zuwächse. Es kann keine Emissionslinie von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> detektiert werden.

Im S2p Spektrum des Schwefels nach t<sub>Dep</sub> = 1,5 min sind zwei Emissionslinien sichtbar, die erste von Li<sub>2</sub>S bei E<sub>B</sub> = 160,3 eV und die zweite von Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei E<sub>B</sub> = 167,8 eV. Es werden keine Emissionen von intakten oder dem gespaltenen LiTFSI gemessen. Zusätzlich wird zwischen dem Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und dem Li<sub>2</sub>S eine schwache Emissionslinie bei E<sub>B</sub> = 165,8 eV detektiert. Diese besitzt eine zu hohe Bindungsenergie für die in diesem Bereich typischerweise vorkommenden Polysulfiden der Form Li<sub>y</sub>S<sub>x</sub> mit einer Bindungsenergie von E<sub>B</sub> ~ 163-164 eV [182, 267], sondern wird dem Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> einem Zwischenprodukt der LiTFSI Reduktion zugewiesen [268]. Nach t<sub>Dep</sub> = 3 min nimmt sowohl die Menge an Li<sub>2</sub>S als auch die des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> erheblich sowie das Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> leicht zu. Auf der Seite höherer Bindungsenergien des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bildet sich darüber hinaus eine vierte Komponente bei der Bindungsenergie von E<sub>B</sub> = 168,7 eV aus. Im Vergleich zur Bindungsenergie des LiTFSI ist diese Komponente leicht hin zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, weshalb sie dem LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> zugeordnet wird. Nach t<sub>Dep</sub> = 6 min wird der Anteil des Li<sub>2</sub>S geringer, während die Intensität der Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und LiSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> Emissionslinien zunehmen. Erst nach t<sub>Dep</sub> = 12 min ist auch die Emissionslinie des LiTFSI bei

---

$E_B = 169,0$  eV messbar. Dieser Trend bleibt bis zum letzten Abscheideschritt  $t_{Dep} = 24$  min unverändert und die Emissionslinie des  $Li_2S$  ist nicht mehr zu sehen, eine geringe Menge an  $Li_yS_x$  ist dennoch vorhanden. Das S2p Spektrum besteht jetzt hauptsächlich aus einer Mischung von LiTFSI,  $LiSO_2CF_3$  und  $Li_2SO_3$  sowie etwas  $Li_2S_2O_4$ .

In „asis“ Messung zeigt das Li1s Spektrum das Signal der LiF Emission bei  $E_B = 56,0$  eV und im niederenergetischen Bereich des asymmetrischen „Features“ werden geringe Mengen an  $Li_2O$  und  $LiOH$  bei  $E_B = 53,9$  eV gemessen. Nach dem ersten Abscheideschritt wird das Signal des LiF, wie erwartet, in seiner Intensität gedämpft, während die Emissionslinien der Reaktionsprodukte wie  $Li_2S$ , R-O-Li,  $Li_3N$  usw. an Intensität gewinnen. Diese Entwicklung setzt sich weiter fort, bis nach  $t_{Dep} = 6$  min die Menge an LiF und der Li-Reaktionsphasen gleich intensiv sind und nach  $t_{Dep} = 24$  min ausschließlich eine Emissionslinie aus den verschiedenen Reaktionsprodukten und dem des LiTFSI bei  $E_B = 55,4$  eV vorliegt.

Zusammenfassend zeigen die XP Spektren deutlich, dass das abgeschiedene PEG und LiTFSI in Kontakt mit dem LiF vollständig zersetzt werden. Die Reaktionen dauern bis zu Abscheidedauern von  $t_{Dep} = 24$  min an und verlieren mit einer dickeren Adsorbatschicht an Stärke. Sie sind jedoch auch nach vollständigem Verschwinden des F1s von LiF, noch immer vorhanden. Ein direkter Elektronentransfer ist, wie später in Kapitel 7.5 gezeigt, aufgrund der gigantischen Bandlücke des LiF von  $E_{G, LiF} = 13,6$  eV und der daraus folgenden Differenz zwischen dem LiF Valenzband und dem HOMO des PEG+LiTFSI SPEs von  $E_{VBM-HOMO} = 1,9$  eV auszuschließen. Trotzdem spiegelt die Art der Reaktionsprodukte und ihre Reihenfolge, in der sie entstehen, die Reduktion von PEO mit LiTFSI an der Lithium-Metall-Anode wider. Aus diesem Grund wird im Folgekapitel Lithium auf eine Membran aus PEO  $M = 300\ 000$  g/mol mit LiTFSI aufgedampft und die Reaktionssequenz mit der aus der LiF mit PEG + LiTFSI Grenzfläche verglichen. In Kapitel 7.5 wird anschließend die Reaktivität an der Grenzfläche und deren Auswirkung von LiF als künstliche SEI diskutiert. Weitere Aussagen zur Doppelschichtbildung sind aufgrund des Neutralisators nicht möglich.

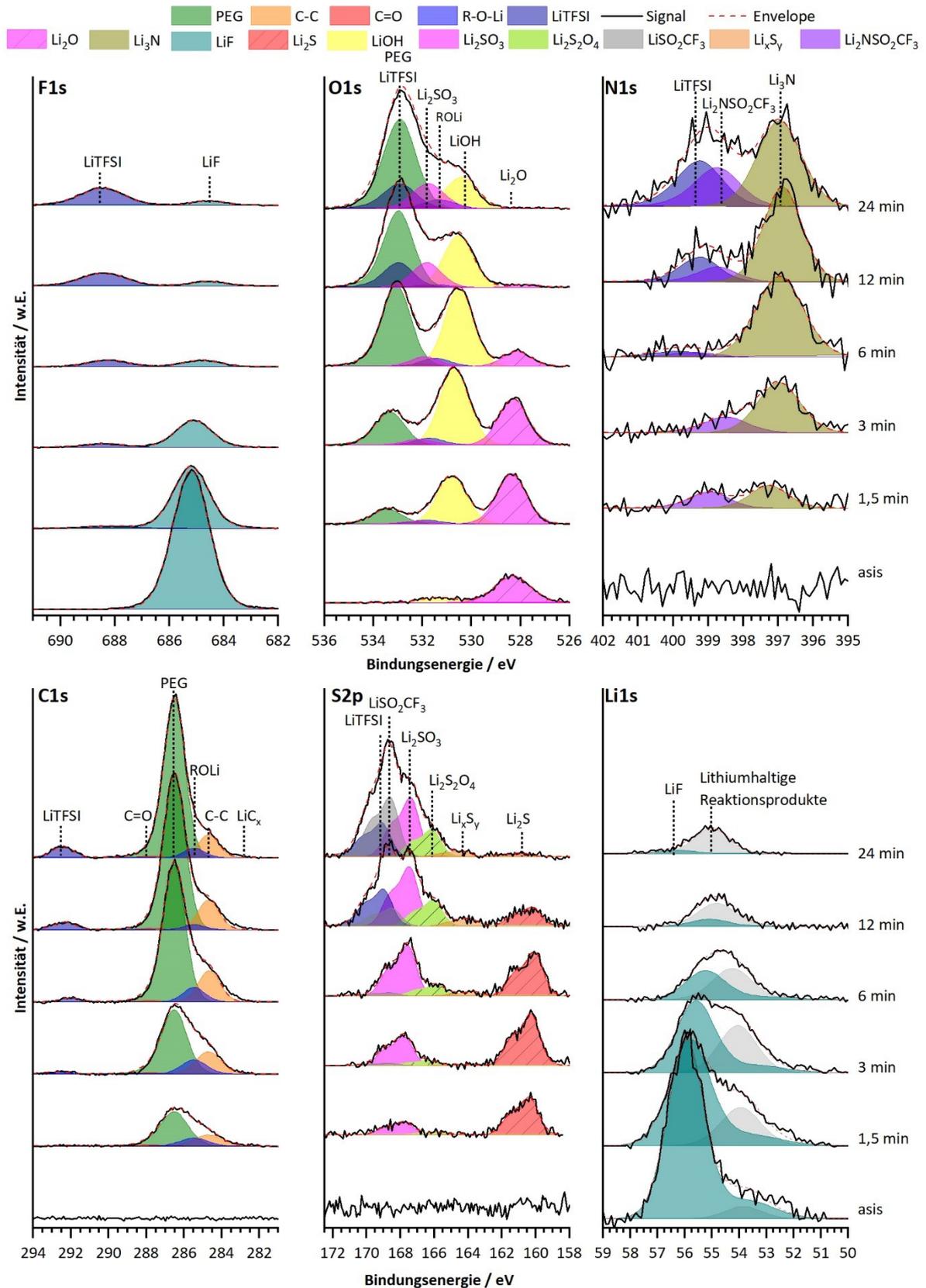


Abbildung 79: F1s, O1s, N1s, C1s, S2p und Li1s XP Spektren der Grenzfläche LiF und PEG+LiTFSI von asis LiF bis  $t_{dep} = 24$  min PEG + LiTFSI Abscheidedauer. Wegen der Verwendung des Neutralisators sind die Bindungsenergien anhand der C1s Position des PEGs bei  $E_B = 286,5$  eV kalibriert worden.

---

## 6.7. Grenzfläche: PEO300k+LiTFSI/Li

Mehrere Grenzflächen wie die zwischen PEG mit LiTFSI und LiCoO<sub>2</sub>, LLZO und LiF zeigen Reaktionssequenzen und Produkte, die denen in der Literatur beschriebenen Reduktionen durch Lithium sehr ähnlich oder sogar identisch sind. Für die genaue Identifizierung der spektralen Referenzlinien, die während der Reduktion auftreten können, und die Reihenfolge in der die Reaktionsprodukte sich bilden, wird eine ca.  $d = 300 \mu\text{m}$  dicke PEO300k Membran zusammen mit LiTFSI in der Handschuhbox unter Ar-Atmosphäre hergestellt. Anschließend nach dem Vakuumtrocknen im UHV mit Lithium bedampft. Der Transfer zwischen Handschuhbox und dem Daisy-BAT erfolgte mit einer Vakuumtransferkammer, ohne die Probe der Atmosphäre auszusetzen. Dafür werden zwei Lithium-Dispenser des F-Typs der Firma SAES Getters in Reihe geschaltet und bei einem Heizstrom von  $i = 7,5 \text{ A}$  betrieben. Durch ein langsamen Aufdampfprozess bei einem Kammerdruck von  $p_{\text{Prozess}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  können mögliche Zwischenprodukte, die beim Kontakt mit einer metallischen Lithiumfolie bereits abreagiert wären, detektiert werden.

In Abbildung 80 sind die XP Spektren der Grenzfläche zwischen der PEO300k Membran mit LiTFSI und dem aufgedampften Lithium zu sehen. In der anfänglichen Membran sind neben den PEO300k und LiTFSI Emissionen bereits zusätzliche Emissionslinien von Fremdphasen/Reaktionsprodukten und Adsorbaten (Kontaminationen) vorhanden. Im F1s Spektrum stammt die stärkere Emissionslinie bei  $E_B = 688,6 \text{ eV}$  vom LiTFSI und die zweite bei  $E_B = 684,9 \text{ eV}$  vom LiF, die bereits 12,5 % des gesamten Fluors ausmacht. Das O1s Spektrum zeigt eine Emission, die zusammen von PEO300k und LiTFSI bei  $E_B = 532,8 \text{ eV}$  stammt. In diesem Spektrum ist die asymmetrische Form des PEO300k und der LiTFSI Emissionslinie bei höheren Bindungsenergien gut erkennbar, die durch in Kapitel 4.2.2 verwendete Entfaltungsfunktion für das Spektrum geeignet abgebildet wird. Für die Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien sind vor allem die Sauerstoffkomponenten des Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei  $E_B = 531,6 \text{ eV}$  und des C-C=O bei  $E_B = 531,8 \text{ eV}$  verantwortlich. Im N1s Spektrum ist nur die Stickstoffkomponente des LiTFSI bei  $E_B = 399,2 \text{ eV}$  vorhanden. Obwohl auch diese mit der asymmetrischen Funktion dargestellt wird, reicht diese nicht aus, um die Schulter bei höheren Bindungsenergien vollständig wiederzugeben. Es ist denkbar, dass aus der Atmosphäre adsorbierte Verbindungen für diese Emission verantwortlich sind. Denn Adsorbate, in Form von C-C=O bei  $E_B = 287,8 \text{ eV}$  und C-C bei  $E_B = 284,8 \text{ eV}$  aus der Atmosphäre, finden sich auch im C1s Spektrum wieder. Die stärkste Emissionslinie im C1s Spektrum ist die von PEO300k bei  $E_B = 286,5 \text{ eV}$  und die der CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI bei  $E_B = 292,7 \text{ eV}$ . Im S2p Spektrum ist hauptsächlich LiTFSI bei  $E_B = 168,7 \text{ eV}$  vorhanden. Es zeigt sich trotzdem eine äußerst breite Schulter bei niedrigen Bindungsenergien, die von Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bei  $E_B = 167,0 \text{ eV}$  sowie Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Li<sub>y</sub>S<sub>x</sub> gebildet wird. Im Li1s Spektrum ist nur die Li1s Emissionslinie des LiTFSI bei  $E_B = 55,8 \text{ eV}$  vorhanden.

Nach  $t_{\text{Dep}} = 240 \text{ sec}$  durch das Aufdampfen von Lithium sind bereits große Teile des LiTFSI durch Lithium reduziert worden. Am besten ist das im F1s Spektrum durch die deutlich

---

intensivere LiF F1s Emissionslinie zu sehen. Während die F1s Emissionslinie des LiTFSI an Intensität verliert, hat sich die Menge des LiF um den Faktor zwölf erhöht. Zudem ist bemerkenswert, dass sich die Menge an Fluor am gesamten Spektrum von 12,6 at% im „asis“ auf 25,2 at% nach  $t_{\text{Dep}} = 240$  sec verdoppelt hat. Vermutlich ist eine inhomogene Verteilung des LiTFSI im PEO300k dafür verantwortlich, weshalb an dieser Stelle mehr LiTFSI zu LiF reduziert wurde als im „asis“ Zustand gemessen worden ist. Es ist nicht möglich das gesamte F1s Spektrum, wie in bisher allen gemessenen F1s Spektren, nur durch die LiTFSI und LiF Emissionslinien zu beschreiben, vielmehr muss im Tal zwischen den beiden Emissionslinien eine weitere, bisher nicht identifizierte Komponente, liegen. Im O1s Spektrum gewinnen vor allem die Emissionslinien von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  und R-O-Li an Intensität während das PEO300k und LiTFSI an Intensität verlieren. Das N1s Spektrum zeigt zu diesem Zeitpunkt noch keine signifikanten Veränderungen und neben der Dämpfung der LiTFSI Emissionslinie erscheint eine kleine Schulter bei  $E_B = 398,9$  eV, die vermutlich vom gespaltenen LiTFSI-Molekül  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  stammt. Auch im C1s Spektrum sind die Reaktionen zu einem an der geringeren Intensität der  $\text{CF}_3$  und PEO300k Emissionslinien zu erkennen. Zum anderen sind die Emissionslinien der C-C und C-C=O Komponenten intensiver und zusätzlich sind die Emissionslinien von R-O-Li bei  $E_B = 285,6$  eV und O-C=O bei  $E_B = 289,0$  eV neu vorhanden. Am stärksten spiegelt sich die Zersetzung des LiTFSI im S2p Spektrum wider. Die LiTFSI Emissionslinie hat deutlich an Signal verloren, während die von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  intensiver geworden ist. Analog zum Stickstoff erscheint im Schwefel das Gegenstück des LiTFSI Moleküls das  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  bei  $E_B = 168,3$  eV, welches nach der Spaltung der S-N Bindung entsteht. Zwischen dem  $\text{Li}_y\text{S}_x$  und dem  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  hat das  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , einem nach *Aurbach et al.* entstehendem Zwischenprodukt der LiTFSI Reduktion durch Lithium, sichtlich an Intensität gewonnen. Zu diesem Zeitpunkt sind auch geringe Mengen an  $\text{Li}_2\text{S}$  bei  $E_B = 160,4$  eV messbar.

Das Li1s Spektrum besteht weiterhin hauptsächlich aus der Emissionslinie des LiTFSI, an der sich bei niedrigeren Bindungsenergien  $E_B \sim 53,5$  eV eine Schulter gebildet hat, die von der Vielzahl an lithiumhaltigen Reaktionsprodukten stammt.

In den letzten zwei Schritten mit  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec und 2400 sec wird die gesamte Restmenge an Lithium aus den Dispensern auf die PEO300k + LiTFSI Membran aufgebracht. Die Änderung im F1s Spektrum begrenzen sich auf eine Dämpfung der LiTFSI Emissionslinie und für  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec ein Anstieg, gefolgt von einer Dämpfung der LiF Emissionslinie bei  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec.

Erhebliche Veränderungen sind dagegen im O1s Spektrum zu erkennen: Die Emissionslinien von LiTFSI und PEO300k haben weiter an Intensität verloren und die O1s Emissionslinie des LiOH bei  $E_B = 530,4$  eV gewinnt bei  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec an Intensität bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec die intensivste Emissionslinie im Spektrum wird. Bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 528,2$  eV lässt sich nun die Emissionslinie von  $\text{Li}_2\text{O}$  finden.

---

Auch das N1s Spektrum zeigt eindeutig die Reduktion des LiTFSI durch die Spaltung der S-N Bindung anhand des Reaktionsproduktes  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ . In der Folgereduktionen entsteht  $\text{Li}_3\text{N}$  bei  $E_B = 398,6$  eV, dass bei  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec noch als schwache Emissionslinie sichtbar ist. Mit zunehmender Lithiummenge bei  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec wird der Anteil an LiTFSI deutlich niedriger, während  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_3\text{N}$  erheblich an Intensität gewinnen.

Im C1s Spektrum sinkt die Intensität der C1s Emissionslinie der  $\text{CF}_3$ -Gruppe des LiTFSI nach  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec zunächst auf ca.  $1/4$  und dann nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec weiter auf  $1/5$  ihrer ursprünglichen Intensität, während die Reaktionsprodukte C-C, R-O-Li, C-C=O und O-C=O kontinuierlich an Intensität gewinnen. Im Bindungsenergiebereich um  $E_B = 282$  eV ist nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec eine leichte Erhöhung der Intensität zu beobachten, die auf die Bildung von  $\text{LiC}_x$  hindeutet. Auffallend ist, dass sich R-O-Li, C-C=O und O-C=O im Spektrum wiederfinden, es jedoch keine klaren Emissionslinien von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  gibt, die typischerweise bei  $E_B \sim 290$  eV liegen.

Die S2 Spektren nach  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec und  $2400$  sec sind in ihrer Zusammensetzung und dem Intensitätsverhältnissen sehr ähnlich und bestehen aus einer Mischung von LiTFSI,  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_y\text{S}_x$  sowie nun auch  $\text{Li}_2\text{S}$  bei  $E_B = 160,2$  eV. Trotz der Überlagerung der Emissionslinien nach  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec sind die Emissionen des  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  und des LiTFSI zusammen mit dem  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  noch als einzelne Linien erkennbar, während das  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  nur als Schulter sichtbar ist. Durch die fortschreitende Zersetzung verschmelzen diese nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec weiter, sodass das  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  nicht mehr eindeutig als einzelne Emissionslinie sichtbar ist. Im Gegensatz dazu gewinnt die Emissionslinie des  $\text{Li}_2\text{S}$  deutlich an Intensität und lässt sich jetzt gut als eigene Emissionslinie im Vergleich zu den  $\text{Li}_y\text{S}_x$  Emissionen identifizieren.

Bei  $t_{\text{Dep}} = 560$  sec zeigt das Li1s Spektrum eine Schulter zu niedrigeren Bindungsenergien, die nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec zu einer breiten Emissionslinie anwächst. Sie setzt sich aus dem LiTFSI bei hohen, als Summe aller Reaktionsprodukte und metallischen Lithium, dass sich auf der Oberfläche abgeschieden hat, bei niedrigeren Bindungsenergien von  $E_B = 53,3$  eV zusammen [24, 201, 269]. Die Anwesenheit von metallischem Lithium verdeutlicht, dass bei diesem Abscheideschritt die Reaktionen zwischen  $\text{PEO300k} + \text{LiTFSI}$  und dem Lithium vollständig abgelaufen sind. Die erhöhte Menge an  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  kann zu einem aus der Reaktion mit dem  $\text{PEO300k}$  und dem LiTFSI entstanden sein, es ist jedoch auch vorstellbar, dass es aus der Reaktion des metallischen Lithiums mit dem Restgas im UHV stammt.

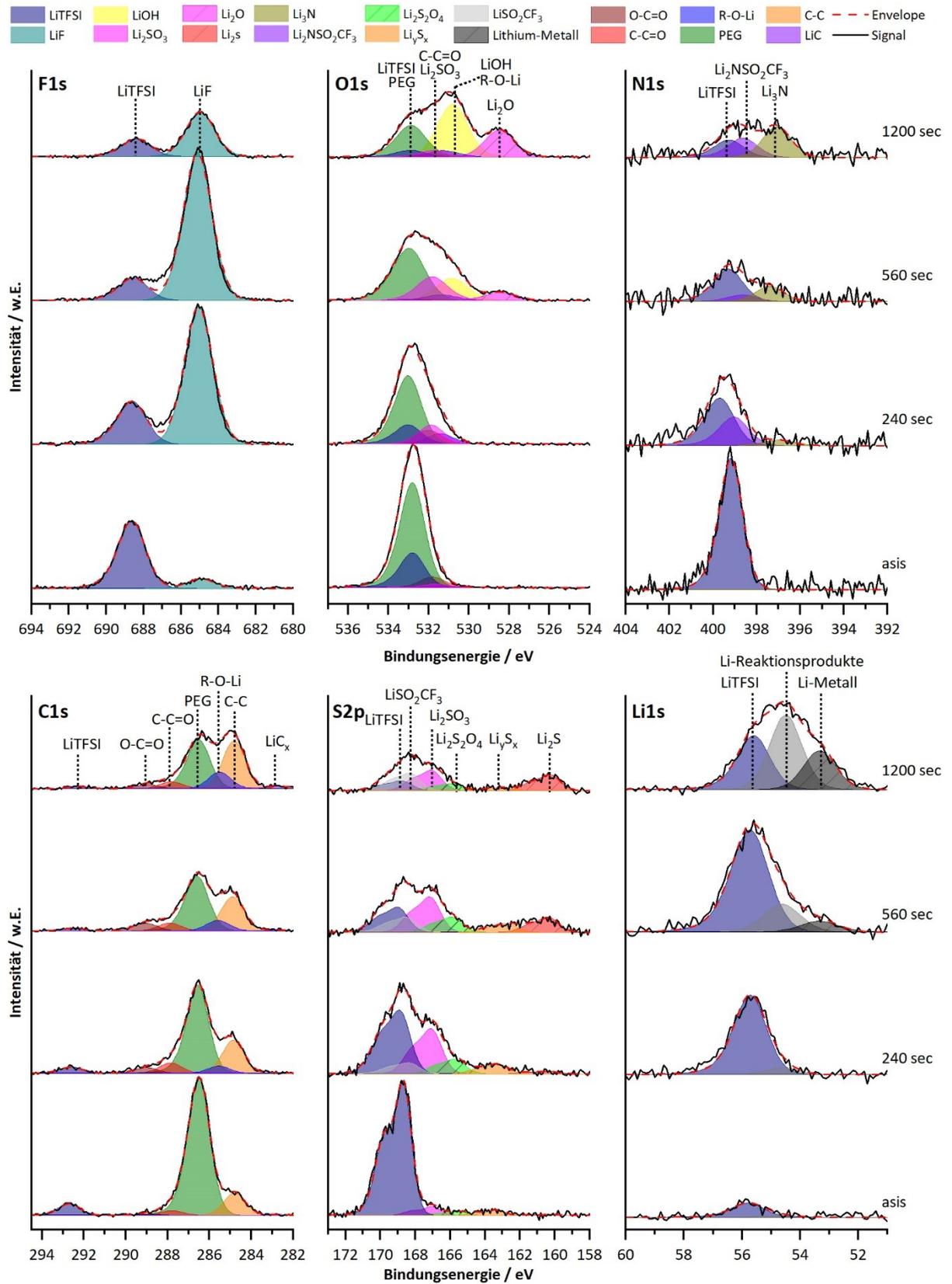


Abbildung 80: F1s, O1s, N1s, C1s, S2p und Li1s XP Spektren aus der Grenzfläche zwischen PEO300k+LiTFSI und aufgedampftem metallischen Lithium von  $t_{\text{Dep}} = 240 \text{ sec}$ , 560 sec und 2400 sec.

---

## 6.8. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden alle relevanten Grenzflächen der LiCoO<sub>2</sub>/ Hybrid Elektrolyt Grenzfläche mit LiF Beschichtung / Lithium-Metall Zelle mittels der XPS untersucht. An der Grenzfläche zwischen LiCoO<sub>2</sub> und dem PEG wird direkt nach dem Kontakt die Reduktion des PEG durch das Lithium aus dem LiCoO<sub>2</sub> beobachtet. Die lithiumhaltigen Reaktionsprodukte im Li1s Spektrum können sich nur mit dem Lithium aus dem LiCoO<sub>2</sub> gebildet haben. Der Transfer von Li<sup>+</sup>-Ionen wird durch die Ausbildung einer Raumladungszone in Form einer Bandverbiegung nach unten bestätigt. Der Reaktionsmechanismus ähnelt der Etherspaltung durch Lithium, wie durch *Maerker* beschrieben. In Anwesenheit des Leitsalzes LiTFSI verstärken sich die Reaktionen und die Bandverbiegung an der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> PEG+LiTFSI fällt stärker aus. Die REM Bilder zeigen, dass das PEG alleine eine deckende Schicht auf dem LiCoO<sub>2</sub> bildet, während es in Anwesenheit des LiTFSI zur Entnetzung kommt.

Die Grenzfläche zwischen dem Granaten LLZTO und PEG zeigt sich weniger reaktiv und die Bildung von Raumladungszonen kann wegen der Aufladung nicht bestimmt werden. Auch die Anwesenheit von lithiumhaltigen Reaktionsprodukten kann nicht beobachtet werden, aus denen ein Lithiumtransfer aus dem LLZTO in das PEG geschlossen werden könnte. In der Anwesenheit des LiTFSI sind jedoch stärkere Reaktionen zwischen dem LLZO und dem LiTFSI zu detektieren. Aus diesen Reaktionen kann die Spaltung des LiTFSI an der S-N Bindung durch das Lithium des LLZO geschlossen werden. Die erhöhte Reaktivität kann durch den leicht erhöhten Lithiumanteil des LLZO im Vergleich zum LLZTO mit PEG stammen.

LiF wurde in dieser Arbeit als künstliche Beschichtung gewählt und die Grenzfläche zwischen LLZO und LiF ist vollkommen unreaktiv. Es bildet sich an der Grenzfläche ein Dipolpotential aus, das mit zunehmender Bedeckung wieder verschwindet. Zusätzliche Experimente mit LiF auf LLZO Substraten an Atmosphäre zeigen eine signifikant niedrigere Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Bildung auf den Proben mit der LiF Beschichtung.

Unerwartet sind die erheblichen Zersetzungsreaktionen des LiTFSI an der Grenzfläche LiF mit PEG+LiTFSI. Direkt bei Kontakt wird das LiTFSI vollständig in Li<sub>2</sub>O, Li<sub>3</sub>N, LiC<sub>x</sub>, LiF und in Zwischenprodukte wie Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zersetzt. Mit steigender Bedeckung sind auch intakte LiTFSI Moleküle vorhanden und die Reaktion lässt stetig nach. Es kann erneut die Spaltung des LiTFSI an der S-N Bindung beobachtet werden. Die spektrale Signatur der Zersetzungen ist jener zwischen PEO300k + LiTFSI hin zu metallischem Lithium sehr ähnlich, in der die gleichen Reaktionsprodukte in einer sehr ähnlichen Reihenfolge detektiert werden. Am Ende der Grenzfläche PEO300k+LiTFSI und Lithium wird an der Oberfläche sogar metallisches Lithium nach dem Aufdampfen detektiert, woraus geschlossen werden kann, dass alle Reaktionen abgelaufen sind. Somit gibt die PEO300k+LiTFSI zu Lithium Grenzfläche die Reduktion durch Lithium vollständig wieder.

---

Im Gesamten, konnten die Reaktionen aller Materialien beim ersten Kontakt detektiert und zugeordnet werden. Durch die Aufladung vieler Elektrolytmaterialien ist die Aussage zu Ladungsträgertransfers und darauf ggf. gebildete Raumladungszonen beschränkt.



---

## 7. Grenzflächenbildung

---

Die Grenzflächenexperimente aus Kapitel 6 zeigen, dass es an allen Grenzflächen, außer an der LLZO zu LiF, zu Reaktionen beim Kontakt kommt. Zusätzlich konnte für die LiCoO<sub>2</sub> Grenzflächen der Transfer von Lithium und Li<sup>+</sup>-Ionen durch lithiumhaltige Reaktionsprodukte und die Ausbildung einer Raumladungszone im LiCoO<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass dies in den Grenzflächen zwischen Granat und PEG + LiTFSI auftritt, diese jedoch nur nicht wegen der Aufladung und der Verwendung des Neutralisator nachgewiesen werden konnte.

Die durch XPS gefundenen Reaktionsprodukte ähneln auffallend stark der Reduktion von PEG und LiTFSI, wie durch *Maercker* und *Aurbach* beschrieben [255, 259, 260]. Hierfür ist es notwendig, Lithium in Form von Li<sup>0</sup> oder Li<sup>+</sup> zusammen mit e<sup>-</sup> zu transferieren. Ziel dieses Kapitels ist es, zunächst die Bandstruktur aller involvierten Materialien, wie z.B. PEG, PEG+LiTFSI, PEO300k, LiTFSI, LiF, LiCoO<sub>2</sub> und die der Granate zu bestimmen, um die Möglichkeiten von einem Elektronentransfer an der Grenzfläche abzuschätzen. Anschließend wird die Grenzflächenbildung (Reduktion des SPE) zwischen PEO300k+LiTFSI mit metallischem Lithium erläutert, weil sich die spektralen Signaturen der vorwiegend auftretenden Reaktionen dieser ähneln.

Aus den gewonnen Banddiagrammen und der Bindungsenergieverschiebung werden Energiediagramme berechnet, die Aufschluss über die Art der Raumladungszonen und somit den Transfer von Li<sup>+</sup>-Ionen, respektive das elektrochemische Potential der Li<sup>+</sup>-Ionen in den jeweiligen Materialien an der Grenzfläche geben.

Der Einfluss der gebildeteten Reaktionsprodukte auf die Grenzflächenwiderstände wird auf Grundlage der gemeinsamen Publikation mit *Waidha et al.* [96] und *Ferber et al.* [270] sowie anhand der XPS-Daten dieser Arbeit diskutiert.

### 7.1. Energiediagramme von PEO300k / PEG2000 / LiTFSI / PEG2000+LiTFSI und LiF

Die elektronische Struktur (HOMO/VBM, LUMO/Leitungsbandminimum (LBM), Bandlücke, Austrittsarbeit und Ionisationspotential) spielen eine zentrale Rolle, ob es zu einem Elektronentransfer an der Grenzfläche kommt und somit zu Oxidations- oder Reduktionsreaktionen. Die Messungen für PEG, LiTFSI, PEG+LiTFSI und LiF wurden an den Dünnschichten aus dem Kapitel 5 durchgeführt. Die Energiediagramme für PEO, PEG, LiTFSI, PEG+LiTFSI und LiF sind in Abbildung 82 gezeigt.

Für das PEO mit einem Molekulargewicht von  $M = 300\,000$  g/mol wurde das Pulver auf einer Aluminiumfolie unter Wärme und Druck zu einer dünnen Membran gepresst. Die Position der C1s Emission liegt bei  $E_B = 286,5 \pm 0,1$  eV und die Oberfläche des PEO ist mit einfachen Kohlenwasserstoffen verunreinigt (C-C oder C-H). Die Position des HOMO-Onsets wurde über

---

XPS Messungen des Valenzbandbereiches bestimmt und ist in Abbildung 81 a) gezeigt. Das PEG hat sein HOMO-Onset bei  $E_B = 3,8$  eV ( $\Delta E_{C1s-VBM} = 282,9$  eV,  $C1s_{PEG} = 286,7$  eV) und das PEO bei  $E_B = 3,2$  eV und somit ca. 0,6 eV niedriger als das PEG. Weil das PEO, im Gegensatz zum PEG, noch Kohlenstoffverunreinigungen hat, kann die niedrige Position des HOMOs auch von anderen Kohlenwasserstoffen stammen. Durch das stark verrauschte Spektrum ist die Identifizierung einzelner Merkmale nicht möglich. Ein leichter Anstieg in der Intensität im Bereich zwischen 14 und 15 eV ist in beiden Spektren identisch, aus dem unter Vorbehalt angenommen werden kann, dass die HOMO-Onsets für PEG und PEO ähnlich sein müssen. Für LiTFSI konnte die HOMO-Onset Position bei  $E_B = 3,5$  eV und für die Mischung aus PEG+LiTFSI bei  $E_B = 4,1$  eV ( $\Delta E_{C1sPEG-VBM} = 286,2$  eV) bestimmt werden.

Zudem sind für PEG und PEG+LiTFSI noch Messungen mit UPS (He II) wie in Abbildung 81 b) gezeigt. Wobei diese für LiTFSI, als auch für das PEO wegen erheblicher Oberflächenaufladung während der UPS Messung nicht möglich waren. Auch die He II Spektren von PEG und PEG+LiTFSI zeigen eine geringe Verschiebung der Bindungsenergie aufgrund von Aufladung. Daher werden die He II UPS Spektren in ihrer Intensität normiert und auf Basis der ab initio Berechnungen und XPS Messungen von *Brena et al.* und *Boulanger et al.* zueinander ausgerichtet und an die HOMO-Onset Position bei  $E_B = 4,1$  eV referenziert [271, 272]. Dabei stimmen die Position der  $D_1$ ,  $D_2$  und  $B_3$  Emissionen in den Spektren mit den Berechnungen überein. Insbesondere die  $D_2$  Bande ist von der Struktur des PEG sehr abhängig. Zur Anpassung des PEG+LiTFSI an das PEG Spektrum wurden die  $D_1$  und  $B_3$  Emissionen zur Übereinstimmung gebracht. Zwischen der  $C_1$  und  $C_2$  Bande ist eine Emissionslinie vorhanden, die dem LiTFSI zuzuordnen ist und auch in den XPS Valenzbandspektren zwischen  $E_B = 10$  eV und 12 eV zu sehen. Nach dem Ausrichten der Spektren sind im Bereich der Bindungsenergien zwischen  $E_B = 2$  eV und 4 eV zusätzliche Zustände vorhanden, die weder in den XPS Spektren von PEG, LiTFSI, PEG+LiTFSI noch in dem He II Spektrum von PEG vorhanden sind und daher der Komplexbildung zwischen PEG und dem LiTFSI zuzuordnen sind. In diesem niedrigen Bindungsenergiebereich ist es unwahrscheinlich, dass die Zustände mittels XPS sichtbar angeregt werden können und diese somit durch die Abhängigkeit des Photoionisationsquerschnittes von der Bindungsenergie nur bei bestimmten Anregungsenergien (He II) sichtbar sind. Diese He II Emissionen bestätigen die Berechnungen von *Unge et al.*, die diese Zustände dem TFSI<sup>-</sup>-Anion zuschreiben. Darüber hinaus, bestätigen diese neuen Zustände die Verringerung der Bandlücke im System PEG+LiTFSI, die aus den neuen HOMO-Zuständen sowie auch aus einer niedrigeren LUMO-Position des TFSI-Anions ca. 0,5 eV unter der des PEG LUMO resultiert.

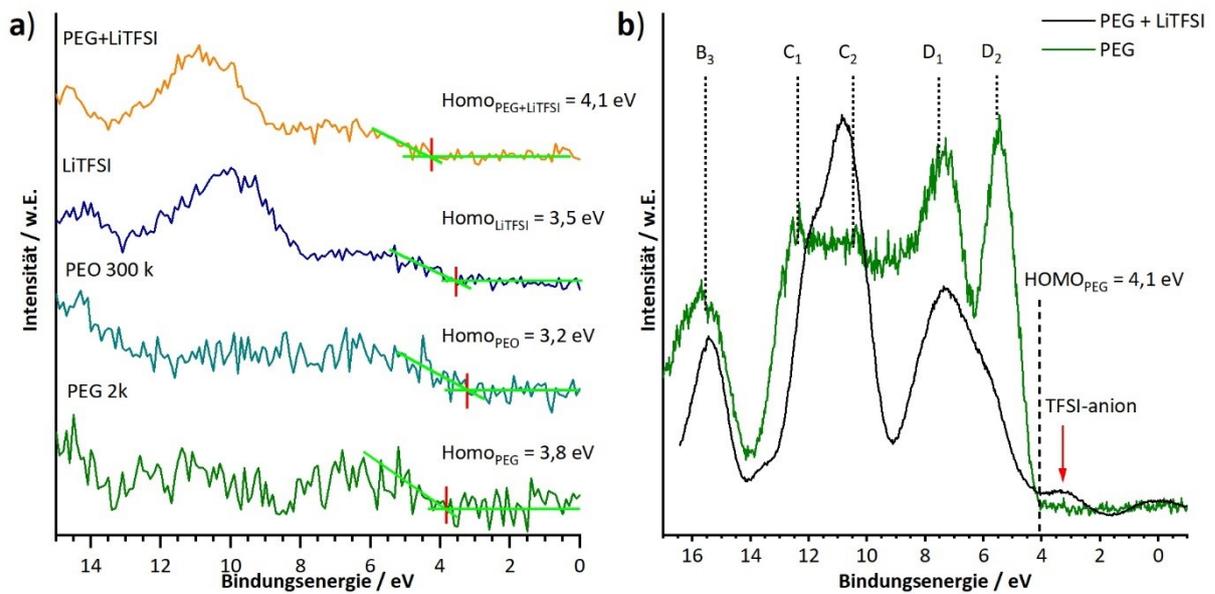


Abbildung 81: a) Valenzband Spektren, gemessen mit XPS von PEG, PEO, LiTFSI und PEG+LiTFSI mit der Position des HOMO-Onsets. b) He II UPS Spektren von PEG und PEG+LiTFSI. Die HOMO-Onset Position ist referenziert auf die Bindungsenergie von  $E_B = 4,1$  eV für das VBM vom PEG.

Die Austrittsarbeiten wurden mit XPS und UPS und mit einem angelegten BIAS von  $U = -6$  V gemessen. Sie sind im Anhang in A. 9 a-d) gezeigt. Für PEO wird eine Austrittsarbeit von  $\Phi_{PEO} = 3,4$  eV und für PEG eine  $\Phi_{PEO} = 3,35$  eV bestimmt, die im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich groß angenommen werden kann. Für LiTFSI ergibt sich eine Austrittsarbeit von  $\Phi_{LiTFSI} = 5,32$  eV und bei PEG+LiTFSI von  $\Phi_{PEG+LiTFSI} = 4,85$  eV und zusammen mit den HOMO-Onset Positionen besitzen, LiTFSI und PEG+LiTFSI, das gleiche Ionisationspotential (IP) von  $IP = 8,8$  eV.

Für das LiF ist die zu bestimmende elektronische Struktur aufgrund der verwendeten UV/Vis Apparatur nur begrenzt möglich. Grund dafür ist, dass eine Messung der Bandlücke im Bereich der erwarteten  $E_G = 12,0$  bis  $14,4$  eV [115–117] mit UV/Vis nicht möglich ist und die Austrittsarbeit aufgrund von Aufladungseffekten, insbesondere bei UPS, nicht bestimmt werden konnte. Die Position des Valenzbandmaximums wurde mit  $E_{VBM} = 6,0$  eV  $\pm$  0,1 eV durch die XPS-Messungen in Kapitel 5.4 bestimmt und für die Austrittsarbeit von  $\Phi_{LiF} = 7,59$  eV wurden Dichtefunktional-Theorie-Berechnungen von *Lin et al.* [273] verwendet. Daraus folgt, dass das IP von LiF mit  $IP \sim 13,6$  eV gleich groß zu seiner Bandlücke ist und das Leitungsband leicht unter dem Vakuumniveau liegt.

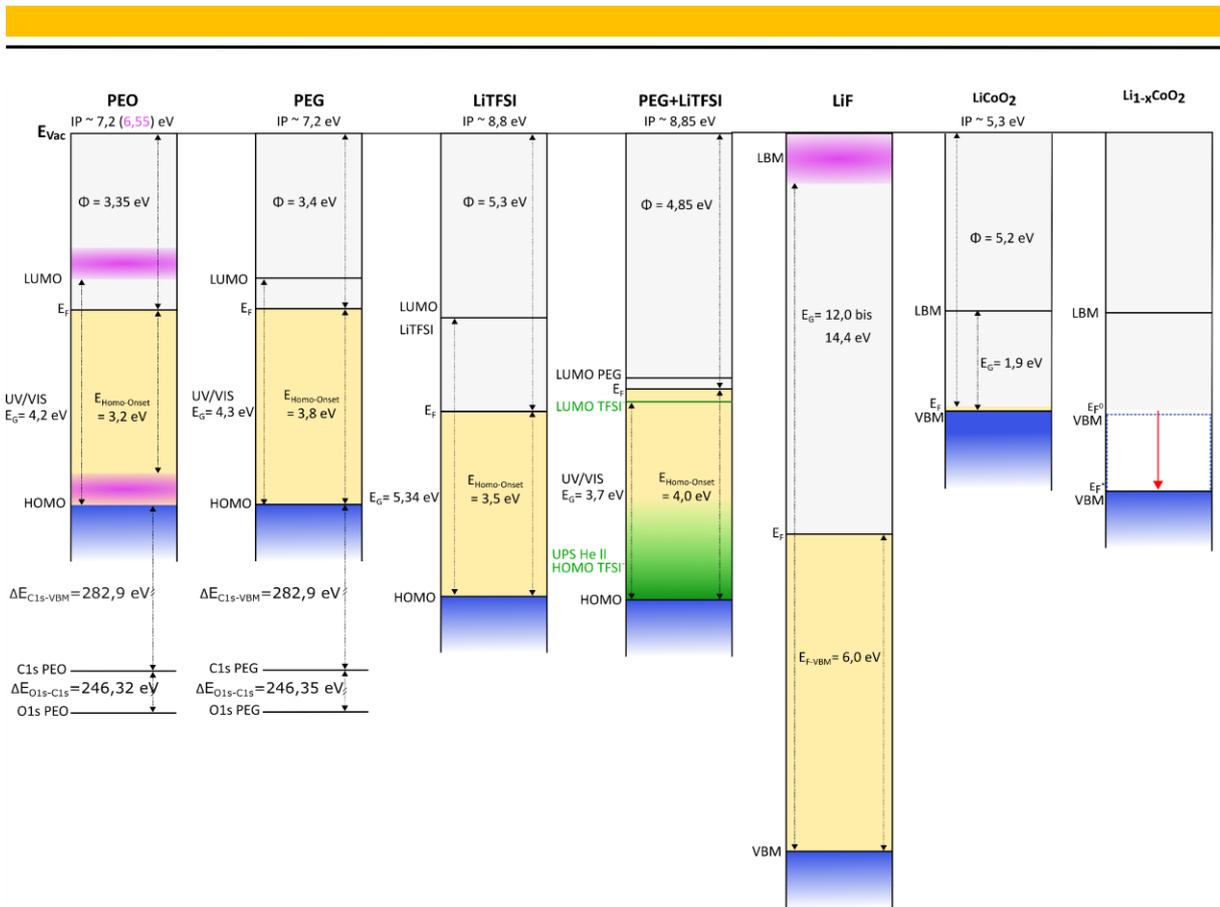
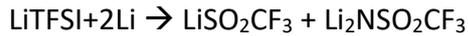


Abbildung 82: Energiediagramme für PEO, PEG, LiTFSI, PEG+LiTFSI, LiF, LiCoO<sub>2</sub> und Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub>. Die in Magenta eingefärbten Bereiche indizieren die Unsicherheit des HOMO-Onsets in PEO, verursacht durch Kohlenwasserstoffverunreinigungen oder dem Leitungsband des LiF. Die grün eingefärbten Bereiche sind parasitäre Zustände des TFSI-Anions durch die Komplexbildung zwischen PEG und LiTFSI. Eigene Darstellung.

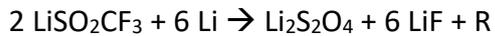
## 7.2. Reduktion von PEO und LiTFSI basierten SPE durch Lithium

Aus den Emissionslinien der XP Spektren und der Reihenfolge ihres Auftretens, kann die Reduktion des LiTFSI detaillierter beschrieben werden. Im Vergleich zum LiTFSI ist das PEO weniger reaktiv und es zeigt nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec noch ein intensives Signal, dass zwar zusätzlich durch die Reaktionsprodukte in seiner Intensität gedämpft ist, jedoch noch deutlich detektierbar ist. Aus der erheblichen Menge an LiF nach  $t_{\text{Dep}} = 240$  sec ist im F1s Spektrum zu schlussfolgern, dass die CF<sub>3</sub>-Gruppe des LiTFSI sich zunächst stärker zersetzt als der Rest des LiTFSI Moleküls. Diese Entwicklung wird zudem durch das abgeschwächte C1s Signal der CF<sub>3</sub>-Gruppe verdeutlicht. Es ist davon auszugehen, dass sobald eine Reaktion an der CF<sub>3</sub>-Gruppe durch das Lithium initiiert worden ist, sie vollständig weiterreagiert, weil es im C1s Spektrum keine Emissionslinien von -CF<sub>2</sub> bei  $E_B \sim 292$  eV und CF<sub>1</sub> bei  $E_B \sim 291$  eV gibt.

Die Wahrscheinlichkeit der Spaltung der S-N Bindung ist nur geringfügig größer als die Spaltung der S-C Bindung [274]. Es können sich nun SO<sub>2</sub><sup>-</sup> zusammen mit CF<sub>3</sub>-Gruppen ausbilden. Das SO<sub>2</sub><sup>-</sup> verbindet sich mit einer zweiten SO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Gruppe und Lithium, um Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> zu bilden. Dieser Prozess ist in den XP-S2p Spektrum durch die Entstehung der Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Emissionslinie zu beobachten, siehe Formel 7.1 und 7.2:

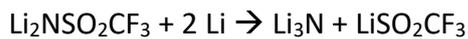


Formel 7.1



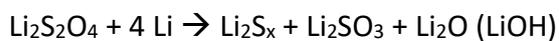
Formel 7.2

Die zweite N1s Komponente nach  $t_{\text{Dep}} = 240$  sec stammt vom  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ , dem an der N-S Bindung gespaltenen stickstoffhaltigen Teil des LiTFSI, während das  $\text{Li}_3\text{N}$  erst nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec detektiert wird. Somit wird im LiTFSI zeitgleich die S-N Bindung sowie die C-F (S-C) Bindung gespalten, was durch die S2p Emissionslinie des  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  zusammen mit dem LiF nachgewiesen wird. Nach  $t_{\text{Dep}} = 240$  sec sind im S2p Spektrum neben LiTFSI und dem  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  nachweislich sowohl  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  sowie  $\text{Li}_y\text{S}_x$  vorhanden. Erst nach  $t_{\text{Dep}} = 2400$  sec ist auch die Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{S}$  zu beobachten. Durch die verzögerte Ausbildung des  $\text{Li}_3\text{N}$  im Vergleich zu den schwefelhaltigen Komponenten ist abzuleiten, dass das  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  stabiler ist und erst später durch Lithium weiter zu  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  (bzw. dessen Reduktionsprodukte) und  $\text{Li}_3\text{N}$  reduziert wird, siehe Formel 7.3:



Formel 7.3

Von größerer Bedeutung ist jedoch der Reaktionsmechanismus der zur Ausbildung des  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  führt. Nach *Aurbach* entstehen als Produkte  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{S}$  oder nur  $\text{Li}_2\text{S}$  aus der Reduktion von  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  mit Lithium (siehe Formel 7.4 und 7.5) [259, 260]. Die XP Spektren weisen  $t_{\text{Dep}} = 240$  sec  $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  nach, jedoch nur verhältnismäßig niedrige Mengen an  $\text{Li}_2\text{S}$ , obwohl dies mindestens in den gleichen Mengen, wenn nicht sogar mehr als das  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  vorhanden sein müsste. Dies deutet auf einen weiteren Reaktionspfad hin, der nur zusammen mit der Reduktion von PEO auftreten kann. Eine Reaktion wäre möglich, in der sich aus  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  zusammen mit R-O-Li oder auch C-C=O oder O-C=O zusammen mit Lithium, wie in Formel 7.6 gezeigt, zu  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  und zu organischen Resten sowie LiF reagieren.



Formel 7.4



Formel 7.5



Formel 7.6

Eine ähnliche Reaktion ist bei der Untersuchung reiner LiTFSI- und PEG+LiTFSI Dünnschichten bei der Zersetzung im Röntgenstrahl aufgetreten. Bei reinem LiTFSI begrenzte sich die Zersetzung durch den Röntgenstrahl auf die Ausbildung von LiF, während es zusammen mit PEG zusätzlich zur Ausbildung von  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  kam.

---

Die beiden beschriebenen Reaktionspfade für  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  scheinen dabei parallel zueinander zu verlaufen, weil nach  $t_{\text{Dep}} = 240 \text{ sec}$  sowohl  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  als auch kleinere Mengen an  $\text{Li}_y\text{S}_x$  vorliegen. Auch die Emissionslinie des schwefelreicheren  $\text{Li}_y\text{S}_x$  anstatt des  $\text{Li}_2\text{S}$  lässt darauf schließen, dass sich das  $\text{Li}_y\text{S}_x$  zunächst als Zwischenprodukt in lithiumarmen (niedrigeres  $\mu_{\text{Li}}$ ) Umgebungen bildet und erst bei steigender Lithiummenge weiter zu  $\text{Li}_2\text{S}$  reagiert, siehe Formel 7.7:



Formel 7.7

Insgesamt ließen sich alle von *Aurbach* beschriebenen Reaktionsprodukte des LiTFSI entweder nach  $t_{\text{Dep}} = 240 \text{ sec}$  oder  $2400 \text{ sec}$  nachweisen und als spektrale Referenz für die Reduktion von LiTFSI für die weiteren Experimente verwenden. Die zusätzliche Zersetzung durch den Röntgenstrahl fügt den Experimenten eine weitere Komplexitätsebene hinzu und sollte daher nicht außer Acht gelassen werden. Für eine erwartete Diskussion der möglichen Triebkräfte für die Reaktion wären neben den elektrochemischen Zuständen und daraus resultierenden Elektronentransferprozessen auch die elektrochemischen Potentiale der  $\text{Li}^+$ -Ionen in den unterschiedlichen Phasen von Bedeutung, die jedoch bisher kaum vermessen worden sind [275].

### 7.3. Grenzflächenbildung zwischen $\text{LiCoO}_2$ und PEG basierten SPEs

Die XP Spektren aus den beiden in Kapitel 6.1 und 6.2 gezeigten Grenzflächen weisen eindeutig das Auftreten von Reaktionen und Bandverbiegungen nach. Die Bandverbiegung wird durch den Transfer von geladenen Spezies durch die Grenzfläche und dem Ausbilden von Raumladungszonen erkennbar. Für ein vollständiges Verständnis dieses Prozesses, der als Schlüssel für die niedrige Oxidationsstabilität gilt, werden in diesem Kapitel die Auswirkung von Elektronentransferprozesse, in Form von Oxidationen und Reduktionen, anhand der Energiediagramme an der Grenzfläche diskutiert. Solche Diagramme besitzen eine Schlüsselrolle zum Verständnis der Ausbildung von elektrochemischen Doppelschichten an elektrochemischen Grenzflächen, die gewöhnlich nicht sehr stark ausgeprägt und somit nicht ohne Weiteres zugänglich sind. Zusätzlich beziehen diese auch die Volumenzustände abseits der Grenzfläche mit ein und setzen sie ins Verhältnis zu der EDS.

Zunächst wird die Bandverbiegung nach unten im  $\text{LiCoO}_2$  betrachtet, die sich aus einer Ansammlung von negativ geladenen Teilchen an der Grenzfläche bildet. In diesem Fall handelt es sich um einfach negativ geladene Lithium-Leerstellen  $V'_{\text{Li}}$  im  $\text{LiCoO}_2$ , die nach dem Transfer von  $\text{Li}^+$ -Ionen in das PEG bzw. in möglicherweise gebildete Reaktionsphasen entstehen und für die Bandverbiegung nach unten im  $\text{LiCoO}_2$  sorgen [46]. Auf der anderen Seite der Grenzfläche, d.h. dem PEG und den Reaktionsphasen, muss die negative Ladung im  $\text{LiCoO}_2$  durch positive Ladungen ausgeglichen werden, um elektronische Neutralität zu erlangen. Die einzigen mobilen positiven Ladungsträger sind die  $\text{Li}^+$ -Ionen, die in Form einer kompakten geladenen Schicht oder einer Raumladungszone vorhanden sind. Im zweiten Fall sollte eine

Bandverbiegung nach oben durch die Li<sup>+</sup>-Ionen im PEG beobachtet werden [67]. Tatsächlich ist dies nur für die Abscheidedauern zwischen  $t_{\text{Dep}} = 77,5$  und  $157,5$  min zutreffend. Die XPS Daten zeigen bei niedrigen Bedeckungen innerhalb der ersten  $t_{\text{Dep}} = 37,5$  min, dass sich Reaktionsphasen bilden, die als Pufferzone zwischen dem LiCoO<sub>2</sub> und dem PEG agieren, durch diese die Li<sup>+</sup>-Ionen „verbraucht“ werden und sich daher keine Raumladungszone im PEG bildet. Nachdem die Reaktionen gestoppt sind und die Pufferzone keine Li<sup>+</sup>-Ionen mehr aufnehmen kann, werden diese weiterhin in das PEG transferiert, weshalb es nach  $t_{\text{Dep}} = 77,5$  min auch zu einer Bandverbiegung im PEG kommt.

Damit Reduktionsreaktionen überhaupt stattfinden können, müssen aus dem LiCoO<sub>2</sub> Elektronen e<sup>-</sup> und Li<sup>+</sup>-Ionen in Form von Li<sup>0</sup> in das PEG transferiert werden. Dadurch, dass die Reaktion auf der Wechselwirkung mit den katalytischen Zentren auf der LiCoO<sub>2</sub> Oberfläche basiert, kommt sie nach der vollständigen Bedeckung der katalytischen Zentren mit Reaktionsprodukten zum Erliegen. Genau diese Reaktionsprodukte erklären somit auch, dass die Verschiebung der Bindungsenergie zu Beginn der Grenzfläche augenscheinlich ausschließlich im LiCoO<sub>2</sub> stattfinden, denn die Schicht aus Reaktionsprodukten agiert als Pufferzone, die zunächst alle Li<sup>+</sup>-Ionen aufnimmt. Erst nachdem die Pufferzone mit Li<sup>+</sup>-Ionen gesättigt ist, werden die Li<sup>+</sup>-Ionen in das PEG transferiert und bilden eine Raumladungszone aus. Das an der Grenzfläche transferierte Lithium wird aus dem Volumen der LiCoO<sub>2</sub> Schicht wieder aufgefüllt, die als Lithium-Reservoir dient, weshalb keine Oxidation des Kobalts beobachtet werden kann.

Für die Konstruktion des Banddiagramms der Grenzfläche LiCoO<sub>2</sub> mit PEG, das in Abbildung 83 a) gezeigt ist, werden folgende Werte verwendet: durch die UV/Vis bestimmte Bandlücke des PEG von  $E_{G,\text{PEG}} = 4,3$  eV, die der in der Literatur berichteten Bandlücke von PEO entspricht [188, 189], der HOMO-Onset für das PEG bei  $E_{\text{HOMO-Onset}} = 3,8$  eV, bei einer Bindungsenergie der PEG C1s Emissionslinie bei  $E_B = 286,7$  eV, und dem sich daraus ergebenden Valenzband-HOMO Abstand zwischen dem LiCoO<sub>2</sub> und dem PEG von  $\Delta E_{\text{VBM LiCoO}_2\text{-HOMO}} = 3,7$  eV. Die Austrittsarbeiten wurden aus UPS Messungen am Ausgangsmaterial mit  $\Phi_{\text{LiCoO}_2} = 5,2$  eV für LiCoO<sub>2</sub> [15] und  $\Phi_{\text{PEG}} = 3,4$  eV für die PEG Dünnschicht herangezogen (siehe Kapitel 7.1). Die Differenz der Austrittsarbeit setzt sich nach Formel 7.8 aus dem Betrag i) der Bandverbiegung  $eV_{\text{BB}}$  und ii) der Grenzflächendipole  $e\Delta X$  zusammen:

$$\Delta\Phi = eV_{\text{BB}} + e\Delta X \quad \text{Formel 7.8}$$

Die gesamte Differenz in der Austrittsarbeit liegt bei  $\Delta\Phi = 1,8$  eV, mit einem Anteil von  $eV_{\text{BB}} = 0,5$  eV für die Bandverbiegung (0,4 eV im LiCoO<sub>2</sub> und 0,1 eV im PEG). Die verbleibenden 1,3 eV werden einem Doppelschicht-Dipolpotential entlang der Grenzfläche zugeschrieben, was durch die unmittelbare Änderung der Austrittsarbeit der LiCoO<sub>2</sub> Dünnschicht mit Beginn der Abscheidung und einer aus den Reaktionsprodukten bestehenden Dünnschicht bekräftigt wird.

Für die Konstruktion des Banddiagramm der Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und PEG mit LiTFSI nach Abbildung 83 b) wurden die XP Grenzflächen Spektren, das Ionisationspotential des  $\text{LiCoO}_2$  von  $\text{IP}_{\text{LiCoO}_2} = 5,3 \text{ eV}$ , der PEG und die LiTFSI Mischung von  $\text{IP}_{\text{PEG+LiTFSI}} = 8,85 \text{ eV}$ , der Valenzband-HOMO Abstand zwischen dem  $\text{LiCoO}_2$  und dem PEG + LiTFSI von  $\Delta E_{\text{VBM LiCoO}_2\text{-HOMO}} = 3,3 \text{ eV}$  und dem Valenzbandmaximum des  $\text{LiCoO}_2$  von  $E_{\text{VBM}} = 0,3 \text{ eV}$  verwendet. Es wird der Zustand am Ende der Grenzfläche ( $t_{\text{Dep}} = 256 \text{ min}$ ) gezeigt, bei dem die Bandverbiegung ungefähr  $eV_{\text{BB}} = 0,5 \text{ eV}$  beträgt. Die Struktur der besetzten Zustände (HOMO-Zustände) für die PEG mit LiTFSI Mischung wurden aus den UPS He II Messungen der PEG mit LiTFSI Dünnschichten aus Kapitel 7.1 verwendet und die Lage bzw. der Onset, der energetisch nicht besetzten Zustände (LUMO-Zustände) wurde unter der Annahme von geringen thermischen Fluktuationen aus den optischen Bandlücken bestimmt.

Oxidative oder reduktive Zersetzungsreaktion finden immer dann statt, wenn Elektronen von einem besetzten Elektrolyt- in einen unbesetzten Elektrodenzustand oder von einem besetzten Elektroden- in einen unbesetzten Elektrolytzustand transferiert werden. Dieser geschieht dabei in Form von Tunneln zwischen zwei energetisch gleichen Zuständen und die Wahrscheinlichkeit hängt von der Anzahl der dabei beteiligten Zustände ab. Dünne nichtleitende Filme an der Grenzfläche, wie die hier gezeigten Reaktionsschichten, verringern nicht nur die Tunnelwahrscheinlichkeit, sondern sie verhindern vollständig das Tunneln der Elektronen, wenn derartige Reaktionsschichten zu dick werden.

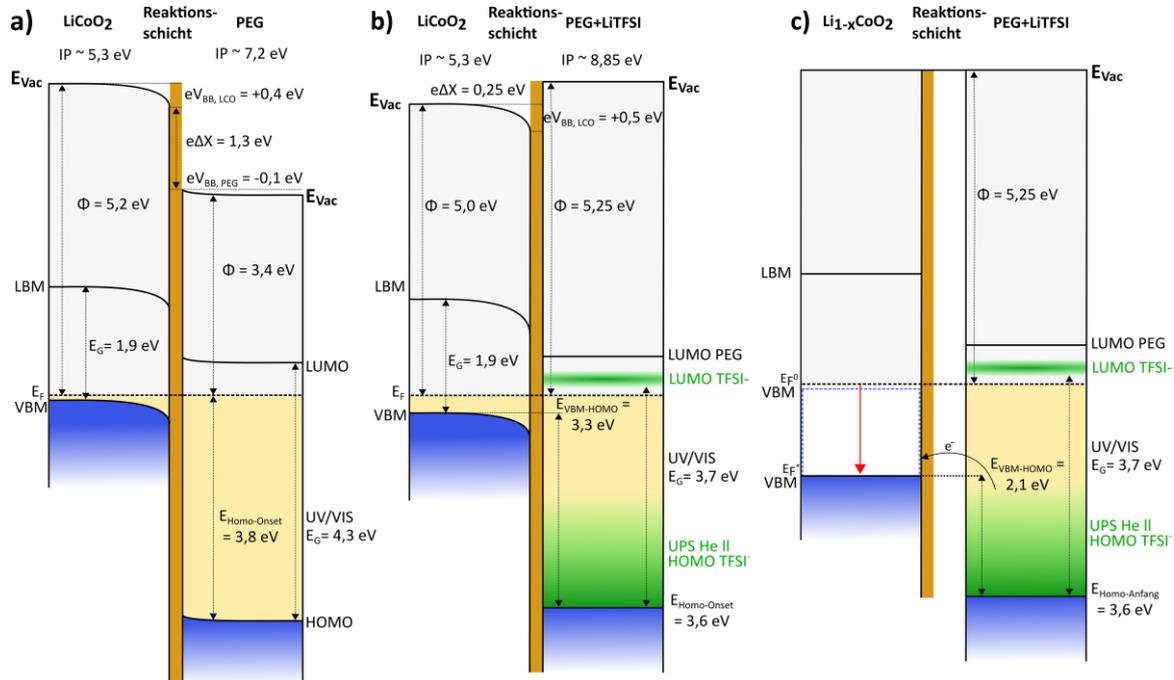


Abbildung 83: a) Energiediagramm der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$  und PEG mit gebildeter Reaktionsschicht und Bandverbiegung nach unten im  $\text{LiCoO}_2$ . b) Energiediagramm der Grenzfläche  $\text{LiCoO}_2$  mit PEG+LiTFSI mit gebildeter Reaktionsschicht und Bandverbiegung nach unten im  $\text{LiCoO}_2$ . Die in grün eingezeichneten Zustände sind parasitäre Zustände des TFSI-Anions, die mit UPS He II nachgewiesen worden sind. c) Postuliertes Energiediagramm der  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  zu PEG+LiTFSI Grenzfläche an geladenem  $\text{LiCoO}_2$ .  $E_{\text{F}}^0$  VBM entspricht der initialen Lage des  $\text{LiCoO}_2$  VBM vor der Lithium Auslagerung.  $E_{\text{F}}^0 - E_{\text{F}}^*$  entspricht der Differenz für das VBM nach der Auslagerung der von  $\text{Li}^+$  und  $e^-$ . Entnommen und modifiziert aus *Ferber et al.* [270].

---

Der bereits zuvor diskutierte unreaktive Zustand des  $\text{LiCoO}_2$  lässt sich aus den Banddiagrammen in Abbildung 83 a) und b) durch die vollständige Lithiierung und die Ausbildung einer Grenzphase während des Adsorptionsexperiments veranschaulichen. In diesem Zustand ist die Grenzfläche aufgrund der Passivschicht elektrochemisch nicht aktiv. Der reaktive Zustand des  $\text{LiCoO}_2$  gegenüber dem SPE zeichnet sich entweder durch die Abwesenheit der Passivschicht zu Beginn des Grenzflächenexperimentes oder mutmaßlich bei höheren Ladungszuständen auch mit der Passivschicht aus. Diese Annahme wird durch die in den post mortem Analysen erheblich dickeren und in der Zusammensetzung unterschiedlichen sowie kobalthaltigen Grenzschichten (CEI) nach dem Zyklieren gestützt. Daher wird zunächst der Elektronentransfer beim ersten Kontakt zwischen der unberührten  $\text{LiCoO}_2$  Oberfläche mit dem Elektrolyten (Elektrolytreduktion) und anschließend der Transfer bei einem höheren Ladungszustand (SOC) in Anwesenheit der Passivschicht diskutiert. Ohne die Anwesenheit von Oberflächenzuständen ist ein Elektronentransfer vom  $\text{LiCoO}_2$  in das PEG wegen der signifikant höheren LUMO Position des PEGs gegenüber des Valenzbandmaximums des  $\text{LiCoO}_2$  als unwahrscheinlich zu betrachten. Auch die Position des Fermi-Niveaus direkt über dem Valenzbandmaximum des  $\text{LiCoO}_2$  zeigt, dass dessen Leitungsband unbesetzt ist und somit keine Elektronen in das LUMO des PEGs transferiert werden können. In Folge dessen kann für diese Randbedingungen angenommen werden, dass die Reduktion über die Oberflächenzustände („katalytische Oberflächen Reaktion“) initiiert wird und wie beobachtet, mit der Bedeckung durch die Reaktionsschicht zum Erliegen kommt.

Die entstandene Reaktionsphase beeinflusst das Banddiagramm erheblich durch ihre chemische Verschiebung und zusätzlich durch die Raumladungszone. Je stärker die Reaktion ausfällt, desto stärker ist die Möglichkeit der Pufferzone  $\text{Li}^+$ -Ionen aufzunehmen, wodurch keine Raumladungszone im PEG ausgebildet werden kann. Wird Lithium aus dem  $\text{LiCoO}_2$  infolge der Reaktion entfernt, so schiebt das Fermi-Niveau nach unten in das Valenzband und verringert damit das Ausmaß der Bandverbiegung. Genau dies ist mit dem Beginn der Entnetzung des PEGs und LiTFSIs auf dem  $\text{LiCoO}_2$  zu beobachten und verhält sich analog zu den Effekten von Desorptionsschritten physisorbierter Spezies in Adsorptionsexperimenten [276].

Abbildung 83 c) zeigt das Banddiagramm für den geladenen Zustand. Hierbei liegt das Potential des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  bei  $U = 4,2$  V. Dies bedeutet, dass das Fermi-Niveau in das Valenzband gerückt ist (metallischer Zustand) und nun im Vergleich zu den Elektrolytzuständen 1,2 eV niedriger liegt als im ungeladenen Zustand. In diesem Zustand zeigt das Banddiagramm, dass sich die Energieniveaus des Elektrolyten und des Fermi-Niveaus des  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  soweit annähern, dass ein Elektronentransfer aus den Bandlückenzuständen (parasitäre Zustände) in das  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  möglich wird. Als Resultat dessen wird ein intermolekularer (engl. „outer-sphere“) Elektronentransfer durch Elektronentunneln durch die dünne CEI erwartet,

was zu einem Wachstum der CEI führt, bis dies aufgrund der zunehmender CEI Dicke unmöglich wird.

Die Banddiagramme unterstützen die Schlussfolgerung, dass es sich bei den Reaktionen des PEG und LiTFSI und somit auch die Bildung einer dünnen Passivschicht beim ersten Kontakt um einen durch parasitäre Zustände an der Grenzfläche ausgelösten Reduktionsprozess, handelt. Zudem erscheint es bei höheren SOC möglich, dass dieselben Grenzflächen-/parasitären Zustände auch einen Loch-Transfer aus der  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  Elektrode in den PEG und LiTFSI SPE ermöglichen, der zu einem weiteren Wachstum der CEI führt. Die Bildung des anfänglichen Passivfilms für den Kontakt zwischen PEG und  $\text{LiCoO}_2$  ist in Abbildung 84 a) gezeigt und die Interaktion i) zwischen den beiden erfolgt über katalytische Zentren auf der  $\text{LiCoO}_2$  Oberfläche, die zu der Reduktion des PEGs durch das Lithium aus dem  $\text{LiCoO}_2$  führt. Hierbei bilden sich Reaktionsprodukte aus, die an der Oberfläche haften bleiben und eine Passivschicht bilden, die in ii) verhindert, dass weitere PEG Moleküle mit der Oberfläche wechselwirken und reduziert werden. In iii) kann ein PEG Film abgeschieden werden. In Abbildung 84 b) ist derselbe Vorgang für PEG und LiTFSI auf  $\text{LiCoO}_2$  gezeigt. Dieser erfolgt über einen ähnlichen Mechanismus, in dem durch den Transfer von Lithium die S-N Bindung des LiTFSI gespalten wird und sich  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  bilden. Durch weitere Reduktionen bilden sich  $\text{LiF}$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ . Auch hier werden die katalytischen Zentren durch die Reaktionsprodukte bedeckt und inaktiviert, wodurch es zusätzlich zur Entnetzung des PEG und LiTFSI Films kommt.

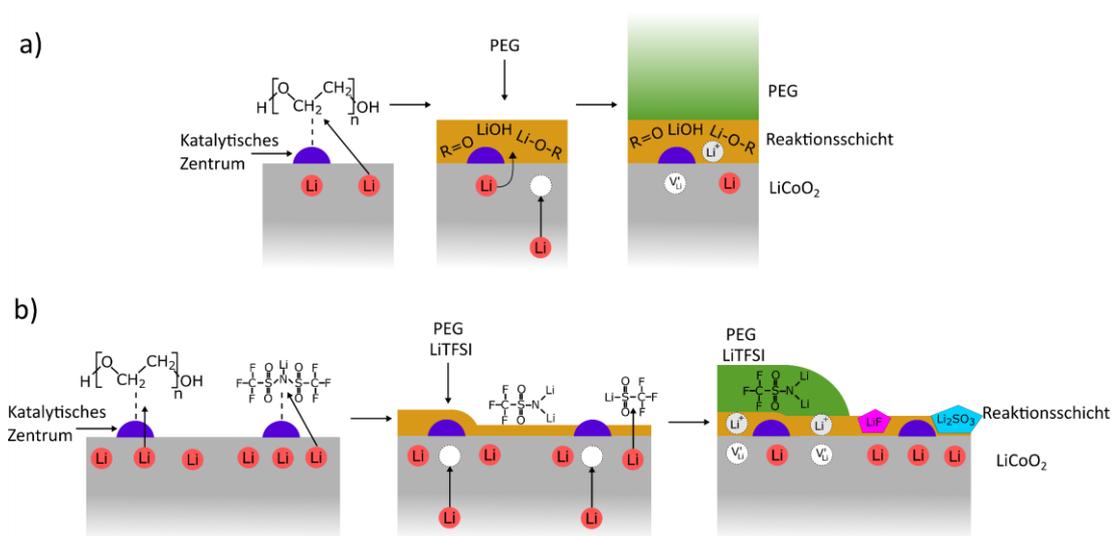


Abbildung 84: Schematischer Reaktionsmechanismus von a) PEG im Kontakt mit  $\text{LiCoO}_2$  und b) PEG+LiTFSI mit  $\text{LiCoO}_2$ . Die Reaktionen sowohl an PEG als auch an LiTFSI werden durch katalytische Zentren (vermutlich den Oberflächensauerstoffen) auf dem  $\text{LiCoO}_2$  initiiert, die zu einer Reduktion von PEG und LiTFSI führen. Nach Bildung einer deckenden Reaktionsschicht auf den katalytischen Zentren kommen die Reaktionen zum Erliegen. Entnommen aus *Ferber et al.* [270].

---

#### 7.4. Grenzflächenbildung zwischen LLZ(T)O und PEG + LiTFSI

Die interne Grenzfläche zwischen den PEG basierten Polymerelektrolyten (SPE) und der Li<sup>+</sup>-Ionen leitenden Keramik LLZ(T)O ist maßgebend darüber, ob ein Li<sup>+</sup>-Ionen-Transport durch das LLZ(T)O möglich ist. Beide untersuchte Grenzflächen in dieser Arbeit liefern nur eine Aussage darüber, wie ausgeprägt es zu chemischen Reaktionen beim ersten Kontakt kommt, denn wegen der Aufladung und dem damit verbunden Referenzieren der Bindungsenergie, kann keine Aussage über die Stärke und Richtung der Bandverbiegung gezogen werden. Dennoch wird auf Grundlage der HOMO-, LUMO-, Valenzbandmaximum-, Fermi-Position, den Bandlücken und Austrittsarbeiten eine Abschätzung über einen direkten Elektronentransfer an der Grenzfläche gegeben.

Im Vergleich zu der Grenzfläche zwischen LiCoO<sub>2</sub> und PEG2000 sind die Reaktionsprodukte, die sich beim Kontakt zwischen dem LLZTO und dem PEG bilden weniger eindeutig. Das C1s Spektrum zeigt zwischen  $t_{\text{Dep}} = 0,5$  min und 4 min der Präsenz von R-O-Li jedoch hauptsächlich, dass die Bildung von C-C-Gruppen in den nachfolgenden Abscheideschritten die einzige C1s Komponente neben dem PEG ist. Auch im O1s Spektrum können geringe Menge an R-O-Li dargestellt werden, die jedoch wegen der erheblichen Menge an LiOH und der sich damit ergebenden Überlagerung nicht analysierbar sind. Zuletzt ist für lithiumhaltige Reaktionsprodukte der Anstieg der Li1s Emissionslinie in den ersten  $t_{\text{Dep}} = 2$  min im Vergleich zur Zr4s Emissionslinie zu interpretieren. Hierzu eine wichtige Anmerkung: Aufgrund der geringen Menge an Reaktionsprodukten ist eine de-Konvolution der Li1s Emissionslinie nicht möglich, weshalb die Li1s Emission sowohl für das LLZTO als auch das R-O-Li zusammen dargestellt wird. In der Grenzfläche zwischen LLZTO und PEG+LiTFSI, ist eine Differenzierung möglich. Im asis Zustand ist die Li1s Emission deutlich schwächer, als die des Zr4s. Sie gewinnt in ihrer Intensität, bis sie nach  $t_{\text{Dep}} = 2$  min genauso intensiv ist, wie die Zr4s Bande. Daraus folgt, dass das Lithium-Signal weniger gedämpft wird als das Zirkon-Signal oder sich Lithium an der Grenzfläche anreichert oder gar in Form von Li<sup>0</sup> in das PEG transferiert wird und dort zu R-O-Li reagiert. Die La3d, Ta4d und Zr3d Differenzspektren zeigen, wie bereits bei LiCoO<sub>2</sub>, dass es zu keiner Reduktion oder Oxidation der Metallkationen im LLZTO kommt.

Dass die Reaktionen weniger heftig ausfallen, ist den folgenden zwei Faktoren zuzuschreiben: 1.) Die Oberfläche des LLZTO ist mit einer dünnen Schicht aus LiOH überzogen, die eine Interaktion zwischen dem PEG und LLZTO verhindert. 2.) Das LLZTO ist mit nur zwei Lithium pro Formeleinheit bereits lithiumarm, was die Triebkraft für eine Reaktion zwischen dem Lithium im LLZTO und dem PEG reduziert.

Die Grenzfläche zwischen dem LLZO und PEG+LiTFSI zeigt dagegen eine deutlich kräftigere Reaktion im Vergleich zu der von LiCoO<sub>2</sub> mit PEG+LiTFSI. Auch an dieser Grenzfläche reagiert primär das LiTFSI anstelle des PEGs, was vor allem daran deutlich wird, dass die PEG Emissionslinie gleichmäßig an Intensität gewinnt und die kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukte von der Menge her vergleichbar mit der aus der LLZTO Grenzfläche sind.

Das LiTFSI wird beim ersten Kontakt dagegen vollständig zersetzt, wie die XP Spektren nach  $t_{\text{Dep}} = 1$  min zeigen. Es sind keine C1s Emissionen der  $\text{CF}_3$ -Gruppe zu sehen und die S2p Emission zeigt die Hauptemissionslinie bei der Bindungsenergie des  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ , die von einer LiTFSI Schulter begleitet wird. In den folgenden Abscheideschritten sind in den XP Spektren eindeutig die Zersetzungsprodukte  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{LiSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{Li}_y\text{S}_x$  im S2p,  $\text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$  im N1s, LiF im F1s sowie R-O-Li im C1s Spektrum nachweisbar. Die Aufspaltung der S2p und N1s Emissionslinien in zwei Komponenten mit ähnlicher, jedoch leicht unterschiedlicher Bindungsenergie, weist die Spaltung der N-S Bindung nach. Nachdem die Li1s Emissionen der Reaktionsprodukte, des LiTFSI und des LLZO getrennt dargestellt werden konnten, zeigt sich, dass die Menge an Lithium im LLZO von  $\sim 4,5$  Lithium auf  $\sim 2$  Lithium pro Formeleinheit abnimmt. Dies deutet an, dass die Reaktionen im LiTFSI durch das Lithium aus dem LLZO induziert sind. Es ist auch für die erhöhte Menge an Lithium an der Grenzfläche verantwortlich, weshalb die Reaktionen stärker ausfallen und neue Reaktionsprodukte wie das  $\text{Li}_y\text{S}_x$  bilden können. Die Initiierung der Reaktion erfolgt höchst wahrscheinlich, wie auch beim  $\text{LiCoO}_2$  durch die Säure-Base-Interaktion an den Oberflächensauerstoffen, die als katalytische Zentren fungieren, siehe Abbildung 85.

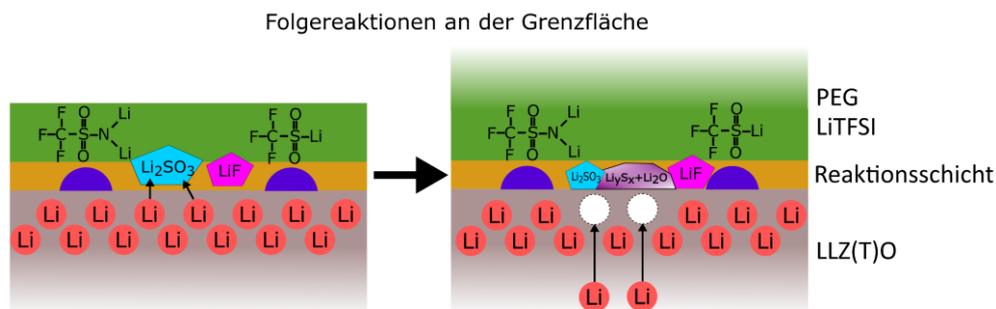


Abbildung 85: Schematischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von  $\text{Li}_y\text{S}_x$  /  $\text{Li}_2\text{S}$  an der Grenzfläche LLZO und PEG+LiTFSI durch die erhöhte Lithiummenge im LLZO.

Für die Beurteilung möglicher Elektronentransferreaktionen, sind in Abbildung 86 die Banddiagramme beider Granat-Grenzflächen mit PEG sowie mit PEG+LiTFSI gezeigt. Die Valenzbandmaxima der LLZ(T)O Substrate wurden aus den XPS Messungen des Valenzbandes zu Beginn und die des PEG(+LiTFSI) beim letzten Abscheideschritt der Grenzfläche bestimmt. Die Bandlücke der LLZ(T)O Dünnschichten kann aufgrund des intransparenten Silizium-Wafer-Substrates nicht gemessen werden und es wird auf Werte aus der Literatur von *Thompson et al.* und *Kim et al.* mit Bandlücken zwischen  $E_G = 4,5$  bis  $5,8$  eV, je nach Zusammensetzung, zurückgegriffen [277, 278]. Dies gilt ebenso für die Austrittsarbeit, bei der die von *Loho* für LLTO gemessene von  $\Phi_{\text{LLTO}} = 3,3$  eV, verwendet wird [24]. Sowohl die Bandlücke, als auch die Austrittsarbeit sind mit erheblichen Fehlern belastet. Sie können jedoch zu einer ersten Abschätzung herangezogen werden. Zwischen dem LLZ(T)O und dem PEG ist ein Valenzbandmaximum-HOMO-Offset von  $\Delta E_{\text{VBM-HOMO}} = 1,4$  eV und zwischen dem LLZO und PEG+LiTFSI von  $E = 0,8$  eV festzustellen. Die tatsächlich gemessenen HOMO-Onset für PEG und PEG+LiTFSI liegen mit  $E_{\text{HOMO-Onset}} = 3,0$  eV und  $2,8$  eV, markiert in orange, bei  $\text{C1s}_{\text{PEG}} = 286,5$  eV

deutlich niedriger als die in den zuvor bestimmten Referenzmessungen von  $E_{\text{HOMO-Onset, PEG}} = 3,8 \text{ eV}$  und  $E_{\text{HOMO-Onset, PEG+LiTFSI}} = 4,1 \text{ eV}$ . Die mit XPS gemessenen Valenzbandspektren, zeigen aufgrund ihres niedrigen Photoionisationsquerschnittes keine ausgeprägten Valenzbänder [238], dennoch ist eine Abweichung von  $\Delta E_{\text{HOMO}} = 0,8 \text{ eV}$  bis  $1,3 \text{ eV}$  zu groß, um die Abweichung lediglich darauf zurückzuführen. Die Reaktionsprodukte, wie z.B. Alkyle, können ähnlich wie bei den PEO 300k Referenzmessungen, Zustände in der Bandlücke des PEG erzeugen. Diese Annahme wird durch das niedrigere Valenzbandmaximum/HOMO-Onset der PEG+LiTFSI auf dem LLZO bekräftigt, was im Vergleich zu den Referenzmessungen erheblich mehr Reaktionsprodukte aufweist.

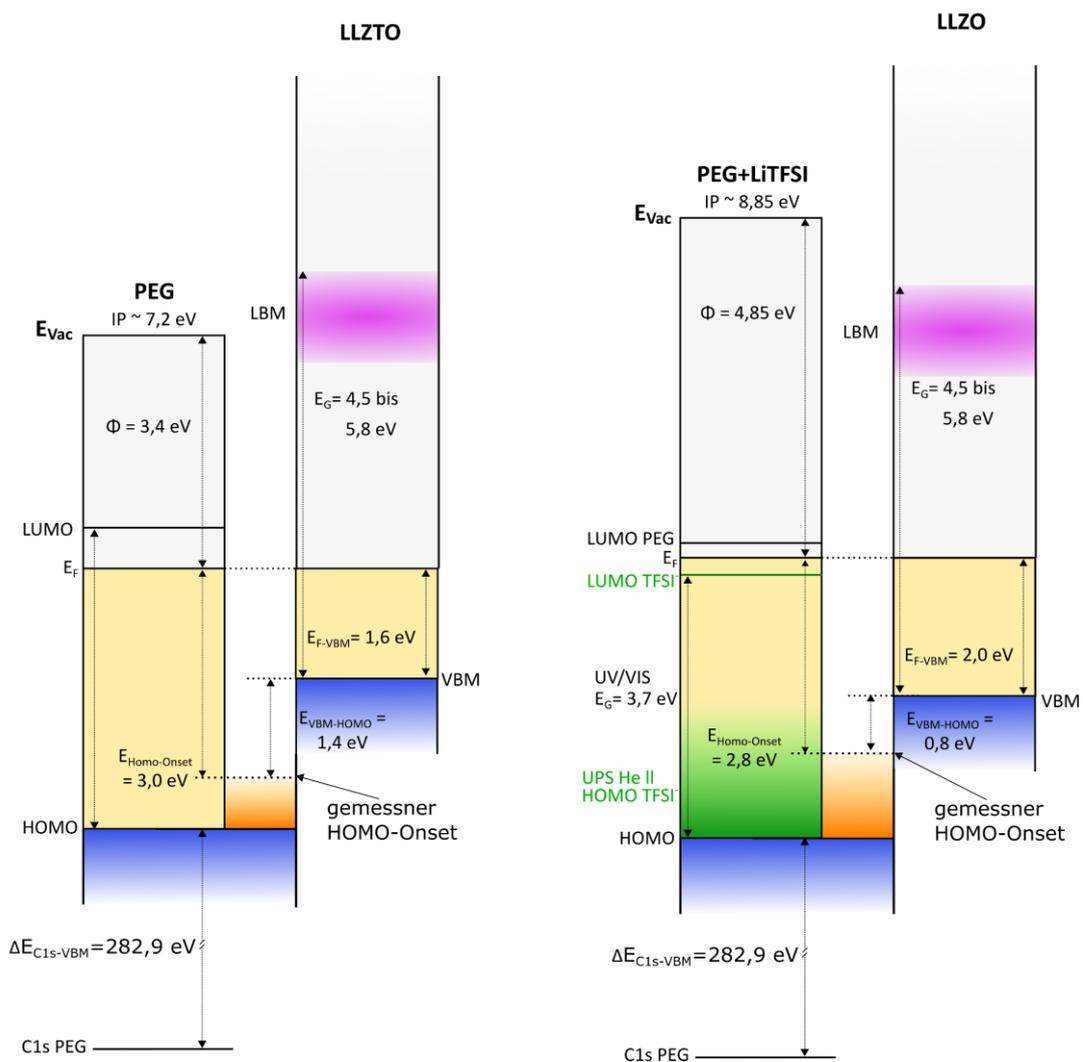


Abbildung 86: Energiediagramme der Grenzflächen a) LLZTO und PEG sowie b) LLZO mit PEG+LiTFSI. Die orangen eingefärbten Bereiche geben den tatsächlich gemessenen HOMO-Onset wieder, die vermutlich durch die entstandenen Kohlenwasserstoffe und Reaktionsprodukte, die Zustände bei niedrigeren Bindungsenergien erzeugen, verschoben sind. Zusätzlich ist die erwartete Bandstruktur von PEG und PEG+LiTFSI zum Vergleich eingezeichnet. Die HOMO-C1s Abstände sind für das PEG ebenfalls eingezeichnet.

---

Die Energiediagramme beider Grenzflächen schließen einen direkten Elektronentransfer aus und wie zuvor erwähnt, wird die Reaktion durch die katalytischen Zentren an der Oberfläche ausgelöst.

Aus den EIS-Daten von *Waidha et al.* [96] zusammen mit den XPS Daten dieser Arbeit ist der Einfluss der Reaktionsphase auf den Grenzflächenwiderstand einzuordnen. Bei der Variation des Polymers zu Keramik Verhältnisses zeigte sich, dass in Systemen mit überwiegend Keramik das PEO+LiTFSI den Li<sup>+</sup>-Ionen-Transfer zwischen den einzelnen Granatpartikeln verbessert, der in reinen Granatsystemen durch den hohen Korngrenzenwiderstand ausgebremst wird. Das PEO+LiTFSI agiert hier als Lückenfüller, und reduziert die Transportwege. Dennoch zeigte sich, dass der Grenzflächenwiderstand der Granat-PEO Grenzfläche aufgrund der Schicht an Reaktionsprodukten hoch ausfällt.

## 7.5. Einfluss von LiF Schichten

Bereits die Veröffentlichung von *Li et al.* zeigt, dass dünne LiF Beschichtungen den Grenzflächenwiderstand in PEO+LiTFSI-LLZO Hybridelektrolyten signifikant verringern können [52]. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Grenzflächenuntersuchung zwischen LLZO und LiF sowie zwischen LiF und PEG+LiTFSI zeigen: i) die Grenzfläche LLZO zu LiF ist unreaktiv und es bildet sich keine elektrochemische Doppelschicht, die den Transport von Li<sup>+</sup>-Ionen blockieren könnte. ii) die Grenzfläche LiF zu PEG+LiTFSI ist äußerst reaktiv und führt zur Reduktion des SPE in gleichem Maße wie für metallisches Lithium.

### 7.5.1. Schutzwirkung der LiF Schicht auf LLZO

Das Energiediagramm der Grenzfläche zwischen dem LLZO und dem LiF ist in Abbildung 87 a) zu sehen. Aufgrund der großen Bandlücke des LiF mit  $E_G \sim 12$  bis  $14$  eV und den daraus resultierenden Bänder-Offsets vom LLZO-Valenzbandmaximums zum Leitungsband des LiF von  $\Delta E \sim 8,8$  eV und den Valenzbanddifferenzen von  $\Delta E = 4,8$  eV ist ein direkter Elektronentransfer zwischen LiF und LLZO unter diesen Bedingungen vollständig auszuschließen. Durch die Abwesenheit jeglicher Reaktionsprodukte ist auch ein Elektronentransfer via Oberflächenzustände, wie beim LiCoO<sub>2</sub> beobachtet nicht möglich.

In den ersten  $t_{\text{Dep}} = 16$  min ( $d_{\text{LiF}} \sim 0,5$  nm) zeigt das LLZTO eine Bindungsenergieverschiebung von  $\Delta E_B = +0,4$  eV, das Maximum wird bei  $d_{\text{LiF}} \sim 1$  nm von  $\Delta E_B = +0,5$  eV erreicht, um anschließend konstant wieder zu niedrigeren Bindungsenergien zu schieben. Nach  $t_{\text{Dep}} = 256$  min zeigt das LLZTO eine negative Bindungsenergieverschiebung von  $\Delta E_B \sim -0,1$  eV. Im Gegenzug schiebt die Bindungsenergie des LiF kontinuierlich zu höheren Bindungsenergien, bis es nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min eine Verschiebung von  $\Delta E_B = +0,3$  eV im Vergleich zur ersten Abscheidung vorliegt. Die Bindungsenergie des LiF nach  $t_{\text{Dep}} = 512$  min entspricht mit  $E_B = 684,66$  eV ungefähr dem, was zu erwarten war. Weil ein Elektronentransfer an der Grenzfläche auszuschließen ist, muss die Verschiebung entweder chemischer Natur sein oder

durch den Transfer von  $\text{Li}^+$ -Ionen ausgelöst werden. Unter Berücksichtigung des Lithiummangels im LiF kann eine Einlagerung von  $\text{Li}^+$ -Ionen in das LLZTO angenommen werden. Hierbei wird aufgrund des niedrigeren elektrochemischen Potentials der  $\text{Li}^+$ -Ionen auf Oberflächen nahen freien Li-Plätzen im LLZTO das  $\text{Li}^+$ -Ion aus der noch nicht vollständig gebildeten LiF-Phase in das LLZTO transferiert, während das Elektron im „LiF“ verbleibt. In Folge dessen bildet sich an der Grenzfläche ein Dipolpotential zum Ausgleich des elektrochemischen Potentials aus. Der Grenzflächendipol zeigt in Richtung des LLZTO und führt dadurch zu einer Erhöhung der Bindungsenergie. Nachdem sich die LiF Schicht vollständig gebildet hat, kommt es zu einer Änderung im elektrochemischen Potential des LiF, wie es durch den Anstieg in der Bindungsenergie deutlich wird. Danach gleichen sich die elektrochemischen Potentiale von LLZTO und LiF wieder an, die  $\text{Li}^+$ -Ionen werden zurück in die LiF Schicht transferiert und das Grenzflächen-Dipolpotential verschwindet. Dies ist durch die Verschiebung der Bindungsenergie zu niedrigeren Werten auch zu beobachten. Die Zusammensetzung des LiF untermauert hierbei den Transfer von  $\text{Li}^+$ -Ionen in das LLZTO, denn nach der ersten Abscheidung zeigt das LiF ein Li:F Verhältnis von gerade einmal 0,7:1, das sich mit zunehmender Schichtdicke auf 0,99:1 nach  $t_{\text{dep}} = 512$  min ändert. Durch die stöchiometrische Zusammensetzung am Ende der Grenzfläche ist daher davon auszugehen, dass das LiF auch stöchiometrisch abgeschieden wird. Effekte, wie das bevorzugte Auslösen von leichteren Elementen am Target durch das Plasma, sollten durch das Vorsputtern vor jeder Abscheidung von mindestens  $t = 15$  min keine Rolle mehr spielen.

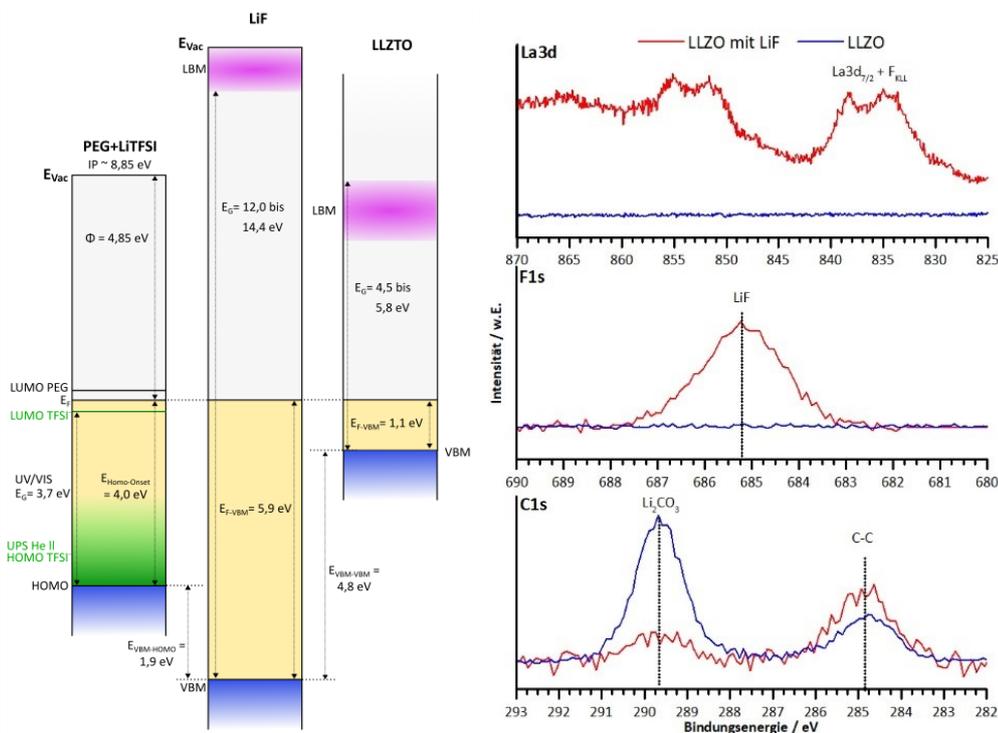


Abbildung 87: a) Energiediagramm der Grenzfläche LLZO und LiF sowie LiF und PEG+LiTFSI b) La3d, F1s und C1s XP Spektren von LLZO Schichten nach  $t = 24$  h an Atmosphäre. Die rote Linie zeigt die Spektren für LLZO, der mit LiF beschichtet ist und die blauen Linien die Spektren ohne LiF Schicht. Die LLZO Schichten wurden vorher thermisch behandelt und zeigten keine Emissionslinien im Kohlenstoffspektrum. Alle Spektren sind mit der C1s Emission der Alkyle (C-C) bei  $E_B = 284,8$  eV kalibriert.

---

Da die Grenzflächenspektren keine vollständige und eindeutige Erklärung für eine Reduzierung des Grenzflächenwiderstandes geben, kommt zudem noch in Frage, dass die LiF Schicht die Interaktion des LLZO mit dessen Umgebung verhindern. Das heißt, dass das LLZO nicht mit Wasser und CO<sub>2</sub> in Kontakt kommt und sich keine dicken Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Schichten bilden könnten. Dafür wurden thermisch gereinigte LLZO Schichten, einmal mit einer LiF Beschichtung und einmal ohne diese, für t = 24 h an der Atmosphäre gelagert und anschließend mit XPS vermessen. Die Spektren sind in Abbildung 87 b) zu sehen. Die blauen Spektren ohne LiF Schicht zeigen im La3d Spektrum keinerlei Emissionslinien und im C1s Spektrum sind bei E<sub>B</sub> = 289,6 und 284,8 eV zwei Emissionslinien vorhanden, die von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und C-C stammen. Daraus folgt, dass die LLZO Schicht vollständig mit Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bedeckt ist, eine genaue Bestimmung der Dicke ist wegen der Limitierung der Informationstiefe der XPS nicht möglich. Bei der Betrachtung der LiF Schicht im roten Spektrum ist auf der einen Seite im F1s Spektrum die Emissionslinie des LiF sichtbar und im La3d Spektrum sind die La3d<sub>7/2</sub> und La3d<sub>5/2</sub> Emissionslinien noch eindeutig identifizierbar. Es kommt nur zu einer Überlappung des La3d<sub>7/2</sub> mit dem F<sub>KLL</sub> Auger. Im C1s Spektrum sind wieder Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und C-C Emissionslinien zu detektieren, während die Intensität der C-C in etwa gleich intensiv ist, wie im Spektrum ohne LiF. So ist die Menge an Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deutlich niedriger.

Mit diesem Experiment ist nachzuweisen, dass LiF-Schichten im Bereich weniger nm (~2-5 nm) einen effektiven Schutz gegenüber der Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Bildung auf der LLZO Oberfläche bieten. Infolge dessen ist mit einem reduzierten Grenzflächenwiderstand durch die dünnere Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Schicht zu rechnen.

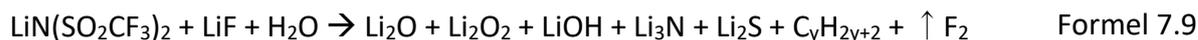
Somit verhindert die LiF Schicht einerseits den Elektronentransfer und bedeckt andererseits alle Oberflächensauerstoffe, welche als katalytische Zentren agieren könnten. Als Resultat dessen sollte es nicht zu einer Reduktion des SPE kommen und daher auch nicht zur Bildung einer Reaktionsschicht. Diese Annahme erweist sich, wie im nächsten Kapitel gezeigt als nur teilweise richtig. Bei der Betrachtung des Grenzflächenwiderstands konkurrieren nun zwei Phänomene gegeneinander: Eine dickere LiF Schicht verhindert die Bildung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, was zu einer Reduzierung des Grenzflächenwiderstandes führt, der andererseits durch die Dicke der LiF Schicht selbst wieder erhöht wird.

### 7.5.2. Raman Messungen an LiF, LiTFSI und LiTFSI+LiF Pulver

Unerwartet stark fielen die Reaktionen zwischen LiF und PEG+LiTFSI aus, die zu Reduktionsprodukten und vergleichbar mit denen auf einer Lithiummetall-Oberfläche sind. LiF ist Bestandteil der sich natürlich formenden SEI und auch als Reaktionsprodukt in vielen Reduktionsreaktionen in dieser Arbeit vorhanden [69, 70]. Aus diesem Grund kann eine generelle Reaktion von LiF mit PEG+LiTFSI ausgeschlossen werden. Vielmehr ist die Ursache für die beobachteten Reaktionen auch in den Randbedingungen der Abscheidung und Analyse zu suchen. *Philipp Müller* postulierte einen möglichen Reaktionsmechanismus während seiner Master-Thesis, der darauf basiert, dass das LiTFSI zusammen mit dem LiF und H<sub>2</sub>O reagiert und

---

F<sub>2</sub> in Gasform freigesetzt wird, diese Annahme wird durch den Verlauf der normierten LiF Konzentration für Fluor und Lithium in Anhang A. 17 bestätigt. Hier zeigt sich, dass das Fluor des LiF schneller „verbraucht“ wird als das Lithium, dass die Annahme des F<sub>2</sub> Verlustes in Formel 7.9 bekräftigt [220]. Die in Formel 7.9 präsentierte Reaktionsgleichung dient lediglich zur qualitativen Veranschaulichung der Reaktion und kann aufgrund der komplexen und bis dato nicht vollständig bekannten Reaktionswegen nicht stöchiometrisch korrekt angegeben werden:



Eine zweite Ursache kann in der Struktur des LiF gesucht werden. Wie die XRD-Messungen in Kapitel 5.4 und Untersuchungen von *Li et al.* [224] bestätigen, liegt durch HF-Magnetronspütern bei Raumtemperatur abgeschiedenes LiF amorph und nicht in seiner eigentlichen NaCl-Kristallstruktur vor. In Folge dessen befinden sich an der Oberfläche ungesättigte Bindungen von Lithium als auch womöglich von Fluor, die in Kontakt mit dem LiTFSI zugleich mit diesem reagieren und anschließend vollständig zersetzt werden. Ein erster Hinweis hierfür ist die Zusammensetzung der LiF Schicht direkt nach der Synthese mit Li<sub>1</sub>F<sub>0,95</sub>, was nahe am stöchiometrischen LiF liegt, jedoch auch leicht lithiumreich ist. Diese Betrachtung würde zum einen die hohe Reaktivität des LiF mit Sauerstoff im UHV erklären und zum anderen die Oberflächenlimitierung, bei der sich nur wenige d ~ 2 nm dicke Oxidschichten bilden.

Es ist zudem nicht auszuschließen, dass die Reaktionen thermodynamisch getrieben sind, weil es beim LiF in allen gezeigten Messungen zu der Bildung der Oberflächenreaktionsschicht gekommen ist. Eine Betrachtung der Standardbildungsenthalpien kann hier zu einer ersten groben Abschätzung führen, die jedoch nicht für die Bedingungen während der thermischen Abscheidung und im UHV repräsentativ sein muss.

Zur Validierung wurden Raman-Spektroskopie Messung an LiF, LiTFSI und LiF+LiTFSI Pulvern durchgeführt und untersucht, ob es bei der LiF+LiTFSI Mischung ebenfalls zu Reaktionen kommt. In Abbildung 88 a-c) sind die Raman-Spektren von LiF, LiTFSI und gemischten LiTFSI mit LiF Pulver gezeigt. Ein Differenzspektrum zwischen LiTFSI und LiTFSI mit LiF ist ebenso gezeigt. Die Referenzmessungen am LiF Pulver zeigen bereits, dass bei  $\nu \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  ein intensives Signal von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vorhanden ist sowie im Bereich zwischen  $\nu \sim 500 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$  Li<sub>2</sub>O und LiOH (weiteres Signal bei  $\nu \sim 300 + 330 \text{ cm}^{-1}$ ) [279, 280]. Typische Signale für LiF sind bei  $\nu = 670, 536, 330\text{-}550, 465, 238$  und  $168, 142 \text{ cm}^{-1}$  zu finden [281]. Die Referenzspektren zeigen in diesem Bereich breite Signale sowohl von LiF als auch Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und LiOH. Das Ausgangspulver zeigt somit bereits deutliche Anteile an Fremdphasen, die sich wie in den XPS Messungen an der Oberfläche der LiF Partikel befinden.

Das LiTFSI Spektrum zeigt eine Vielzahl an Signalen und eine vollständige Zuordnung ist außer der „Dehnung“ der CF<sub>3</sub>-Gruppe bei  $\nu = 741 \text{ cm}^{-1}$  und der S-N-S Bindungen bei  $\nu = 744 \text{ cm}^{-1}$  nicht möglich [282, 283]. Die Mischung aus 50% LiTFSI und 50% LiF zeigt demnach ein identisches Spektrum, was durch das Differenzspektrum in c) bestätigt wird. Jedes Signal im Differenzspektrum zeigt immer einen Ausschlag in den positiven sowie negativen Bereich, was darauf hindeutet, dass die Halbwertsbreiten oder die Positionen nicht genau übereinstimmen. Lediglich das Signal bei  $\nu = 279 \text{ cm}^{-1}$  zeigt keinen Ausschlag im negativen Bereich und stammt von LiF ( $\nu = 238 \text{ cm}^{-1}$ ) oder Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\nu = 258 \text{ cm}^{-1}$ ). Zusammenfassend spiegeln die Raman-Spektren nicht die Reaktionen aus den XPS Ergebnissen wider, was vermutlich an den Dicken der Li<sub>2</sub>O, LiOH und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Schichten auf den LiF Partikel liegt. Diese verhindern, dass das LiF mit dem LiTFSI in Kontakt kommt. Daran hat auch das Mörsern unter Argon-Schutzgas keinen sichtbaren Einfluss. Es lässt sich trotzdem nicht vollständig ausschließen, dass es in geringen Maßen zu Reaktionen gekommen ist, die jedoch zu klein sind, um sie per Raman-Spektroskopie nachweisen zu können.

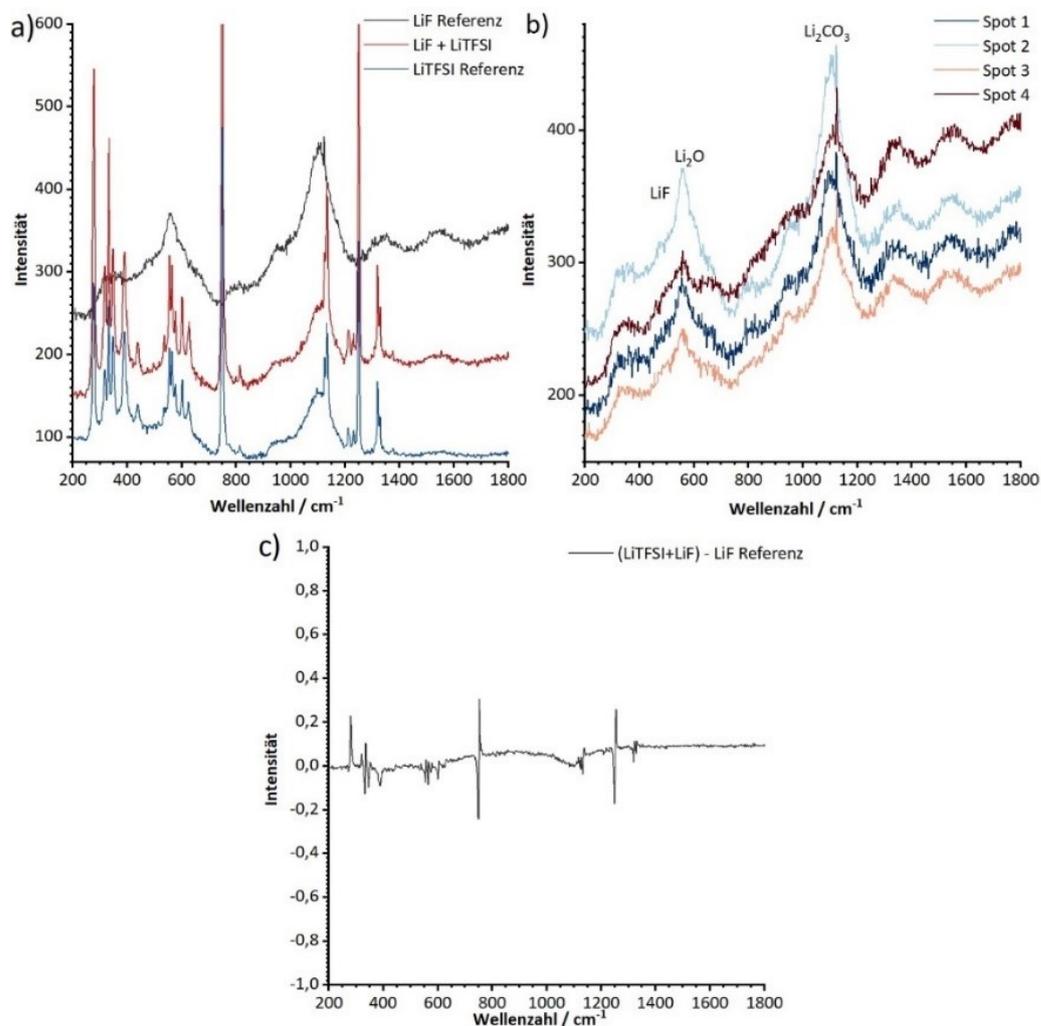


Abbildung 88: Raman Messung von a) vier unterschiedliche Positionen auf dem LiF-Pulver, b) LiF, LiTFSI und LiTFSI+LiF Referenzmessungen und c) Differenzspektrum zwischen LiTFSI+LiF und LiF-Referenz (normiert).

## 7.6. Zusammenfassung Grenzflächen und vollständiger Modellzelle

In Abbildung 89 ist eine schematische Zusammenfassung aller untersuchten Grenzflächen zu sehen. Es wurden alle Grenzflächen in der Modellzelle  $\text{LiCoO}_2$  Kathode mit organisch-anorganischen Hybridelektrolyt aus PEG+LiTFSI zusammen mit LLZ(T)O, LiF Beschichtung und Lithium Anode vermessen.

Alle Grenzflächen außer der LLZO/LiF zeigen, dass es beim ersten Kontakt zu Reaktion mit dem PEG+LiTFSI SPE kommt. Die Ausprägung ist je nach Grenzfläche unterschiedlich, während die Reaktionen beim  $\text{LiCoO}_2$  und LLZTO moderat ausfielen, kam es am LiF und der Lithium Anode zur vollständigen Reduktion des SPE. Die Dicke der Reaktionsschichten ist aufgrund der Initiierung durch die Oberflächenzustände des  $\text{LiCoO}_2$  und vermutlich auch dem LLZ(T)O auf wenige Nanometer begrenzt. Daraus folgt, dass die sich bildende SEI und CEI einen weiteren Elektronentransfer in den SPE verhindern. Dennoch ist die Dicke der Reaktionsschicht ausreichend um den  $\text{Li}^+$ -Ionen-Transport zu behindern und somit den Grenzflächenwiderstand erhöhen.

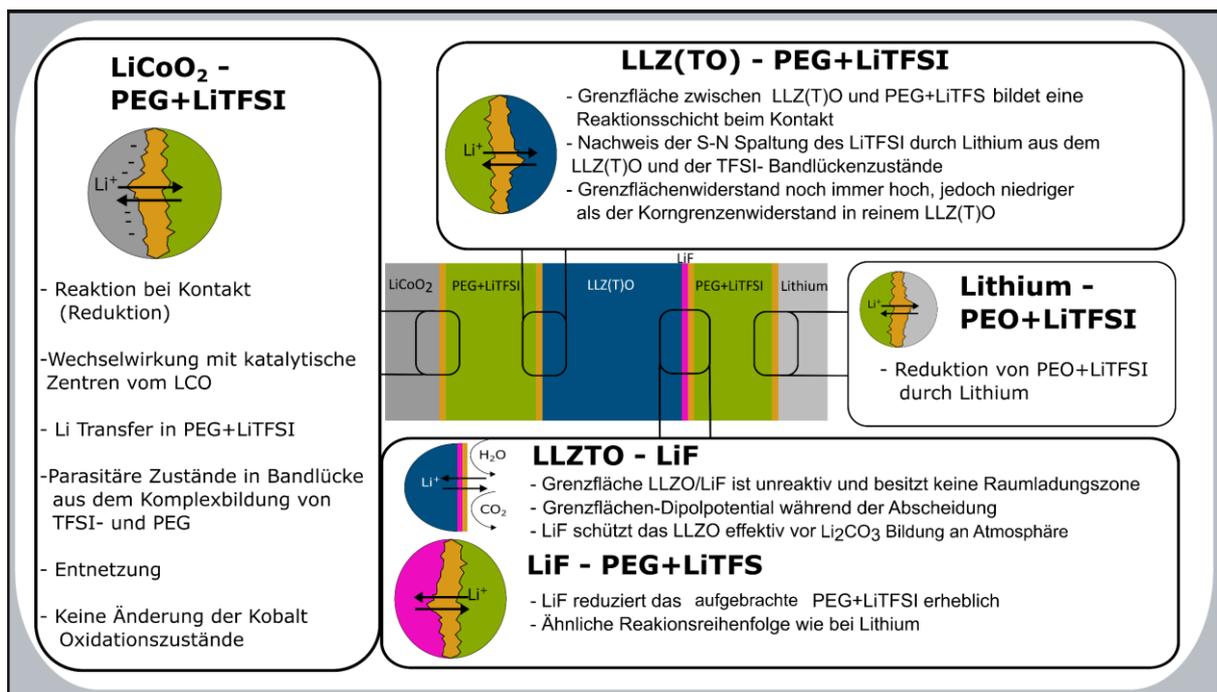


Abbildung 89: Zusammenfassung aller Grenzflächen in einer Modellzelle mit organisch-anorganischen Hybridelektrolyten und künstlichen LiF Beschichtungen. Eigene Darstellung.

Die Reaktionen und der damit verbundene Transfer von  $\text{Li}^+$  und  $e^-$  in den SPE zeigt, dass das elektrochemische Potential für  $\text{Li}^+$  und  $e^-$  im SPE niedriger ist als im LLZTO und dem  $\text{LiCoO}_2$ . Die Konsequenz daraus ist, dass der Ladungstransfer an der Grenzfläche LLZTO/PEG+LiTFSI tendenziell in Richtung des SPEs verläuft und einen  $\text{Li}^+$ -Ionen-Diffusionspfad durch das LLZTO unwahrscheinlicher macht. Während der Transfer aus dem  $\text{LiCoO}_2$  in den SPE für das Laden vorteilhaft ist, so wird es zu größeren Überspannungen (Verlusten) während des Entladens führen.

---

Die LiF Beschichtung zeigt seine Vorteile bei LLZTO reichen Elektrolyten, denn sie verhindert äußerst effektiv die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Bildung und die erhebliche Reaktion zum SPE kann durch die sich an der Oberfläche bildenden  $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{CO}_3$  Schicht vernachlässigt werden. Durch diesen Schutzmechanismus reduziert sie die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Schichtdicke, den Lithiumverlust und verringert somit den Grenzflächenwiderstand.

---

## 8. Zusammenfassung

---

Das Ziel dieser Arbeit ist es mit Hilfe des oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes die Phänomene an den Grenzflächen von Polymerelektrolyten in einer Li<sup>+</sup>-Ionen-Zelle näher zu untersuchen. Die Notwendigkeit dieses Ansatzes ergab sich aus der limitierten Aussagekraft von post mortem Analysen dicker SEI und CEI Schichten sowie dass es post mortem nicht möglich war, eine Bewertung der elektrochemischen Doppelschichten zu erlangen.

Die erste Herausforderung bei diesem Ansatz war die Herstellung dünner Polymer- und SPE-Schichten in definierter Art und Weise, so dass die Grenzfläche stückweise aufgebaut und vermessen werden konnte. Da etablierte Verfahren, wie Rotations- und Tauchbeschichtung für die SPE-Dünnschichten, zu undefiniert und erheblich verunreinigt waren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein PVD basiertes Verfahren zum thermischen Verdampfen von PEG und LiTFSI zur Abscheidung von Dünnschichten entwickelt. Hierfür wurde das Oligomer PEG 2000 g/mol ausgewählt, weil es chemisch identisch zu den am häufigsten verwendeten Polymer PEO ist und die Kettenlänge sich als kurz genug herausgestellt hat, um es durch thermische Anregung unbeschadet in die Gasphase zu überführen. Dies konnte in einer Reihe von Messungen anhand von XPS, PES, DSC, TGA und Massenspektroskopie bestätigt werden. Darüber hinaus lässt sich festhalten, dass die elektronische Struktur des PEG mit den PEO identisch ist. In der gleichen Serie konnte die thermische Stabilität und Fähigkeit, LiTFSI als Dünnschicht abzuscheiden, ebenso nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde die Abscheidung von LiF-Dünnschichten durch HF-Magnetronspütern erfolgreich durchgeführt werden. Dass die Schichten nur geringfügig mit Sauerstoff verunreinigt sind, ist ein erheblicher Fortschritt im Vergleich zum thermischen Verdampfen von LiF aus Knudsenzellen, was in der Vergangenheit zu Schichten mit einer Zusammensetzung von 50:50 LiF zu Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> führte. Die LiF Dünnschichten reagieren in UHV, jedoch auch an der Atmosphäre und bilden dünne Li<sub>2</sub>O, LiOH und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Deckschichten auf der Oberfläche, die jedoch nicht dicker als 2 nm werden. Als letzter Vorbereitungsschritt wurde das Reinigen der LA-CVD Granat-Dünnschichten durch thermisches Behandeln im UHV erfolgreich etabliert. Bei Temperaturen von  $T_{\text{Tempern}} = 920 \text{ K}$  im UHV reichen Behandlungszeiten von bereits einer Stunde, um die Granatschichten vollständig von organischen Präkursoren und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu befreien, ohne den Granaten zu reduzieren. Lediglich geringe Mengen an LiOH an der Oberfläche lassen sich noch mit der XPS nachweisen. Die auf diese Art und Weise vorbereiteten Granat-Dünnschichten konnten für die Grenzflächenexperimente und PES Messungen am Synchrotron *BESSY II* verwendet werden.

Auf Basis dieser Grundlagenexperimente konnten alle Grenzflächen in der LiCoO<sub>2</sub>/PEG+LiTFSI/LLZO+LiF/Li-Modell-Zelle erfolgreich mit XPS vermessen werden. Insbesondere die Grenzfläche zwischen dem SPE und der entladenen LiCoO<sub>2</sub> Kathode zeigt erhebliche Reaktionen, die nicht auf einen Elektronentransfer zurück zu führen sind. Wahrscheinlich wird die Reaktion durch katalytische Zentren, wie z.B. den Sauerstoff, auf der LiCoO<sub>2</sub> Oberfläche initiiert, der zu einer Reduktion des SPEs führt. Die Reaktionsschicht ist auf wenige Nanometer (<10 nm) limitiert, was die Annahme der katalytischen Zentren nochmals

---

unterstreicht. Hauptsächlich kommt es zur Reduktion des LiTFSI durch das Lithium im LiCoO<sub>2</sub>, wodurch sich auch eine Raumladungszone in Form einer Bandverbiegung nach unten ausbildet. Auch das PEG wird durch das Lithium reduziert, selbst wenn dies im Vergleich zu LiTFSI nicht so stark ausgeprägt ist. Durch UPS Messungen konnten zusätzliche TFSI-Anion-Zustände in der Bandlücke des PEG+LiTFSI SPEs detektiert werden, die zur Oxidation des TFSI-Anions führen können, wenn das LiCoO<sub>2</sub> vollständig geladen ist (de-lithiierten Zustand) und somit für die limitierte Oxidationsstabilität des PEG+LiTFSI SPEs verantwortlich werden kann.

Die Reaktivität dieser Systeme ist in dieser Arbeit allein anhand der elektronischen Beiträge abgeschätzt worden, während der ionische Anteil nicht berücksichtigt wurde. Hierfür gibt es zweierlei Gründe: i) ist der ionische Anteil im Vergleich zum elektronischen Anteil deutlich geringer [284, 285] und ii) ist eine Messung der ionischen Energieniveaus experimentell deutlich aufwendiger und noch nicht so weit fortgeschritten. Erste Experimente an LiCoO<sub>2</sub> erfolgten durch *Schuld* und *Hausbrand* [275].

Mit der gleichen Methodik wurden die Elektrolyt-Elektrolyt Grenzflächen zwischen dem SPE und dem keramischen Festkörperelektrolyt LLZ(T)O aus der Klasse der Granate untersucht. Diese wurden von *Manuell Donzelli* an der LA-CVD im Daisy-BAT hergestellt und anschließend für die Grenzflächen Experimente gesäubert. Mehr Details zu der Synthese ist der Dissertation von Herrn *Donzelli* zu entnehmen. Der Grenzflächenwiderstand zwischen diesen Materialien ist in hybriden organisch-anorganischen Elektrolyten entscheidend für den Diffusionspfad. Die Ergebnisse der Grenzflächenexperimente zeigen, dass es zur Ausbildung dünner Reaktionsschichten kommt, die in Zusammensetzung und Dicke der aus den LiCoO<sub>2</sub> Experimenten ähneln. Wegen der geringen elektronischen Leitfähigkeit der Granaten kam es während der XPS Messungen stets zu Aufladungen, weshalb es nicht möglich war, Informationen über die Raumladungszonen zu sammeln. In einer gemeinsamen Publikation mit *Waidha* und *Donzelli* konnten die XPS Ergebnisse mit EIS Messungen korreliert werden. Diese zeigen, dass die dünne Reaktionsschicht zur Erhöhung des Grenzflächenwiderstandes führt, diese jedoch noch geringer ist als der reine Korngrenzenwiderstand in einem reinen Granaten.

Zuletzt wurde der Einfluss von dünnen LiF Beschichtungen auf die Grenzfläche zwischen Granaten und SPE untersucht. Dafür wurde die Grenzfläche LLZO zu LiF und LiF zu PEG+LiTFSI analysiert. Während es zwischen dem LLZO und dem LiF weder zu Reaktionen noch zu signifikanten Raumladungszonen kam, reduzierte das LiF den PEG+LiTFSI SPE gleichermaßen wie es zuvor zwischen PEO+LiTFSI und Lithiummetall beobachtet wurde. Inwiefern dies in einem realen System von Relevanz ist, ist weiterhin fraglich, da die verwendete LiF Schicht frei von Oberflächenoxiden war und zuvor stets beobachtet wurde, dass LiF auch im UHV eine dünne Oberflächenoxidschicht bildet. Damit sollte das LiF weniger reaktiv sein, als in der untersuchten Grenzfläche. Andererseits konnte durch die gezielte Aussetzung von LLZO mit und ohne LiF an der Atmosphäre nachgewiesen werden, dass das LiF die Bildung von Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

---

auf der Granatoberfläche erheblich reduziert. Das sollte sich in verringerten Grenzflächenwiderständen niederschlagen.

Zusammenfassend konnte mit dieser Arbeit eine Methodik zur Untersuchung von Grenzflächen zu Polymerelektrolyten analog zu den bisher bekannten Grenzflächen des oberflächenwissenschaftlichen Ansatzes entwickelt und angewendet werden. Mit diesem Ansatz und zusammen mit der Hilfe von einigen Literaturdaten konnte die Grenzflächenbildung am SPE System PEG+LiTFSI zu  $\text{LiCoO}_2$  sowie deren Reaktionspfade und die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche anhand der Banddiagramme abgeleitet werden. Die beobachteten neuen Effekte, insbesondere die Reaktionen, der Lithiumtransfer beim ersten Kontakt und die Reaktionspfade können nun als Grundlage für die Optimierung neuartiger Zellen verwendet werden. Durch das Wissen, in welchem Material das elektrochemische Potential für  $\text{Li}^+$  und  $\text{e}^-$  am niedrigsten ist und weshalb es zur Reaktion kommt, kann dazu verwendet werden Oberflächenbeschichtungen wie das LiF oder auch andere Materialien wie LiPON gezielt einzusetzen, um Lithiumverluste und den Grenzflächenwiderstand zu minimieren sowie die Stabilität und somit die Lebensdauer der Zelle zu maximieren.

---

## 9. Ausblick

---

Mit dieser Arbeit wurde die Grundlage für weitere Untersuchungen im Bereich der PEO-basierten SPEs gelegt. Als Ziel zukünftiger Experimente empfiehlt es sich daher, Messungen an geladenen Kathoden mit dem oberflächenwissenschaftlichen Ansatz durchzuführen. Hier würde sich de-lithiiertes  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  als Vergleich zum lithiierten  $\text{Li}_1\text{CoO}_2$  aufgrund seiner breiten Anwendung hervorragend anbieten. Dennoch ist die Herstellung von sauberem de-lithiierten  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  eine noch ungelöste Herausforderung, die noch gelöst werden muss. Die ersten erfolgreichen Versuche in diesem Feld konnte mit  $\text{NaCoO}_2$  durch *Guhl et al.* gezeigt werden, dass die Herstellung von geladenen Kathoden auf bestimmten Festkörpersubstraten möglich und für den oberflächenwissenschaftlichen Ansatz anwendbar ist [286–288]. Mögliche heranzuziehende Alternativen zu den Oxiden sind Kathoden aus anderen Materialklassen, wie zum Beispiel das phosphatische  $\text{LiFePO}_4$  mit niedrigeren oder das  $\text{LiCoPO}_4$  mit höheren Spannungen als  $\text{LiCoO}_2$ , um einerseits den Einfluss der katalytischen Zentren und andererseits die Oxidation des PEG+LiTFSI SPEs durch die parasitären Bandlückenzustände zu untersuchen.

Wie in der Zusammenfassung bereits erwähnt, konzentriert sich diese Arbeit rein auf die elektronischen und nicht auf die ionischen Beiträge. Fortführende Experimente können an dieser Stelle anknüpfen und Studien über die elektrochemischen Potentiale der  $\text{Li}^+$ -Ionen in den unterschiedlichen beteiligten Materialien erstellen.

Rückblickend erwiesen sich die unterschiedlichen Granat-Zusammensetzungen und die Aufladung während der XPS Messung als Probleme für die Vergleichbarkeit unter den Grenzflächen. Eine optimierte Synthese auf dünnen Platinsubstraten würde Messungen ohne

---

Aufladung ermöglichen und Aussagen zu den Raumladungszonen ermöglichen. Hilfsmittel wie durch z.B. *Guhl et al.* verwendete Stromabnehmer [286] nahe des Messflecks, könnten die Ergebnisse weiter verbessern. Da der Fokus dieser Arbeit auf dem oberflächenwissenschaftlichen Ansatz beruht, ist eine direkte quantitative Korrelation auf den Einfluss zu den Zellwiderständen bisher noch nicht erfolgt. An diesem Punkt könnten fortführende Experimente ansetzen und Impedanz-Messungen an symmetrischen Zellen folgen, wie sie bereits von *Waidha et al.* begonnen wurden [96]. Bisher hatte sich die Arbeit nur auf einzelne Aspekte der Modellzelle konzentriert und die Optimierung einer vollständigen Modellzelle inklusive Zyklieren und Impedanzmessungen kann zur Einordnung der einzelnen Grenzflächeneffekte auch in anderen Feststoffzellen führen. Es kann zudem Aufschluss über Folgereaktionen bei höheren Potentialen im Vergleich zum ersten Kontakt gezogen werden.

Die ersten Versuche am Synchrotron *BESSY II* zeigten, dass die Granate auch im Synchrotron vermessen werden können. Die Präparationsbedingungen sind bekannt und können, sofern das Polymer im Strahl stabil bleibt, auch für weitere Studien verwendet werden.

Ebenso sind im Bereich der Vibrations-Sputter-Beschichtung Fragen ungeklärt: i) Wie kann der Beschichtungsgrad erhöht und zuverlässig bestimmt werden? ii) Welche anderen Materialien unterdrücken am Granaten die  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Bildung und vergrößern das Stabilitätsfenster? Erste Versuche von PEG auf LiPON bieten hier bereits erste Anhaltspunkte zu einer geringeren Reaktivität, die den Grenzflächenwiderstand reduzieren könnte (siehe Anhang A. 16).

Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Erweiterung der Methodik auf andere Leitsalze und Oligomere, die in einer systematischen Studie mehr Aufschluss über das niedrige Stabilitätsfenster von SPEs geben könnten. Damit einhergehend könnte die hier vorgestellte Methodik zur Optimierung vollständiger und praktisch relevanteren Zellen verwendet werden. Durch die komplementäre Messung von Grenzflächenwiderständen durch z.B. die Impedanz Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, kann dieser Ansatz dazu beitragen, gezielter Ursachen für Zellversagen zu finden und hierfür Lösungen zu erarbeiten.

---

## 10. Literatur

---

- [1] R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-30652-5.
- [2] P. Kurzweil und O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015, ISBN: 978-3-658-10899-1.
- [3] M. Doppelbauer, Hg., *Grundlagen der Elektromobilität*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2020, ISBN: 978-3-658-29729-9.
- [4] D. Deng, „Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges“, *Energy Sci Eng*, Jg. 3, Nr. 5, S. 385–418, doi: 10.1002/ese3.95, 2015.
- [5] I. Tsiroopoulos, D. Tarvydas und N. Lebedeva, „Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications“, doi: 10.2760/87175.
- [6] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee und G. Yushin, „Li-ion battery materials: Present and future“, *Materials Today*, Jg. 18, Nr. 5, S. 252–264, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040, 2015.
- [7] C. Siedenbiedel, *Das brisante Paradoxon des Kobalts: Kampf um Rostoffe*, [Online] Verfügbar unter: <https://www.faz.net/aktuell/finanzen/kobalt-wird-unterfragwuerdigen-bedingungen-gefoerdert-ist-aber-fuer-elektroautos-unverzichtbar-15402383.html> (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [8] A. H. Tkaczyk, A. Bartl, A. Amato, V. Lapkovskis und M. Petranikova, „Sustainability evaluation of essential critical raw materials: Cobalt, niobium, tungsten and rare earth elements“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 51, Nr. 20, S. 203001, doi: 10.1088/1361-6463/aaba99, 2018.
- [9] M. Hasselmann, C. Wagner und M. Oetken, „Lithiummetall-Akkumulatoren als elektrochemische Energiespeicher und die faszinierende Chemie eines ausgewählten Alkalimetalls“, *CHEMKON*, Jg. 21, Nr. 4, S. 163–174, doi: 10.1002/ckon.201410231, 2014.
- [10] N. Williard, W. He, C. Hendricks und M. Pecht, „Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability“, *Energies*, Jg. 6, Nr. 9, S. 4682–4695, doi: 10.3390/en6094682, 2013.
- [11] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra und D. Aurbach, „Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 4, Nr. 9, S. 3243, doi: 10.1039/c1ee01598b, 2011.
- [12] J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac und U. Vonsacken, „Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\lambda\text{-MnO}_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells“, *Solid State Ionics*, Jg. 69, 3-4, S. 265–270, doi: 10.1016/0167-2738(94)90415-4, 1994.
- [13] A. Manthiram, „A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry“ (eng), *Nature communications*, Jg. 11, Nr. 1, S. 1550, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0, 2020.

- 
- [14] L. Wang *et al.*, „Engineering of lithium-metal anodes towards a safe and stable battery“, *Energy Storage Materials*, Jg. 14, S. 22–48, doi: 10.1016/j.ensm.2018.02.014, 2018.
- [15] R. Hausbrand, A. Schwöbel, W. Jaegermann, M. Motzko und D. Enslin, „Surface and Interface Analysis of LiCoO<sub>2</sub> and LiPON Thin Films by Photoemission: Implications for Li-Ion Batteries“, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Jg. 229, Nr. 9, doi: 10.1515/zpch-2014-0664, 2015.
- [16] Y. Hamedi Jouybari, F. Berkemeier, A. Schäfer und G. Schmitz, „The influence of sputter conditions on the properties of LiPON and its interfaces“, *Journal of Power Sources*, Jg. 394, S. 160–169, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.05.023, 2018.
- [17] C. Yada und C. Brasse, „Bessere Batterien Mit Festem statt flüssigem Elektrolyt“, *ATZ Elektron*, Jg. 9, Nr. 3, S. 20–25, doi: 10.1365/s35658-014-0423-7, 2014.
- [18] J. D. LaCoste, A. Zakutayev und L. Fei, „A Review on Lithium Phosphorus Oxynitride“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 125, Nr. 7, S. 3651–3667, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c10001, 2021.
- [19] M. Hou, F. Liang, K. Chen, Y. Dai und D. Xue, „Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries“ (eng), *Nanotechnology*, Jg. 31, Nr. 13, S. 132003, doi: 10.1088/1361-6528/ab5be7, 2020.
- [20] J. Xie *et al.*, „Li-ion transport in all-solid-state lithium batteries with LiCoO<sub>2</sub> using NASICON-type glass ceramic electrolytes“, *Journal of Power Sources*, Jg. 189, Nr. 1, S. 365–370, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.015, 2009.
- [21] S. Ramakumar, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, L. S. Shankar und R. Murugan, „Lithium garnets: Synthesis, structure, Li<sup>+</sup> conductivity, Li<sup>+</sup> dynamics and applications“, *Progress in Materials Science*, Jg. 88, S. 325–411, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.007, 2017.
- [22] V. Thangadurai, H. Kaack und W. J. F. Weppner, „Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>M<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (M = Nb, Ta)“, *Journal of the American Ceramic Society*, Jg. 86, Nr. 3, S. 437–440, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x, 2003.
- [23] V. Thangadurai, S. Narayanan und D. Pinzaru, „Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: Critical review“, *Chem. Soc. Rev.*, Jg. 43, Nr. 13, S. 4714, doi: 10.1039/c4cs00020j, 2014.
- [24] M. Fingerle, C. Loho, T. H. Ferber, H. Hahn und R. Hausbrand, „Evidence of the chemical stability of the garnet-type solid electrolyte Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> towards lithium by a surface science approach“, *Journal of Power Sources*, Jg. 366, S. 72–79, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.109, 2017.
- [25] L. Liang *et al.*, „Sur-/interfacial regulation in all-solid-state rechargeable Li-ion batteries based on inorganic solid-state electrolytes: Advances and perspectives“, *Mater. Horiz.*, Jg. 6, Nr. 5, S. 871–910, doi: 10.1039/c8mh01593g, 2019.

- 
- [26] L. Chen *et al.*, „PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”“, *Nano Energy*, Jg. 46, S. 176–184, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.037, 2018.
- [27] K. Nie *et al.*, „Interfaces Between Cathode and Electrolyte in Solid State Lithium Batteries: Challenges and Perspectives“ (eng), *Frontiers in chemistry*, Jg. 6, S. 616, doi: 10.3389/fchem.2018.00616, 2018.
- [28] L. Xu *et al.*, „Interfaces in Solid-State Lithium Batteries“, *Joule*, Jg. 2, Nr. 10, S. 1991–2015, doi: 10.1016/j.joule.2018.07.009, 2018.
- [29] R. Koerver *et al.*, „Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials – on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 11, Nr. 8, S. 2142–2158, doi: 10.1039/C8EE00907D, 2018.
- [30] L. Porz *et al.*, „Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes“, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 7, Nr. 20, S. 1701003, doi: 10.1002/aenm.201701003, 2017.
- [31] B. Sun *et al.*, „At the polymer electrolyte interfaces: The role of the polymer host in interphase layer formation in Li-batteries“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 3, Nr. 26, S. 13994–14000, doi: 10.1039/c5ta02485d, 2015.
- [32] Z. Xue, D. He und X. Xie, „Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 3, Nr. 38, S. 19218–19253, doi: 10.1039/c5ta03471j, 2015.
- [33] J. Ma *et al.*, „A Strategy to Make High Voltage LiCoO<sub>2</sub> Compatible with Polyethylene Oxide Electrolyte in All-Solid-State Lithium Ion Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 164, Nr. 14, A3454-A3461, doi: 10.1149/2.0221714jes, 2017.
- [34] H. Zhang *et al.*, „Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte“, *Electrochimica Acta*, Jg. 133, S. 529–538, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.099, 2014.
- [35] L. Porcarelli, C. Gerbaldi, F. Bella und J. R. Nair, „Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries“ (eng), *Scientific reports*, Jg. 6, S. 19892, doi: 10.1038/srep19892, 2016.
- [36] X. Yang *et al.*, „Determining the limiting factor of the electrochemical stability window for PEO-based solid polymer electrolytes: Main chain or terminal –OH group?“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 13, Nr. 5, S. 1318–1325, doi: 10.1039/D0EE00342E, 2020.
- [37] J. R. Harding, C. V. Amanchukwu, P. T. Hammond und Y. Shao-Horn, „Instability of Poly(ethylene oxide) upon Oxidation in Lithium–Air Batteries“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 119, Nr. 13, S. 6947–6955, doi: 10.1021/jp511794g, 2015.
- [38] G. Homann *et al.*, „Poly(Ethylene Oxide)-based Electrolyte for Solid-State-Lithium-Batteries with High Voltage Positive Electrodes: Evaluating the Role of Electrolyte

- 
- Oxidation in Rapid Cell Failure“ (eng), *Scientific reports*, Jg. 10, Nr. 1, S. 4390, doi: 10.1038/s41598-020-61373-9, 2020.
- [39] H. Wang *et al.*, „Interface Properties between Lithium Metal and a Composite Polymer Electrolyte of PEO<sub>18</sub>Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether“ (eng), *Membranes*, Jg. 3, Nr. 4, S. 298–310, doi: 10.3390/membranes3040298, 2013.
- [40] Y. Horowitz *et al.*, „Review—Polymer/Ceramic Interface Barriers: The Fundamental Challenge for Advancing Composite Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 167, Nr. 16, S. 160514, doi: 10.1149/1945-7111/abcd12, 2020.
- [41] A. Manuel Stephan und K. S. Nahm, „Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries“, *Polymer*, Jg. 47, Nr. 16, S. 5952–5964, doi: 10.1016/j.polymer.2006.05.069, 2006.
- [42] Y. Zhao *et al.*, „A promising PEO/LAGP hybrid electrolyte prepared by a simple method for all-solid-state lithium batteries“, *Solid State Ionics*, Jg. 295, S. 65–71, doi: 10.1016/j.ssi.2016.07.013, 2016.
- [43] J. Popovic *et al.*, „Polymer-based hybrid battery electrolytes: Theoretical insights, recent advances and challenges“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 9, Nr. 10, S. 6050–6069, doi: 10.1039/d0ta11679c, 2021.
- [44] J. Zheng, M. Tang und Y.-Y. Hu, „Lithium Ion Pathway within Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> -Polyethylene Oxide Composite Electrolytes“, *Angew. Chem.*, Jg. 128, Nr. 40, S. 12726–12730, doi: 10.1002/ange.201607539, 2016.
- [45] R. Hausbrand, *Surface Science of Intercalation Materials and Solid Electrolytes*. Cham: Springer International Publishing, 2020, ISBN: 978-3-030-52825-6.
- [46] R. Hausbrand und W. Jaegermann, „Reaction Layer Formation and Charge Transfer at Li-Ion Cathode—Electrolyte Interfaces: Concepts and Results Obtained by a Surface Science Approach“ in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, Elsevier, 2018, S. 232–245, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14195-2.
- [47] J. Qiu *et al.*, „Enabling Stable Cycling of 4.2 V High - Voltage All - Solid - State Batteries with PEO - Based Solid Electrolyte “, *Adv. Funct. Mater.*, Jg. 30, Nr. 22, S. 1909392, doi: 10.1002/adfm.201909392, 2020.
- [48] M. Unge, H. Gudla, C. Zhang und D. Brandell, „Electronic conductivity of polymer electrolytes: Electronic charge transport properties of LiTFSI-doped PEO“ (eng), *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 22, Nr. 15, S. 7680–7684, doi: 10.1039/D0CP01130D, 2020.
- [49] P. Yao *et al.*, „Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries“ (eng), *Frontiers in chemistry*, Jg. 7, S. 522, doi: 10.3389/fchem.2019.00522, 2019.

- 
- [50] W. Liu *et al.*, „Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires“, *Nat Energy*, Jg. 2, Nr. 5, S. 2525, doi: 10.1038/nenergy.2017.35, 2017.
- [51] M. Keller *et al.*, „Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  in  $\text{P}(\text{EO})_{15}$  LiTFSI“, *Journal of Power Sources*, Jg. 353, S. 287–297, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.04.014, 2017.
- [52] Y. Li *et al.*, „Hybrid Polymer/Garnet Electrolyte with a Small Interfacial Resistance for Lithium-Ion Batteries“ (eng), *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Jg. 56, Nr. 3, S. 753–756, doi: 10.1002/anie.201608924, 2017.
- [53] P. Xu, D. H.S. Tan und Z. Chen, „Emerging trends in sustainable battery chemistries“, *Trends in Chemistry*, Jg. 3, Nr. 8, S. 620–630, doi: 10.1016/j.trechm.2021.04.007, 2021.
- [54] H. Kwak *et al.*, „Emerging Halide Superionic Conductors for All-Solid-State Batteries: Design, Synthesis, and Practical Applications“, *ACS Energy Lett.*, Jg. 7, Nr. 5, S. 1776–1805, doi: 10.1021/acseenergylett.2c00438, 2022.
- [55] M. Du, K. Liao, Q. Lu und Z. Shao, „Recent advances in the interface engineering of solid-state Li-ion batteries with artificial buffer layers: Challenges, materials, construction, and characterization“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 12, Nr. 6, S. 1780–1804, doi: 10.1039/c9ee00515c, 2019.
- [56] M. Ali *et al.*, „Current Trends in Nanoscale Interfacial Electrode Engineering for Sulfide - Based All - Solid - State Li - Ion Batteries “, *Energy Technol.*, Jg. 9, Nr. 5, S. 2001096, doi: 10.1002/ente.202001096, 2021.
- [57] Y. Lyu *et al.*, „An Overview on the Advances of  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes for Lithium - Ion Batteries “, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 11, Nr. 2, S. 2000982, doi: 10.1002/aenm.202000982, 2021.
- [58] J. Gao, S.-Q. Shi und H. Li, „Brief overview of electrochemical potential in lithium ion batteries“, *Chinese Phys. B*, Jg. 25, Nr. 1, S. 18210, doi: 10.1088/1674-1056/25/1/018210, 2016.
- [59] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2012, ISBN: 978-3-527-31546-8.
- [60] M. Ganser *et al.*, „An Extended Formulation of Butler-Volmer Electrochemical Reaction Kinetics Including the Influence of Mechanics“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 166, Nr. 4, H167-H176, doi: 10.1149/2.1111904jes, 2019.
- [61] E. M. Stuve, „Overpotentials in Electrochemical Cells“ in *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, G. Kreysa, K.-i. Ota und R. F. Savinell, Hg., New York, NY: Springer New York, 2014, S. 1445–1453, doi: 10.1007/978-1-4419-6996-5\_330.
- [62] Bobby, *What is overpotential in Battery?*, [Online] Verfügbar unter: <https://www.upsbatterycenter.com/blog/overpotential-battery/> (Zugriff am: 5. Juni 2022),

- 
- [63] S. Ernst, T. P. Heins, N. Schlüter und U. Schröder, „Capturing the Current-Overpotential Nonlinearity of Lithium-Ion Batteries by Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy (NLEIS) in Charge and Discharge Direction“, *Front. Energy Res.*, Jg. 7, S. 550, doi: 10.3389/fenrg.2019.00151, 2019.
- [64] J. Mindemark, M. J. Lacey, T. Bowden und D. Brandell, „Beyond PEO—Alternative host materials for Li<sup>+</sup>-conducting solid polymer electrolytes“, *Progress in Polymer Science*, Jg. 81, S. 114–143, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004, 2018.
- [65] E. Quartarone und P. Mustarelli, „Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: Recent advances and perspectives“, *Chem. Soc. Rev.*, Jg. 40, Nr. 5, S. 2525, doi: 10.1039/c0cs00081g, 2011.
- [66] J. Newman und K. E. Thomas-Alyea, *Electrochemical Systems*, 3. Aufl. s.l.: Wiley-Interscience, 2012, ISBN: 0-471-47756-7.
- [67] Y. Liu, Y.-B. Ma, W. Jaegermann, R. Hausbrand und B.-X. Xu, „Interface equilibrium modeling of all-solid-state lithium-ion thin film batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 454, S. 227892, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227892, 2020.
- [68] H. Du, X. Lin, Z. Xu und D. Chu, „Electric double-layer transistors: A review of recent progress“, *J Mater Sci*, Jg. 50, Nr. 17, S. 5641–5673, doi: 10.1007/s10853-015-9121-y, 2015.
- [69] E. Peled und S. Menkin, „Review—SEI: Past, Present and Future“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 164, Nr. 7, A1703-A1719, doi: 10.1149/2.1441707jes, 2017.
- [70] N. Schulz, R. Hausbrand, L. Dimesso und W. Jaegermann, „XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part I. Investigation of Initial Surface Chemistry“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 165, Nr. 5, A819-A832, doi: 10.1149/2.0061805jes, 2018.
- [71] N. Schulz, R. Hausbrand, C. Wittich, L. Dimesso und W. Jaegermann, „XPS-Surface Analysis of SEI Layers on Li-Ion Cathodes: Part II. SEI-Composition and Formation inside Composite Electrodes“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 165, Nr. 5, A833-A846, doi: 10.1149/2.0881803jes, 2018.
- [72] J. B. Goodenough und Y. Kim, „Challenges for Rechargeable Li Batteries“, *Chem. Mater.*, Jg. 22, Nr. 3, S. 587–603, doi: 10.1021/cm901452z, 2010.
- [73] R. Hausbrand, „Electronic energy levels at Li-ion cathode-liquid electrolyte interfaces: Concepts, experimental insights, and perspectives“ (eng), *The Journal of Chemical Physics*, Jg. 152, Nr. 18, S. 180902, doi: 10.1063/1.5143106, 2020.
- [74] T. Späth, D. Becker, N. Schulz, R. Hausbrand und W. Jaegermann, „Understanding the SEI Formation at Pristine Li-Ion Cathodes: Chemisorption and Reaction of DEC on LiCoO<sub>2</sub> Surfaces Studied by a Combined SXPS/HREELS Approach“, *Adv. Mater. Interfaces*, Jg. 4, Nr. 23, S. 1700567, doi: 10.1002/admi.201700567, 2017.

- 
- [75] A. Schwöbel, R. Hausbrand und W. Jaegermann, „Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission“, *Solid State Ionics*, Jg. 273, Nr. 6, S. 51–54, doi: 10.1016/j.ssi.2014.10.017, 2015.
- [76] P. Peljo und H. H. Girault, „Electrochemical potential window of battery electrolytes: The HOMO–LUMO misconception“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 11, Nr. 9, S. 2306–2309, doi: 10.1039/C8EE01286E, 2018.
- [77] S. Wenzel *et al.*, „Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte“, *Solid State Ionics*, Jg. 286, S. 24–33, doi: 10.1016/j.ssi.2015.11.034, 2016.
- [78] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann und J. Janek, „Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy“, *Solid State Ionics*, Jg. 278, S. 98–105, doi: 10.1016/j.ssi.2015.06.001, 2015.
- [79] Y. Kim *et al.*, „High voltage stability of  $\text{LiCoO}_2$  particles with a nano-scale Lipon coating“, *Electrochimica Acta*, Jg. 56, Nr. 19, S. 6573–6580, doi: 10.1016/j.electacta.2011.03.070, 2011.
- [80] S. Choudhury *et al.*, „Stabilizing polymer electrolytes in high-voltage lithium batteries“ (eng), *Nature communications*, Jg. 10, Nr. 1, S. 3091, doi: 10.1038/s41467-019-11015-0, 2019.
- [81] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Mita und T. Iwahori, „Fabrication of High-Voltage, High-Capacity All-Solid-State Lithium Polymer Secondary Batteries by Application of the Polymer Electrolyte/Inorganic Electrolyte Composite Concept“, *Chem. Mater.*, Jg. 17, Nr. 8, S. 2041–2045, doi: 10.1021/cm047846c, 2005.
- [82] Y. Kim *et al.*, „A Perspective on Coatings to Stabilize High-Voltage Cathodes:  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  with Sub-Nanometer Lipon Cycled with  $\text{LiPF}_6$  Electrolyte“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 160, Nr. 5, A3113-A3125, doi: 10.1149/2.017305jes, 2013.
- [83] D. Lin, Y. Liu und Y. Cui, „Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries“ (eng), *Nature nanotechnology*, Jg. 12, Nr. 3, S. 194–206, doi: 10.1038/NNANO.2017.16, 2017.
- [84] L. Wang, B. Chen, J. Ma, G. Cui und L. Chen, „Reviving lithium cobalt oxide-based lithium secondary batteries-toward a higher energy density“ (eng), *Chem. Soc. Rev.*, Jg. 47, Nr. 17, S. 6505–6602, doi: 10.1039/C8CS00322J, 2018.
- [85] J. Lai *et al.*, „Elektrolyte für wiederaufladbare Lithium - Luft - Batterien “, *Angew. Chem.*, Jg. 132, Nr. 8, S. 2994–3019, doi: 10.1002/ange.201903459, 2020.
- [86] J. C. Bachman *et al.*, „Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction“ (eng), *Chemical reviews*, Jg. 116, Nr. 1, S. 140–162, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563, 2016.

- 
- [87] A. Kim, S. Woo, M. Kang, H. Park und B. Kang, „Research Progresses of Garnet-Type Solid Electrolytes for Developing All-Solid-State Li Batteries“ (eng), *Frontiers in chemistry*, Jg. 8, S. 468, doi: 10.3389/fchem.2020.00468, 2020.
- [88] K. Timachova, H. Watanabe und N. P. Balsara, „Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Ion Transport and the Transference Number in Polymer Electrolytes“, *Macromolecules*, Jg. 48, Nr. 21, S. 7882–7888, doi: 10.1021/acs.macromol.5b01724, 2015.
- [89] P. G. Bruce, M. T. Hardgrave und C. A. Vincent, „The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method“, *Solid State Ionics*, 53-56, S. 1087–1094, doi: 10.1016/0167-2738(92)90295-Z, 1992.
- [90] P. G. Bruce, „Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes“, *Solid State Ionics*, 28-30, S. 918–922, doi: 10.1016/0167-2738(88)90304-9, 1988.
- [91] K. Pożyczka, M. Marzantowicz, J. R. Dygas und F. Krok, „Ionic Conductivity And Lithium Transference Number of Poly(Ethylene Oxide); LiTFSI System“, *Electrochimica Acta*, Jg. 227, S. 127–135, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.172, 2017.
- [92] L. Yue *et al.*, „All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries“, *Energy Storage Materials*, Jg. 5, S. 139–164, doi: 10.1016/j.ensm.2016.07.003, 2016.
- [93] M. Doyle, T. F. Fuller und J. Newman, „The importance of the lithium ion transference number in lithium/polymer cells“, *Electrochimica Acta*, Jg. 39, Nr. 13, S. 2073–2081, doi: 10.1016/0013-4686(94)85091-7, 1994.
- [94] S. Srivastava, J. L. Schaefer, Z. Yang, Z. Tu und L. A. Archer, „25<sup>th</sup> anniversary article: Polymer-particle composites: phase stability and applications in electrochemical energy storage“ (eng), *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Jg. 26, Nr. 2, S. 201–234, doi: 10.1002/adma.201303070, 2014.
- [95] A. J. Bhattacharyya, „Ion Transport in Liquid Salt Solutions with Oxide Dispersions: "Soggy Sand" Electrolytes“ (eng), *The journal of physical chemistry letters*, Jg. 3, Nr. 6, S. 744–750, doi: 10.1021/jz201617w, 2012.
- [96] A. I. Waidha *et al.*, „Compositional Dependence of Li-Ion Conductivity in Garnet-Rich Composite Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries-Toward Understanding the Drawbacks of Ceramic-Rich Composites“ (eng), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, doi: 10.1021/acsami.1c05846, 2021.
- [97] David Ensling, „Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten“. Dissertation, Materialwissenschaften / Oberflächenforschung, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2006, [Online] Verfügbar unter: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/epda/000818/>,

- 
- [98] W. D. Johnston, R. R. Heikes und D. Sestrich, „The preparation, crystallography, and magnetic properties of the  $\text{Li}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}$  system“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Jg. 7, Nr. 1, S. 1–13, doi: 10.1016/0022-3697(58)90175-6, 1958.
- [99] Z. Yang, R. Li und Z. Deng, „A deep study of the protection of Lithium Cobalt Oxide with polymer surface modification at 4.5 V high voltage“ (eng), *Scientific reports*, Jg. 8, Nr. 1, S. 863, doi: 10.1038/s41598-018-19176-6, 2018.
- [100] D. Enslin *et al.*, „Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of  $\text{LiCoO}_2$  Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation“, *Chem. Mater.*, Jg. 26, Nr. 13, S. 3948–3956, doi: 10.1021/cm501480b, 2014.
- [101] Q. Lin, Q.’a. Li, K. E. Gray und J. F. Mitchell, „Vapor Growth and Chemical Delithiation of Stoichiometric  $\text{LiCoO}_2$  Crystals“, *Crystal Growth & Design*, Jg. 12, Nr. 3, S. 1232–1238, doi: 10.1021/cg201238n, 2012.
- [102] A. Arya und A. L. Sharma, „Polymer electrolytes for lithium ion batteries: A critical study“, *Ionics*, Jg. 23, Nr. 3, S. 497–540, doi: 10.1007/s11581-016-1908-6, 2017.
- [103] D. E. Fenton, J. M. Parker und P. V. Wright, „Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)“, *Polymer*, Jg. 14, Nr. 11, S. 589, doi: 10.1016/0032-3861(73)90146-8, 1973.
- [104] C. Dingels, M. Schömer und H. Frey, „Die vielen Gesichter des Poly(ethylenglykol)s“, *Chemie in unserer Zeit*, Jg. 45, Nr. 5, S. 338–349, doi: 10.1002/ciuz.201100551, 2011.
- [105] S. Suriyakumar *et al.*, „Charge–discharge studies of all-solid-state  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$  cells with PEO-based composite electrolytes encompassing metal organic frameworks“, *RSC Adv.*, Jg. 6, Nr. 99, S. 97180–97186, doi: 10.1039/c6ra17962b, 2016.
- [106] C. Wang *et al.*, „Differentiated Lithium Salt Design for Multilayered PEO Electrolyte Enables a High-Voltage Solid-State Lithium Metal Battery“ (eng), *Advanced science (Weinheim, Baden-Wuerttemberg, Germany)*, Jg. 6, Nr. 22, S. 1901036, doi: 10.1002/advs.201901036, 2019.
- [107] F. B. Dias, L. Plomp und J. B.J. Veldhuis, „Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 88, Nr. 2, S. 169–191, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00529-7, 2000.
- [108] N. Manh, SukJungdon und KangYongku, „Semi-interpenetrating Solid Polymer Electrolyte for  $\text{LiCoO}_2$ -based Lithium Polymer Batteries Operated at Room Temperature“, *Journal of Electrochemical Science and Technology*, Jg. 10, Nr. 2, S. 250–255, 2019.
- [109] K. Hanai *et al.*, „Interfacial resistance of the  $\text{LiFePO}_4\text{-C}/\text{PEO-LiTFSI}$  composite electrode for dry-polymer lithium-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 196, Nr. 16, S. 6756–6761, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.079, 2011.

- 
- [110] Q. Yang *et al.*, „Surface-protected LiCoO<sub>2</sub> with ultrathin solid oxide electrolyte film for high-voltage lithium ion batteries and lithium polymer batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 388, S. 65–70, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.03.076, 2018.
- [111] C. F. N. Marchiori, R. P. Carvalho, M. Ebadi, D. Brandell und C. M. Araujo, „Understanding the Electrochemical Stability Window of Polymer Electrolytes in Solid-State Batteries from Atomic-Scale Modeling: The Role of Li-Ion Salts“, *Chem. Mater.*, Jg. 32, Nr. 17, S. 7237–7246, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c01489, 2020.
- [112] V. Aravindan, J. Gnanaraj, S. Madhavi und H.-K. Liu, „Lithium-Ion Conducting Electrolyte Salts for Lithium Batteries“, *Chem. Eur. J.*, Jg. 17, Nr. 51, S. 14326–14346, doi: 10.1002/chem.201101486, 2011.
- [113] O. V. Bushkova, T. V. Yaroslavtseva und Y. A. Dobrovolsky, „New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review)“, *Russ J Electrochem*, Jg. 53, Nr. 7, S. 677–699, doi: 10.1134/S1023193517070035, 2017.
- [114] R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edström und T. Vegge, „Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O<sub>2</sub> and Li–S“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 8, Nr. 7, S. 1905–1922, doi: 10.1039/c5ee01215e, 2015.
- [115] W. S. Tsang, C. L. Mak und K. H. Wong, „Epitaxial lithium fluoride films grown by pulsed laser deposition“, *Appl. Phys. A*, Jg. 77, Nr. 5, S. 693–696, doi: 10.1007/s00339-002-1894-6, 2003.
- [116] H. Yildirim, A. Kinaci, M. K. Y. Chan und J. P. Greeley, „First-Principles Analysis of Defect Thermodynamics and Ion Transport in Inorganic SEI Compounds: LiF and NaF“ (eng), *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 7, Nr. 34, S. 18985–18996, doi: 10.1021/acsami.5b02904, 2015.
- [117] S. Samarin, O. M. Artamonov, A. A. Suvorova, A. D. Sergeant und J. F. Williams, „Measurements of insulator band parameters using combination of single-electron and two-electron spectroscopy“, *Solid State Communications*, Jg. 129, Nr. 6, S. 389–393, doi: 10.1016/j.ssc.2003.11.008, 2004.
- [118] M. He, R. Guo, G. M. Hobold, H. Gao und B. M. Gallant, „The intrinsic behavior of lithium fluoride in solid electrolyte interphases on lithium“ (eng), *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Jg. 117, Nr. 1, S. 73–79, doi: 10.1073/pnas.1911017116, 2020.
- [119] Q. Zhang *et al.*, „Synergetic Effects of Inorganic Components in Solid Electrolyte Interphase on High Cycle Efficiency of Lithium Ion Batteries“ (eng), *Nano letters*, Jg. 16, Nr. 3, S. 2011–2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b05283, 2016.
- [120] S. Lorget, R. Usiskin und J. Maier, „Transport and Charge Carrier Chemistry in Lithium Oxide“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 166, Nr. 10, A2215–A2220, doi: 10.1149/2.1121910jes, 2019.

- 
- [121] M. Haruta, Y. Kijima, R. Hioki, T. Doi und M. Inaba, „Artificial lithium fluoride surface coating on silicon negative electrodes for the inhibition of electrolyte decomposition in lithium-ion batteries: Visualization of a solid electrolyte interphase using in situ AFM“ (eng), *Nanoscale*, Jg. 10, Nr. 36, S. 17257–17264, doi: 10.1039/c8nr05354e, 2018.
- [122] L. Chen *et al.*, „Novel ALD Chemistry Enabled Low-Temperature Synthesis of Lithium Fluoride Coatings for Durable Lithium Anodes“ (eng), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Jg. 10, Nr. 32, S. 26972–26981, doi: 10.1021/acsami.8b04573, 2018.
- [123] Y. Yang, Z. Wang, R. Zhou, H. Guo und X. Li, „Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries“, *Materials Letters*, Jg. 184, Nr. 5, S. 65–68, doi: 10.1016/j.matlet.2016.08.006, 2016.
- [124] D. Lin *et al.*, „Conformal Lithium Fluoride Protection Layer on Three-Dimensional Lithium by Nonhazardous Gaseous Reagent Freon“ (eng), *Nano letters*, Jg. 17, Nr. 6, S. 3731–3737, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b01020, 2017.
- [125] L. Zhang, K. Zhang, Z. Shi und S. Zhang, „LiF as an Artificial SEI Layer to Enhance the High-Temperature Cycle Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ “ (eng), *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Jg. 33, Nr. 42, S. 11164–11169, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b02031, 2017.
- [126] K. Liu *et al.*, „Synergistic Effect of  $\text{F}^-$  Doping and LiF Coating on Improving the High-Voltage Cycling Stability and Rate Capacity of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries“ (eng), *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 10, Nr. 40, S. 34153–34162, doi: 10.1021/acsami.8b10016, 2018.
- [127] E. J. Cussen, „The structure of lithium garnets: Cation disorder and clustering in a new family of fast  $\text{Li}^+$  conductors“ (eng), *Chemical communications (Cambridge, England)*, Nr. 4, S. 412–413, doi: 10.1039/B514640B., 2006.
- [128] F. Han, Y. Zhu, X. He, Y. Mo und C. Wang, „Electrochemical Stability of  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  Solid Electrolytes“, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 6, Nr. 8, S. 1501590, doi: 10.1002/aenm.201501590, 2016.
- [129] J.-F. Wu, W. K. Pang, V. K. Peterson, L. Wei und X. Guo, „Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries“ (eng), *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 9, Nr. 14, S. 12461–12468, doi: 10.1021/acsami.7b00614, 2017.
- [130] L. Xu *et al.*, „Garnet Solid Electrolyte for Advanced All - Solid - State Li Batteries “, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 11, Nr. 2, S. 2000648, doi: 10.1002/aenm.202000648, 2021.
- [131] M. P. O'Callaghan und E. J. Cussen, „Lithium dimer formation in the Li-conducting garnets  $\text{Li}_{5+x}\text{Ba}_x\text{La}_{3-x}\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $0 < x < \text{or} = 1.6$ )“ (eng), *Chemical communications (Cambridge, England)*, Nr. 20, S. 2048–2050, doi: 10.1039/B700369B, 2007.

- 
- [132] A. Sharafi *et al.*, „Impact of air exposure and surface chemistry on Li–Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> interfacial resistance“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 5, Nr. 26, S. 13475–13487, doi: 10.1039/c7ta03162a, 2017.
- [133] U. Farooq *et al.*, „Microstructure evolution and transport properties of garnet-type Li<sub>6.5</sub>La<sub>2.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>TaZrO<sub>12</sub> electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries“, *Applied Surface Science*, Jg. 510, S. 145399, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145399, 2020.
- [134] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, ISBN: 978-3-642-27380-3.
- [135] J. C. Vickerman, *Surface analysis: The principal techniques*, 2. Aufl. Chichester: Wiley, 2009, ISBN: 978-0-470-01763-0.
- [136] H. R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques*, 1. Aufl. s.l.: Springer-Verlag, 2007, ISBN: 978-3-540-30277-3.
- [137] J. F. Moulder *et al.*, Hg., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics, 1995, ISBN: 0-9648124-1-x.
- [138] D. R. Vij, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*. Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2006, ISBN: 978-0387-32497-5.
- [139] J. Végh, „The Shirley background revised“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 151, Nr. 3, S. 159–164, doi: 10.1016/j.elspec.2005.12.002, 2006.
- [140] F. S. Roberts, S. L. Anderson, A. C. Reber und S. N. Khanna, „Initial and Final State Effects in the Ultraviolet and X-ray Photoelectron Spectroscopy (UPS and XPS) of Size-Selected Pd n Clusters Supported on TiO<sub>2</sub> (110)“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 119, Nr. 11, S. 6033–6046, doi: 10.1021/jp512263w, 2015.
- [141] J. C. Woicik, Hg., *Hard x-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES)*. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016, ISBN: 978-3-319-24043-5.
- [142] J. A. Gardella, S. A. Ferguson und R. L. Chin, „ $\pi^* \leftarrow \pi$  Shakeup Satellites for the Analysis of Structure and Bonding in Aromatic Polymers by X-Ray Photoelectron Spectroscopy “, *Appl Spectrosc*, Jg. 40, Nr. 2, S. 224–232, doi: 10.1366/0003702864509565, 1986.
- [143] M. F. Sunding *et al.*, „XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 184, Nr. 7, S. 399–409, doi: 10.1016/j.elspec.2011.04.002, 2011.
- [144] A. J. Signorelli und R. G. Hayes, „X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Various Core Levels of Lanthanide Ions: The Roles of Monopole Excitation and Electrostatic Coupling“, *Phys. Rev. B*, Jg. 8, Nr. 1, S. 81–86, doi: 10.1103/PhysRevB.8.81, 1973.

- 
- [145] D. F. Mullica, C. K. C. L. Lok, H. O. Perkins und V. Young, „X-ray photoelectron final-state screening in La(OH)<sub>3</sub>: A multiplet structural analysis“ (eng), *Physical review. B, Condensed matter*, Jg. 31, Nr. 6, S. 4039–4042, doi: 10.1103/PhysRevB.31.4039, 1985.
- [146] Casa Software Ltd., *CasaXPS*, Version 2.3.22PR1.0, Windows 10, [Online] Verfügbar unter: <http://www.casaxps.com/>, 2019.
- [147] C. D. Wagner, „Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 32, Nr. 2, S. 99–102, doi: 10.1016/0368-2048(83)85087-7, 1983.
- [148] J. H. Scofield, *Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500 keV*. doi: 10.2172/4545040, 1973.
- [149] D. R. Baer *et al.*, „XPS guide: Charge neutralization and binding energy referencing for insulating samples“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Jg. 38, Nr. 3, S. 31204, doi: 10.1116/6.0000057, 2020.
- [150] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005, ISBN: 978-3-540-26360-9.
- [151] Aparentas, *Laborpraxis Band 4: Analytische Methoden*, 6. Aufl. Cham: Springer, 2017, ISBN: 978-3-0348-0972-6.
- [152] R. Dachauer, O. Clemens, K. Lakus - Wollny, T. Mayer und W. Jaegermann, „Characterization of Methylammonium Lead Iodide Thin Films Fabricated by Exposure of Lead Iodide Layers to Methylammonium Iodide Vapor in a Closed Crucible Transformation Process“, *Phys. Status Solidi A*, Jg. 216, Nr. 11, S. 1800894, doi: 10.1002/pssa.201800894, 2019.
- [153] J. Tauc, „Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si“, *Materials Research Bulletin*, Jg. 3, Nr. 1, S. 37–46, doi: 10.1016/0025-5408(68)90023-8, 1968.
- [154] D. Held und P. Kilz, „Size-exclusion chromatography as a useful tool for the assessment of polymer quality and determination of macromolecular properties“, *Chemistry Teacher International*, Jg. 3, Nr. 2, S. 77–103, doi: 10.1515/cti-2020-0024, 2021.
- [155] E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*, 2. Aufl., 2005, ISBN: 0-471-64749-7.
- [156] A. Risse, *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik*. Wiesbaden: Imprint Vieweg+Teubner Verlag, 2012, ISBN: 978-3-8348-1519-4.
- [157] D. Depla und S. Mahieu, *Reactive sputter deposition*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008, ISBN: 978-3-540-76662-9.
- [158] *Materials Science of Thin Films*. Elsevier, 2002, ISBN: 9780125249751.

- 
- [159] Kurt J. Lesker Company, *CAD Element: Lineardurchführung + XY Tisch, TTX63-63-400-H*, [Online] Verfügbar unter: <https://de.lesker.com/> (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [160] Pfeiffer Vacuum GmbH, *CAD Element: Druckmessdosen und Turbopumpen*, [Online] Verfügbar unter: <https://www.pfeiffer-vacuum.com/de/> (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [161] Thorlabs Inc., *CAD Element: Blei-Zirkonat-Titanat Bimorph-Piezoaktor PB4NB2S*, [Online] Verfügbar unter: <https://www.thorlabs.de/index.cfm> (Zugriff am: 6. Mai 2020),
- [162] Y. Gassenbauer, „Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberflächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden“. Dissertation, Oberflächenforschung, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2007, [Online] Verfügbar unter: <https://tubiblio.ulb.tu-darmstadt.de/29769/>,
- [163] SAES Getters Group, *Alkali Metal Dispensers: AMD Brochure\_0*, [Online] Verfügbar unter: [https://www.saesgetters.com/sites/default/files/AMD%20Brochure\\_0.pdf](https://www.saesgetters.com/sites/default/files/AMD%20Brochure_0.pdf) (Zugriff am: 6. Mai 2020),
- [164] ULVAC-PHI Inc., *MultiPak*, Version 9.1.0.9, Windows XP / Win 10, 13.05.2010.
- [165] Casa Software Ltd, *CasaXPS: Line Shapes*, [Online] Verfügbar unter: [http://www.casaxps.com/help\\_manual/line\\_shapes.htm](http://www.casaxps.com/help_manual/line_shapes.htm) (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [166] G. K. Wertheim, „Deconvolution and smoothing: Applications in ESCA“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 6, Nr. 3, S. 239–251, doi: 10.1016/0368-2048(75)80019-3, 1975.
- [167] C. J. Powell und A. Jablonski, *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database: Version 1.2*, Gaithersburg, 2010.
- [168] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, *Daten des Strahlrohres UE56-2 PGM2*, [Online] Verfügbar unter: [https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama\\_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1633&typoid=](https://www.helmholtz-berlin.de/pubbin/igama_output?modus=einzel&sprache=en&gid=1633&typoid=) (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [169] C. Loho, „Advanced Chemical Vapor Deposition Methods for All-Solid-State, Conversion-Type and 3D Li-Ion Battery Concepts“. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2018, [Online] Verfügbar unter: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/7577/>,
- [170] Manuel Donzelli, „LA-CVD Präparation von Granat Dünnschichten: - Dissertation in Vorbereitung“. Dissertation.
- [171] P. Kurzweil, *Chemie*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015, ISBN: 978-3-658-08659-6.
- [172] N. S. Vrandečić, M. Erceg, M. Jakić und I. Klarić, „Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight“, *Thermochimica Acta*, Jg. 498, 1-2, S. 71–80, doi: 10.1016/j.tca.2009.10.005, 2010.

- 
- [173] T. Dufour, J. Hubert, N. Vandencastele und F. Reniers, „Chemical mechanisms inducing a dc current measured in the flowing post-discharge of an RF He–O<sub>2</sub> plasma torch“, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Jg. 21, Nr. 4, S. 45013, doi: 10.1088/0963-0252/21/4/045013, 2012.
- [174] C. Wittich, „Perowskitesolarzellen - Entwicklung und Charakterisierung“. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2019, [Online] Verfügbar unter: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/9001>,
- [175] A. Choukourov *et al.*, „Vacuum thermal degradation of poly(ethylene oxide)“ (eng), *The journal of physical chemistry. B*, Jg. 113, Nr. 10, S. 2984–2989, doi: 10.1021/jp8107107, 2009.
- [176] M. M. Fares, J. Hacaloglu und S. Suzer, „Characterization of degradation products of polyethylene oxide by pyrolysis mass spectrometry“, *European Polymer Journal*, Jg. 30, Nr. 7, S. 845–850, doi: 10.1016/0014-3057(94)90013-2, 1994.
- [177] Sigma Aldrich, *Poly(ethylene glycol) 400: CAS Number 25322-68-3*, [Online] Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/81170?lang=de&region=DE> (Zugriff am: 22. Juni 2020),
- [178] G. Johansson, J. Hedman, A. Berndtsson, M. Klasson und R. Nilsson, „Calibration of electron spectra“, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Jg. 2, Nr. 3, S. 295–317, doi: 10.1016/0368-2048(73)80022-2, 1973.
- [179] M. Fingerle, T. Späth, N. Schulz und R. Hausbrand, „Adsorption of ethylene carbonate on lithium cobalt oxide thin films: A synchrotron-based spectroscopic study of the surface chemistry“, *Chemical Physics*, 498-499, S. 19–24, doi: 10.1016/j.chemphys.2017.09.004, 2017.
- [180] G. G. Eshetu *et al.*, „In-Depth Interfacial Chemistry and Reactivity Focused Investigation of Lithium–Imide- and Lithium–Imidazole-Based Electrolytes“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Jg. 8, Nr. 25, S. 16087–16100, doi: 10.1021/acsami.6b04406, 2016.
- [181] D. Enslin, M. Stjerndahl, A. Nyttén, T. Gustafsson und J. O. Thomas, „A comparative XPS surface study of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>/C cycled with LiTFSI- and LiPF<sub>6</sub> -based electrolytes“, *J. Mater. Chem.*, Jg. 19, Nr. 1, S. 82–88, doi: 10.1039/B813099J, 2009.
- [182] M. J. Lacey *et al.*, „The Li–S battery: An investigation of redox shuttle and self-discharge behaviour with LiNO<sub>3</sub>-containing electrolytes“, *RSC Adv.*, Jg. 6, Nr. 5, S. 3632–3641, doi: 10.1039/C5RA23635E, 2016.
- [183] P. Louette, F. Bodino und J.-J. Pireaux, „Poly(ethylene oxide) (PEO) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra“, *Surface Science Spectra*, Jg. 12, Nr. 1, S. 59–63, doi: 10.1116/11.20050912, 2005.
- [184] D. I. Patel *et al.*, „Ethylene glycol, by near-ambient pressure XPS“, *Surface Science Spectra*, Jg. 26, Nr. 2, S. 24007, doi: 10.1116/1.5119256, 2019.

- 
- [185] R. Dedryvère *et al.*, „XPS Identification of the Organic and Inorganic Components of the Electrode/Electrolyte Interface Formed on a Metallic Cathode“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 152, Nr. 4, A689, doi: 10.1149/1.1861994, 2005.
- [186] A. Choukourov *et al.*, „Poly(ethylene oxide)-like Plasma Polymers Produced by Plasma-Assisted Vacuum Evaporation“, *Plasma Processes Polym.*, Jg. 7, Nr. 6, S. 445–458, doi: 10.1002/ppap.200900153, 2010.
- [187] A. Brindley, S. S. Davis, M. C. Davies und J. F. Watts, „Polystyrene Colloids with Surface-Grafted Polyethylene Oxide as Model Systems for Site-Specific Drug Delivery“, *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 171, Nr. 1, S. 150–161, doi: 10.1006/jcis.1995.1161, 1995.
- [188] S. Xue *et al.*, „Ab initio calculations of the atomic and electronic structures of crystalline PEO<sub>3</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> electrolytes“, *Computational Materials Science*, Jg. 112, S. 170–174, doi: 10.1016/j.commatsci.2015.10.035, 2016.
- [189] V. M. Mohan, P. B. Bhargav, V. Raja, A. K. Sharma und V. V. R. Narasimha Rao, „Optical and Electrical Properties of Pure and Doped PEO Polymer Electrolyte Films“, *Soft Materials*, Jg. 5, Nr. 1, S. 33–46, doi: 10.1080/15394450701405291, 2007.
- [190] C. Wang *et al.*, „Suppression of Lithium Dendrite Formation by Using LAGP-PEO (LiTFSI) Composite Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode Modified by PEO (LiTFSI) in All-Solid-State Lithium Batteries“ (eng), *ACS applied materials & interfaces*, Jg. 9, Nr. 15, S. 13694–13702, doi: 10.1021/acsami.7b00336, 2017.
- [191] S. Wang *et al.*, „Unveiling the Role of tBP-LiTFSI Complexes in Perovskite Solar Cells“ (eng), *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 140, Nr. 48, S. 16720–16730, doi: 10.1021/jacs.8b09809, 2018.
- [192] M. S. Ding und K. Xu, „Phase Diagram, Conductivity, and Glass Transition of LiTFSI–H<sub>2</sub>O Binary Electrolytes“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 122, Nr. 29, S. 16624–16629, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b05193, 2018.
- [193] M. Kerner, N. Plylahan, J. Scheers und P. Johansson, „Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts“, *RSC Adv.*, Jg. 6, Nr. 28, S. 23327–23334, doi: 10.1039/c5ra25048j, 2016.
- [194] Z. Lu, L. Yang und Y. Guo, „Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis“, *Journal of Power Sources*, Jg. 156, Nr. 2, S. 555–559, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.085, 2006.
- [195] M. Kerner, N. Plylahan, J. Scheers und P. Johansson, „Ionic liquid based lithium battery electrolytes: Fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions?“ (eng), *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 17, Nr. 29, S. 19569–19581, doi: 10.1039/C5CP01891A, 2015.

- 
- [196] H. de Vries, S. Jeong und S. Passerini, „Ternary polymer electrolytes incorporating pyrrolidinium-imide ionic liquids“, *RSC Adv.*, Jg. 5, Nr. 18, S. 13598–13606, doi: 10.1039/c4ra16070c, 2015.
- [197] J. Huang und A. F. Hollenkamp, „Thermal Behavior of Ionic Liquids Containing the FSI Anion and the Li<sup>+</sup> Cation“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 114, Nr. 49, S. 21840–21847, doi: 10.1021/jp107740p, 2010.
- [198] C. Zu, N. Azimi, Z. Zhang und A. Manthiram, „Insight into lithium–metal anodes in lithium–sulfur batteries with a fluorinated ether electrolyte“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 3, Nr. 28, S. 14864–14870, doi: 10.1039/c5ta03195h, 2015.
- [199] B. S. Parimalam und B. L. Lucht, „Reduction Reactions of Electrolyte Salts for Lithium Ion Batteries: LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiDFOB, LiBOB, and LiTFSI“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 165, Nr. 2, A251-A255, doi: 10.1149/2.0901802jes, 2018.
- [200] C. C. Nguyen, S.-W. Woo und S.-W. Song, „Understanding the Interfacial Processes at Silicon–Copper Electrodes in Ionic Liquid Battery Electrolyte“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 116, Nr. 28, S. 14764–14771, doi: 10.1021/jp3019815, 2012.
- [201] O. Mashtalir, M. Nguyen, E. Bodoïn, L. Swonger und S. P. O'Brien, „High-Purity Lithium Metal Films from Aqueous Mineral Solutions“ (eng), *ACS omega*, Jg. 3, Nr. 1, S. 181–187, doi: 10.1021/acsomega.7b01501, 2018.
- [202] A. Guéguen, P. Novák und E. J. Berg, „XPS Study of the Interface Evolution of Carbonaceous Electrodes for Li-O<sub>2</sub> Batteries during the 1<sup>st</sup> Cycle“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 163, Nr. 13, A2545-A2550, doi: 10.1149/2.0351613jes, 2016.
- [203] H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi und M. Nomura, „XAFS and TOF–SIMS analysis of SEI layers on electrodes“, *Journal of Power Sources*, 119-121, S. 567–571, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00291-X, 2003.
- [204] N. Togasaki, R. Shibamura, T. Naruse, T. Momma und T. Osaka, „Prevention of redox shuttle using electropolymerized polypyrrole film in a lithium–oxygen battery“, *APL Materials*, Jg. 6, Nr. 4, S. 47704, doi: 10.1063/1.5011135, 2018.
- [205] W. Yao *et al.*, „Vinyl ethylene sulfite as a new additive in propylene carbonate-based electrolyte for lithium ion batteries“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 2, Nr. 10, S. 1102, doi: 10.1039/b905162g, 2009.
- [206] C. Guimon, A. Gervasini und A. Auroux, „XPS Study of the Adsorption of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> over Supported Tin Dioxide Catalysts Used in de-NO<sub>x</sub> Catalytic Reaction“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 105, Nr. 42, S. 10316–10325, doi: 10.1021/jp0108869, 2001.
- [207] R. Dedryvère *et al.*, „XPS Valence Characterization of Lithium Salts as a Tool to Study Electrode/Electrolyte Interfaces of Li-Ion Batteries“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 110, Nr. 26, S. 12986–12992, doi: 10.1021/jp061624f, 2006.

- 
- [208] H. Kim *et al.*, „In Situ Formation of Protective Coatings on Sulfur Cathodes in Lithium Batteries with LiFSI-Based Organic Electrolytes“, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 5, Nr. 6, S. 1401792, doi: 10.1002/aenm.201401792, 2015.
- [209] V. Sharova *et al.*, „Comparative study of imide-based Li salts as electrolyte additives for Li-ion batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 375, S. 43–52, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.045, 2018.
- [210] I. Ismail, A. Noda, A. Nishimoto und M. Watanabe, „XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes“, *Electrochimica Acta*, Jg. 46, 10-11, S. 1595–1603, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00758-1, 2001.
- [211] A. V. Naumkin, I. O. Volkov und D. R. Tur, „Effect of X-rays on the surface composition of polyphosphazene: X-ray photoelectron spectroscopic study“, *Polym. Sci. Ser. A*, Jg. 51, Nr. 5, S. 537–541, doi: 10.1134/S0965545X09050071, 2009.
- [212] B. Philippe *et al.*, „Improved performances of nanosilicon electrodes using the salt LiFSI: A photoelectron spectroscopy study“ (eng), *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 135, Nr. 26, S. 9829–9842, doi: 10.1021/ja403082s, 2013.
- [213] M. D. Duca, C. L. Plosceanu und T. Pop, „Effect of X-rays on poly(vinylidene fluoride) in X-ray photoelectron spectroscopy“, *J. Appl. Polym. Sci.*, Jg. 67, Nr. 13, S. 2125–2129, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19980328)67:13<2125::AID-APP2>3.0.CO;2-G, 1998.
- [214] Chandra Prabowo, „Photoemission Spectroscopy Studies of p-doped spiro-MeOTAD Prepared from Solution and by Thermal Co-evaporation“. Masterthesis, Materialwissenschaften / Oberflächenforschung, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2020.
- [215] S. M. M. Yasin, S. Ibrahim und M. R. Johan, „Effect of zirconium oxide nanofiller and dibutyl phthalate plasticizer on ionic conductivity and optical properties of solid polymer electrolyte“ (eng), *TheScientificWorldJournal*, Jg. 2014, S. 547076, doi: 10.1155/2014/547076, 2014.
- [216] Y. He *et al.*, „Ion association tailoring SEI composition for Li metal anode protection“, *Journal of Energy Chemistry*, Jg. 45, S. 1–6, doi: 10.1016/j.jechem.2019.09.033, 2020.
- [217] T. T. Beyene *et al.*, „Concentrated Dual-Salt Electrolyte to Stabilize Li Metal and Increase Cycle Life of Anode Free Li-Metal Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 166, Nr. 8, A1501-A1509, doi: 10.1149/2.0731908jes, 2019.
- [218] S. Miranda, A. Vilanova, T. Lopes und A. Mendes, „TiO<sub>2</sub>-coated window for facilitated gas evolution in PEC solar water splitting“, *RSC Adv.*, Jg. 7, Nr. 47, S. 29665–29671, doi: 10.1039/c7ra01923h, 2017.
- [219] T. Späth, „Oberflächenspektroskopische Untersuchungen der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche in Lithium-Ionen-Batterien“. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2018, [Online] Verfügbar unter: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/7581/>,

- 
- [220] Philipp E. Müller, „Lithium fluoride thin films for the interface modification in hybrid solid electrolytes“. Masterthesis, Department 11 – Material and Earth Sciences, Research group Surface Science, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2019.
- [221] K. Persson, „Materials Data on LiF (SG:225) by Materials Project“, doi: 10.17188/1187787, 2014.
- [222] P. D. Preto, V. Balraj und B. S. Dhabekar, „Preparation, thermoluminescence and photoluminescence properties of LiF: Mg,Cu,B phosphor“, *Optik*, Jg. 127, Nr. 22, S. 10850–10857, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.08.112, 2016.
- [223] M. N. Khan, M. A. M. Khan, A. S. Al Dwayyan und J. P. Labis, „Comparative Study on Electronic, Emission, Spontaneous Property of Porous Silicon in Different Solvents“, *Journal of Nanomaterials*, Jg. 2014, Nr. 3, S. 1–14, doi: 10.1155/2014/682571, 2014.
- [224] C. Li, L. Gu und J. Maier, „Enhancement of the Li Conductivity in LiF by Introducing Glass/Crystal Interfaces“, *Adv. Funct. Mater.*, Jg. 22, Nr. 6, S. 1145–1149, doi: 10.1002/adfm.201101798, 2012.
- [225] J. Pan, Y.-T. Cheng und Y. Qi, „General method to predict voltage-dependent ionic conduction in a solid electrolyte coating on electrodes“, *Phys. Rev. B*, Jg. 91, Nr. 13, doi: 10.1103/PhysRevB.91.134116, 2015.
- [226] M. Ebrahiminia, J. Hooper und D. Bedrov, „Structural, Mechanical, and Dynamical Properties of Amorphous Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from Molecular Dynamics Simulations“, *Crystals*, Jg. 8, Nr. 12, S. 473, doi: 10.3390/cryst8120473, 2018.
- [227] B. Boukamp, „Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: Recent advances“, *Solid State Ionics*, Jg. 169, 1-4, S. 65–73, doi: 10.1016/j.ssi.2003.07.002, 2004.
- [228] Verena Wurster, „Elektrochemische Charakterisierung der Grenzflächen von Kompositkathoden im System LiFePO<sub>4</sub>/Polymerelektrolyt“. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2019, [Online] Verfügbar unter: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/8967>,
- [229] S. Tanaka, M. Taniguchi und H. Tanigawa, „XPS and UPS studies on electronic structure of Li<sub>2</sub>O“, *Journal of Nuclear Materials*, 283-287, S. 1405–1408, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00251-8, 2000.
- [230] Alfa Aesar, 41832 Lithium oxide, 99.5% (metals basis), [Online] Verfügbar unter: <https://www.alfa.com/de/catalog/041832/> (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [231] Alfa Aesar, 44471 Lithium hydroxide, anhydrous, 99.995% (metals basis), [Online] Verfügbar unter: <https://www.alfa.com/de/catalog/044471/> (Zugriff am: 5. Juni 2022),
- [232] D. R. Lide, Hg., *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 86. Aufl. Boca Raton: CRC Press, 2005, ISBN: 978-0849304866.

- 
- [233] J. Zheng *et al.*, „Highly Stable Operation of Lithium Metal Batteries Enabled by the Formation of a Transient High-Concentration Electrolyte Layer“, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 6, Nr. 8, S. 1502151, doi: 10.1002/aenm.201502151, 2016.
- [234] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao und X. Hong, „Properties of surface film on lithium anode with LiNO<sub>3</sub> as lithium salt in electrolyte solution for lithium–sulfur batteries“, *Electrochimica Acta*, Jg. 83, S. 78–86, doi: 10.1016/j.electacta.2012.07.118, 2012.
- [235] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao und X. Hong, „On the role of polysulfides for a stable solid electrolyte interphase on the lithium anode cycled in lithium–sulfur batteries“, *Journal of Power Sources*, Jg. 236, S. 181–187, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.02.072, 2013.
- [236] R. Schmitt, G. Schuh, H. H. Merschroth, S. Meiniger und E. Abele, Hg., *Examination of Discretised Mini-channel Elements for the Transport of Air Manufactured by Selective Laser Melting: Advances in Production Research*. Springer International Publishing: Springer International Publishing, 2019.
- [237] K. N. Wood und G. Teeter, „XPS on Li-Battery-Related Compounds: Analysis of Inorganic SEI Phases and a Methodology for Charge Correction“, *ACS Appl. Energy Mater.*, Jg. 1, Nr. 9, S. 4493–4504, doi: 10.1021/acsaem.8b00406, 2018.
- [238] J. J. Yeh und I. Lindau, „Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ “, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Jg. 32, Nr. 1, S. 1–155, doi: 10.1016/0092-640X(85)90016-6, 1985.
- [239] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu und Y. S. Meng, „Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes“ (eng), *Chemical reviews*, Jg. 120, Nr. 14, S. 6878–6933, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00101, 2020.
- [240] D. Enslin, A. Thißen, Y. Gassenbauer, A. Klein und W. Jaegermann, „In-Situ Preparation and Analysis of Functional Oxides“, *Adv. Eng. Mater.*, Jg. 7, Nr. 10, S. 945–949, doi: 10.1002/adem.200500125, 2005.
- [241] R. A. Quinlan, Y.-C. Lu, D. Kwabi, Y. Shao-Horn und A. N. Mansour, „XPS Investigation of the Electrolyte Induced Stabilization of LiCoO<sub>2</sub> and “AlPO<sub>4</sub>”-Coated LiCoO<sub>2</sub> Composite Electrodes“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 163, Nr. 2, A300-A308, doi: 10.1149/2.0851602jes, 2015.
- [242] D. Becker, G. Cherkashinin, R. Hausbrand und W. Jaegermann, „Adsorption of Diethyl Carbonate on LiCoO<sub>2</sub> Thin Films: Formation of the Electrochemical Interface“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 118, Nr. 2, S. 962–967, doi: 10.1021/jp405714x, 2013.
- [243] K. P. C. Yao *et al.*, „Thermal Stability of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 160, Nr. 6, A824-A831, doi: 10.1149/2.069306jes, 2013.

- 
- [244] 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*, Jg. 257, Nr. 7, S. 2717–2730, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.10.051, 2011.
- [245] J. Alvarado *et al.*, „Bisalt ether electrolytes: A pathway towards lithium metal batteries with Ni-rich cathodes“, *Energy Environ. Sci.*, Jg. 12, Nr. 2, S. 780–794, doi: 10.1039/c8ee02601g, 2019.
- [246] É. Kiss, J. Samu, A. Tóth und I. Bertóti, „Novel Ways of Covalent Attachment of Poly(ethylene oxide) onto Polyethylene: Surface Modification and Characterization by XPS and Contact Angle Measurements“, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Jg. 12, Nr. 6, S. 1651–1657, doi: 10.1021/la9505879, 1996.
- [247] C. Fiedler, B. Luerssen, M. Rohnke, J. Sann und J. Janek, „XPS and SIMS Analysis of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Formed by Ether-Based Electrolytes“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 164, Nr. 14, A3742-A3749, doi: 10.1149/2.0851714jes, 2017.
- [248] W. J. Lee *et al.*, „Depth profile studies on nickel rich cathode material surfaces after cycling with an electrolyte containing vinylene carbonate at elevated temperature“ (eng), *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 16, Nr. 32, S. 17062–17071, doi: 10.1039/c4cp02075h, 2014.
- [249] N.-P. Huang *et al.*, „Poly(l-lysine)-g-poly(ethylene glycol) Layers on Metal Oxide Surfaces: Surface-Analytical Characterization and Resistance to Serum and Fibrinogen Adsorption“, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Jg. 17, Nr. 2, S. 489–498, doi: 10.1021/la000736, 2001.
- [250] D. Bar-Tow, „A Study of Highly Oriented Pyrolytic Graphite as a Model for the Graphite Anode in Li-Ion Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 146, Nr. 3, S. 824, doi: 10.1149/1.1391688, 1999.
- [251] T. Yoon, N. Chapman, D. M. Seo und B. L. Lucht, „Lithium Salt Effects on Silicon Electrode Performance and Solid Electrolyte Interphase (SEI) Structure, Role of Solution Structure on SEI Formation“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 164, Nr. 9, A2082-A2088, doi: 10.1149/2.1421709jes, 2017.
- [252] X.-B. Cheng *et al.*, „A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode“ (eng), *Advanced science (Weinheim, Baden-Wuerttemberg, Germany)*, Jg. 3, Nr. 3, S. 1500213, doi: 10.1002/advs.201500213, 2016.
- [253] A. Shchukarev und D. Korolkov, „XPS Study of group IA carbonates“, *Open Chemistry*, Jg. 2, Nr. 2, S. 157, doi: 10.2478/BF02475578, 2004.
- [254] M. W. Chase, *NIST-JANAF thermochemical tables*, 4. Aufl. Woodbury, NY: American Institute of Physics, 1998, ISBN: 1-56396-831-2.

- 
- [255] A. Maercker, „Etherspaltungen mit Organoalkalimetall-Verbindungen und Alkalimetallen“, *Angew. Chem.*, Jg. 99, Nr. 10, S. 1002–1019, doi: 10.1002/ange.19870991006, 1987.
- [256] S. T. Ranecky, „Preparation and characterisation of lithium cobalt oxides with under-stoichiometric lithium content“. Masterthesis, Institute of Materials and Earth Science; Surface Science Group, TU Darmstadt, Darmstadt, 2017.
- [257] Y. Sun *et al.*, „Stabilized Li<sub>3</sub>N for efficient battery cathode prelithiation“, *Energy Storage Materials*, Jg. 6, S. 119–124, doi: 10.1016/j.ensm.2016.10.004, 2017.
- [258] Y. Shan, L. Li und X. Yang, „Solid-State Polymer Electrolyte Solves the Transfer of Lithium Ions between the Solid–Solid Interface of the Electrode and the Electrolyte in Lithium–Sulfur and Lithium-Ion Batteries“, *ACS Appl. Energy Mater.*, Jg. 4, Nr. 5, S. 5101–5112, doi: 10.1021/acsaem.1c00658, 2021.
- [259] D. Aurbach *et al.*, „Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems“, *Journal of Power Sources*, Jg. 68, Nr. 1, S. 91–98, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02575-5, 1997.
- [260] D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter und H. Cohen, „X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium Surfaces Prepared in Several Important Electrolyte Solutions. A Comparison with Previous Studies by Fourier Transform Infrared Spectroscopy“, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, Jg. 12, Nr. 16, S. 3991–4007, doi: 10.1021/la9600762, 1996.
- [261] K. Harrison und L. B. Hazell, „The determination of uncertainties in quantitative XPS/AES and its impact on data acquisition strategy“, *Surf. Interface Anal.*, Jg. 18, Nr. 5, S. 368–376, doi: 10.1002/sia.740180510, 1992.
- [262] L. Cheng *et al.*, „The origin of high electrolyte–electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Jg. 16, Nr. 34, S. 18294–18300, doi: 10.1039/c4cp02921f, 2014.
- [263] K. Jousten, *Handbuch Vakuumtechnik*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018, ISBN: 978-3-658-13385-6.
- [264] C. S. S. R. Kumar, *Surface Science Tools for Nanomaterials Characterization*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, ISBN: 978-3-662-44550-1.
- [265] M. J. Klein, K. Goossens, C. W. Bielawski und A. Manthiram, „Elucidating the Electrochemical Activity of Electrolyte-Insoluble Polysulfide Species in Lithium-Sulfur Batteries“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 163, Nr. 9, A2109–A2116, doi: 10.1149/2.0051610jes, 2016.
- [266] X. Liang *et al.*, „A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries“ (eng), *Nature communications*, Jg. 6, S. 5682, doi: 10.1038/ncomms6682, 2015.

- 
- [267] C. Xu *et al.*, „Interface layer formation in solid polymer electrolyte lithium batteries: An XPS study“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 2, Nr. 20, S. 7256–7264, doi: 10.1039/c4ta00214h, 2014.
- [268] H.-D. Lim *et al.*, „A New Perspective on Li-SO<sub>2</sub> Batteries for Rechargeable Systems“ (eng), *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Jg. 54, Nr. 33, S. 9663–9667, doi: 10.1002/anie.201504306, 2015.
- [269] K. Kanamura, „X-Ray Photoelectron Spectroscopic Analysis and Scanning Electron Microscopic Observation of the Lithium Surface Immersed in Nonaqueous Solvents“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 141, Nr. 9, S. 2379, doi: 10.1149/1.2055129, 1994.
- [270] T. H. Ferber, Ş. Cangaz, W. Jaegermann und R. Hausbrand, „Interface reactivity of in-situ formed LiCoO<sub>2</sub> - PEO solid-state interfaces investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: Reaction products, energy level offsets and double layer formation“, *Applied Surface Science*, Jg. 571, Nr. 2, S. 151218, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151218, 2022.
- [271] B. Brena *et al.*, „Conformation dependence of electronic structures of poly(ethylene oxide)“ (eng), *The journal of physical chemistry. B*, Jg. 109, Nr. 16, S. 7907–7914, doi: 10.1021/jp045685u, 2005.
- [272] P. Boulanger, C. Magermans, J. J. Verbist, J. Delhalle und D. S. Urch, „X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray emission spectroscopy of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl alcohol): Experiment and theory“, *Macromolecules*, Jg. 24, Nr. 10, S. 2757–2765, doi: 10.1021/ma00010a019, 1991.
- [273] Y.-X. Lin *et al.*, „Connecting the irreversible capacity loss in Li-ion batteries with the electronic insulating properties of solid electrolyte interphase (SEI) components“, *Journal of Power Sources*, Jg. 309, S. 221–230, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.078, 2016.
- [274] H. Yildirim, J. B. Haskins, C. W. Bauschlicher und J. W. Lawson, „Decomposition of Ionic Liquids at Lithium Interfaces. 1. Ab Initio Molecular Dynamics Simulations“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 121, Nr. 51, S. 28214–28234, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b09657, 2017.
- [275] S. Schuld, R. Hausbrand, M. Fingerle, W. Jaegermann und K.-M. Weitzel, „Experimental Studies on Work Functions of Li<sup>+</sup> Ions and Electrons in the Battery Electrode Material LiCoO<sub>2</sub>: A Thermodynamic Cycle Combining Ionic and Electronic Structure“, *Adv. Energy Mater.*, Jg. 8, Nr. 18, S. 1703411, doi: 10.1002/aenm.201703411, 2018.
- [276] M. Motzko, M. A. Carrillo Solano, W. Jaegermann und R. Hausbrand, „Photoemission Study on the Interaction Between LiCoO<sub>2</sub> Thin Films and Adsorbed Water“, *J. Phys. Chem. C*, Jg. 119, Nr. 41, S. 23407–23412, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05793, 2015.
- [277] T. Thompson *et al.*, „Electrochemical Window of the Li-Ion Solid Electrolyte Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>“, *ACS Energy Lett.*, Jg. 2, Nr. 2, S. 462–468, doi: 10.1021/acsenerylett.6b00593, 2017.

- 
- [278] J.-S. Kim *et al.*, „Origin of intergranular Li metal propagation in garnet-based solid electrolyte by direct electronic structure analysis and performance improvement by bandgap engineering“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 8, Nr. 33, S. 16892–16901, doi: 10.1039/D0TA04947F, 2020.
- [279] A. Sifuentes, A. C. Stowe und N. Smyrl, „Determination of the role of Li<sub>2</sub>O on the corrosion of lithium hydride“, *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 580, S271-S273, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.02.046, 2013.
- [280] 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*, Jg. 54, Nr. 11, S. 4788–4796, <https://doi.org/10.1063/1.1674754>, doi: 10.1063/1.1674754, 1971.
- [281] N. D. Alharbi, N. Salah, S. S. Habib und E. Alarfaj, „Synthesis and characterization of nano- and microcrystalline cubes of pure and Ag-doped LiF“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 46, Nr. 3, S. 35305, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/3/035305>, doi: 10.1088/0022-3727/46/3/035305, 2012.
- [282] L. Suo *et al.*, „How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes“ (eng), *Journal of the American Chemical Society*, Jg. 139, Nr. 51, S. 18670–18680, doi: 10.1021/jacs.7b10688, 2017.
- [283] H. Groult und T. Nakajima, Hg., *Fluorinated materials for energy conversion*, 1. Aufl. Amsterdam, San Diego, CA, Oxford: Elsevier, 2005, ISBN: 9780080531786.
- [284] D. Tonti, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, „Origin of the Electrochemical Potential in Intercalation Electrodes: Experimental Estimation of the Electronic and Ionic Contributions for Na Intercalated into TiS<sub>2</sub>“, *J. Phys. Chem. B*, Jg. 108, Nr. 41, S. 16093–16099, doi: 10.1021/jp047450o, 2004.
- [285] D. Tonti, C. Pettenkofer und W. Jaegermann, „In-situ photoelectron spectroscopy study of a TiS<sub>2</sub> thin film cathode in an operating Na intercalation electrochemical cell“, *Ionics*, Jg. 6, 3-4, S. 196–202, doi: 10.1007/BF02374066, 2000.
- [286] C. R. Guhl, „Photoelektronenspektroskopische Untersuchung von Natriumkobaltoxidkathoden“. Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, 2018, [Online] Verfügbar unter: <https://tubiblio.ulb.tu-darmstadt.de/111871/>,
- [287] C. R. Guhl *et al.*, „The role of covalent bonding and anionic redox for the performance of sodium cobaltate electrode materials“, *Energy Storage Materials*, Jg. 37, S. 190–198, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.008, 2021.
- [288] C. R. Guhl *et al.*, „In-operando photoelectron spectroscopy for batteries: Set-up using pristine thin film cathode and first results on Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>“ (eng), *The Review of scientific instruments*, Jg. 89, Nr. 7, S. 73104, doi: 10.1063/1.5022616, 2018.

---

## 10.1. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Darstellung einer SPE Festkörperzelle aus Lithium Metallanode, PEO+ LiTFSI Festkörperpolymerelektrolyt, LiF beschichteter Granat und  $\text{LiCoO}_2$  Kathode. Eigene Darstellung. .... 4
- Abbildung 2: Ragone-Diagramm der gravimetrischen Leistungsdichte in Abhängigkeit der gravimetrische Energiedichte. Entnommen aus [3]. In grau sind die Leistungs- und Energiedichten von Nickel-Metallhydrid und Blei-Säure Akkumulatoren gezeigt, während in blau der momentane Stand der  $\text{Li}^+$ -Ionen-Batterien zu sehen ist. In orange ist die zu erwartende Entwicklung der LIB für die nächsten fünf bis zehn Jahre zu sehen, die hauptsächlich in höheren Energiedichten resultiert. .... 8
- Abbildung 3: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer  $\text{LiCoO}_2$ /Graphit Batterie mit flüssigen Elektrolyten aus Ethylencarbonat/Diethylencarbonat mit LiTFSI, Kupfer sowie Aluminium Stromabnehmer, Separator und externen Stromkreis mit Verbraucher. Grün:  $\text{Li}^+$ -Ionen-Fluss beim Aufladen (De-Interkalation aus dem  $\text{LiCoO}_2$ , Interkalation in das Graphit), Rot:  $\text{Li}^+$ -Ionen-Fluss beim Entladen (De-Interkalation aus dem Graphit, Interkalation in das  $\text{LiCoO}_2$ )..... 10
- Abbildung 4: links) Abhängigkeit der Kapazität und den Spannungsplateaus von der C-Rate [2]. Rechts) Abhängigkeit der Überspannungen (Ladungstransfer, Ohm'sche und Konzentration) von der Stromdichte. Eigene Abbildung in Anlehnung an [62]. .... 12
- Abbildung 5: Links) Verlauf des elektrochemischen Potentials entlang der EDS an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt im Gleichgewicht und außerhalb. Rechts) Aufbau der EDS an der Grenzfläche zwischen  $\text{LiCoO}_2$  und einem flüssigen Elektrolyten. Beides sind eigene Abbildung auf Basis von Liu *et al.* [67] und [59, 68]..... 14
- Abbildung 6: a) Bestimmung des Stabilitätsfensters anhand der Redox-Potentiale anstelle der HOMO und LUMO Position. Eigene Darstellung (Übersetzung) auf Basis von [76] b) Klassifizierung der Grenzflächenstabilität in thermodynamisch, kinetisch und instabile Grenzflächen anhand des Elektronentransfers aus der Elektrode und der Reaktionsschicht in den Elektrolyten. a) und b) eigene Darstellungen in Anlehnung an [77, 78]..... 17
- Abbildung 7: Links) Potentialverlauf für  $\text{Li}^+$ -Ionen im Festkörper und in flüssigen Elektrolyten und Leitfähigkeiten von Flüssig- und Festkörperelektrolyten. Rechts) Gitterplätze für  $\text{Li}^+$ -Ionen in  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [19, 86]. .... 21
- Abbildung 8: Leitungsmechanismus für  $\text{Li}^+$ -Ionen und Ionenclustern in PEO [32]. .... 22
- Abbildung 9:  $\text{Li}^+$ -Ionen-Leitpfad durch den Hybrid Elektrolyt PEO + Granat in Abhängigkeit des Granat Gewichtsanteils. Sowie der Einfluss der Granatoberfläche auf die Leitfähigkeit des

hybrid Elektrolyten durch verstärkte Dissoziation, Oberflächenleitung, Bindung des Anions oder der Leitkanäle zwischen PEO und der Oberfläche [94, 96].....	24
Abbildung 10: a) HT-Kristallstruktur von $\text{LiCoO}_2$ , erstellt mit Vesta mit den Parametern von <i>Lin</i> [101], b) Überlagerung des $\text{Co}^{3+/4+}_{t2g}$ und des O2p-Bandes. Die Differenz des Fermi-Niveaus des $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ von 4.0 eV gibt die Spannung gegenüber der $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ Redox-Paars an. [72].....	26
Abbildung 11: Struktur von a) PEO/PEG b) PEGME mit einer und c) PEGDME mit zwei Methyl-Endgruppe anstelle der Hydroxyendgruppen. Eigene Darstellung in Anlehnung an [32]. .....	27
Abbildung 12: Molekülstruktur von Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI). Eigene Darstellung.....	29
Abbildung 13: Links) Granat Kristallstruktur von LLZ(T)O mit den $\text{MO}_6$ Oktaedern und den Li und La Positionen und rechts) Li Plätze mit den Li 48g, 96h und 24d $\text{Li}^+$ -Ionen-Positionen in und zwischen den $\text{LiO}_4$ Tetraedern. Entnommen aus [23]......	31
Abbildung 14: Schematischer Aufbau der PES in einer UHV Kammer entnommen aus [135].	34
Abbildung 15: a) Darstellung des Photoemission-Prozesses anhand der involvierten Energieniveau und die Aufteilung der Energien. Das Spektrometer ist elektrisch mit der Probe verbunden, sodass sich die Fermi-Niveau angleichen. b) Vorgang der Photoemission und Augeremission. Eigene Abbildung in Anlehnung an [138] .....	35
Abbildung 16: Links: Abhängigkeit der Bindungsenergie der Kernniveau-Emission vom Ursprungorbital und der Kernladungszahl Z. Rechts: Universeller Zusammenhang zwischen der freien Weglänge (dem IMPF) und der kinetischen Energie des Elektrons, auch Badewannenkurve genannt. Entnommen aus <i>Verma</i> [136]. .....	36
Abbildung 17: Übersichtsspektrum einer LLZTO -Dünnschicht, gemessen mit Al $K\alpha$ Strahlung und einer Passenergie von $E_{\text{Pass}} = 187,85$ eV. Eigene Darstellung.....	39
Abbildung 18: XP Spektrum des Si2p eines <111> Silizium-Wafers, der zur Deposition von LiF verwendet wird. Die stärkere Emission bei $E_B \sim 100$ eV wird $\text{Si}^0$ und die bei $E_B \sim 104$ eV $\text{SiO}_2$ zugeschrieben. Eigene Darstellung. ....	40
Abbildung 19: Zr3d Detail Spektrum einer LLZO-Schicht mit Multiplettaufspaltung des Zr3d Orbitals in $\text{Zr}3d_{5/2}$ und $\text{Zr}3d_{3/2}$ . Eigene Darstellung. ....	41
Abbildung 20: Schematische Darstellung des HF-Magnetronspütern. Eigene Darstellung in Anlehnung an <i>Risse</i> [156]. ....	48

---

Abbildung 21: Sputter-Hysterese und Abhängigkeit der Ätzrate der Kathode bei reaktivem Sputtern vom Gasfluss. Entnommen aus <i>Depla et al.</i> [157].	50
Abbildung 22: Schematische Darstellung links) der selbstgebauten Knudsenzelle und rechts) dem Querschnitt des Tiegels.	51
Abbildung 23: Schematische Darstellung des Daisy-BAT mit allen Abscheidekammern, dem XPS Aufbau und den Transfermöglichkeiten.	53
Abbildung 24: Aufbau der <i>Anodenkammer</i> und technische Zeichnung für Prozessgase und das Vakuumsystem. Eigene Abbildung, technische Zeichnung auf Basis von <i>Gassenbauer</i> [162].	54
Abbildung 25: Aufbau der <i>Elektrolytkammer</i> mit der neu installierten Transferkammer für die Vibrationsbühne und technische Zeichnung für Prozessgase und das Vakuumsystem. Eigene Abbildung.	56
Abbildung 26: Darstellung der Vibrationsbühne mit der Position des Piezoaktors, Beschichtungsgefäßes und Fixierarms. Eigene Darstellung.	57
Abbildung 27: Links) Technische Illustration der <i>Dispenserkammer</i> mit einer Kaltkathode zur Druckmessung, Turbopumpe und einer Stromquelle für die Alkalimetalldispenser rechts) Alkalimetalldispensers des Typ FT der Firma <i>SAES Getters</i> [163].	58
Abbildung 28: Schematische Darstellung und technische Zeichnung der <i>Organikkammer</i> . Eigene Darstellung.	58
Abbildung 29: DSC Diagramm des zweiten Heizlaufes von PEG2000. Bei ungefähr $T = 328$ K ist ein endothermes Maximum zu beobachten, das dem Schmelzprozess des PEG zugeordnet wird.	67
Abbildung 30: Thermogravimetrische Analyse von PEG2000 von $T = 300$ bis $720$ K. a) Erster Massenverlust durch Desorbieren und Ausgasen nahe dem Schmelzpunkt. b) Die Zersetzung des PEG mit einem Massenverlust von $\Delta M = -97,8$ % zwischen $T = 590$ und $690$ K. c) Die erste Ableitung der TGA zeigt, dass es bis ca. $T = 570$ K zu keinem signifikanten Massenverlust kommt.	68
Abbildung 31: Molmassenverteilung des PEG2000 Ausgangspulvers von <i>Alfa Aesar</i> aus der Charge 10202421 in schwarz und in Rot aus dem Tiegel nach der Erhitzung im UHV.	69
Abbildung 32: Massenspektrum von PEG2000 von $T = 310$ bis $470$ K in $20$ K (ab $410$ K dann in $10$ K Schritten) im Bereich a) $m/z$ von $0$ bis $75$ und Vergrößerung des Bereiches $m/z$ von	

110 bis 160. b) aus einer zweiten Messung bei $T = 488 \text{ K}$ in schwarz mit dem Massenspektrum der leeren und gereinigten Kammer in orange im Vergleich .....	71
Abbildung 33: O1s, C1s und Pt4fXP Spektren der PEG2000 als Dünnschicht auf Platin (schwarz) und von des PEG Ausgangsmaterials auf Aluminium Folie (grün). .....	73
Abbildung 34: <i>Tauc</i> -Plot von a) PEG2000 b) PEO 300k gemessen in Reflektion und Transmission. ....	74
Abbildung 35: DSC-Diagramm mit dem ersten und zweiten Kühllauf sowie dem ersten Kühllauf vom LiTFSI Pulver, das zum Verdampfen verwendet wird. ....	75
Abbildung 36: a) TGA-Kurve des LiTFSI Pulvers, das als Ausgangsmaterial für die Verdampfung verwendet wird und in b) die erste Ableitung der TGA-Kurve. ....	76
Abbildung 37: Massenspektrum von dem LiTFSI Pulver von $m/z$ von 50 bis 1700 und Detailspektrum des LiTFSI Pulvers von $m/z$ 270 bis 400. ....	77
Abbildung 38: Massenspektrum des LiTFSI Dampf im UHV von $T_{\text{Tiegel}} = 373 \text{ K}$ bis $583 \text{ K}$ . ....	78
Abbildung 39: XP Spektren der LiTFSI Dünnschicht auf Sauerstoff und Kohlenstoff freiem Platin ( <b>schwarz</b> ) und das LiTFSI Ausgangspulver von Sigma Aldrich, das auf Indium Folie gedrückt ist und mit aktiven Neutralisator gemessen wurde ( <b>blau</b> ). ....	81
Abbildung 40: F1s und S2p Spektren der LiF Dünnschicht nach $t_{\text{x-ray}} = 1 \text{ min}$ Bestrahlung(schwarz) und an einer zweiten Stelle nach $t_{\text{x-ray}} = 150 \text{ min}$ (rot). ....	82
Abbildung 41: Stöchiometrie für die LiTFSI Dünnschicht und des LiTFSI Pulvers im Vergleich zur idealen Stöchiometrie. ....	83
Abbildung 42: F1s, O1s, C1s und S2p Spektren von Co-verdampften PEG+LiTFSI auf Platin mit der Entfaltung der Emissionslinien. ....	84
Abbildung 43: F1s, O1s, C1s und S2p XP Spektren des co-verdampften PEG+LiTFSI auf Platin mit zeit abhängiger Messung für $t_{\text{x-ray}} = 1$ und $180 \text{ min}$ . ....	85
Abbildung 44: <i>Tauc</i> -Plot von PEG mit LiTFSI und EO:Li von 10:1, gemessen in Reflektion und Transmission. ....	86
Abbildung 45: SE-REM-Bilder von LiF Schichten mit einer Abscheidedauer von $t_{\text{Dep}} = 24 \text{ h}$ in a) - c) mit einer Leistung von $P_{\text{Sputter}} = 30 \text{ W}$ und in d) - mit $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$ für $t_{\text{Dep}} = 20 \text{ h}$ und e) $t_{\text{Dep}} = 1 \text{ h}$ . Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue	

Vergrößerung ist um den Faktor 4,5 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: a) 80.000x wird zu 18.000x, c) 50.000x wird zu 11.200x und b, d, e) 2500x wird zu 560x.....	88
Abbildung 46: Diffraktogramm einer LiF Schicht ( $t_{\text{Dep}} = 19 \text{ h}$ , $P_{\text{Sputter}} = 40 \text{ W}$ ) auf einem $\langle 111 \rangle$ Silizium-Wafer. ....	89
Abbildung 47: a) <i>Nyquist</i> - und b) <i>Bode</i> -Plot einer LiF-Schicht ( $d = 220 \text{ nm}$ ) auf platinierter Silizium-Wafer mit kreisrunden Goldkontakten (Durchmesser $d = 600 \mu\text{m}$ ) auf der Oberfläche. Gemessen an Atmosphäre. ....	90
Abbildung 48: F1s, O1s, Li1s und VB Spektren von gesputterten LiF-Dünnschichten auf TiN, Cu, Pt und $\langle 111 \rangle$ Silizium-Wafer Substraten. Messreihenfolge in der XPS: TiN, Cu, Pt und als letztes Si. Die Menge an Li <sub>2</sub> O, LiOH/Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> nehmen mit der Zeit zu, zu sehen im O1s und Li1s Spektrum, während die Menge an Fluor abnimmt. Alle Proben zeigen ein identisches Valenzband. ....	93
Abbildung 49: F1s und O1s Winkelaufgelöste XP Spektren einer gesputterten LiF Dünnschicht direkt nach Synthese. Die Konzentration der F1s und O1s Signale am Gesamtspektrum zeigen höhere Mengen an Fluor bei hohen Winkeln (im Volumen) und erhöhte Mengen an Sauerstoff bei niedrigen Winkeln (Oberfläche). ....	95
Abbildung 50: a) F1s und b) O1s XP Spektren von gesputterten LiF, die in den Zeitintervallen $t = 0,5 \text{ h}$ , $2 \text{ h}$ , $4 \text{ h}$ und $76 \text{ h}$ vermessen worden sind. Die Menge an Sauerstoff nimmt mit der Zeit zu, während die Menge des Fluor abnimmt. c) Schichtdicke bestimmt aus der Substratdämpfung der F1s Emissionslinie und Fitkurve. d) Verlauf der Konzentration aus a) und b) im Verlauf der Zeit. e) N1s Spektrum einer gesputterten LiF Schicht nach $t = 10 \text{ min}$ an Stickstoffatmosphäre der Schleuse mit $p = 8 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ . ....	96
Abbildung 51: a) F1s, O1s und C1s winkelaufgelöste XP Spektren einer gesputterten LiF Dünnschicht nach $t = 10 \text{ min}$ an Atmosphäre zeigen Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , LiOH, Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> O und LiC <sub>x</sub> an der Oberfläche. b) Konzentrationsverlauf der F1s, O1s und C1s Emissionslinien mit dem Winkel.....	97
Abbildung 52: a) Position der Vibrationsbühne über der abgesenkten vorhandenen Bühne. b) Das Stahlbeschichtungsgefäß, fixiert durch den Fixierarm, mit Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanopulver im LiF Plasma, das sich an einer Seite sammelt. ....	98
Abbildung 53: Verschiedene Iterationen des Pulverbeschichtungsgefäßes. a) ultra-leichtes Aluminium Gefäß, b) einfaches und leichtes Gefäß aus Kupferfolie, c) schweres, jedoch flaches Gefäß aus Stahl gefräst, d) CAD-Modell eines stadionartigen Gefäßes und e) ein durch selektives Laserschmelzen aus Stahl gefertigtes, stadionartiges Gefäß. ....	99

Abbildung 54: Co2p und F1s XPS Spektren von LiCoO <sub>2</sub> , unbeschichtet (schwarz), mit LiF ohne Vibration beschichtet (rot) und mit LiF unter Vibration beschichtet (blau). .....	101
Abbildung 55: REM Bilder des LiCoO <sub>2</sub> Pulvers in a + b) im unbeschichteten Zustand, c + d) nach der LiF Beschichtung ohne Vibration und e + f) nach der LiF Beschichtung mit Vibration. Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 3,6 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: a, c, e) 100x wird zu 28x und b, d, f) 10.000x wird zu 2800x. ....	102
Abbildung 56: La3d, O1s, C1s, Zr3d, Li1s + Zr4s und Valenzband XP Spektren von gerade in der LA-CVD synthetisierten LLZ(T)O Schichten ( <b>dunkelblau</b> + hellrot) sowie nach der thermischen Behandlung im UHV bei T <sub>Tempern</sub> = 920 K für t <sub>Tempern</sub> = 1 h ( <b>hellblau</b> + <b>dunkelrot</b> ). Bindungsenergien bezogen auf den Zr3d <sub>5/2</sub> Emission vom LLZO aus der Grenzfläche PEG+LiTFSI (rot). ....	104
Abbildung 57: La3d (E <sub>hf</sub> = 930 eV), O1s (E <sub>hf</sub> = 615 eV), C1s E <sub>hf</sub> = 360 eV), Zr3d E <sub>hf</sub> = 270 eV), Li1s E <sub>hf</sub> = 190 eV) und Ta4f E <sub>hf</sub> = 80 eV) PE Spektren mit einer kinetischen Energie der Elektronen von E <sub>kin</sub> = 80 eV und ein O1s Spektrum und VB Spektrum mit der Anregungsenergie E <sub>hf</sub> = 930 eV. b) Photoionisationsquerschnitt der Li1s und des Zr4s-Zustände in Abhängigkeit der Anregungsenergie [238]. ....	106
Abbildung 58: Valenzbandspektren und konstante Ausgangszustandsmessungen während der resonanter PES nahe der a) La-M <sub>V</sub> -Kante (E <sub>hf</sub> ~830 eV), b) O-K-Kante (E <sub>hf</sub> ~530 eV) und c) der Zr-M <sub>I</sub> -Kante (E <sub>hf</sub> ~180 eV). ....	107
Abbildung 59: XP Co2p, O1s, C1s und Li1s Spektren der Grenzflächen zwischen LiCoO <sub>2</sub> und PEG, beginnend bei „asis“ bis hin zu einer PEG Abscheidendauer von t <sub>Dep</sub> = 157,5 min. Das LiCoO <sub>2</sub> zeigt keine kohlenstoffhaltigen Reaktionsphasen, jedoch sauerstoffhaltige Oberflächenoxide inklusive Li <sub>2</sub> O mit einem Anteil von bis zu ~15 at%. ....	115
Abbildung 60: a) Differenzspektrum von LiCoO <sub>2</sub> a, aus der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG+LiTFSI und LiCoO <sub>2</sub> b, aus der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG. b) Differenzspektren des Co2p Spektrums aus der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG für die Abscheidendauer zwischen t <sub>Dep</sub> = 2,5 und 37,5 min im Vergleich zum asis LiCoO <sub>2</sub> . ....	116
Abbildung 61: a) Konzentrationsverlauf der Co2p, O1s, C1s und Li1s Spektren im Verlauf der Grenzfläche. b) Summierte Verschiebung der Bindungsenergie in PEG (O1s und C1s) und dem LiCoO <sub>2</sub> (Co2p und O1s). ....	118
Abbildung 62: Berechnete Schichtdicke des PEG auf LiCoO <sub>2</sub> , bestimmt über das Lambert-Beer-Gesetz und die Dämpfung der Co2p Emission des LiCoO <sub>2</sub> . ....	118

Abbildung 63: XP Co2p, F1s, O1s, N1s, C1s (Vergrößerung der Intensität in den Spektren angemerkt), S2p und Li1s Spektren mit den Entfaltungen und Positionsmarkierungen für alle Komponenten aus der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG + LiTFSI von "asis" bis t <sub>Dep</sub> = 256 min.....	122
Abbildung 64: a) Zusammensetzung der LiTFSI (normiert auf 6 Fluor) in Abhängigkeit der Abscheidedauer. b) Ethersauerstoff zu Lithium Verhältnis (EO:Li) berechnet aus den LiTFSI Li1s und PEG O1s Spektren der Grenzfläche. Sie zeigen ein niedrigeres Ethersauerstoff zu Lithium Verhältnis (EO:Li) nahe der Grenzfläche, dass sich weiter entfernt erhöht. ....	125
Abbildung 65: a) Zusammensetzung der Grenzfläche in LiCoO <sub>2</sub> , PEG, LiTFSI und Reaktionsprodukte. b) Bindungsenergieverschiebung des PEG (C1s und O1s), des LiTFSI (F1s, N1s, C1s und S2p) und des LiCoO <sub>2</sub> (Co2p und O1s). c) Valenzbandspektren von asis und t <sub>Dep</sub> = 256 min sowie deren Differenzspektrum. d) Co2p Differenzspektren. e) REM Bild von LiCoO <sub>2</sub> nach der Beschichtung mit PEG aus der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG und f) REM Bild von LiCoO <sub>2</sub> nach der Beschichtung mit PEG aus der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG+LiTFSI. Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 4,5 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: e) 2500x wird zu 560x.....	127
Abbildung 66: Übersichtsspektrum des LLZTO Substrats nach dem Tempern. Die LLZTO Schicht zeigt Emissionslinien für La, O, Zr und Li sowie Ta.....	128
Abbildung 67: XP La3d, O1s, C1s, Ta4d, Zr3d und Li1s Spektren der Grenzfläche zwischen LLZTO und PEG. Die Grenzfläche wurde mit einem aktiven Neutralisator gemessen, weshalb die Bindungsenergie aller Spektren auf die des PEG bei E <sub>B</sub> = 286,5 eV referenziert ist.....	133
Abbildung 68: Differenzspektren von La3d, Ta4d und Zr3d aus der Grenzfläche zwischen LLZTO mit PEG. Die rechts im Graph indizierte Zeit gibt an, von welchem Abscheideschritt das "asis" Spektrum abgezogen wurde. Die Spektren wurden zuvor normiert und die Bindungsenergie verschoben. Zwischen zwei Messpunkten wurden je drei neue Punkte linear interpoliert, um ein genaueres Verschieben der Spektren zu ermöglichen.....	134
Abbildung 69: a) Schichtdicke bestimmt aus der Substratdämpfung durch das Lambert-Beer-Gesetz aus den La3d, O1s und Zr3d Emissionslinien. b) Zusammensetzung der Grenzfläche bestimmt durch XPS. c) C:O Verhältnis von PEG, R-O-Li und C-C=O im Verlauf der Abscheidedauer. d) Valenzbandspektren von LLZO „asis“ und PEG nach t <sub>Dep</sub> = 16 min. ....	136

Abbildung 70: Übersichtsspektrum des wärmebehandelten LLZO (getempert), das die Emissionslinien für Lanthan, Sauerstoff, Zirkon und Lithium zeigt. Es sind keine Emissionslinien für Tantal oder Kohlenstoff detektierbar. ....	138
Abbildung 71: La3d, F1s, O1s, N1s, C1s, Zr3d, S2p und Li1s XP Spektren der Grenzfläche zwischen LLZO und PEG+LiTFSI von „asis“ (getempertes LLZO) bis zu einer Gesamtabscieidedauer von $t_{Dep} = 16$ min. Wegen der Aufladung der Oberfläche wurde die Bindungsenergie aller Spektren durch das Referenzieren der PEG C1s Emissionslinie auf $E_B = 286,5$ eV kalibriert. ....	141
Abbildung 72:a) XPS Valenzband Spektren vom LLZO nach dem Tempern (schwarz) und der PEG+LiTFSI Dünnschicht am Ende der Grenzfläche nach $t_{Dep} = 16$ min (grün). b) UPS He II Valenzbandspektrum der PEG+LiTFSI Dünnschicht nach $t_{Dep} = 16$ min, Bindungsenergie referenziert auf das $D_2$ – Feature. ....	142
Abbildung 73: a) Zusammensetzung des LLZO in Abhängigkeit der Abscheidedauer, bestimmt durch XPS. b) Sauerstoff zu Kohlenstoff (Schwefel) Verhältnis der Reaktionsprodukte, bestimmt durch XPS. ....	143
Abbildung 74: a) Anteil an LLZO, PEG, LiTFSI und der Reaktionsprodukte an der Grenzfläche. b) Bestimmung der Schichtdicke durch die Dämpfung der La3d, O1s und Zr3d Emissionslinien durch das Lambert-Beer-Gesetz. Die Berechnung der Abscheiderate erfolgt durch die lineare Interpolation bis $t_{Dep} = 4$ min in der Form $y = a \cdot x + b$ . ....	144
Abbildung 75: REM Bilder nach $t_{Dep} = 600$ min PEG+LiTFSI Abscheidung auf dem LLZTO mit verschiedenen Vergrößerungen. Die verschmierten Bereiche stammen von PEG+LiTFSI, während einige Partikel auf die Oberfläche gefallen sind. Zudem sind Bereiche um einzelne helle Stellen zu sehen, in denen es zur Entnetzung kommt. Durch die Veränderung (Verkleinerung) der REM-Bilder ist die in den Bildern gezeigte Vergrößerung nicht mehr richtig und muss angepasst werden. Die neue Vergrößerung ist um den Faktor 3,2 niedriger und es ergeben sich somit folgende Vergrößerungen: a) 150x wird zu 47x, b) 250x wird zu 78x, c) 5000x wird zu 1562x, d) 500x wird zu 156x e) 1000x wird zu 312x. ....	145
Abbildung 76: a) La3d - Differenzspektren der Schritte $t_{Dep} = 1$ min, 2min und 4 min mit abgezogenen LLZO Referenzspektrum sowie das LiF Referenzspektrum nach $t_{Dep} = 512$ min b) Differenzspektren von $t_{Dep} = 1$ min, 2 min und 4 min mit abgezogenen LLZTO und LiF Referenzspektrum. ....	148
Abbildung 77: La3d, F1s, O1s, Zr3d, Li1s und Ta4f XP Spektren der Grenzfläche zwischen LLZTO und LiF von asis (getempertes LLZTO) bis zu einer LiF Abscheidedauer von $t_{Dep} = 512$ min. ....	149

Abbildung 78: a) Berechnete Schichtdicken aus der Dämpfung des Ta4f <sub>7/2</sub> , Zr3d <sub>5/2</sub> und O1s des LLZO inklusive linearer Regressionsgeraden und R <sup>2</sup> mit der Form $d = r_{\text{Wachstum}} \cdot t + d_0$ . b) Kumulierte Bindungsenergieverschiebung in Abhängigkeit der Abscheidedauer für LiF und Ta4f <sub>7/2</sub> , Zr3d <sub>5/2</sub> und O1s für das LLZO. c) Verhältnis zwischen Lithium und Fluor mit Fluor normiert auf 1. d) Valenzbandspektren für LLZO asis und LiF nach $t_{\text{Dep}} = 512$ min und deren Valenzbandmaximum. ....	151
Abbildung 79: F1s, O1s, N1s, C1s, S2p und Li1s XP Spektren der Grenzfläche LiF und PEG+LiTFSI von asis LiF bis $t_{\text{Dep}} = 24$ min PEG + LiTFSI Abscheidedauer. Wegen der Verwendung des Neutralisators sind die Bindungsenergien anhand der C1s Position des PEGs bei $E_B = 286,5$ eV kalibriert worden. ....	155
Abbildung 80: F1s, O1s, N1s, C1s, S2p und Li1s XP Spektren aus der Grenzfläche zwischen PEO300k+LiTFSI und aufgedampftem metallischen Lithium von $t_{\text{Dep}} = 240$ sec, 560 sec und 2400 sec.....	159
Abbildung 81: a) Valenzband Spektren, gemessen mit XPS von PEG, PEO, LiTFSI und PEG+LiTFSI mit der Position des HOMO-Onsets. b) He II UPS Spektren von PEG und PEG+LiTFSI. Die HOMO-Onset Position ist referenziert auf die Bindungsenergie von $E_B = 4,1$ eV für das VBM vom PEG.....	165
Abbildung 82: Energiediagramme für PEO, PEG, LiTFSI, PEG+LiTFSI, LiF, LiCoO <sub>2</sub> und Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub> . Die in Magenta eingefärbten Bereiche indizieren die Unsicherheit des HOMO-Onsets in PEO, verursacht durch Kohlenwasserstoffverunreinigungen oder dem Leitungsband des LiF. Die grün eingefärbten Bereiche sind parasitäre Zustände des TFSI-Anions durch die Komplexbildung zwischen PEG und LiTFSI. Eigene Darstellung.....	166
Abbildung 83: a) Energiediagramm der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> und PEG mit gebildeter Reaktionsschicht und Bandverbiegung nach unten im LiCoO <sub>2</sub> . b) Energiediagramm der Grenzfläche LiCoO <sub>2</sub> mit PEG+LiTFSI mit gebildeter Reaktionsschicht und Bandverbiegung nach unten im LiCoO <sub>2</sub> . Die in grün eingezeichneten Zuständen sind parasitäre Zustände des TFSI-Anions, die mit UPS He II nachgewiesen worden sind. c) Postuliertes Energiediagramm der Li <sub>1-x</sub> CoO <sub>2</sub> zu PEG+LiTFSI Grenzfläche an geladenem LiCoO <sub>2</sub> . $E_F^0$ VBM entspricht der initialen Lage des LiCoO <sub>2</sub> VBM vor der Lithium Auslagerung. $E_F^0 - E_F^*$ entspricht der Differenz für das VBM nach der Auslagerung der von Li <sup>+</sup> und e <sup>-</sup> . Entnommen und modifiziert aus <i>Ferber et al.</i> [270].....	170
Abbildung 84: Schematischer Reaktionsmechanismus von a) PEG im Kontakt mit LiCoO <sub>2</sub> und b) PEG+LiTFSI mit LiCoO <sub>2</sub> . Die Reaktionen sowohl an PEG als auch an LiTFSI werden durch katalytische Zentren (vermutlich den Oberflächensauerstoffen) auf dem LiCoO <sub>2</sub> initiiert, die zu einer Reduktion von PEG und LiTFSI führen. Nach Bildung einer deckenden	

---

Reaktionsschicht auf den katalytischen Zentren kommen die Reaktionen zum Erliegen. Entnommen aus <i>Ferber et al.</i> [270].....	172
Abbildung 85: Schematischer Reaktionsmechanismus zur Bildung von $\text{Li}_y\text{S}_x$ / $\text{Li}_2\text{S}$ an der Grenzfläche LLZO und PEG+LiTFSI durch die erhöhte Lithiummenge im LLZO. ....	174
Abbildung 86: Energiediagramme der Grenzflächen a) LLZTO und PEG sowie b) LLZO mit PEG+LiTFSI. Die orangen eingefärbten Bereiche geben den tatsächlich gemessenen HOMO-Onset wieder, die vermutlich durch die entstandenen Kohlenwasserstoffe und Reaktionsprodukte, die Zustände bei niedrigeren Bindungsenergien erzeugen, verschoben sind. Zusätzlich ist die erwartete Bandstruktur von PEG und PEG+LiTFSI zum Vergleich eingezeichnet. Die HOMO-C1s Abstände sind für das PEG ebenfalls eingezeichnet.....	175
Abbildung 87: a) Energiediagramm der Grenzfläche LLZO und LiF sowie LiF und PEG+LiTFSI b) La3d, F1s und C1s XP Spektren von LLZO Schichten nach $t = 24$ h an Atmosphäre. Die rote Linie zeigt die Spektren für LLZO, der mit LiF beschichtet ist und die blauen Linien die Spektren ohne LiF Schicht. Die LLZO Schichten wurden vorher thermisch behandelt und zeigten keine Emissionslinien im Kohlenstoffspektrum. Alle Spektren sind mit der C1s Emission der Alkyle (C-C) bei $E_B = 284,8$ eV kalibriert. ....	177
Abbildung 88: Raman Messung von a) vier unterschiedliche Positionen auf dem LiF-Pulver, b) LiF, LiTFSI und LiTFSI+LiF Referenzmessungen und c) Differenzspektrum zwischen LiTFSI+LiF und LiF-Referenz (normiert).....	180
Abbildung 89: Zusammenfassung aller Grenzflächen in einer Modellzelle mit organisch- anorganischen Hybridelektrolyten und künstlichen LiF Beschichtungen. Eigene Darstellung.....	181

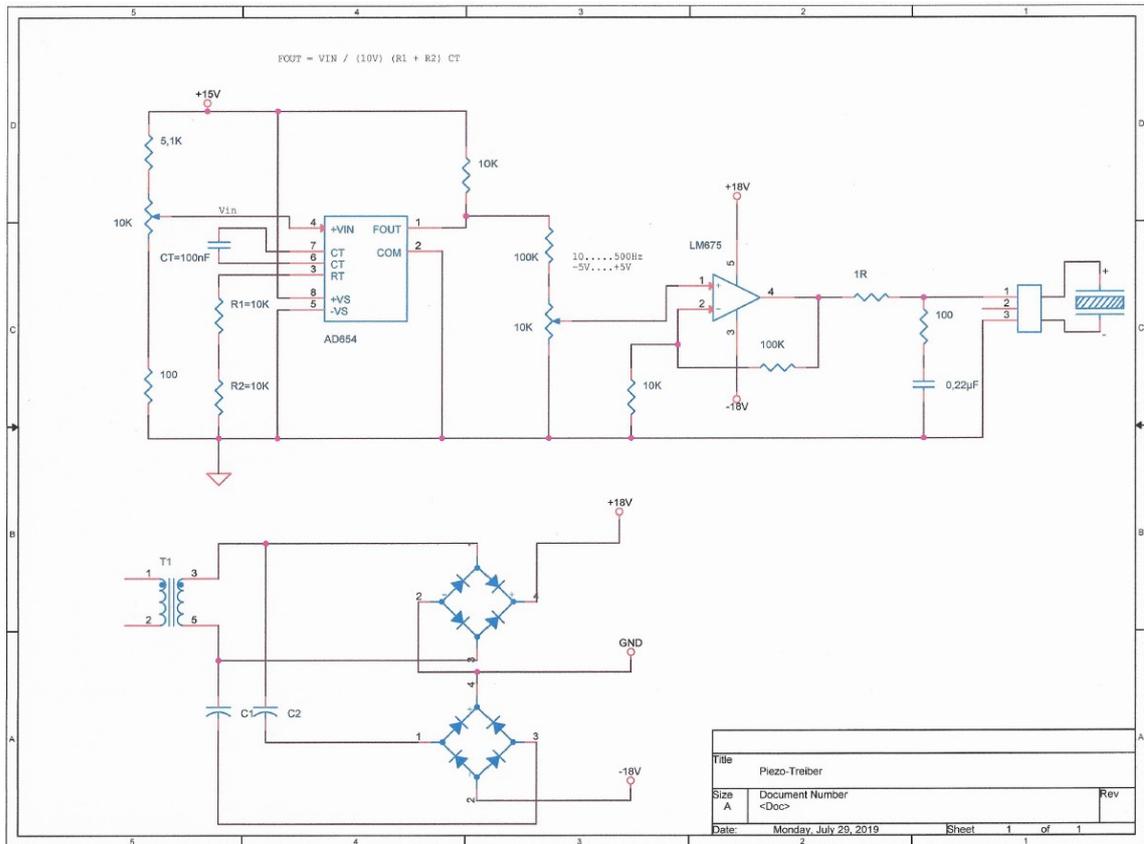
---

## 10.2. Tabellenverzeichnis

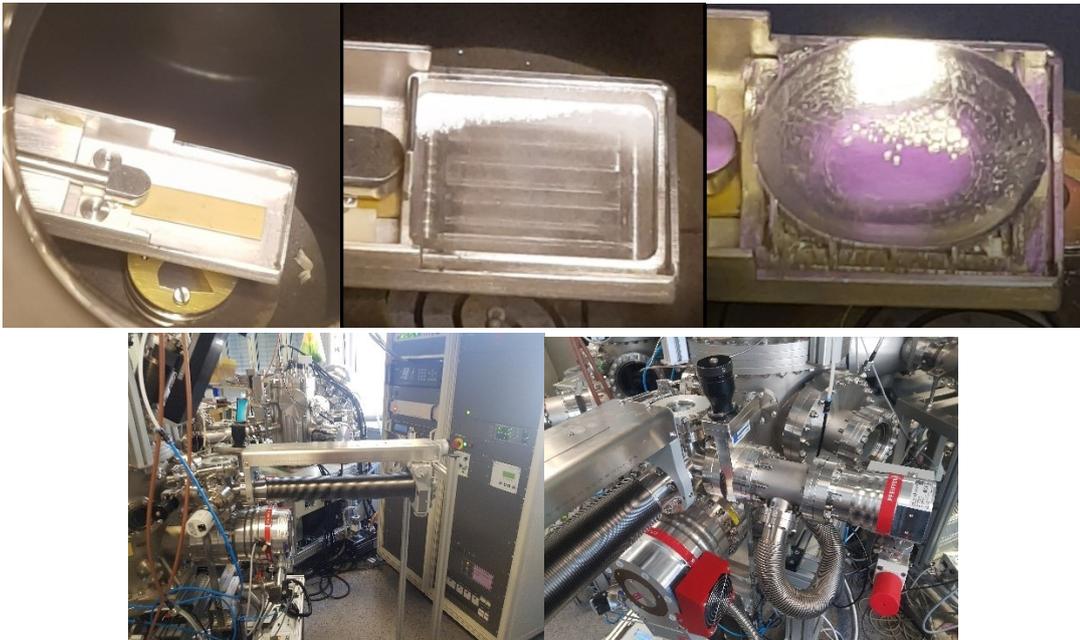
Tabelle 1: Multiplettaufspaltung in XPS in Abhängigkeit der Quantenzahlen $n$ , $l$ , $s$ und $j$ und das daraus resultierende Intensitätsverhältnis der Emissionslinien.....	41
Tabelle 2: Anregungsenergie $E_{hf}$ für die gemessenen Elektronenzustände, sodass eine kinetische Energie von $E_{kin} = 80$ eV erreicht wird. Angabe von der harmonischen Ordnung des Strahlrohrs und die Kalibrierung der Fermi-Kante. ....	61
Tabelle 3: Prozessparameter für $LiCoO_2$ , LiPON und LiF Abscheidungen durch HF-Magnetronspütern im Daisy-BAT. ....	62
Tabelle 4: Prozessparameter um PEG und LiTFSI aus Knudsenzellen zu verdampfen. (Stromstärke und Spannung können von Quelle zu Quelle leicht variieren) .....	62
Tabelle 5: Molmassenmittel des PEG2000 vor und nach der Deposition im UHV bei $T = 488$ K, mittels Größenausschlusschromatographie bestimmt.....	69
Tabelle 6: C1s, O1s und Pt4f <sub>7/2</sub> Bindungsenergien für die PEG2000 Dünnschicht, des PEG Ausgangsmaterials auf Aluminiumfolie und von PEO 300k (siehe Anhang A. 7 für Spektren), sowie ein Vergleich zu Literaturwerten. ....	73
Tabelle 7: Übergangstemperaturen und -enthalpien der DSC von LiTFSI aus dem ersten und zweiten Heizlauf sowie dem Kühllauf. $T_b$ : Einsatz des Maximus, $T_p$ : Scheitelpunkt des Maximums, $T_e$ : Ende des Maximums. ....	75
Tabelle 8: a) Masse in u für LiTFSI Cluster mit $n$ LiTFSI Molekülen bei einfacher Ionisation b) Mögliche Fragmente, die bei einer Zersetzung/Fragmentierung von LiTFSI auftreten können aus der Masse in u bei einfacher Ionisation. ....	77
Tabelle 9: a) Bindungsenergien des LiTFSI aus der Dünnschicht, dem Pulver und der Literatur zum Vergleich. b) Abstände zwischen den verschiedenen Kernniveaus. Die Literaturwerte wurden aus den Datensätzen von Ensling [181] und <i>Dedryvère et al.</i> [207] berechnet, da nur diese alle Kernniveaus enthalten.....	80
Tabelle 10: Parameter zur LiF Schichtdickenbestimmung auf Cu, TiN, <111> Silizium-Wafer und Pt für jeweils $P_{Sputter} = 30$ W und 40 W.....	91
Tabelle 11: Zusammensetzung und Bindungsenergien der LiF Schichten ( $P_{Sputter} = 40$ W und $t_{Dep} = 24$ h) auf TiN, Cu, Pt und Si.....	92



## 11. Anhang



A. 1: Steuergerät für den Thorlab Piezoaktuator, geplant und hergestellt durch die Hauseigene Werkstatt von Herrn Weber.



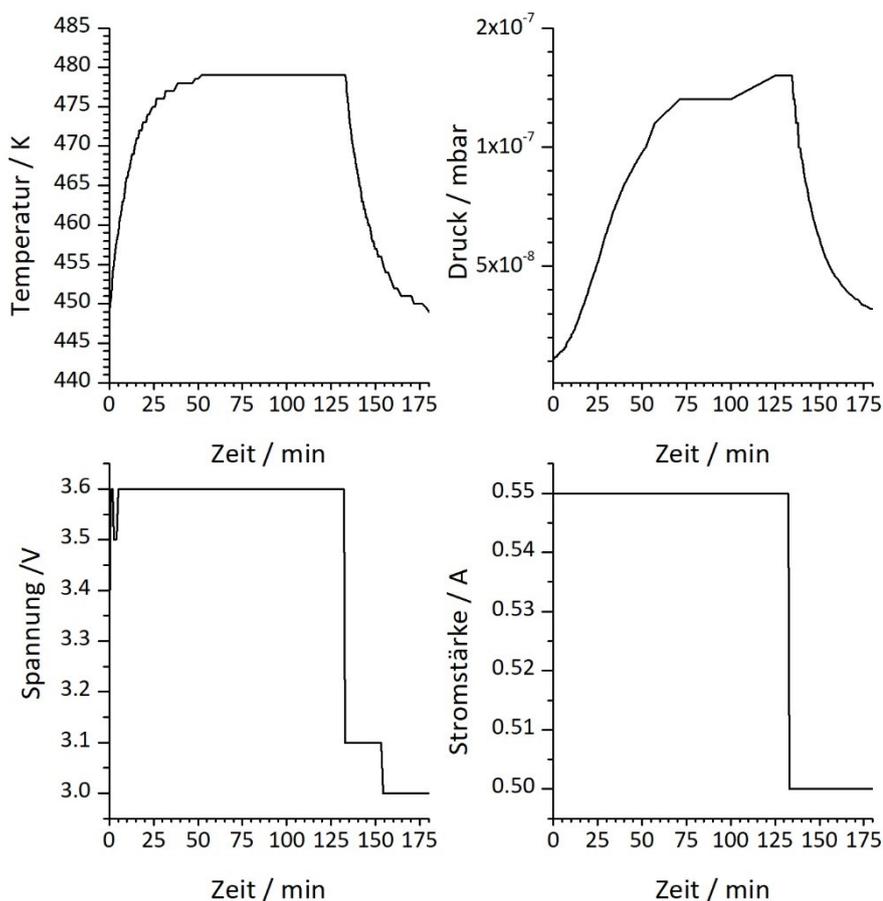
A. 2: a) Leere Vibrationsbühne ohne Seitenstützen über der alten Rotationsbühne, b) Sammlung des Pulvers in einer Ecke des Stahlgefäßes, c) Zentrierung des Pulvers im stadionartigen Gefäß in der Vibrationsbühne mit Stütze, d) Anbau des neuen Load Lock und der Lineardurchführung für die Vibrationsbühne, e) Load lock mit der Schleuse von Oben und einem By-Pass zum Pumpen.

Analysis Type: Typical, PPM by Wt.

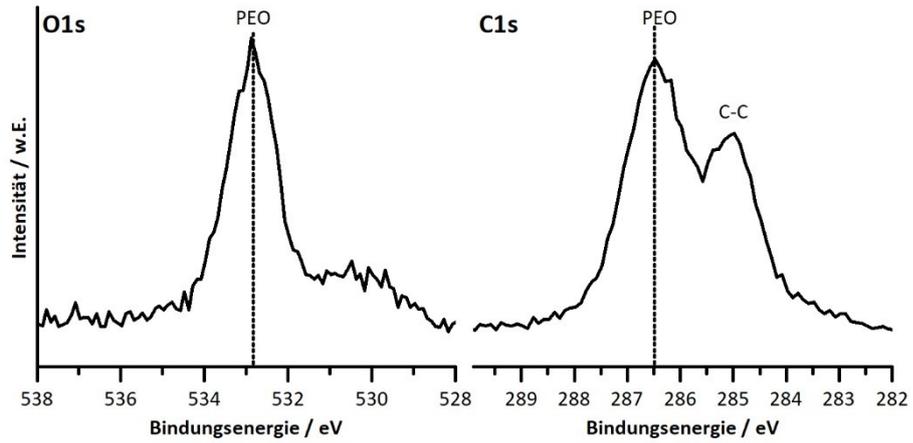
Ag:		Eu:		N:		Si:	100
Al:	60	F:		Na:	50	Sm:	
As:		Fe:	40	Nb:		Sn:	
Au:		Ga:		Nd:		Sr:	
B:		Gd:		Ni:	40	Ta:	
Ba:		Ge:		O:		Tb:	
Be:		H:		Os:		Te:	
Bi:		Hf:		P:		Th:	
Br:		Hg:		Pb:	40	Ti:	
C:		Ho:		Pd:		Tl:	
Ca:		I:		Pr:		Tm:	
Cd:		In:		Pt:		U:	
Ce:		Ir:		Rb:		V:	
Cl:	70	K:	50	Re:		W:	
Co:		La:		Rh:		Y:	
Cr:		Li:		Ru:		Yb:	
Cs:		Lu:		S:		Zn:	
Cu:	40	Mg:	60	Sb:		Zr:	
Dy:		Mn:		Sc:			
Er:		Mo:		Se:			

Total impurities: <1000

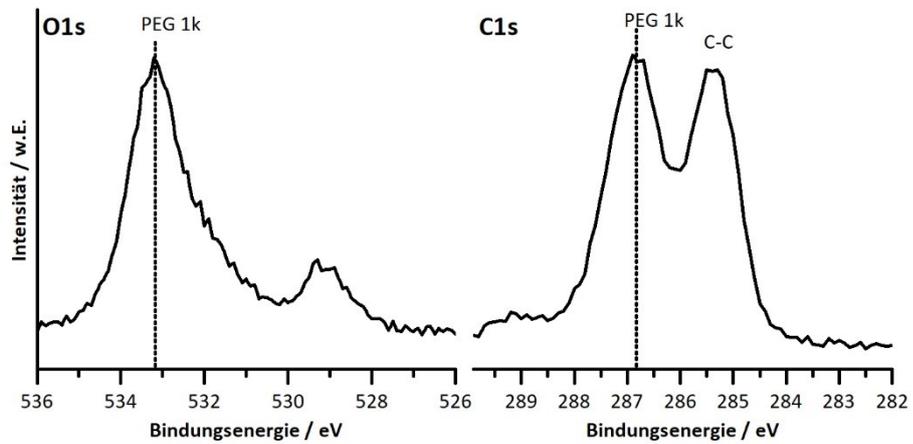
A. 3: Analysezertifikat des LiF Target mit allen detektierten Verunreinigungen, bereitgestellt vom Hersteller Alineason.



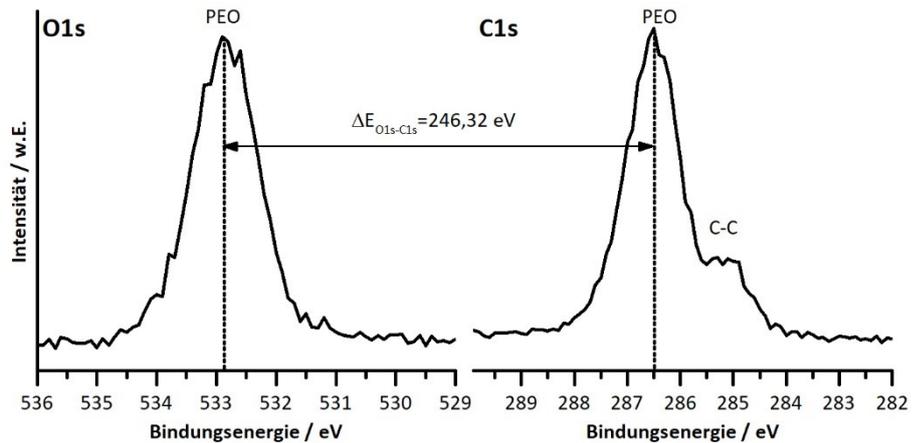
A. 4: Temperatur, Druck, Spannung und Stromstärke einer Knudsenzelle mit 200 mg PEG2k. Bei einer Heizleistung von  $P_{\text{Heiz}} = 1,98 \text{ W}$  erreicht der Tiegel von einem Ausgangspunkt bei  $T = 445 \text{ K}$  seine stabile Temperatur erst nach ca. 60 min, während der Druck auch 120 min langsam stabil bleibt. Nach Reduzierung des Heizstromes auf  $i = 0,50 \text{ A}$  fällt die Temperatur und der Druck in weniger als 20 min ab.



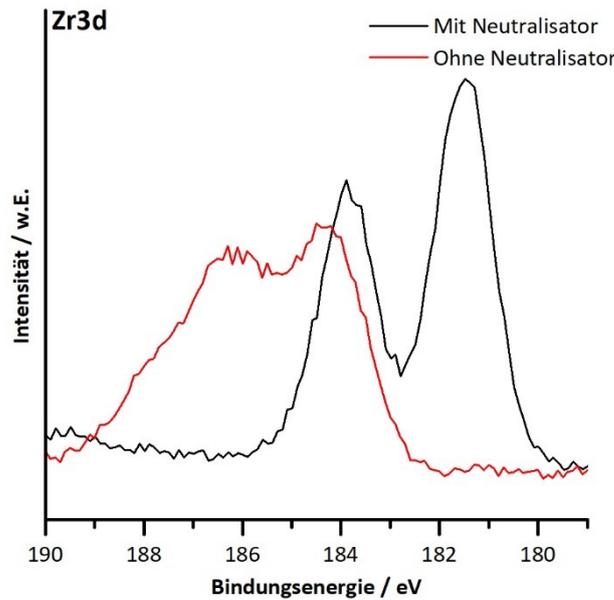
A. 5: XP C1s und O1s Spektren von PEO 300k verdampft aus der Knudsenzelle für  $t_{\text{dep}} = 6$  min und  $i = 0,65$  A auf einer mit Sputtern gereinigten Titan-Folie.



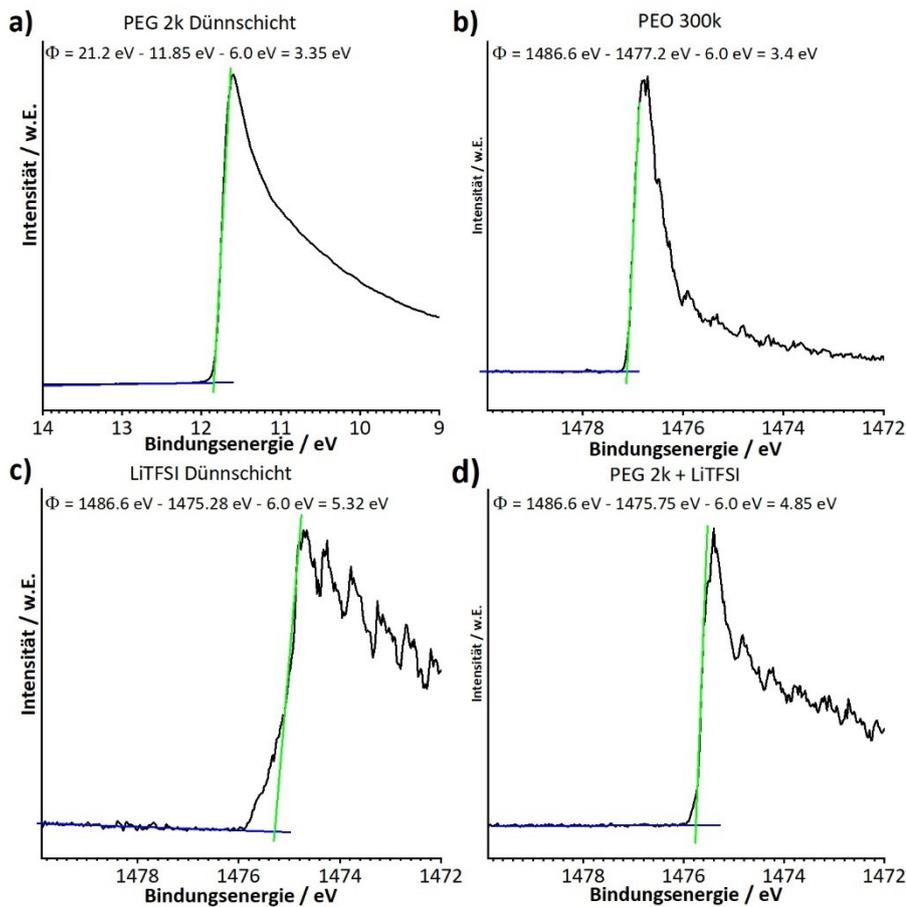
A. 6: XP C1s und O1s Spektren von PEG 1k verdampft aus der Knudsenzelle für  $t_{\text{dep}} = 12$  min und  $i = 0,56$  A auf asis  $\text{LiCoO}_2$ .



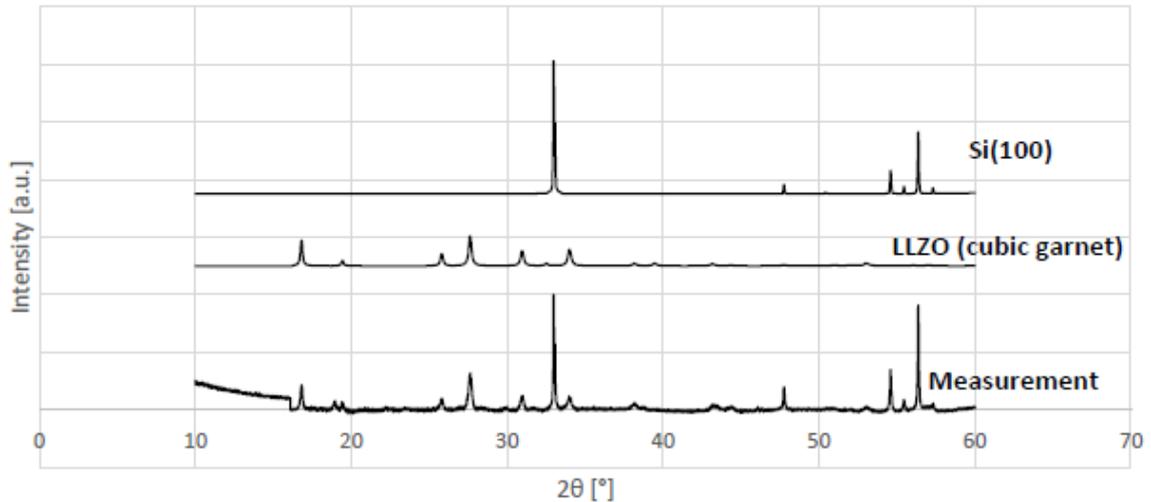
A. 7: XP C1s und O1s Spektren von PEO 300k geschmolzen auf Aluminiumfolie als Referenzmessung.



A. 8: Zr3d XP Spektrum vom "asis" LLZO aus der Grenzfläche zwischen LLZO und PEG mit und ohne Neutralisator. Ohne Neutralisator kommt es zu einer erheblichen Verschiebung zu höheren Bindungsenergien sowie einer Verbreiterung der Emission. Durch die Verbreiterung ist eine Analyse der Emission nicht mehr möglich.



A. 9: Sekundärelektronenkante von a) PEG2k-Dünnschicht auf Platin (UPS He I), b) PEO300k Membran (XPS), c) LiTFSI Dünnschicht auf Platin (XPS) und d) Co-Verdampften PEG mit LiTFSI auf Platin (XPS). Für alle Messungen wurden ein Bias von  $U = 6 \text{ V}$  angelegt und für b) - d) musste aufgrund von Aufladung die XPS statt UPS verwendet werden.



A. 10: Diffraktogramm der LLZO Dünnschicht aus der Grenzfläche LLZO und LiF, die den Granat in seiner bevorzugten kubischen Phase zeigt. Bereitgestellt von *Donzelli* und entnommen aus der Masterthesis von *Müller* [220].

### PEG LCO

Equation	$y = a + b \cdot x$		
Weight	No Weightin		
Residual Sum of Squares	0.09406		
Pearson's r	0.99969		
Adj. R-Square	0.99927		
D		Value	Standard Error
	Intercept	0.0051	0.06662
	Slope	5.2934	0.05859

### LiF an Luft

Modell	Log3P1
Gleichung	$y = a - b \cdot \ln(x+c)$
Zeichnen	Mittelwert Dicke
a	$0,01478 \pm 0,09629$
b	$-0,17592 \pm 0,02366$
c	$2,14747 \pm 1,33826$
Chi-Quadr Reduziert	5,74278E-4
R-Quadrat (COD)	0,99732
Kor. R-Quadrat	0,99196

### LLZTO PEG

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	Zr3d
Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,11804 \pm 0,17717$
Steigung	$0,76902 \pm 0,04291$
Summe der Fehlerquadrate	0,20547
Pearson R	0,99536
R-Quadrat (COD)	0,99075
Kor. R-Quadrat	0,98766

### LLZO PEG LiTFSI

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	Zr3d
Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,10224 \pm 0,08878$
Steigung	$0,34553 \pm 0,03875$
Summe der Fehlerquadrate	0,02627
Pearson R	0,98766
R-Quadrat (COD)	0,97547
Kor. R-Quadrat	0,9632

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	La3d
Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,38469 \pm 0,08342$
Steigung	$0,62039 \pm 0,0202$
Summe der Fehlerquadrate	0,04555
Pearson R	0,99841
R-Quadrat (COD)	0,99683
Kor. R-Quadrat	0,99577

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	La3d
Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,05179 \pm 0,08095$
Steigung	$0,29247 \pm 0,03533$
Summe der Fehlerquadrate	0,02184
Pearson R	0,98572
R-Quadrat (COD)	0,97164
Kor. R-Quadrat	0,95746

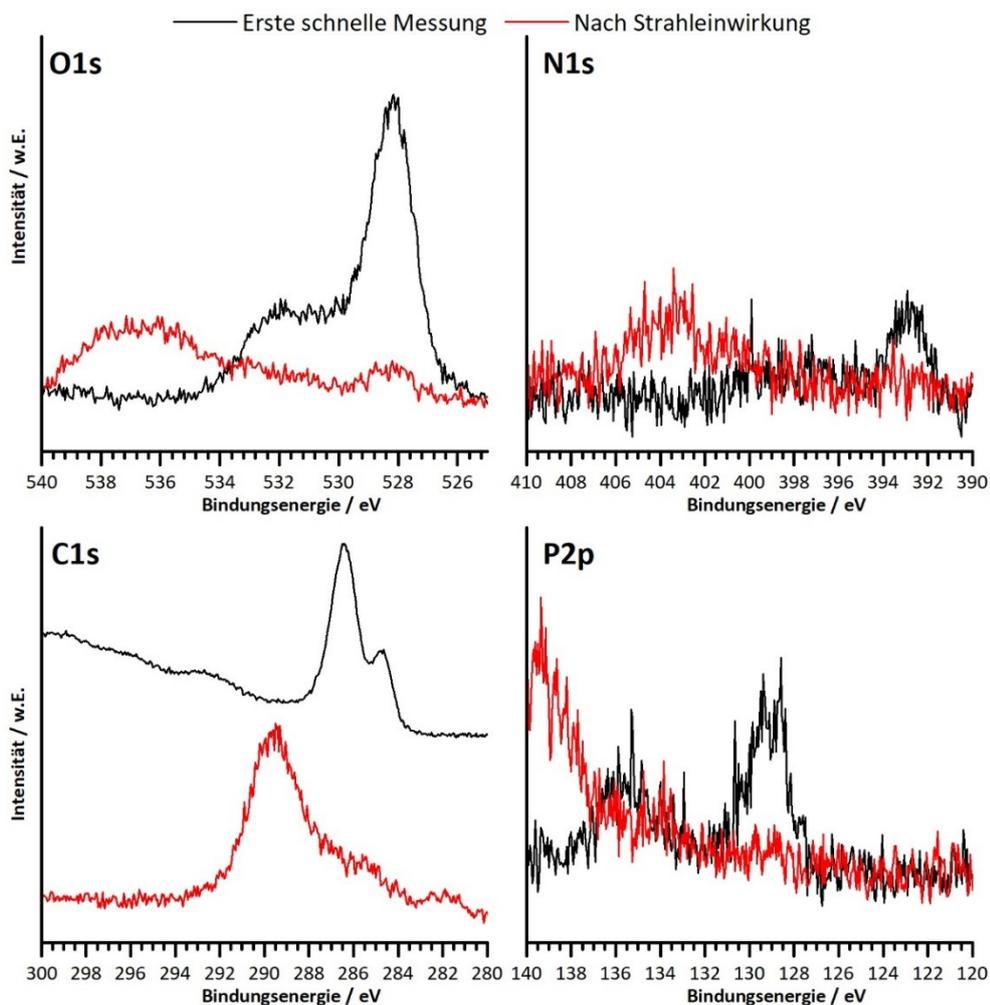
Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	O1s
Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,45508 \pm 0,0199$
Steigung	$0,61692 \pm 0,00482$
Summe der Fehlerquadrate	0,00259
Pearson R	0,99991
R-Quadrat (COD)	0,99982
Kor. R-Quadrat	0,99976

Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	O1s
Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,06209 \pm 0,07575$
Steigung	$0,3674 \pm 0,03306$
Summe der Fehlerquadrate	0,01912
Pearson R	0,992
R-Quadrat (COD)	0,98407
Kor. R-Quadrat	0,9761

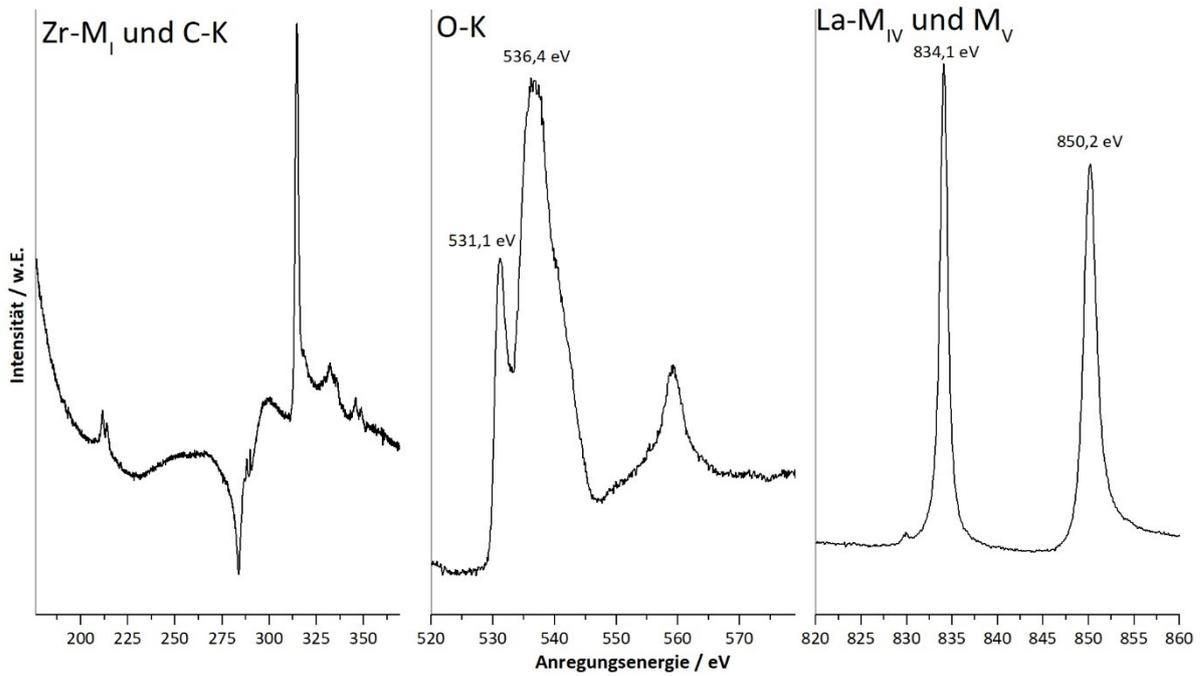
## LLZO LiF

Gleichung	$y = a + b \cdot x$	Gleichung	$y = a + b \cdot x$
Zeichnen	Ta4f	Zeichnen	Ta4f
Gewichtung	Keine Gewichtung	Gewichtung	Keine Gewichtung
Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,32796 \pm 0,10358$	Schnittpunkt mit der Y-Achse	$0,32796 \pm 0,10358$
Steigung	$0,03275 \pm 0,00111$	Steigung	$0,03275 \pm 0,00111$
Summe der Fehlerquadrate	0,60183	Summe der Fehlerquadrate	0,60183
Pearson R	0,99545	Pearson R	0,99545
R-Quadrat (COD)	0,99092	R-Quadrat (COD)	0,99092
Kor. R-Quadrat	0,98979	Kor. R-Quadrat	0,98979

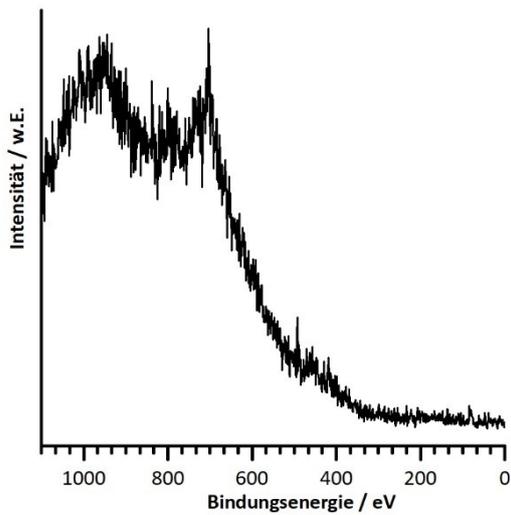
A. 11: Fitparameter der Linearen Ausgleichgeraden du der Logarithmischen Näherung für die Schichtdicke von LiF an Luft.



A. 12: O1s, N1s, C1s und P2p Spektrum von dem Polymer MEEP (Methoxy-ethoxy-Polyphosphazene) am Strahlrohr U56-PGM2 mit  $E_{hf} = 1200$  eV vor (schwarz) und nachdem (rot) Detailsspektren mit niedriger Anregungsenergie, jedoch mit höherer Intensität aufgenommen worden sind. Keines der vier Spektren zeigt annähernd die gleiche Spektrale Signatur, was auf eine erhebliche Zersetzung des Polymers deutet.

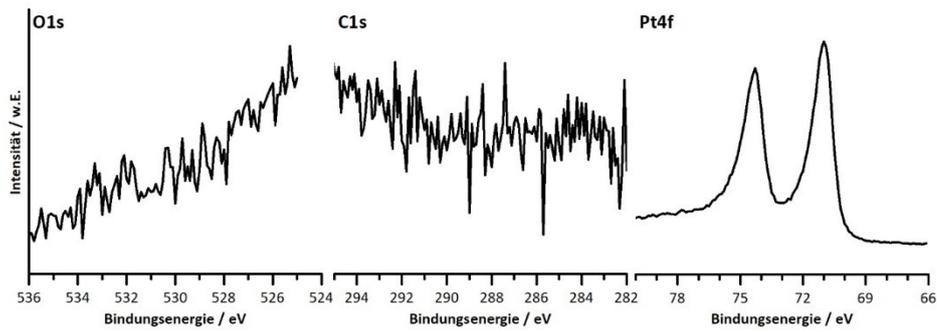


A. 13: XAS Spektren der thermisch gereinigten LLZTO Probe an den Zr-M<sub>I</sub>-, C-K-, O-k-, La-M<sub>IV</sub> und La-M<sub>V</sub>-Kanten, gemessen am Strahlrohr U56-PGM2 am Synchrotron *BESSY*II.

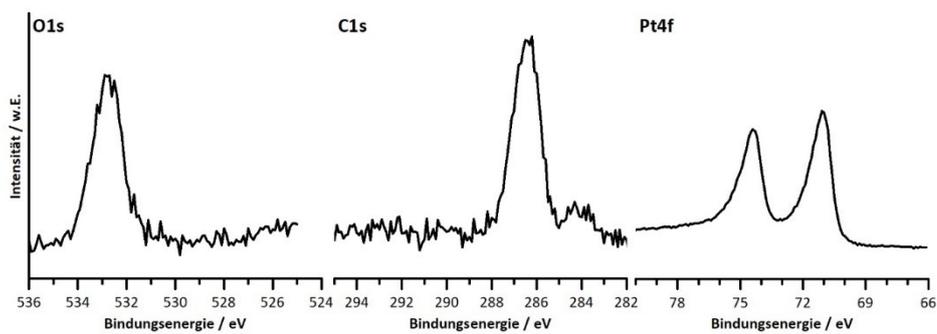


A. 14: Übersichtsspektrum von MEEP bei T = 233 K auf Gold. Es zeigt Zeichen von gigantischer Aufladung und keine charakteristischen Emissionen mehr. Die Probe ist am Strahlrohr in dem Zustand nicht messbar.

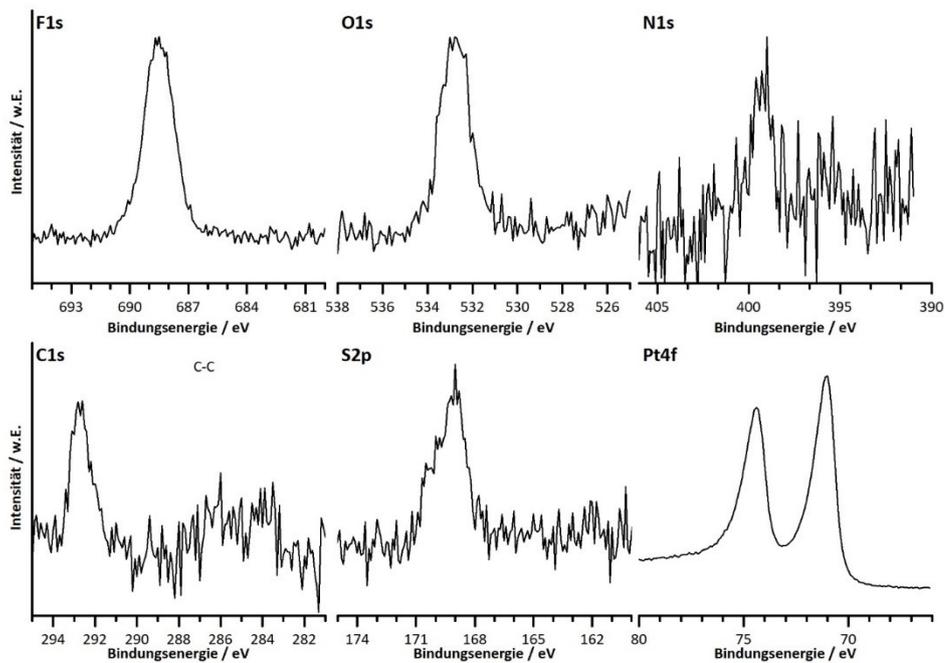
a)



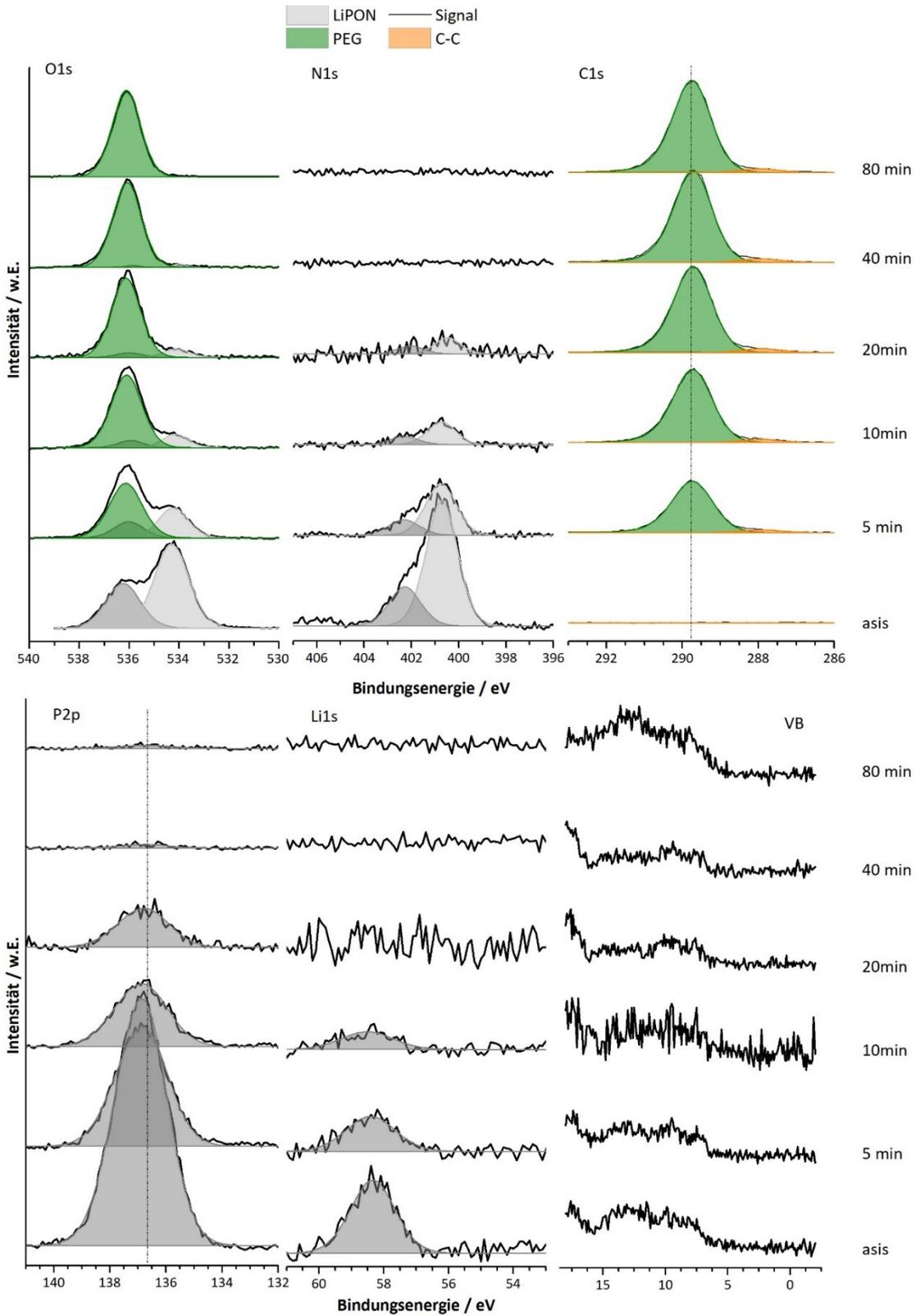
b)



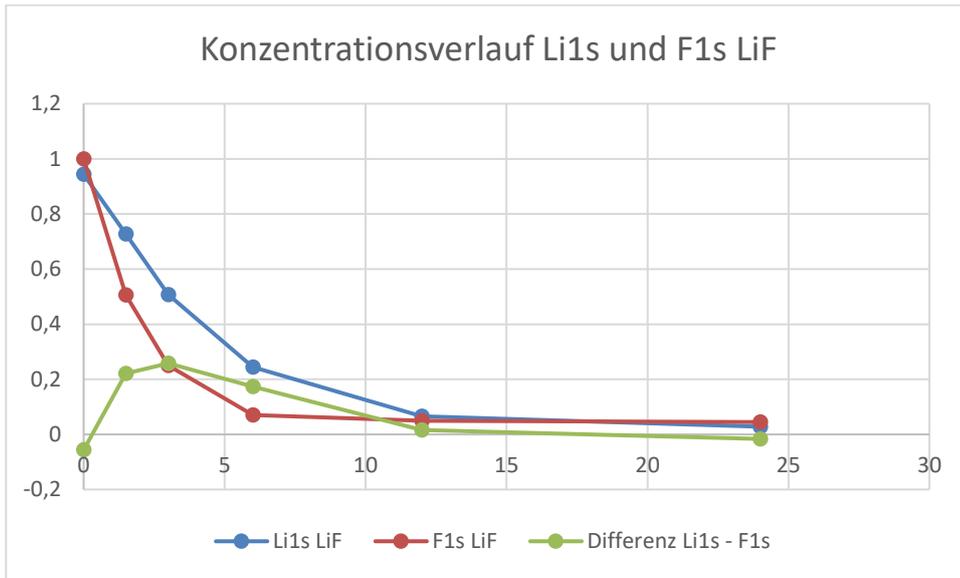
c)



A. 15: F1s, O1s, N1s, C1s, S2p und Pt4f XP Spektren von a) dem Sputter-geätzten Pt-Substrat, b) der Testabscheidung von PEG und c) von LiTFSI für die Grenzfläche PEG+LiTFSI auf LiF. Weder die PEG noch die LiTFSI Abscheidung zeigen Emissionslinien abseits der in Kapitel 5 bestimmten PEG und LiTFSI charakteristischen Emissionslinien. Die Abscheidung erfolgt ohne Kontaminationen und Zersetzungen.



A. 16: O1s, N1s, C1s, P2p, L1s und Valenzband XP Spektren der Grenzfläche zwischen LiPON und PEG mit einer Abscheidedauer von  $t_{\text{Dep}} = 5$  min bis 80 min. Es wurde kein Neutralisator verwendet. Es ist weder eine Bindungsenergieverschiebung noch Reaktionsprodukte sichtbar.



A. 17: Normierter Konzentrationsverlauf auf Basis der Li1s und F1s Emissionslinien des LiF, sowie die Differenz zwischen beiden Konzentrationen. Weil die unterschiedliche Informationstiefe bereits mit in die Konzentrationen eingeflossen ist, zeigt die Abbildung, dass sich die Zusammensetzung des LiF zu Beginn der Grenzflächenexperiments erheblich ändert und es zu starken Fluor-verlusten kommt.

---

## 12. Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge und betreute Arbeiten

---

### 12.1. Veröffentlichungen

Anmerkung zum eigenen Namen: In den Publikationen [III]\* und [IV]\* ist der Zweitname offiziell mit angegeben, weswegen der Name in den Publikationen mit Thimo H. Ferber (T. H. Ferber) angezeigt wird. Alle anderen Publikationen wurden ohne den Zweitnamen mit Thimo Ferber (T. Ferber) publiziert. Trotz des Unterschiedes wurde sich entschieden, die Namen, so wie sie in den Publikationen stehen, anzugeben.

- [I] Z. Gao, Y. Bai, H. Fu, J. Yang, **T. Ferber**, J. Feng, W. Jaegermann, Y. Huang, „Interphase Formed at  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}/\text{Li}$  Interface Enables Cycle Stability for Solid-State Batteries“, *Adv. Funct. Mater.*, S. 2112113, doi: 10.1002/adfm.202112113, 2022.
- [II] Z. Gao, J. Yang, G. Li, T. Ferber, J. Feng, H. Fu, W. Jaegermann, C. W. Monroe, Y. Huang, „ $\text{TiO}_2$  as Second Phase in  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  to Suppress Dendrite Growth in Sodium Metal Solid-State Batteries“, *Adv. Energy Mater.*, S. 2103607, doi: 10.1002/aenm.202103607, 2022.
- [III]\* B. Dijk, R. Kinders, **T. H. Ferber**, J. P. Hofmann und D. G. H. Hetterscheid, „A Selective Copper Based Oxygen Reduction Catalyst for the Electrochemical Synthesis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  at Neutral pH“, *ChemElectroChem*, Jg. 9, Nr. 3, 10.1002, doi: 10.1002/celc.202101692, 2022.
- [IV]\* **T. H. Ferber**, Ş. Cangaz, W. Jaegermann und R. Hausbrand, „Interface reactivity of in-situ formed  $\text{LiCoO}_2$  - PEO solid-state interfaces investigated by X-ray photoelectron spectroscopy: Reaction products, energy level offsets and double layer formation“, *Applied Surface Science*, Jg. 571, Nr. 2, S. 151218, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151218, 2022.
- [V] A. I. Waidha, **T. Ferber**, M. Donzelli, N. Hosseinpourkahvaz, V. Vanita, K. Dirnberger, S. Ludwigs, W. Jaegermann, O. Clemens, „Compositional Dependence of Li-Ion Conductivity in Garnet-Rich Composite Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries-Toward Understanding the Drawbacks of Ceramic-Rich Composites“ (eng), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, doi: 10.1021/acsami.1c05846, 2021.
- [VI] C. Guhl, J. Rohrer, P. Kehne, **T. Ferber**, L. Alff, K. Albe, W. Jaegermann, P. Komissinsky, R. Hausbrand, „The role of covalent bonding and anionic redox for the performance of sodium cobaltate electrode materials“, *Energy Storage Materials*, Jg. 37, S. 190–198, doi: 10.1016/j.ensm.2021.02.008, 2021.
- [VII] Z. Gao, J. Yang, H. Yuan, H. Fu, Y. Li, **T. Ferber**, C. Guhl, H. Sun, W. Jaegermann, R. Hausbrand, Y. Huang, „Stabilizing  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}/\text{Na}$  Interfacial Performance by Introducing a Clean and Na-Deficient Surface“, *Chem. Mater.*, Jg. 32, Nr. 9, S. 3970–3979, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c00474, 2020.

- 
- [VIII] J. Yang, Z. Gao, **T. Ferber**, H. Zhang, C. Guhl, L. Yang, Y. Li, Z. Deng, P. Liu, C. cheng, R. Che, W. Jaegermann, R. Hausbrand, Y. Huang, „Guided-formation of a favorable interface for stabilizing Na metal solid-state batteries“, *J. Mater. Chem. A*, Jg. 8, Nr. 16, S. 7828–7835, doi: 10.1039/D0TA01498B, 2020.
- [IX] V. Wurster, C. Engel, H. Graebe, **T. Ferber**, W. Jaegermann, and R. Hausbrand, „Characterization of the Interfaces in LiFePO<sub>4</sub>/PEO-LiTFSI Composite Cathodes and to the Adjacent Layers“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 166, Nr. 3, A5410-A5420, doi: 10.1149/2.0621903jes, 2019.
- [X] M. Fingerle, C. Loho, **T. Ferber**, H. Hahn und R. Hausbrand, „Evidence of the chemical stability of the garnet-type solid electrolyte Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub> towards lithium by a surface science approach“, *Journal of Power Sources*, Jg. 366, S. 72–79, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.109, 2017.

---

## 12.2. Konferenzbeiträge

**Thimo H. Ferber**, Manuel Donzelli, Oliver Clemens, René Hausbrand - *Towards Improved Solid State Batteries with Hybrid Electrolytes: Insights on PEO Interfaces using a Surface Science Approach* – Vortrag Und Poster, LiBD-9 Arcachon, Frankreich (2019)

**Thimo H. Ferber**, Manuell Donzelli, Maximilian Pfeiffer, Mathias Rehahn, Oliver Clemens, René Hausbrand - *Investigation of Organic-Inorganic Interfaces in Solid-State Batteries using PEO Model Systems* - Poster, Bunsenkolloquium, Frankfurt Am Main, Deutschland (2018)

**Thimo H. Ferber**, Conrad Guhl, Şahin Cangaz, Maximilian Pfeiffer, Mathias Rehahn, René Hausbrand – *Investigation of Organic Solid-State Electrolyte Interfaces using Vapor Phase Deposition Technique* - Vortrag, MSE, Darmstadt, Deutschland (2018)

**Thimo H. Ferber**, Şahin Cangaz, Sefa Akça, Conrad Guhl, René Hausbrand - *Interfaces of solid-state electrolytes: A study on model systems using poly (ethylene oxide)* – Poster, EMRS Spring, Straßburg, Frankreich (2018)

## 12.3. Betreute Arbeiten

Şahin Canganz – *Photoemission Spectroscopy Analysis of the Interface of LiCoO<sub>2</sub> and LiFePO<sub>4</sub> with Poly (ethylene oxide)* – Advanced Research Lab 2018

Philipp E. Müller – *Lithium Fluoride Thin Films for the Interface Modification in Hybrid Solid Electrolytes* – Master Thesis 2019

Zhili Liang – *Physical Vapor Deposition and Characterization of Lithium Titanates as Anode Materials* - Advanced Research Lab 2019



---

### 13. Danksagung

---

Nach all diesen Seiten und nach fünf Jahren Arbeit im Schatten der Li<sup>+</sup>-Ionen und Grenzflächen, möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Beteiligten bedanken, die mich auf diesem langen und oft nicht einfachen Weg privat, wissenschaftlich sowie auch beruflich begleitet und unterstützt haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolfram Jaegermann und PD Dr. René Hausbrand für die Ermöglichung der Dissertation und das entgegengebrachte Vertrauen herzlichst bedanken. Durch diese Position konnte ich mich in vielen Aspekten im Bereich der Wissenschaft sowie auch persönlich weiterentwickeln und viel für meine zukünftige Laufbahn mitnehmen. Besonders möchte ich die herausragende Betreuung von Herrn PD Dr. René Hausbrand, auch lange nach seiner Zeit an der *TU Darmstadt* hervorheben, die für mich nicht selbstverständlich war.

Mein Dank gilt auch der Prüfungskommission um Prof. Dr. Wolfram Jaegermann als Bericht, Prof. Dr. Wolfgang Ensinger als Mitberichter, Prof. Dr. Wolfgang Donner und Prof. Dr. Ulrike Kramm als Prüfer.

Bedanken möchte ich mich auch bei der *Deutschen Forschungsgesellschaft* für die großzügige Finanzierung und Förderung meiner Promotionsstelle. Natürlich gilt der Dank auch den Initiatoren PD. Dr. René Hausbrand, Prof. Dr. Oliver Clemens und Prof. Dr. Rehahn für die Vorarbeit, Beantragung und Begleitung des Projektes. Auch den beteiligten Doktoranden, Manuell Donzelli, Dr. Aamir Iqbal Waidha und Dr. Maximilian Pfeiffer gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, Proben, Ideen und Publikationen. Es war eine sehr schöne Zeit!

Ein weiteres Danke gilt natürlich der *TU Darmstadt* und dem *Fachbereich Materialwissenschaften*, dem ich seit dem Beginn meines Bachelor Studiums der Materialwissenschaften über den Master bis hin zur Promotion angehören durfte. Die Zeit als Student und Wissenschaftlicher Mitarbeiter konnte ich stets genießen und mich über eine herausragende Lehre, Betreuung und Arbeitsumfeld erfreuen.

Ein großes Danke möchte ich auch an die gesamte Oberflächenforschungs-Arbeitsgruppe geben. Vielen Dank dafür an Prof. Dr. Jaegermann für die stets professionelle Leitung der Gruppe, eine entspannte Arbeitsatmosphäre, interessante Diskussionen, Grillfeiern und eine unvergessliche Zeit in Darmstadt. Auch vielen Dank an Prof. Dr. Jan Philipp Hofmann, den ich für ein halbes Jahr als neuen Leiter der Arbeitsgruppe kennenlernen durfte und der mich in meiner Arbeit weiter unterstützt hat. Natürlich gilt mein Dank allen jetzigen und früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe, für eine einzigartige Atmosphäre und gemeinsamer Zusammenarbeit. Weiterhin gilt mein Dank insbesondere der Batteriegruppe um PD Dr. René Hausbrand als Gruppenleiter, Dr. Mathias Fingerle, Dr. Thomas Späth, Dr. Natalia Schulz, Dr. Ruben Precht und ein ganz besonderer Dank gilt zudem Dr. Conrad Guhl als mein Büronachbar

---

und für die Hilfe von Conrad, ob im Daisy-BAT oder bei anderen Aufgaben, bei denen ich mich stets auf ihn verlassen konnte. Weiterer Dank gilt Dr. Tim Hellmann für die Unterstützung im Bereich des LiTFSI Verdampfens, Dr. Verena Wurster für den Austausch über PEO und LiTFSI, Markus Frericks für die Unterstützung im Bereich der XPS sowie Dr. Philipp Kehne und Tobias Vogel für die vielen unterhaltsamen und informativen Gespräche. Ein weiterer Dank geht an Kerstin Lakus-Wollny und Manuell Donzelli für die REM Aufnahmen, Maximilian Pfeiffer für die DSC, TGS, GAC Messungen und an alle, die mir Einweisungen für Geräte gegeben oder auch anderweitig unterstützt haben.

Im Rahmen meiner Dissertation konnte ich mich zweimal über Strahlzeit am *BESSY II* freuen und möchte dem *Helmholtz-Zentrum Berlin* dafür danken. Während dieser Zeit wurde ich tatkräftig von Dr. Wolfram Calvet unterstützt, der auch in Darmstadt ein hilfsbereiter Kollege war. Hierfür Danke!

Last but not least, möchte ich mich bei meiner Familie und Freunden bedanken! Ihr habt stets dafür gesorgt, dass aus Stress Entspannung und aus Trauer Freude wurde. Ich bin Euch allen dankbar und freue mich euch auch in Zukunft an meiner Seite zu haben und weitere unvergessliche Momente zu erleben.

Meiner Mutter Astrid und meinem Vater Manfred bin ich endlos dankbar! Ihr habt mich stets in allen Facetten unterstützt und maßgeblich dazu beigetragen, dass ich das alles erreichen konnte.

Der letzte Absatz dieser Arbeit gilt jedoch meiner Frau Lianne, du hast mich immer unterstützt und aufgemuntert. Ohne deine Motivation wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Wir sind durch viele gute und leider auch sehr schlechte Zeiten gegangen und zu einem einzigartigen und wundervollen Team geworden, wie ich es mir nie erhoffen konnte!  
DANKE!

---

## 14. Lebenslauf

---

### Bildung

- 05/2017 – 08/2022    Dissertation der Materialwissenschaften  
Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften, Fachgebiet Oberflächenforschung
- 10/2014 – 11/2016    Master of Science der Materialwissenschaften  
Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften
- 04/2011 – 09/2014    Bachelor of Science der Materialwissenschaften  
Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Material- und  
Geowissenschaften