

Präparation und Charakterisierung von „LiPON“ Feststoffelektrolyt-Dünnschichten und deren Grenzflächen

Vom Fachbereich
Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. André Schwöbel

aus Erbach im Odenwald

Referent: Prof. Dr. W. Jaegermann

Korreferent: Prof. Dr. J. Janek

Datum der Einreichung: 27.07.2015

Datum der mündlichen Prüfung: 08.12.2015

Darmstadt, 2015

D17

Für meinen Vater Rainer† und meine Mutter Antje.

Viele Menschen wissen, dass sie unglücklich sind. Aber noch mehr Menschen wissen nicht, dass sie glücklich sind.

(Albert Schweizer)

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Lithiumionen-Feststoffelektrolyt „LiPON“ mittels Kathodenzerstäubung als Dünnschicht hergestellt und eingehend mit oberflächenphysikalischen Messmethoden, wie beispielsweise Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), charakterisiert. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Grenzflächenbildung des Elektrolyten zu den Elektrodenmaterialien LiCoO_2 und Lithium. Hierzu wurden die jeweiligen Grenzflächen durch den Einsatz von in-situ XPS auf auftretende chemische Reaktionen und auf ihre elektronische Bandanpassung hin untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die chemische Struktur nahe der Grenzfläche in beiden Fällen gegenüber dem Volumen verändert ist.

Des Weiteren wurden aufbauend auf der Halbzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ Dünnschichtbatterien mit verschiedenen Anoden und Schutzschichten hergestellt und elektrochemisch mittels Lade-/Entladekurven, sowieso Zyklovoltammogrammen charakterisiert. Es wurde festgestellt, dass, für die Herstellung von funktionalen Zellen, die Verkapselung gegen die Atmosphäre essentiell ist. Außerdem wurden LiPON-Schichten mittels metallorganischer chemischer Gasphasenabscheidung hergestellt und charakterisiert.

Abstract

In this thesis thin films of the solid lithium ion conductor „LiPON“ have been prepared via RF sputtering. The films have been characterized using surface science techniques, e.g X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A main topic of the present thesis is the interface formation between the lithium ion conductor and the electrode materials LiCoO_2 and lithium. Chemical reactions at the interfaces and the electronic structure of the interfaces have been characterized using in-situ XPS. The results show a changed chemical structure near the interface compared to the bulk of the electrolyte.

Furthermore, based on the half cell $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ thin film batteries have been built using various anode materials and protection layers. The cells have been characterized electrochemically using charge/discharge curves and cyclic voltammetry. It has been recognized that the protection of the cell against the atmosphere is essential for building functional devices.

Additionally LiPON thin films have been prepared using metalorganic chemical vapour deposition.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Grundlagen	1
1. Einleitung und Motivation	2
2. Allgemeine Grundlagen	8
2.1. Elektrochemische Grenzflächen im Gleichgewicht	8
2.2. Ladungsträgertransfer im Halbleiter-/Elektrolytsystem	10
2.3. Interkalation	13
2.4. Lithium-Ionen Batterien	15
2.4.1. Allgemeine Funktionsweise	15
2.4.2. Batteriekenngrößen	16
2.4.3. Dünnschichtbatterien	18
2.5. Das Kathodenmaterial	20
2.6. Der Feststoffelektrolyt	23
2.6.1. Grundlagen der Ionenleitung	23
2.6.2. Überblick Feststoffionenleiter	25
2.6.3. Phosphatgläser	27
2.6.4. Die Nitridierung von Phosphatgläsern	29
3. Experimentelle Grundlagen	34
3.1. Chemische Gasphasenabscheidung	34
3.2. Physikalische Gasphasenabscheidung	36
3.3. Photoelektronenspektroskopie	38
3.3.1. Physikalisches Prinzip	38
3.3.2. Quantitative Analyse	41
3.3.3. Resonante Photoemission	42
3.4. Impedanzspektroskopie	45
3.4.1. Theorie	45
3.4.2. Modellierung realer Materialien	47

3.4.3. Modellierung von Ionenleitern zwischen blockierenden Elektroden	49
3.5. Elektrochemische Messungen an Batterien	51
4. Methodik	54
4.1. Präparation	54
4.1.1. Dünnschichtdeposition mittels RF Kathodenzerstäubung	54
4.1.2. Auswahl der Substrate	55
4.1.3. Herstellung von Dünnschichtbatterien	57
4.2. Charakterisierung	59
4.2.1. Das integrierte System Daisy-Bat	59
4.2.2. Das integrierte System SoLiAS	61
4.2.3. Grenzflächenexperimente	63
4.2.4. Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten	65
4.2.5. Charakterisierung von Dünnschichtbatterien	65
4.2.6. Weitere Analysemethoden	67
II. Ergebnisse und Auswertung: Kathodenzerstäubte Dünnschichten	68
5. Eigenschaften kathodenzerstäubter LiPON-Schichten	69
5.1. Elektronische Oberflächeneigenschaften	69
5.2. Einfluss der Temperatur auf das Glasnetzwerk	71
5.2.1. Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung	71
5.2.2. Beeinflussung der Struktur & Morphologie	73
5.3. Einfluss des Prozessgases auf das Glasnetzwerk	77
5.3.1. Beeinflussung der Strukturelemente	77
5.3.2. Beeinflussung der Bindungsenergien	80
5.3.3. FTIR Untersuchungen	81
5.3.4. Einfluss der Depositionskammer	82
5.4. Ionische und elektronische Leitfähigkeit	84
5.4.1. Das Impedanzspektrum dünner LiPON-Schichten	84
5.4.2. Einflüsse auf die ionische Leitfähigkeit	90
5.4.3. Abschätzung der elektronischen Leitfähigkeit	91
5.5. Zusammenfassung	93

6. Valenzbandanalyse	95
6.1. Das Valenzband von Ortho- und Meta-Lithiumphosphat im Vergleich zu LiPON	95
6.2. Resonante Photoelektronenspektroskopie	98
6.3. Einfluss der Anregungsenergie auf das Valenzband	103
6.4. Einfluss der Temperatur auf die Valenzbandstruktur	107
6.5. Zusammenfassung	107
III. Ergebnisse und Auswertung: Grenzflächenuntersuchungen	110
7. Die Grenzfläche Kathode/Elektrolyt	111
7.1. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Wachstum & chemische Struktur	111
7.2. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Bandanpassung	117
7.3. Zusammenfassung und Diskussion der Messergebnisse	118
8. Die Grenzfläche Elektrolyt/Anode	122
8.1. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Chemische Reaktionen	122
8.2. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Bandanpassung	128
8.3. Zusammenfassung und Diskussion der Messergebnisse	131
9. Bandanpassung der Zelle LiCoO₂/LiPON/Li	133
IV. Ergebnisse und Auswertung: Dünnschichtbatterien	135
10. Herstellung von Modellzellen mittels Kathodenzerstäubung	136
10.1. Die Basishalbzelle LiCoO ₂ /LiPON	136
10.1.1. Das Plateau bei 3.65 V	139
10.1.2. Negative Klemmspannung & das Plateau bei 2 V	141
10.1.3. Der Kapazitätsverlust im ersten Zyklus	142
10.2. Einfluss einer LiPON-Verkapselung	145
10.3. Einfluss einer Cu-Anode und einer ZrO ₂ -Verkapselung	145
10.4. Zusammenfassung	153
V. Ergebnisse und Auswertung: MOCVD Dünnschichten	155
11. Aufbau des MOCVD Reaktors	156

12. Präkursoren-Charakterisierung	161
13. Herstellung von LiPON-Dünnschichten mittels MOCVD	167
13.1. Abscheidungen mit Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat	167
13.2. Abscheidungen mit Lithium-tert-butoxid und Triäthylaminophosphin .	170
13.3. Ionische Leitfähigkeit	175
13.4. Zusammenfassung	175
VI. Zusammenfassung und Ausblick	178
14. Zusammenfassung	179
14.1. Kathodenzerstäubte LiPON-Dünnschichten	179
14.2. Grenzflächenuntersuchungen	181
14.3. Dünnschichtbatterien	182
14.4. MOCVD Dünnschichten	182
15. Ausblick	184
VII. Literaturverzeichnis & Anhang	186
16. Deposition von Zirkonoxid	187
17. Literaturverzeichnis	188
18. Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge und betreute Arbeiten	216
19. Erklärung zur Dissertation	218

Teil I.

Einleitung und Grundlagen

1. Einleitung und Motivation

Das Konzept der elektrochemischen Energiespeicherung in Form von Batterien geht zurück bis an das Ende des achtzehnten Jahrhunderts. Damals machten Luigi Galvani und Alessandro Volta erste elektrochemische Experimente, die heutzutage als der Beginn der Batterieforschung akzeptiert sind [1]. Galvani stellte unter anderem fest, dass Froschschenkel zuckten, sobald diese, wie in Abbildung 1.1 gezeigt, mit zwei verschiedenen Metallelektroden aus Eisen und Kupfer berührt wurden. Er führte das beobachtete Phänomen auf eine Art tierische Elektrizität zurück.

Volta baute die nach ihm benannte Voltasche Säule. Diese bestand aus abwechselnden Lagen von Silber und Zink, wobei die einzelnen Lagen durch in Elektrolyt getränkte Stoffstücke voneinander getrennt waren. Volta erkannte die unterschiedlichen Metalle als Ursprung der Elektrizität. Die Voltasche Säule stellte die erste Batterie der Menschheit dar [2] und war im neunzehnten Jahrhundert eine bedeutende Erfindung.

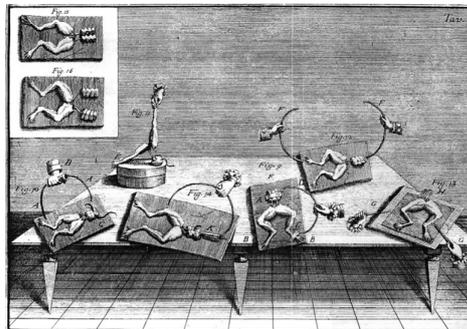


Abbildung 1.1.: Versuchsaufbau von Luigi Galvani: Froschschenkel wurden mit verschiedenen metallischen Elektroden berührt. (aus [3])

Das Aufbauprinzip einer Batterie hat sich seitdem nicht grundlegend verändert: Alle Batterien bestehen aus zwei unterschiedlichen Elektroden, die durch einen ionisch leitfähigen Elektrolyten separiert werden. Ein bedeutende Verbesserung der Batterieeigenschaften bedingt somit einer grundlegenden Änderung der Elektrodenmaterialien und somit der stattfindenden chemischen Reaktionen. Bekannte und bedeutende Zellstrukturen sind

1. Einleitung und Motivation

beispielsweise der Bleiakkumulator von Planté aus dem Jahre 1860 [4], das 1864 erfundene LeClanché Element aus Zink und MnO_2 [1]), sowie die 1899 erfundene Nickel-Cadmium Batterie von Jungner [5].

Nachteilig an den bis hier genannten Batterien ist die geringe spezifische bzw. volumetrische Energiedichte, die es nicht erlaubt, leichte bzw. kleine Batterien mit hohem Energieinhalt zu bauen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

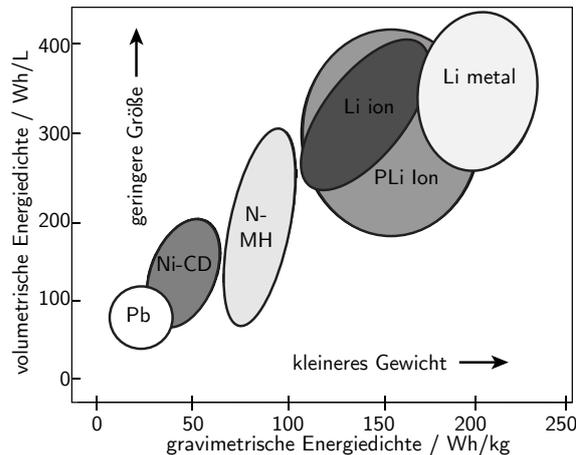


Abbildung 1.2.: Darstellung der spezifischen und volumetrischen Energiedichte verschiedener Batteriesysteme. Deutlich zu sehen ist, dass lithiumbasierte Batterien höhere spezifische und volumetrische Energiedichten aufweisen. (nach [6])

Getrieben von der rasanten Entwicklung des Heimelektronikmarkts und der immer größeren Nachfrage nach kleinen und leistungsfähigen Batterien, wie beispielsweise für Medizinprodukte, wurde in den 1970er Jahren das Anwendungspotential von lithiumbasierten Elektrodenmaterialien entdeckt. Allen voran soll hier die Lithiumiodid Batterie genannt werden, die in Herzschrittmachern verbaut ist und dementsprechend hohe Anforderungen bezüglich Lebensdauer und Sicherheit erfüllen muss [7]. Lithium ist mit einer Dichte von 0.53 g/cm^3 das leichteste Metall und mit einem Redoxpotential von $-3,04 \text{ V}$ gegen die Standardwasserstoffelektrode das Metall mit dem niedrigsten Redoxpotential [6]. Hieraus resultieren die höheren Energiedichten im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Batteriesystemen.

Mögliche Anwendungsgebiete für Li-Ionen Batterien sind sowohl großskalige Anwendungen wie die Zwischenspeicherung von Energie aus Wind- oder Solarparks oder der Antrieb von Autos [8], als auch kleinskalige Anwendungen wie den Einsatz von Li-Ionen Batterien in medizinischen Implantaten oder zum Betrieb von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) [9]. Da die Miniaturisierung der Mikroelektronik schneller voran geschritten ist, als die Entwicklung miniaturisierter Batterien [10], gibt es auf diesem Sektor noch

deutlichen Forschungsbedarf.

Vor allem für letztere, kleinskalige Einsatzgebiete sind Festkörper-Dünnschichtbatterien von Interesse. Zum einen enthalten diese keinen flüssigen Elektrolyten und bergen somit nicht die Gefahr einer Leckage. Dies ist vor allem wichtig im Hinblick auf den möglichen Einsatz im menschlichen Körper. Des Weiteren werden Dünnschichtbatterien mittels vakuumbasierten Depositionsmethoden hergestellt, so dass deren Herstellungsprozess prinzipiell mit der Herstellung von integrierten elektronischen Schaltkreisen kombinierbar ist. Nach BALKANSKI werden Dünnschichtbatterien deshalb zukünftig beispielsweise die Energieversorgung für nicht-flüchtige Speicherbauteile [7] auf Chips übernehmen. Durch ihre Bauweise können Dünnschichtbatterien deutlich kleiner als konventionelle Batterien hergestellt werden, was ebenfalls neue Anwendungsgebiete wie beispielsweise die Energieversorgung in der Mikrorobotik eröffnet [11].

Wie bereits angesprochen, bestehen Batterien aus Kathode, Elektrolyt und Anode und besitzen dementsprechend mindestens zwei Grenzflächen, die von grundlegender Bedeutung für die Funktion der Zelle sind. Beispielsweise ist die Korrosion der Elektrodenmaterialien bzw. die Zersetzung des Elektrolyten durch die Anpassung der elektronischen Energieniveaus an den jeweiligen Grenzflächen bestimmt [12]. Liegt beispielsweise das höchste besetzte Energieniveau des Elektrodenmaterials überhalb der Leitungsbandunterkante des Elektrolyten, ist eine Reduktion des Elektrolyten durch einen Elektronentransfer möglich [13]. Auch die Entstehung von Zwischenschichten an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt hat eine große Auswirkung auf die Funktionalität Zelle [14], wobei diese auf eine Reaktion zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolyt zurückzuführen sind und somit ebenso mittels der Energieniveauanpassung erklärt werden können [12]. Die elektronischen Energieniveaus können unter anderem direkt mittels Röntgenphotoemission spektroskopiert werden [15], so dass eine umfassende Charakterisierung elektronischer Bauelemente möglich ist.

In Batterien spielen jedoch neben den elektronischen Energieniveaus auch die ionischen Energieniveaus [16–18] eine entscheidende Rolle. Beispielsweise werden eine Fehlanpassung ionischer Energieniveaus als Ursache von Barrieren für einen Li-Ionen Transfer diskutiert [12, 19]. Für die Anpassung der ionischen Energieniveaus von Bedeutung ist die Anpassung der chemischen Potentiale der mobilen Ionenspezies an der Grenzfläche. Theorien, basierend auf klassischer Thermodynamik, von WEPPNER [20, 21] und MAIER [16–18] sind zwar bekannt, nichtsdestotrotz finden sich in der Literatur nur wenige experimentell bzw. theoretisch charakterisierte Systeme [12, 22–24]. Als Ursache hierfür können experimentelle Schwierigkeiten bei der Bestimmung ionischer Energieniveaus genannt werden [19].

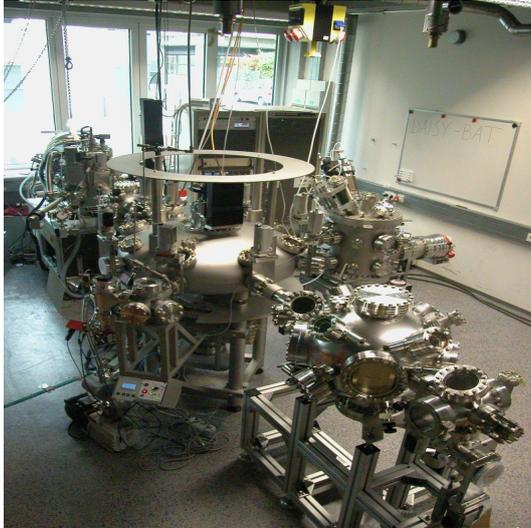
Durch das in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte Ultrahochvakuumssystem Daisy-Bat besteht jedoch die wissenschaftlich einzigartige Möglichkeit Elektroden- und Elektrolytmaterialien schrittweise unter kontrollierten Bedingungen abzuscheiden und mittels Röntgenphotoemission zu charakterisieren. Hierbei kann die elektronische Struktur der Grenzfläche detailliert verfolgt werden, so dass Rückschlüsse auf den Angleich der chemischen Potentiale gezogen werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war sowohl die Bearbeitung grundlegender Fragestellungen bezüglich der Grenzflächen Kathode/Elektrolyt und Elektrolyt/Anode, sowie auch die Bearbeitung praktischer Fragestellungen, wie die Herstellung und Verkapselung ganzer Zellen oder die Prozessentwicklung zur Deposition des Feststoffelektrolyts mittels chemischer Gasphasenabscheidung. Aufgrund der enormen verfügbaren Materialvielfalt im Bereich der Li-Ionen Batterien fand im Rahmen dieser Arbeit eine Einschränkung auf die Untersuchung der Grenzflächen zwischen dem Feststoffelektrolyt LiPON und den Elektrodenmaterialien LiCoO_2 und Lithium statt. LiPON ist der am häufigsten eingesetzte Feststoffelektrolyt in Dünnschichtbatterien [25] und kann beispielsweise über die Kathodenzerstäubung von Li_3PO_4 in Stickstoffatmosphäre hergestellt werden. Die Abkürzung LiPON steht für „Lithium phosphorus oxynitride“ und wird als Synonym für Materialien der Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ benutzt. Basierend auf den Materialien LiPON und LiCoO_2 wurden ebenso komplette Zellen entwickelt, um die Funktionalität der hergestellten Schichten und Grenzflächen zu überprüfen.

Vor Beginn der eigentlichen Experimente musste das integrierte Ultrahochvakuumssystem Daisy-Bat fertig aufgebaut werden. Dieses war im Dezember 2011 noch nicht voll funktionsfähig. Abbildung 1.3a zeigt den ungefähren Status des Systems vor Beginn der Arbeit. Es wurden sowohl das Vakuumtransfersystem als auch Vakuumkammern zur RF-Kathodenzerstäubung aufgebaut und in Betrieb genommen.

Abbildung 1.4 zeigt die verschiedenen bearbeiteten Themengebiete anhand einer schematischen Skizze einer Dünnschichtbatterie. Die durchgeführten Arbeiten im Rahmen dieser Doktorarbeit können demnach grob in vier Teile aufgeteilt werden:

- Es wurden kathodenzerstäubte LiPON-Dünnschichten auf ihr Wachstumsverhalten, ihre elektronische Struktur und ihre ionische Leitfähigkeit hin untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 5 und Kapitel 6 zusammengefasst.
- Durch das voll ausgebaute Ultrahochvakuumssystem Daisy-Bat stand die einzigartige



(a) Daisy-Bat vor dem Beginn der eigentlichen Arbeiten. Das genaue Datum der Aufnahme ist unbekannt.



(b) Daisy-Bat im finalen Ausbaustatus.

Abbildung 1.3.: Das Ultrahochvakuumssystem Daisy-Bat.

Möglichkeit zur Verfügung Grenzflächen zwischen dem Feststoffelektrolyt LiPON und den aktiven Elektrodenmaterialien in-situ auf ihre Eigenschaften hin mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie zu untersuchen. Es wurden Experimente an den Systemen $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ und LiPON/Li durchgeführt. Hieraus wurden Rückschlüsse auf die energetische Bandanpassung und Grenzflächenreaktionen gezogen. Diese Experimente sind bis dato einzigartig und können als Ausgangspunkt für neue Forschungsansätze gesehen werden. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 7, 8 und 9.

- Ein weiterer großer Teil der Arbeit umfasste den Bau kompletter Dünnschichtbatterien mit kathodenzerstäubten LiPON-Schichten. Deren Herstellungsprozess wurde mit der Unterstützung anderer Doktoranden von Grund auf entwickelt. Die hergestellten Zellen wurden elektrochemisch untersucht, wobei der Einfluss verschiedener Anoden und Schutzschichten untersucht wurde. Die zugehörigen Daten finden sich in Kapitel 10.
- Außerdem sollte im Rahmen des 9D-Sense Projektes eine 3D-Dünnschichtbatterie entwickelt werden. Hierfür war es nötig, ein Verfahren zur Beschichtung strukturierter Substrate mittels chemischer Gasphasenabscheidung zu entwickeln, da mittels physikalischer Gasphasenabscheidung die konformale Bedeckung strukturierter

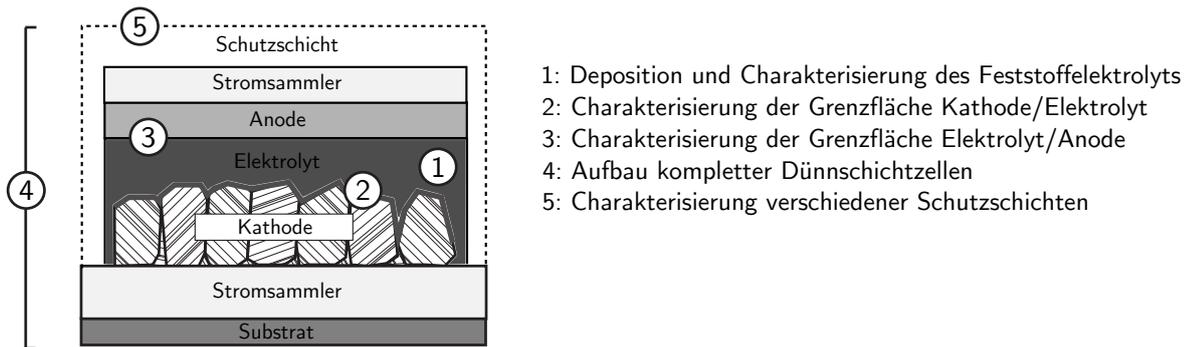


Abbildung 1.4.: Schematische Darstellung einer Dünnschichtbatterie, sowie die daran bearbeiteten Themen im Rahmen der vorliegenden Arbeit. (nach [26])

Substrate nicht möglich ist. Die Abscheidung lithiumhaltiger Batteriematerialien mittels chemischer Gasphasenabscheidung ist ein relativ neues Forschungsfeld und dementsprechend wenige Publikationen sind hierüber veröffentlicht. Als kritischste Komponente der Dünnschichtbatterie kann der Feststoffelektrolyt angesehen werden, der ohne Pinholes abgeschieden werden muss, da diese zum Kurzschluss der Zelle führen können. Des Weiteren muss der Feststoffelektrolyt ein reiner Ionenleiter sein und somit eine möglichst vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Es wurde beschlossen, sich im Rahmen dieser Arbeit auf die Abscheidung des Feststoffelektrolyt LiPON mittels chemischer Gasphasenabscheidung zu konzentrieren. Die Wahl fiel auf dieses Material, da hier bereits erste Erfahrungen in der Arbeitsgruppe über kathodenerstäubte Dünnschichten gesammelt werden konnten. Hierfür musste eine Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung am integrierten System Daisy-Bat konzeptioniert und aufgebaut werden. Diese Anlage wurde zusammen mit einem zweiten Doktoranden im ersten Jahr der Arbeit am Fachgebiet Oberflächenforschung aufgebaut. Anschließend umfassten die Arbeiten die Suche nach geeigneten Präkursoren und Depositionsparameter für LiPON-Schichten. Informationen bezüglich des Reaktoraufbaus finden sich in Kapitel 11. Die Ergebnisse der Präkursorencharakterisierung und der Depositionen sind in Kapitel 12 und 13 zusammengefasst.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1. Elektrochemische Grenzflächen im Gleichgewicht

Zum Verständnis der Funktionsweise von Batterien sind einige elektrochemische Grundlagen nötig, die im Folgenden kurz behandelt werden sollen. Hierbei wird besonders auf die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt eingegangen, die den Grundbaustein einer jeden Batterie bildet. Ausführlichere Abhandlungen finden sich beispielsweise in den Büchern von BOCKRIS [27] oder SATO [28].

Als fundamentale Größe kann das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}$ angesehen werden, das die gesamte Arbeit beschreibt, die beim Zuführen einer Testladung in eine geladene Phase aufgebracht werden muss bzw. gewonnen wird. Diese Arbeit enthält sowohl chemische als auch elektrische Anteile und kann konzeptionell wie folgt aufgeteilt werden:

$$\tilde{\mu} = \mu + z \cdot F \cdot (\Psi + \chi) = \mu + z \cdot F \cdot \phi \quad (2.1)$$

Der chemische Anteil wird im chemischen Potential μ erfasst, das Effekte wie die Wechselwirkung mit solvatisierten Ionen oder Ionen-Ionen-Wechselwirkungen beschreibt [27]. Ψ wird als Voltapotentiale bezeichnet, das die elektrostatische Wechselwirkung der Testladung mit der geladenen Oberfläche bis „kurz“ vor diese beschreibt. „Kurz“ bedeutet in diesem Fall so nahe, dass noch keine Wechselwirkungen mit der influenzierten Spiegelladung auftreten. Mögliche Wechselwirkungen mit Oberflächendipolen werden durch χ charakterisiert. Zusammengefasst werden die elektrischen Anteile im Galvanipotentiale ϕ . Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.1 anhand eines Energiediagramms eines Metalls gezeigt.

Werden zwei Phasen, wie beispielsweise eine Elektrode und ein Elektrolyt, miteinander in Kontakt gebracht, findet ein Angleich der elektrochemischen Potentiale der mobilen Spezies durch einen Ladungstransfer statt¹. Die mobilen Spezies können je nach Elektrodentyp Ionen oder Elektronen sein.

¹Dies gilt unter der Annahme, dass es sich um eine nicht-polarisierbare Elektrode handelt, an der ein Ladungsträgeraustausch stattfinden kann.

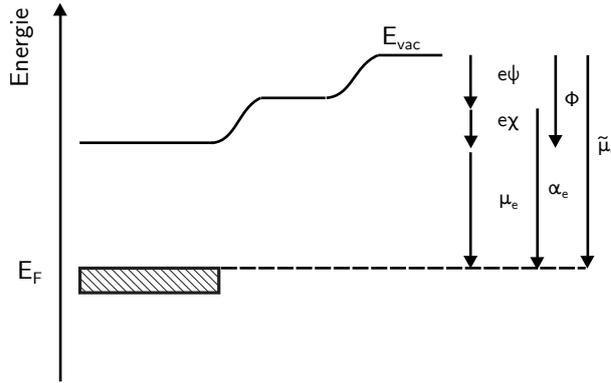


Abbildung 2.1.: Schematisches Energiediagramm eines Metalls: Gezeigt ist das chemische Potential der Elektronen μ_e , das reale Potential α_e , das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_e$, das Voltpotential Ψ , das Galvanipotential ϕ , sowie das Oberflächenpotential χ (nach [28]). Eine mögliche Kontaktphase ist zur Vereinfachung nicht mitskizziert.

Beispielhaft wird im Folgenden die Herleitung des absoluten Elektrodenpotentials E einer Redoxelektrode², die sich in einer Elektrolytlösung befindet, vorgestellt. Analog zur Kontaktbildung bei Halbleiter-Halbleiter oder Halbleiter-Metall-Kontakten, findet durch einen Ladungsträgeraustausch über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolytlösung ein Angleich der elektrochemischen Potentiale statt. Dies ist gleichbedeutend mit dem Aufbau einer Galvanipotentialdifferenz $\Delta\phi$ bzw. einer Voltpotentialdifferenz $\Delta\Psi$:

$$\Delta\phi = \Delta\mu = \mu_{e,M} - \mu_{e,redox} \quad (2.2)$$

$$\Delta\Psi = \Delta\Phi = \Phi_M - \Phi_{Redox} \quad (2.3)$$

$\mu_{e,M}$ ist hierbei das chemische Potential der Elektronen in der Elektrode. $\mu_{e,redox}$ stellt demgegenüber das chemische Potential der Elektronen in der Elektrolytlösung dar, die das aktive Redoxpaar gemäß $\text{Ox} + e^- \rightarrow \text{Red}$ beinhaltet. Φ_M und Φ_{redox} sind die Austrittsarbeiten des Metalls bzw. der Elektrolytlösung.

Wird nun eine Testladung von außerhalb durch die Elektrolytlösung in das Innere der Elektrode geführt, so ist die gesamte Arbeit aus der Summe der Voltpotentialdifferenz $\Delta\Psi$, die beim Transport der Testladung durch die Vakuum-/Elektrolytgrenzfläche überwunden werden muss, dem zu überwindenden Oberflächendipol des Metalls, sowie dem chemischen Potential der Elektronen in der Metallelektrode $\mu_{e,M}$ [28–30] gegeben:

²Eine Redoxelektrode ist eine Elektrode, die lediglich als Elektronenreservoir dient. Das aktive Redoxpaar liegt im Elektrolyten vor.

$$E = \Delta\Psi + \chi_M + \mu_{e,M} = \Phi_M + \Delta\Psi \quad (2.4)$$

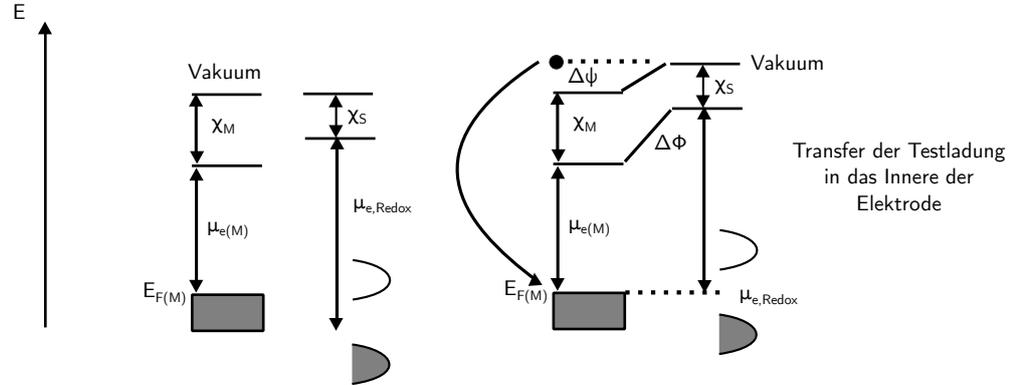


Abbildung 2.2.: Schematisches Energiediagramm einer Redoxelektrode vor der Kontaktbildung (links). Im rechten Teilbild ist die Gleichgewichtssituation dargestellt. (nach [31])

Die zugehörigen Energiediagramme vor der Kontaktbildung und im Gleichgewicht sind in Abbildung 2.2 gezeigt. Die Größe E wird als absolutes Elektrodenpotential bezeichnet und ist eine der fundamentalen Kenngrößen von Batterieelektroden. Typischerweise werden Elektrodenpotentiale jedoch nicht, wie beschrieben, absolut gemessen, sondern zweckmäßigerweise relativ zu einer Testelektrode, deren Potential willkürlich als Nullpunkt festgelegt wurde. Eine gängige Elektrode ist beispielsweise die Normalwasserstoffelektrode.

2.2. Ladungsträgertransfer im Halbleiter-/Elektrolytssystem

Im vorherigen Abschnitt wurde die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt im Gleichgewicht aus energetischer Sichtweise behandelt. Im Folgenden soll eine kinetische Betrachtungsweise basierend auf Energieniveaudiagrammen aufgezeigt werden. Abbildung 2.3 zeigt einen Halbleiter-Elektrolytkontakt und die zugehörigen Elektronenströme im Leitungsband, i_n^+ und i_n^- . Analoge Lochströme können auch für das Valenzband definiert werden.

Die vom Leitungsband getragene Austauschstromdichte $i_{n,0}$ an einer Halbleiter-Elektrolyt-grenzfläche kann nach SATO [28] über folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$i_{n,0} = e \cdot k_n \cdot D_{ox}(E = E_{CBM} + kT) \cdot N_c \exp\left(-\frac{E_{CBM} - E_F}{kT}\right) \quad (2.5)$$

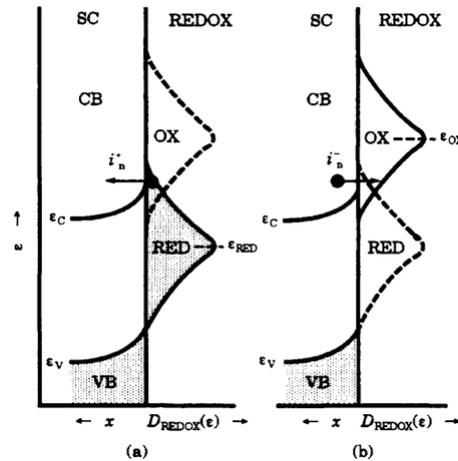


Abbildung 2.3.: Darstellung eines Halbleiter-Elektrolytkontakts (aus [28]).

k_n beschreibt hierbei den Transferkoeffizienten, D_{ox} ist die Zustandsdichte oxidiertes Spezies im Elektrolyten, N_c beschreibt die effektive Zustandsdichte der Halbleiterelektrode im Leitungsband, $E_{CBM} - E_F$ ist die energetische Distanz zwischen Leitungsbandunterkante und Fermi-niveau an der Grenzfläche. Aus Gleichung 2.5 ist ersichtlich, dass eine hohe Zustandsdichte im Elektrolyten, sowie eine hohe Anzahl an Ladungsträgern im Leitungsband an der Grenzfläche, beschrieben durch den Term $N_c \exp\left(-\frac{E_{CBM}-E_F}{kT}\right)$, zu einer hohen Austauschstromdichte führen. Eine analoge Betrachtung kann für einen Lochtransfer über das Valenzband, beschrieben durch die Austauschstromdichte $i_{p,0}$, geführt werden. Die gesamte Austauschstromdichte i_0 ergibt sich als Summe beider Teil-Austauschstromdichten, wobei je nach Lage des Fermi-niveaus eine der beiden Austauschstromdichten dominiert.

Wird die Halbleiterelektrode polarisiert, so findet eine Verschiebung der energetischen Niveaus in der Halbleiterelektrode statt. Dies ist exemplarisch für den Fall einer anodischen Polarisation in Abbildung 2.4 gezeigt, wobei im rechten Teilbild die resultierenden Ströme dargestellt sind. Aufgrund der Polarisation findet eine Verarmung an Elektronen im Leitungsband statt, wodurch die Stromdichte i_n^- verringert wird. Die Stromdichte i_n^- zeigt hierbei eine exponentielle Abhängigkeit vom angelegten Potential η :

$$i_n^-(\eta) = i_{n,0} \cdot \exp\left(\frac{e \cdot \eta}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Demgegenüber bleibt die Stromdichte i_n^+ unter der Bedingung, dass die Bandkanten

gepinnt sind (*band edge level pinning*) [28], unverändert. Es gilt:

$$i_n^+(\eta) = i_{n,0} \quad (2.7)$$

Auffallend ist die Analogie zur thermionischen Emission von Elektronen über die Schottky-barriere, wie sie bei Halbleiter-Metall-Kontakten diskutiert wird [32, 33]. Hier soll betont werden, dass ein Elektroden-Festkörperelektrolyt-Kontakt auch als Schottky-Kontakt betrachtet werden kann.

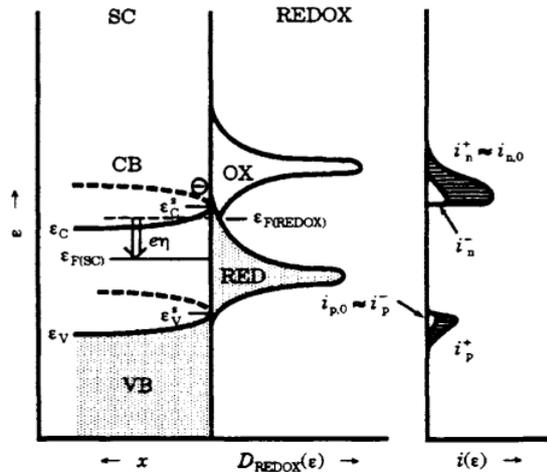


Abbildung 2.4.: Darstellung eines Halbleiter-Elektrolytkontakts in anodischer Polarisation. Die gestrichelten Linien stellen die Gleichgewichtssituation dar. (aus [28]).

Nach MAIER [17] ist das elektrochemische Potential der Elektronen $\tilde{\mu}_{e^-}$, welches der Fermienergie entspricht [16], mit dem elektrochemischen Potential der Ionen $\tilde{\mu}_{M^+}$ über die Gleichung

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{e^-} + \tilde{\mu}_{M^+} \quad (2.8)$$

mit dem chemischen Potential der Neutralkomponente μ_M verknüpft. Dies ist in Abbildung 2.5 an einem Energiediagramm eines Silberhalogenids gezeigt. Die elektrochemischen Standardpotentiale, in Abbildung 2.5 mit einem hochgestellten \circ markiert, repräsentieren hierbei die bekannten Energieniveaus der Halbleiterphysik. Abbildung 2.5 zeigt neben den elektronischen auch die ionischen Energieniveaus. Hierbei wird den Ionen in regulären

Gitterplätzen ein Energieniveau $\tilde{\mu}_v^\circ$ zugeordnet, wobei durch thermische Anregung ein Ion in einen Zwischengitterplatz mit der Energie $\tilde{\mu}_i^\circ$ überführt werden kann.

Die Verbiegung der ionischen Energieniveaus ist ebenso wie bei elektronischen Energieniveaus mit einer Verarmung bzw. Anreicherung an ionischen Ladungsträgern verbunden, so dass hierdurch ein Einfluss auf die Leitfähigkeit im Grenzflächenbereich ausgeübt wird [18, 34].

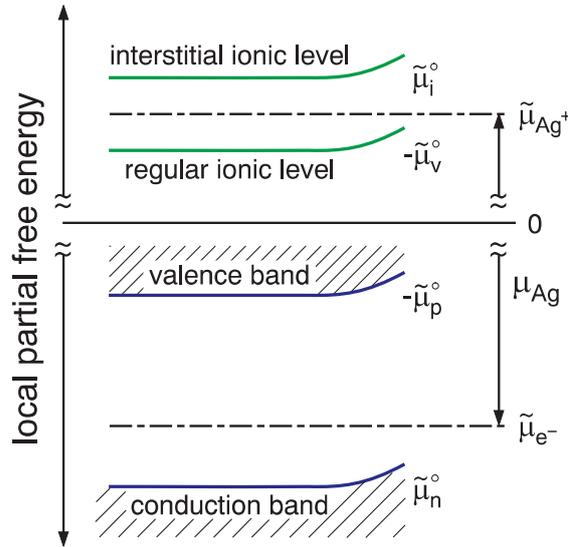


Abbildung 2.5.: Verknüpfung der elektronischen und ionischen Energieniveaus (aus [17]).

2.3. Interkalation

Als Interkalation wird das Einfügen einer Gastspezies in ein Wirtsgitter bezeichnet [13]. Als typisches Beispiel hierfür soll die Interkalation von Alkaliatomen in Übergangsmetalloxide [35], Dichalkogenide [36, 37] und Kohlenstoff [38] aufgeführt werden. Viele der Wirtsgitter besitzen eine Lagenstruktur, wobei die einzelnen Lagen lediglich über die relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten werden [39]. Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, besetzen die Gastspezies (weiß) die freien Plätze zwischen den Lagen.

Zur Veranschaulichung des Interkalationsprozesses wird oftmals das „Rigid Band Model“ herangezogen. Hierbei wird angenommen, dass das Alkaliatom während der Interkalation die Valenzelektronen an die höchsten unbesetzten Zustände des Wirts abgibt und dieser seine elektronische Struktur nicht verändert. Durch die Interkalation wird das Fermi-niveau des Wirts durch das Auffüllen elektronischer Zustände angehoben. Dies ist

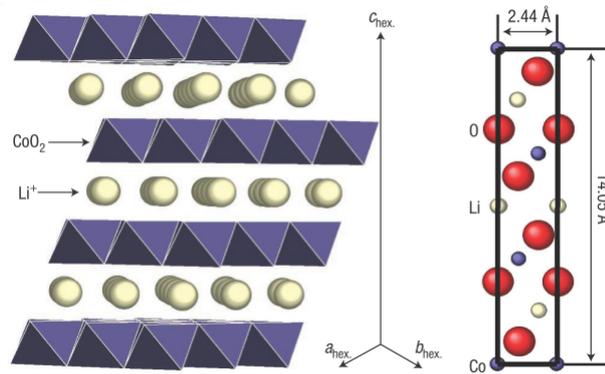


Abbildung 2.6.: Darstellung der kristallographischen Struktur der Interkalationskathode LiCoO_2 . Gezeigt sind die CoO_2 Schichten mit interkalierten Lithiumionen [40]. Das rechte Teilbild zeigt die zweidimensionale Projektion der Struktur.

in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die Abgabe des Elektrons der Gastspezies in unbesetzte Zustände des Wirts stellt einen Teil der energetischen Triebkraft der Interkalation dar. Des Weiteren gibt es einen ionischen Beitrag zur Triebkraft, da es für die Alkaliionen energetisch günstig ist, Plätze nahe den negativ geladenen Sauerstoff- bzw. Chalkogenatomen innerhalb der Wirtsstruktur einzunehmen. Allgemein wird als Triebkraft die Minimierung des chemischen Potentials des Lithiums

$$\mu_{\text{Li}} = \mu_{\text{Li}}^{\circ} + k_B T \ln a_{\text{Li}} = \mu_{e^-} + \mu_{\text{Li}^+} \quad (2.9)$$

formuliert. Das chemische Potential des Lithiumatoms μ_{Li} kann in Beiträge aus dem chemischen Potential der Elektronen μ_{e^-} und dem chemischen Potential der Lithiumionen μ_{Li^+} separiert werden [42].

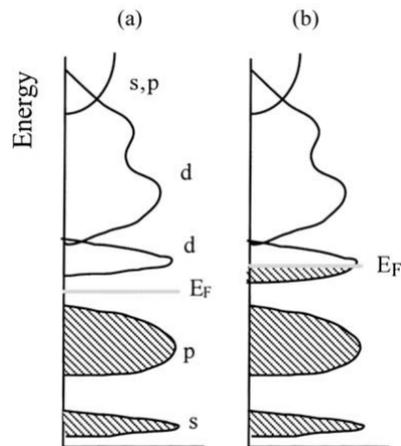


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der elektronischen Struktur eines oktaedrisch aufgebauten Übergangsmetallchalkogenid vor und nach der Interkalation von Lithium im Rahmen des Rigid-Band-Modells [41]. Zu erkennen ist, dass die elektronische Struktur intakt bleibt. Aufgrund der Elektronenabgabe des Alkaliatoms in ehemals unbesetzte Chalkogen d-Orbitale wird das Fermi-niveau angehoben.

2.4. Lithium-Ionen Batterien

2.4.1. Allgemeine Funktionsweise

Das Phänomen der Interkalation war bereits Gegenstand der Forschung in den 1970er Jahren [43]. Auch die Herstellung von Batterien mittels Interkalationsmaterialien war bereits vor der Erfindung der heute bekannten SONY-Zelle in den 1990er Jahren [44] bekannt. Die SONY-Zelle schaffte jedoch den industriellen Durchbruch und stellt heute den gängigsten Typ dar. In der SONY-Zelle wird die Interkalationskathode LiCoO_2 mittels eines Flüssigelektrolyten von der Interkalationsanode aus Kohlenstoff getrennt. Flüssige Elektrolyte bestehen aus Mischungen von organischen Lösungsmitteln wie Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat, sowie Leitsalzen wie LiPF_6 . Diese Elektrolyte bieten eine hohe ionische Leitfähigkeit³.

Die ablaufende chemische Reaktion innerhalb einer Li-Ionen Zelle kann wie folgt formuliert werden:

³Beispielsweise wird in der AG Jaegermann der Flüssigelektrolyt LP30 von Merck für den Aufbau von Batterien zu Forschungszwecken benutzt. Merck gibt in Datenblättern eine ionische Leitfähigkeit von ca. 10 mS/cm bei Raumtemperatur an.

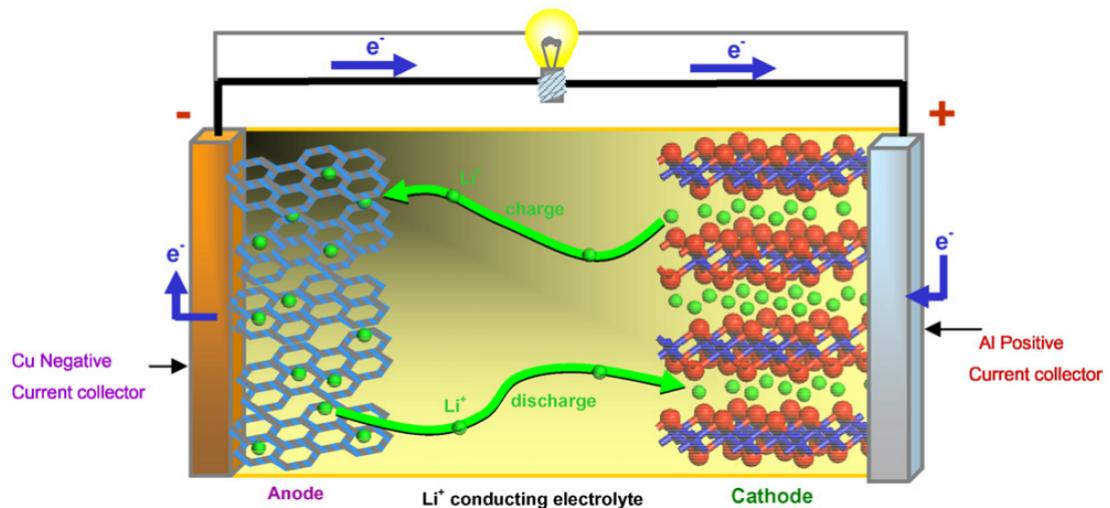
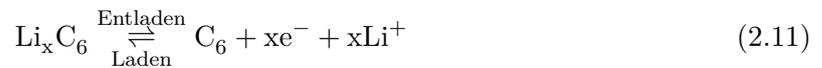
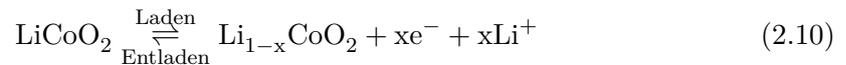


Abbildung 2.8.: Zeichnung einer typischen Lithiumionenzelle. Gezeigt ist von links nach rechts der Kupfer Stromsammelr auf der Anodenseite, anschließend die Kohlenstoffanode, die von einem Flüssigelektrolyt von der LiCoO_2 Kathode getrennt wird. Auf der Kathodenseite dient Aluminium als Stromsammelr. Innerhalb der Zelle tragen die Li-Ionen den Strom. Im äußeren Stromkreis fließen Elektronen. (aus [45]).



Während des Ladevorgangs werden Elektronen aus der Kathode entnommen, wobei diese durch den äußeren Stromkreis zur Anode fließen. Aufgrund der Ladungsneutralität werden ebenfalls Li-Ionen aus der Kathode entfernt, die über den Elektrolyten zur Anode diffundieren und dort interkaliert werden.

Eine Skizze einer typischen Zelle ist in Abbildung 2.8 gezeigt. Schematisch sind auch die Lade- und Entladevorgänge dargestellt.

2.4.2. Batteriekenngrößen

Im vorherigen Abschnitt wurde mit dem Elektrodenpotential bereits eine der wichtigen Kenngrößen eingeführt. Typischerweise wird im Bereich der Li-Ionen-Batterien metallisches Lithium als Referenzelektrode gewählt und hierauf alle gemessenen Potentiale bezogen. Hieraus ergibt sich die elektrochemische Spannungsreihe mit Lithium als Nullpunkt, wie sie in Abbildung 2.9 gezeigt ist.

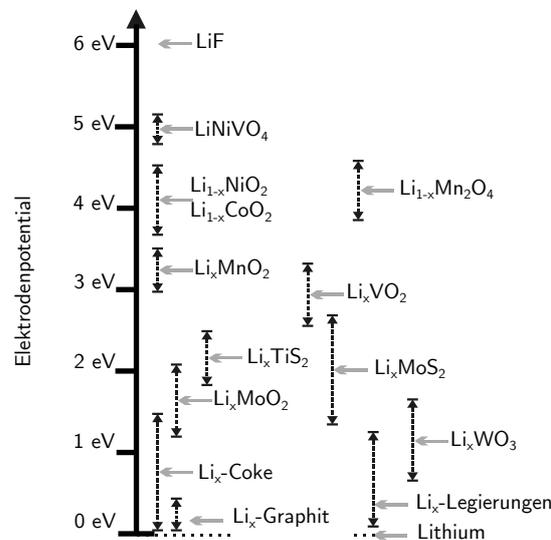


Abbildung 2.9.: Elektrochemische Spannungsreihe mit Lithium als Nullpunkt. Eingezeichnet sind die Potentiale einiger typischer Batteriematerialien, wie beispielsweise das Kathodenmaterial LiCoO_2 . (nachgezeichnet aus [46])

Durch die Kombination zweier Elektroden gemäß Abbildung 2.9 kann die Spannung der Batterie bestimmt werden. Durch die Wahl von metallischem Lithium als Anode werden die höchsten Spannungen erreicht. Aus Sicherheitsgründen wird jedoch oftmals auf andere Anodenmaterialien wie beispielsweise Graphit zurückgegriffen.

Als weitere Kenngröße dient die volumetrische/spezifische Kapazität. Sie beschreibt die transferierbare Ladungsmenge einer Batterie und wird in Ah/cm^3 oder Ah/g angegeben. Oftmals wird hier lediglich die Kapazität des aktiven Elektrodenmaterials betrachtet, obwohl beispielsweise auch die Verkapselung zum Volumen bzw. zur Masse einer Batterie beitragen.

Eines der Ziele der Batterieforschung ist die Herstellung von Batterien mit hoher spezifischer Energiedichte E_{spez} bzw. hoher volumetrischer Energiedichte E_{vol} . Die Energie E einer Batterie kann als Integration der Spannung U über die transferierte Kapazität C berechnet werden [39], wobei die Spannung eine Funktion des Ladungszustands ist:

$$E = \int U(C) dC \quad (2.12)$$

2.4.3. Dünnschichtbatterien

Wie beschrieben, wird in der SONY Zelle ein flüssiger Elektrolyt eingesetzt. Aufgrund der genannten organischen Lösungsmittel sind diese jedoch entflammbar, was ein Sicherheitsrisiko darstellt. Außerdem besteht immer die Gefahr einer Leckage, was beispielsweise den Einsatz von Batterien im menschlichen Körper in Frage stellt. Des Weiteren können herkömmliche Batterien nicht dem ständigen Trend der Miniaturisierung folgen, da die Zellen nicht kleiner als bekannte Knopfzellen hergestellt werden können [25]. Miniaturisierte Batterien werden beispielsweise zum autonomen Betrieb mikroelektromechanischer Systeme (MEMS) benötigt. Vorteilhaft für die Integration in die Mikrosystemtechnik und für die Sicherheit sind dünnschichtbasierte Konzepte für den Aufbau von Lithiumionenbatterien. Hier werden Anode und Kathode durch einen ionenleitenden Feststoffelektrolyt elektronisch separiert. Ein schematischer Aufbau einer solchen Dünnschichtbatterie ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Typischerweise beträgt die Dicke des Feststoffelektrolyts einige 100 nm. Im Vergleich dazu beträgt die Dicke des Separators bei herkömmlichen Flüssigelektrolytzellen bereits 20 μm [47, 48].

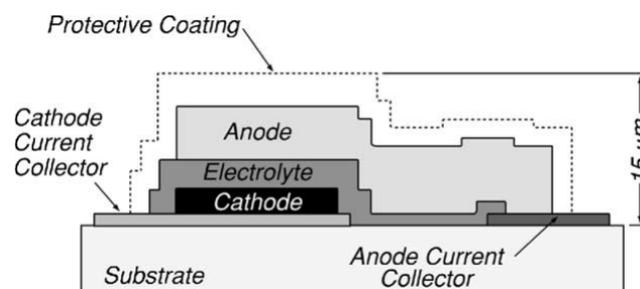


Abbildung 2.10.: Aufbau einer Dünnschichtbatterie [49].

Maßgebliche Forschung an Dünnschichtbatterien wurde in den 1990er Jahren von der Arbeitsgruppe von John Bates am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt. Heute im Jahre 2014, ca. zwanzig Jahre später, können erste kommerzielle Dünnschichtbatterien von diversen Anbietern bezogen werden. Die Kapazität liegt hier im Bereich einiger 10 μAh . Typischerweise bestehen Dünnschichtbatterien aus LiCoO_2 als Kathode, einem ionisch leitfähigen Glas als Festkörperelektrolyt, sowie einer metallischen Lithiumanode. Des Weiteren muss der Zellverbund noch vor äußeren Einflüssen wie Sauerstoff oder Luftfeuchte durch eine geeignete Kapselung geschützt werden. Ohne eine Verkapselung besteht die Gefahr, dass das hochreaktive Lithium zu Li_2O oder Li_2CO_3 reagiert und dadurch für die Batterie nicht mehr zur Verfügung steht. Durch die Kombination von

LiCoO₂ und Lithium ergibt sich das in Abbildung 2.11 gezeigte Lade/Entladeverhalten. Auf das elektrochemische Verhalten wird detaillierter in Abschnitt 2.5 bzw. in Abbildung 2.15 eingegangen.

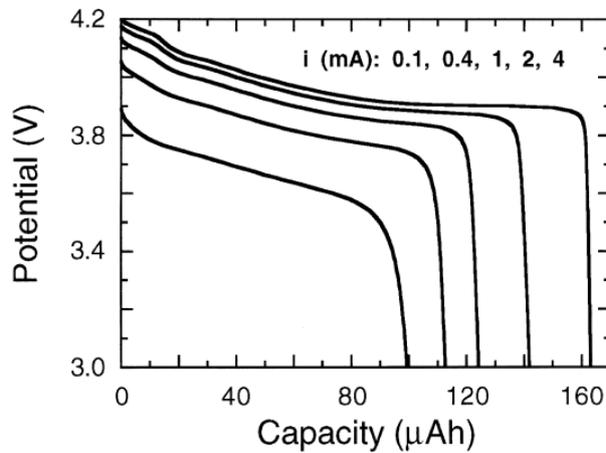


Abbildung 2.11.: Galvanostatisches Lade/Entladeprofil einer Dünnschichtbatterie (aus [50]).

Limitierend für die Kapazität der Batterie ist die Kapazität der Kathode. Die spezifische volumetrische Kapazität von LiCoO₂ beträgt $51 - 60 \frac{\mu\text{Ah}}{\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2}$ [51]. Hohe Kapazitäten erfordern dementsprechend dicke Schichten oder große Flächen. Nachteilig an hohen Schichtdicken ist jedoch die geringe volumetrische Leistungsdichte, die reziprok proportional zur Schichtdicke bei identischer Fläche ist:

$$P_{vol} = \frac{P}{d \cdot A} = \frac{U \cdot I}{d \cdot A} \quad (2.13)$$

Durch einen Übergang zur dritten Dimension, wie in Abbildung 2.12 gezeigt, kann dieses Problem gelöst werden. Hierfür gibt es verschiedenste Ansätze, die ausführlich in einem Übersichtsartikel von OUDENHOVEN zusammengefasst werden [25]. Ein Ansatz, der mit üblicher Halbleitertechnologie vereinbar ist, ist der Aufbau von Dünnschichtzellen in strukturierten Siliziumwafern. Hierbei wird ein dreidimensional strukturierter Siliziumwafer sequentiell mit funktionalen Batteriematerialien beschichtet, so dass eine Dünnschichtbatterie mit erhöhter aktiver Fläche bei gleichbleibender Grundfläche entsteht. Eine ausführliche Herleitung des Flächenzugewinns findet sich beispielsweise in der Dissertation von BOHNE [51]. Anzumerken ist jedoch, dass bis dato keine Veröffentlichung über die erfolgreiche Herstellung einer funktionalen 3D Dünnschichtbatterie vorliegt.

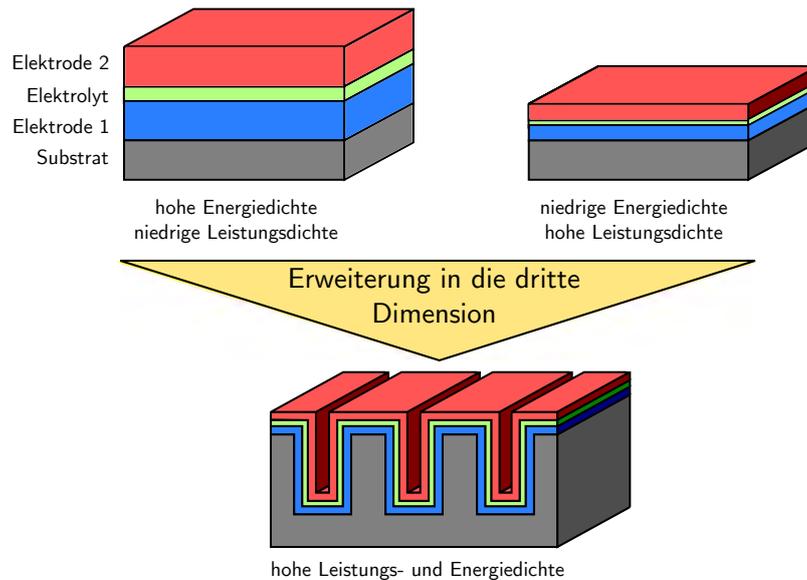


Abbildung 2.12.: Aufbau einer 3D-Dünnschichtbatterie (nach [51]).

2.5. Das Kathodenmaterial

Wie bereits zuvor beschrieben, kommen als Elektrodenmaterialien bevorzugt Interkalationsmaterialien zum Einsatz. Das kommerziell am häufigsten eingesetzte Kathodenmaterial ist LiCoO_2 . Die Eigenschaften von LiCoO_2 sind ausgiebig in der Dissertation von ENSLING [52] zusammengefasst, weshalb hier nur eine kurze Abhandlung der wichtigsten Eigenschaften gegeben wird.

Von Lithiumcobaltoxid sind im Wesentlichen die Tieftemperaturphase (LT, engl.: Low-Temperature) und die Hochtemperaturphase (HT, engl.: High-Temperature) bekannt. Die Namensgebung basiert auf der Präparationstemperatur der jeweiligen Phase, obwohl es auch möglich ist, die Hochtemperaturphase bei niedrigen Temperaturen zu synthetisieren [53]. Beide Phasen haben ein identisches Sauerstoffionen-Untergitter, unterscheiden sich jedoch in der Anordnung der Kationen. LT- LiCoO_2 kristallisiert nach ROSSEN [54] im kubischen Kristallsystem mit der Raumgruppe $Fd\bar{3}m$. ROSSEN et. al. indizieren die Beugungsdaten mit einem spinellartigen Gitter. Die Sauerstoffanionen bilden hierbei ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, wobei senkrecht zu den $\langle 111 \rangle$ Richtungen des Gitters jeweils Ebenen aus abwechselnd 25% Co und 75% Li bzw. 75% Co und 25% Li eingeschoben sind [53, 54]. Das c/a Verhältnis von LT- LiCoO_2 beträgt ca. 4.9, wie es für eine dichteste Kugelpackung erwartet wird [53]. Die Gitterkonstante a beträgt 8 \AA [54, 55].

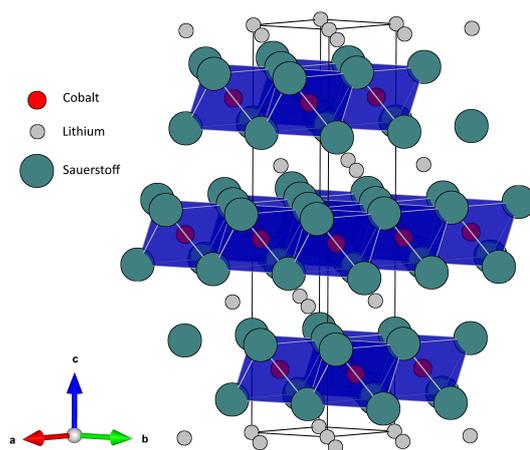


Abbildung 2.13.: Einheitszelle der HT-LiCoO₂ Struktur. Sichtbar ist, dass jeweils komplette Lithiumebenen zwischen die CoO₂ Ebenen eingeschoben sind. Die Strukturdaten wurden der Crystallography Open Database [56, 57] entnommen und mit dem Programm VESTA [58] visualisiert.

Die Hochtemperaturphase kristallisiert im trigonalen Kristallsystem mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$ [54, 59], wobei zwischen den Sauerstoffionen jeweils abwechselnd Li- und Co-Ebenen eingeschoben sind. Das c/a Verhältnis beträgt 4.98 und ist somit größer als für eine ideal dichteste Kugelpackung erwartet [53]. Die Gitterparameter betragen $a=b= 2.8138 \text{ \AA}$ und $c=14.0516 \text{ \AA}$ [40]. Ein Modell der Kristallstruktur der Hochtemperaturphase ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Beide Phasen ergeben, wie in Abbildung 2.14 gezeigt, annähernd identische Beugungsmuster, weshalb hier eine Unterscheidung schwierig ist. Durch die hexagonale Verzerrung sind geringe Unterschiede in den Diffraktogrammen zu erkennen. So spaltet der (222) Reflex der Tieftemperaturphase in die (006) und (012) Reflexe der Hochtemperaturphase auf. Analog hierzu spaltet ebenso der (440) Reflex in die (018) und (110) Reflexe auf. Ein weiterer Unterschied besteht in geringen Abweichungen der Beugungswinkel. Beispielsweise wird der kubische (111) Reflex bei $2\theta = 19.18^\circ$ beobachtet. Der (003) Reflex der Hochtemperaturphase wird im Gegensatz dazu bei $2\theta = 18.94^\circ$ gemessen [59].

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit werden deutlich unterschiedliche elektrochemische Aktivitäten gefunden. Abbildung 2.15 zeigt Lade-/Entladekurven der Hochtemperaturphase (durchgehende Linie) und der Tieftemperaturphase (gestrichelte Linie) von LiCoO₂. Die Tieftemperaturphase zeigt ein deutlich ausgeprägtes Plateau bei 3.6 V gegen Li/Li⁺. Des Weiteren werden keine Änderungen der Gitterkonstanten während der Interkalation/Deinterkalation festgestellt [54]. Nach ANTOLINI zeigen Zellen mit LT-LiCoO₂

als Kathode geringe Zyklenstabilitäten aufgrund der Instabilität der Spinnellstruktur gegenüber wiederholter Interkalation und Deinterkalation von Lithium.

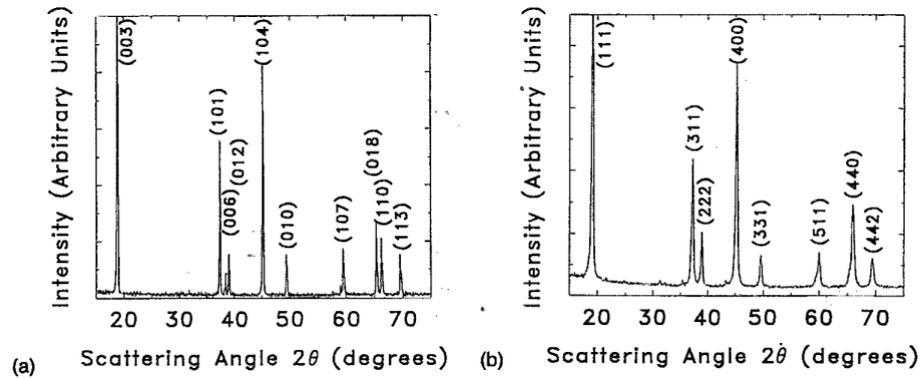
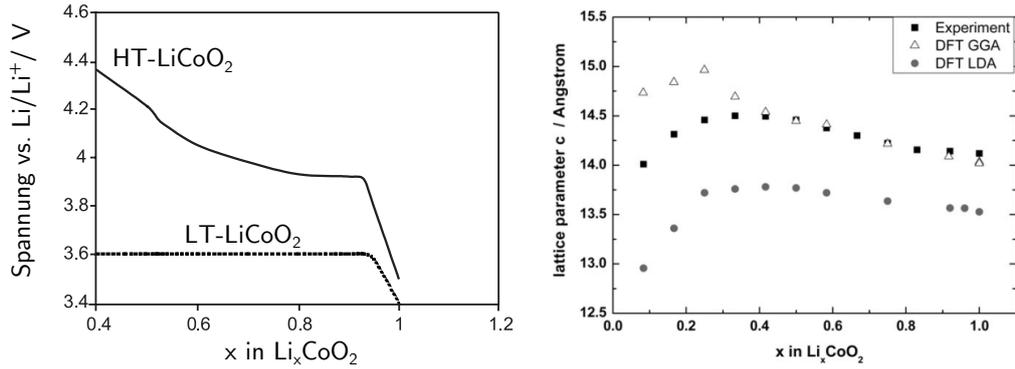


Abbildung 2.14.: Diffraktogramm der HT-Phase (a) und der Tieftemperaturphase (b) von LiCoO_2 . Die Aufspaltung einzelner Reflexe der LT-Phase sind andeutungsweise im Diffraktogramm der Hochtemperaturphase zu erkennen (aus [59]).

Das Verhalten der Hochtemperaturphase ist deutlich komplexer und im Spannungsbereich zwischen 3 V bis ca. 4.2 V durch mehrere Phasenumwandlungen bzw. Zweiphasengebiete geprägt. Das Lade/Entladeprofil ist ebenfalls in Abbildung 2.15a gezeigt. Nach LU [60] findet zu Beginn des Ladevorgangs bis $x=0.93$ die Auslagerung von Lithium aus der ursprünglichen O3-LiCoO_2 Struktur statt, in der die Sauerstoffanionen eine ABC Stapelfolge aufweisen. Wie bereits oben angemerkt, befinden sich in dieser die Sauerstoffanionen in einer kubisch dichtesten Kugelpackung. Anschließend wird zwischen $x=0.94$ und $x=0.75$ ein Zweiphasengebiet durchlaufen, welches für das Plateau verantwortlich ist. Hier koexistieren die O3-LiCoO_2 Struktur mit einer O2-LiCoO_2 Struktur, in der die Sauerstoffanionen eine ABAC Stapelfolge besitzen [60, 61]. Bei $x=0.5$ findet eine Phasenumwandlung in ein monoklines Gitter statt. Für weitere Details zur Struktur verschiedener LiCoO_2 Polymorphe sei beispielsweise auf den Artikel von YABUUCHI verwiesen [61]. Des Weiteren findet im Gegensatz zur Tieftemperaturphase eine deutliche Expansion der c -Achse während des Lade-/Entladevorgangs statt. Dies wird durch die Abstoßung der negativ geladenen Sauerstoffionen begründet. Die Änderung der Gitterkonstanten c in Abhängigkeit des Ladezustands x ist in Abbildung 2.15b dargestellt.



(a) Lade/Entladeprofil von HT- und LT-LiCoO₂ (nach [53]). (b) Expansion der c-Gitterkonstanten von HT-LiCoO₂ (aus [62]).

Abbildung 2.15.: Verknüpfung der elektrochemischen (a) mit den strukturellen (b) Daten.

2.6. Der Feststoffelektrolyt

2.6.1. Grundlagen der Ionenleitung

Die Ionenleitung in Festkörpern wird im Allgemeinen stets mit dem Hüpfen von Ionen zwischen energetisch günstigen Plätzen im Kristallgitter bzw. der amorphen Matrix assoziiert [63]. Die Gesamtleitfähigkeit σ_{tot} setzt sich aus der gewichteten Leitfähigkeit σ_i der einzelnen Ladungsträger innerhalb des Festkörpers zusammen und kann verallgemeinert über folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\sigma_{tot} = \sum_i t_i \cdot \sigma_i \quad (2.14)$$

wobei der Faktor t den Beitrag der jeweiligen Spezies angibt. Die Leitfähigkeit einer Spezies ist über deren Beweglichkeit u_i , deren Konzentration c_i und deren Ladung $z_i F$ (z =Ladungszahl, F =Faradaykonstante) bestimmt:

$$\sigma_i = u_i \cdot c_i \cdot z_i F \quad (2.15)$$

Da in Feststoffionenleitern idealerweise nur eine Spezies am Ladungstransport teilnimmt, vereinfacht sich Gleichung 2.14 zu

$$\sigma_{tot} = u \cdot c \cdot zF. \quad (2.16)$$

Allgemein ist der Fluss j eines Teilchens in einem Festkörper, das Kräften ausgesetzt ist, gegeben durch die Summe der Produkte der jeweiligen Kraft F_i und dem kinetischen Koeffizienten [64]:

$$j = \sum_i L_i F_i \quad (2.17)$$

$$j = -L_1 \nabla \mu - zFL_2 \nabla \phi \quad (2.18)$$

In Gleichung 2.18 beschreibt μ das chemische Potential und ϕ das elektrostatische Potential. Gleichung 2.18 setzt voraus, dass lediglich eine Spezies am Ladungstransport teilnimmt, dass ausschließlich chemische und elektrische Kräfte auf die Teilchen ausgeübt werden und dass keine Interferenzen zwischen den einzelnen Kräften auftreten. Ansonsten muss Gleichung 2.18 um weitere Terme erweitert werden.

Bei niedrigen Konzentrationen c gilt für den Gradienten $\nabla \mu = \frac{RT \nabla c}{c}$ [65], wobei R die Gaskonstante und T die Temperatur beschreiben. Im thermodynamischen Gleichgewicht ($j=0$) folgt hiermit:

$$\frac{L_1 RT \nabla c}{c} = zFL_2 \nabla \phi \quad (2.19)$$

$$(2.20)$$

Durch einen Vergleich der linken Seite mit dem Fickschen Gesetz $j = -D \nabla c$ und der rechten Seite dem ohmschen Gesetz $j = \frac{1}{zF} \sigma \nabla \phi$ folgt:

$$D = \frac{\sigma RT}{z^2 F^2 c} = \frac{RT u}{zF} \quad (2.21)$$

In der letzten Umformung wurde die Definition aus Gleichung 2.16 benutzt. Diese Gleichung wird als Nernst-Einstein-Gleichung bezeichnet und verknüpft den Diffusionskoeffizienten D mit der Leitfähigkeit bzw. der Mobilität.

Da der Diffusionskoeffizient im Allgemeinen ein Arrheniusverhalten

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.22)$$

aufweist, kann Gleichung 2.21 auch als

$$\sigma T = \frac{D_0 z^2 F^2 c}{R} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.23)$$

umgeschrieben werden. Hieraus folgt die typische logarithmische Auftragung von σT gegen die reziproke Temperatur $1/T$ zur Ermittlung der Aktivierungsenthalpie ΔG^* .

2.6.2. Überblick Feststoffionenleiter

Einen ausführlichen Überblick über Feststoffionenleiter für Lithiumionen-Batterien geben KNAUTH [66], ROBERTSON [67] und TAKADA [68]. Hier sollen deswegen nur kurz die verschiedenen Materialklassen von Feststoffionenleitern, sowie deren Nach- und Vorteile erwähnt werden. Typische Feststoffionenleiter und deren Kennwerte sind in Abbildung 2.16 und Tabelle 2.1 zusammengefasst. Es kann grob zwischen den kristallinen und den amorphen Lithium-Ionenleitern unterschieden werden. Ein typischer Vertreter kristalliner Feststoffelektrolyte sind die Perovskite, wie beispielsweise Lithium-Lanthan-Titanat (LLTO). Abbildung 2.16 zeigt, dass diese Materialklasse mit die höchsten Leitfähigkeiten im Bereich der Feststoffelektrolyte aufweist. Nachteilig ist jedoch, dass die Herstellung von LLTO Hochtemperaturprozesse benötigt, wodurch die hergestellten Proben durch Abdampfen von Li_2O leicht Defizite im Lithiumgehalt aufweisen [66]. Des Weiteren kann das enthaltene Ti^{4+} Ion leicht zu Ti^{3+} reduziert werden, was den Einsatz in Kombination mit einer stark reduzierenden Lithiumanode unmöglich macht [69].

Ebenso als Vertreter der kristallinen Feststoffelektrolyte sollen die Granate genannt werden, die im Allgemeinen die Zusammensetzung $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) [66, 70] aufweisen. Durch die Substitution von La durch beispielsweise Ba oder Sr werden Zusammensetzungen der Form $\text{Li}_6\text{A}\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$) und Leitfähigkeiten von circa $4 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ erreicht [66, 71].

Weitere Vertreter kristalliner Feststoffelektrolyte sind Materialien mit NASICON-Struktur. Diese haben verallgemeinert die Zusammensetzung $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$, wobei M ein Metallion aus der Gruppe Ge, Ti, Sn, Hf und Zr ist. Durch eine teilweise Substitution von Titan in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ durch kleinere, aliovalente Metallionen wie Aluminium werden Leitfähigkeiten bis zu 10^{-3} S/cm erreicht [72], wobei erneut das Problem der Titanreduktion durch

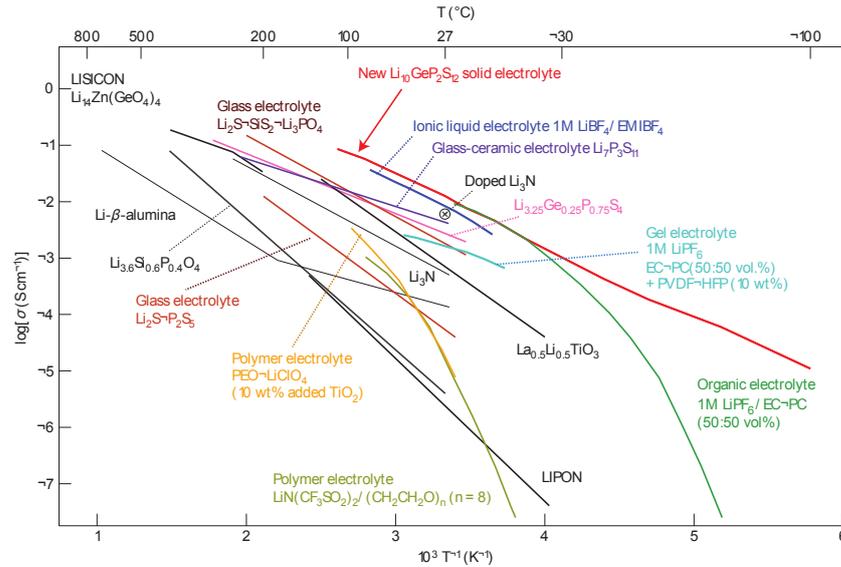


Abbildung 2.16.: Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur bekannter Feststoffionenleiter (aus [76]).

Kontakt zu metallischem Lithium vorhanden ist [66].

LISICON basierte Materialien weisen eine verallgemeinerte Zusammensetzung $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ auf, haben relativ niedrige Leitfähigkeiten von circa 10^{-6} S/cm und sind hochreaktiv gegenüber Lithium und CO_2 aus der Atmosphäre [66]. Aus diesem Grund wurden sogenannte thio-LISICON Elektrolyte entwickelt, bei denen Sauerstoff durch Schwefel substituiert wurden. Das S^{2-} Anion weist eine höhere Polarisierbarkeit als das O^{2-} Anion auf, was höhere ionische Leitfähigkeiten durch geringere Anion-Lithium Wechselwirkungen begünstigt [68]. Thio-LISICON haben die verallgemeinerte Zusammensetzung $\text{Li}_x\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{S}_4$ mit $\text{M}=\text{Si}$, Ge und $\text{M}'=\text{P}$, Al , Zn , Ga und Sb [73]. Beispielsweise erreicht das Materialsystem $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ionische Leitfähigkeiten von bis zu $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm [74]. KANNO [74, 75] konnte keine Reaktion mit Lithium nachweisen, so dass thio-LISICON prinzipiell als Feststoffelektrolyte mit metallischer Lithiumanode geeignet sind. Durch KAMAYA wurden neuartige schwefelbasierte Elektrolyte mit der Zusammensetzung $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ synthetisiert. Diese weisen ionische Leitfähigkeiten von bis zu 12 mS/cm auf und übersteigen somit die Leitfähigkeiten von Flüssigelektrolyten [76].

Zu den typischen Vertretern der amorphen Feststoffelektrolyte zählen die Phosphatgläser, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Tabelle 2.1.: Kennwerte einiger bekannter Lithiumionenleiter (nach [66]).

Name	Struktur	$\sigma / \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	E_a / eV
LLTO	kristallin	$1 \cdot 10^{-3}$	0,3-0,4
NASICON	kristallin	$3 \cdot 10^{-3}$	0,3-0,5
LISICON	kristallin	$1 \cdot 10^{-6}$	0,4-0,6
Thio-LISICON	kristallin	$2 \cdot 10^{-3}$	0,5-0,6
Garnet	kristallin	$4 \cdot 10^{-5}$	0,4-0,6
Sulfide	amorph	$1 \cdot 10^{-3}$	0,4-0,5
Phosphate	amorph	$3 \cdot 10^{-6}$	0,45-0,55

2.6.3. Phosphatgläser

Phosphatgläser besitzen beispielsweise eine hohe Transmission im UV Bereich und sie sind geeignet als Fenster in Laser-Anwendungen [77]. Außerdem sind einige Phosphatgläser biokompatibel [78], was den Einsatz im menschlichen Körper im Rahmen von Implantaten ermöglicht. Des Weiteren wurde festgestellt, dass stickstoffdotierte Alkaliphosphatgläser Ionenleiter sind. Auf diese wird hier detaillierter eingegangen.

Der strukturelle Aufbau von Alkaliphosphatgläsern kann ausgehend von Phosphoroxid P_2O_5 verstanden werden. Dieses bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus PO_4 -Tetraedern, die über drei der vier Sauerstoffatome verknüpft sind [79]. Diese Sauerstoffatome werden als brückenbildende Sauerstoffe (engl.: BO - bridging oxygen) bezeichnet. Das vierte Sauerstoffatom weist eine Doppelbindung zum Phosphor auf. Diese Struktureinheit wird als Q_3 Tetraeder bezeichnet. Die möglichen Tetraeder in Phosphatgläsern sind in Abbildung 2.17 gezeigt. Reines, amorphes P_2O_5 ist jedoch hygroskopisch und weist einen hohen Dampfdruck auf, was die Präparation und die Untersuchungen daran erschwert [80]. Durch Zugabe von Netzwerkmodifizierern wie beispielsweise Li_2O werden brückenbildende Sauerstoffe der P_2O_5 Matrix durch nicht-brückenbildende (engl: NBO - non bridging oxygen) ersetzt, so dass das Glasnetzwerk depolymerisiert wird. Sukzessive werden somit Q_3 Tetraeder aufgelöst. Die Zusammensetzung des Glases kann über $x\text{Li}_2\text{O}(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ beschrieben werden. Gläser mit $x < 0.5$ werden als Ultraphosphatgläser bezeichnet. Diese sind aufgrund des hohen Gehalts an P_2O_5 hygroskopisch und volatil, weshalb diese keine technische Anwendung besitzen. In Metaphosphatgläser LiPO_3 mit einem Li_2O Gehalt von $x=1/2$ liegen unendlich lange Ketten von Q_2 Tetraedern vor. Gläser mit $x > 1/2$ werden generell als Polyphosphate bezeichnet. Der Grenzfall $x=0.75$ wird als Lithium-ortho-Phosphat Li_3PO_4 bezeichnet und besteht aus isolierten Q_0 Tetraedern. Die Depolymerisation kann unter anderem mittels XPS untersucht werden. Hierzu zeigt Abbildung 2.18 die O1s Emission eines Natriumphosphatglases als Funktion des Na_2O

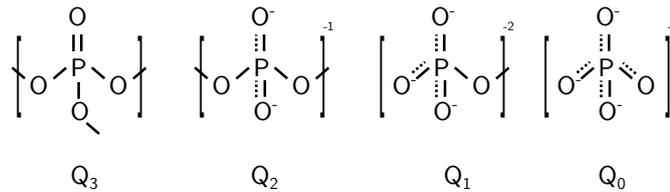


Abbildung 2.17.: Tetraeder in Phosphatgläsern.

Gehalts. Die Komponente bei höheren Bindungsenergien wird hierbei dem brückenbildenden Sauerstoff P–O–P zugeordnet. Die Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien den nicht-brückenbildenden Sauerstoffatomen P=O und P–O–M, wobei M das jeweilige Alkaliatom darstellt. Die Anpassung der O1s Emission mit zwei Komponenten wird beispielsweise von BROW [81] und MUNOZ [82] vertreten. Begründet wird diese Anpassung durch die Ununterscheidbarkeit von P=O und P–O–M aufgrund von Mesomerieeffekten [81] innerhalb des Tetraeders. Teilweise finden sich in der Literatur auch Anpassungen der O1s Emission, die drei Komponenten enthalten [83]. Die einzelnen Komponenten werden P=O, P–O–P und P–O–Li zugeordnet. Das Verhältnis BO/NBO folgt hierbei der Gleichung [80]:

$$\frac{BO}{NBO} = 0.5 \cdot (3 - 4x) \quad (2.24)$$

Typischerweise werden die Gläser über das Einschmelzen von Li_2CO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und dem anschließenden schnellen Erstarren (engl.: melt quenching) hergestellt [81, 84]. Durch diese Technik sind Gläser im Bereich bis zu $x < 0.7$ herstellbar.

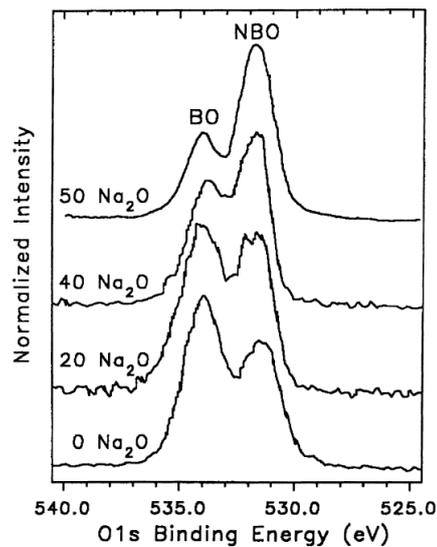


Abbildung 2.18.: O1s Photoemissionsspektren, die das Verhältnis von brückenbildendem und nicht-brückenbildendem Sauerstoff als Funktion des Netzwerkmodifizierers Na_2O zeigen (aus [80]).

2.6.4. Die Nitridierung von Phosphatgläsern

Die Nitridierung von oxidischen Gläsern und damit die Herstellung von Oxynitriden kann über zwei Routen erfolgen [85]. Zum einen können direkt Mischungen aus Oxiden und Nitriden eingeschmolzen und erstarrt werden, zum anderen können oxidische Gläser in Ammoniakatmosphäre geschmolzen und nach Abschluss der Ammonolyse erstarrt werden. Während der Ammonolyse wird innerhalb des Glases Sauerstoff durch Stickstoff substituiert. Nitridierte Alkaliphosphatgläser werden über letztere Herstellungsmethode hergestellt. Schon geringe Mengen an Stickstoff, die in das Glasnetzwerk eingebaut sind, haben deutlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Glases. Zu Beginn der Forschung an oxynitridischen Gläsern standen Eigenschaften wie der thermische Ausdehnungskoeffizient oder die chemische Beständigkeit im Vordergrund. Beispielsweise sind nitridierte Phosphatgläser ca. 10000x schlechter wasserlöslich als nicht-nitridierte Phosphatgläser [86].

Erste Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse nitridierter Alkaliphosphatgläser machten unter anderem MARCHAND [87] und BROW [81] Ende der 1980er Jahre mittels XPS. Die O1s Emission ist identisch zur O1s Emission in Phosphatgläsern, dargestellt in Abbildung 2.18, wobei mit zunehmendem Gehalt an Stickstoff das Verhältnis BO/NBO zu kleineren Werten verschoben wird. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.19

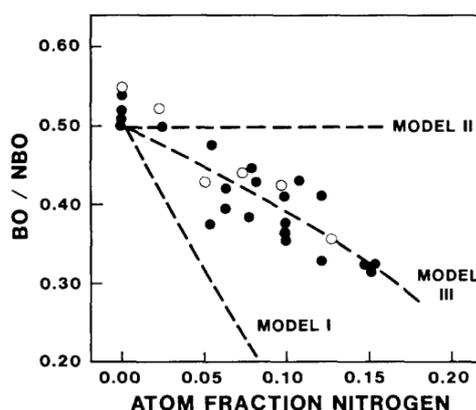


Abbildung 2.19.: Zusammenhang des BO/NBO Verhältnisses als Funktion des Stickstoffanteils eines Alkali-Metaphosphats [81].

dargestellt. BROW stellte ein Modell zur Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff auf, in dem der Stickstoff gleichermaßen nicht-brückenbildenden Sauerstoff, als auch brückenbildenden Sauerstoff ersetzt. Dieses Modell zeigt, wie in Abbildung 2.19 ersichtlich (Model 3), eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für Gläser der Zusammensetzung $\text{LiPO}_{3-3z/2}\text{N}_z$ folgt nach BROW [81]:

$$\frac{BO}{NBO} = \frac{1 - 3z/4}{2 - 3z/4} \quad (2.25)$$

Wird das Modell auf Gläser der Zusammensetzung $\text{Li}_{\frac{x}{1-x}}\text{PO}_{\frac{5-x}{2-2x}-\frac{3z}{2}}\text{N}_z$ erweitert, d.h. es wird ein variabler Alkalianteil zugelassen, wird nach REIDMEYER [86] folgender Zusammenhang erhalten:

$$\frac{BO}{NBO} = \frac{\left(\frac{3-4x}{2-2x}\right) - \left[\left(\frac{3z}{2}\right) \cdot \left(\frac{3-4x}{5-6x}\right)\right]}{\left(\frac{1}{1-x}\right) - \left(\frac{3z}{2}\right) \cdot \left(\frac{2-2x}{5-6x}\right)} \quad (2.26)$$

Die N1s Emission im Röntgenphotoemissionsspektrum, gezeigt in Abbildung 2.20, in oxynitridischen Alkaliphosphatgläsern ist, analog zur O1s Emission, ebenfalls stets asymmetrisch und verbreitert, so dass hier zwei verschiedene Stickstoffspezies zum Spektrum beitragen. Die Schulter bei höheren Bindungsenergien wird dreifach koordinierten Stickstoffatomen zugeordnet. Diese Stickstoffspezies verbindet, wie in Abbildung 2.21 gezeigt, drei Phosphoratome miteinander. Die Hauptkomponente bei niedrigeren Bindungsenergien wird zweifach koordinierten Stickstoffatomen zugewiesen. Diese verbinden zwei

Phosphoratome miteinander. Abbildung 2.21 zeigt zusammenfassend die Strukturelemente eines nitridierten Phosphatglases.

Zu betonen ist, dass die bisher gezeigten Daten und Modelle für die Nitridierung durch Ammonolyse gültig sind, wobei Sauerstoffatome durch Stickstoffatome substituiert werden. Erst Anfang der 1990er Jahre wurden in der Arbeitsgruppe von BATES [88] oxynitridische Lithiumphosphatgläser in Dünnschichttechnik durch reaktives Kathodenzerstäuben von Li_3PO_4 in Stickstoffatmosphäre hergestellt, die ionenleitende Eigenschaften aufwiesen. Seitdem wurde der Fokus der Forschung auf Ionenleitung der sogenannten LiPON Schichten gelegt. Bei der Herstellung dünner LiPON Schichten findet die Sauerstoff-Stickstoff-Substitution jedoch nicht in gleicher Weise wie bei der Ammonolyse statt, da hier die Atome direkt aus der Gasphase in der jeweiligen Stöchiometrie kondensieren [82]. Nichtsdestotrotz werden auch in LiPON Schichten die analogen Strukturelemente in den Photoemissionsspektren wiedergefunden, was auf identische Bindungsverhältnisse hindeutet. Gemäß der Literatur [88–90] zeigen LiPON Dünnschichten eine ionische Leitfähigkeit von circa $2 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$, eine Aktivierungsenergie von ca. 0.55 eV und sind stabil gegen metallisches Lithium [89]. Des Weiteren wird von einer äußerst geringen elektronischen Leitfähigkeit von circa $1 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}$ berichtet [89]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist LiPON der am häufigsten eingesetzte Dünnschichtelektrolyt in Dünnschichtbatterien. Trotz der Vielzahl an wissenschaftlichen Publikationen über LiPON ist der genaue Leitfähigkeitsmechanismus und insbesondere die Rolle des Stickstoffs nicht abschließend geklärt [82].

In der Literatur findet sich eine Vielzahl an untersuchten Prozessparametern, die die Eigenschaften der LiPON Dünnschichten beeinflussen können. Beispielsweise berichten YU [89], HU [91] und PARK [92] von den Einflüssen des Prozessdrucks während der Abscheidung. PARK schlussfolgert, dass eine Erhöhung des Prozessdrucks zu einer erhöhten Bedeckung der Substratoberfläche mit inaktiven Stickstoffspezies führt, wodurch die Wechselwirkung mit reaktiven Stickstoffspezies aus dem Plasma vermindert wird. JACKE [93] findet Zusammenhänge zwischen der Substrattemperatur und der Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht. Zusammenfassend schlussfolgert HAUSBRAND [94], dass das Wachstum und die Eigenschaften von LiPON Dünnschichten maßgeblich durch Oberflächenreaktionen auf dem Substrat bestimmt werden.

Nach DUDNEY [95] kann LiPON als Mischung von Li_2O , P_3N_5 und P_2O_5 verstanden werden und stellt somit ein ternäres Materialsystem dar. Gemäß DU [96] kann die Stöchiometrie über $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$ mit $x = 2y + 3z - 5$ ausgedrückt werden, so dass LiPON eine äußerst breit gefächerte Zusammensetzung aufweisen kann. Dies wird auch durch die Literatur bestätigt, in der stark unterschiedliche Zusammensetzungen und ebenso

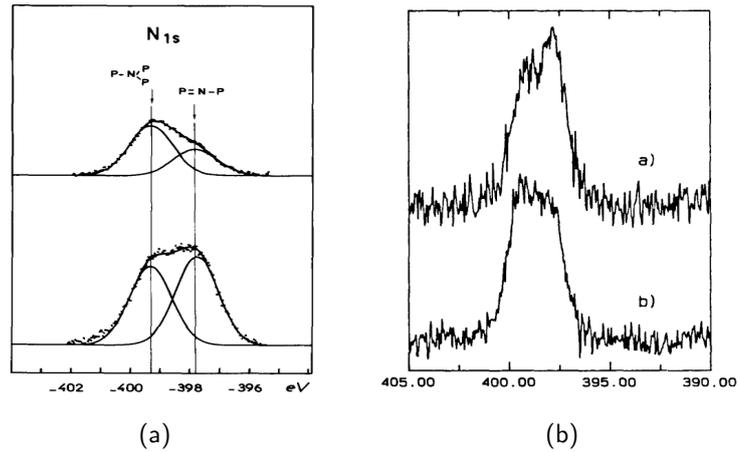


Abbildung 2.20.: Typische N1s Photoemissionsspektren von oxynitridischen Alkali-Metaphosphatgläsern. Beide Abbildungen zeigen, dass die Stickstoffemission verbreitert ist und aus zwei Emissionen überlagert ist. Abbildung a wurde von [87] und Abbildung b von [81] entnommen.

unterschiedliche Bindungsverhältnisse berichtet werden.

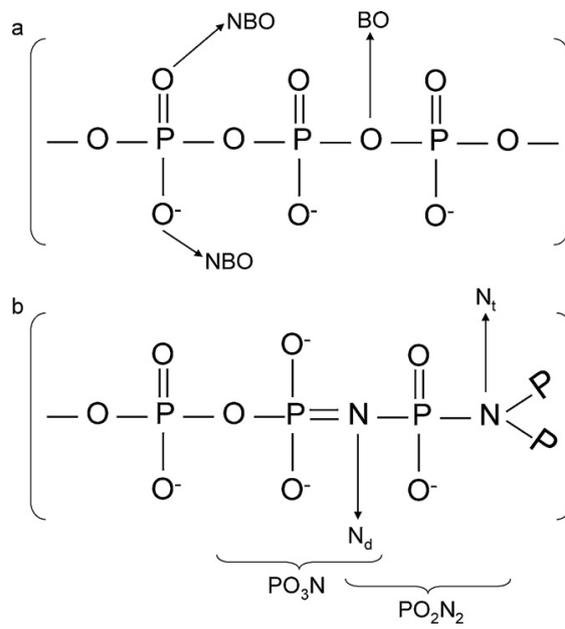


Abbildung 2.21.: Struktur eines nitrierten Phosphatglases. (aus [82])

3. Experimentelle Grundlagen

3.1. Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: chemical vapour deposition - CVD) basiert auf der Reaktion von gasförmigen Präkursoren auf einem Substrat zu einer dünnen Schicht. Je nachdem wie die chemische Reaktion eingeleitet wird, wird beispielsweise zwischen thermischer CVD, plasmaunterstützter CVD oder laserunterstützter CVD unterschieden. Als Präkursoren kommen oftmals leicht flüchtige metallorganische Verbindungen zum Einsatz, die durch chemische Reaktionen auf dem Substrat die gewünschte Schicht bilden. Es wird deshalb von metallorganischer CVD (MOCVD) gesprochen. Weitere Unterarten der CVD sind unter anderem die Atomlagenabscheidung (engl.: atomic layer deposition - ALD) und die metallorganische Gasphasenepitaxie (engl.: metal organic vapour phase epitaxy - MOVPE).

CVD Prozesse können sowohl atmosphärisch (engl.: atmospheric pressure chemical vapour deposition - APCVD), als auch vakuumbasiert (engl.: low pressure chemical vapour deposition - LPCVD) durchgeführt werden. Aufgrund der nötigen Vakuumpumpen ist die LPCVD teurer und aufwändiger, bietet jedoch den Vorteil eines homogeneren Schichtwachstums und einer geringeren Partikelbildung.

Typischerweise werden schematische Schaubilder wie Abbildung 3.1 herangezogen um den äußerst komplexen, und oftmals unbekanntem, Reaktionsmechanismus ausgehend von den gasförmigen Präkursoren hin zur dünnen Schicht darzustellen. Zu Beginn findet eine Diffusion der Präkursoren durch eine Grenzschicht oberhalb des Substrats statt, bevor diese an jenem adsorbieren und dort reagieren. Die Grenzschicht entsteht hierbei gemäß den Gesetzen der Fluidodynamik und beschreibt eine Schicht mit Dicke δ , in der eine verminderte Gasgeschwindigkeit herrscht [97]. Abbildung 3.2 zeigt dies schematisch. Die Dicke der Grenzschicht kann beispielsweise durch Verkipfung oder durch Rotation des Substrats minimiert werden [99].

CVD Prozesse können prinzipiell diffusions- oder reaktionskontrolliert sein. Ist der Pro-

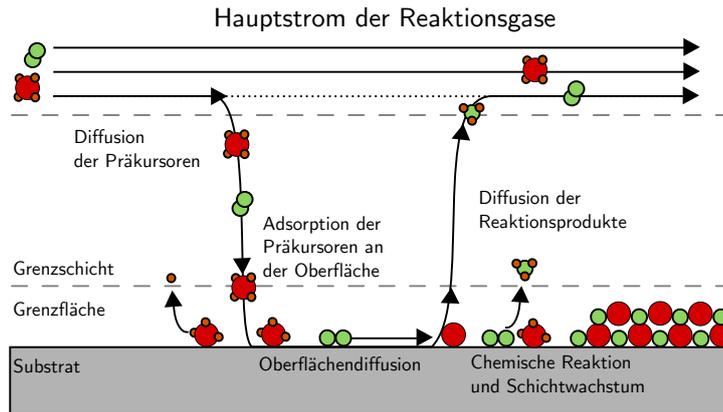


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung verschiedener Prozesse der Präkursoren während des Schichtwachstums (nach [97, 98]).

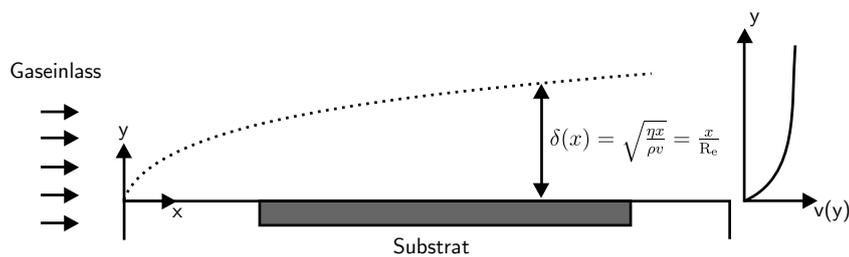


Abbildung 3.2.: Entstehung der Randschicht (nach [97]).

prozess diffusionskontrolliert, ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Präkursoren durch die Grenzschicht. Die Reaktion auf dem Substrat ist hingegen schnell. Dies wird bei hohen Substrattemperaturen und hohen Grenzschichtdicken vorgefunden. Höhere Reaktordrücke erniedrigen den Diffusionskoeffizienten, so dass hierdurch eher im diffusionskontrollierten Bereich gearbeitet wird. Typischerweise haben diese Prozesse eine schlechte Konformalität, bieten jedoch hohe Depositionsraten. Außerdem sind diffusionskontrollierte Prozesse empfindlich gegenüber dem Reaktordesign, da dieses großen Einfluss auf den Präkursorfluss ausübt. Demgegenüber stehen reaktionskontrollierte Prozesse, die typischerweise bei niedrigen Substrattemperaturen und niedrigen Drücken stattfinden. Aufgrund des niedrigen Druckes haben die Präkursoren eine hohe Diffusivität und können somit die Grenzschicht leichter überwinden. Reaktionskontrollierte Prozesse sind unempfindlich gegenüber dem Reaktordesign und dem Präkursorfluss, haben jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit. Aufgrund der schwachen Abhängigkeit vom Präkursorfluss ist es beispielsweise bei reaktionskontrollierten Prozessen möglich viele Substrate dicht nebeneinander gleichzeitig zu beschichten. Abbildung 3.3 zeigt zusammenfassend die Temperaturabhängigkeit, sowie die typische Kantenbedeckung der beiden

unterschiedlichen Prozesse.

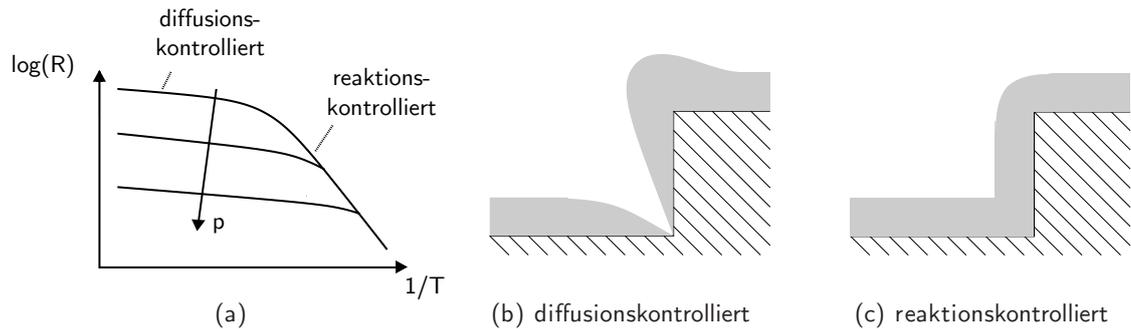


Abbildung 3.3.: Einfluss der Temperatur und des Drucks auf den Abscheidungsprozess (nach [100])

3.2. Physikalische Gasphasenabscheidung

Unter dem Begriff physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapor Deposition (PVD)) werden unter anderem das Verdampfen, die Laserablation und das Kathodenzerstäuben zusammengefasst. Im Gegensatz zur CVD finden bei den erwähnten PVD-Methoden keine chemischen Reaktionen auf dem Substrat statt. Die Ausnahme ist hierbei jedoch das reaktive Kathodenzerstäuben, bei dem chemische Reaktionen mit dem Reaktionsgas stattfinden. In dieser Arbeit kam lediglich das Kathodenzerstäuben zum Einsatz, weshalb diese Methode im Folgenden detaillierter beschrieben wird.

Das Kathodenzerstäuben ist eine vakuumbasierte Dünnschichtdepositions­methode bei der von einem Target (engl.: Target - Ziel) Material durch Ionenbeschuss zerstäubt wird (engl.: to sputter - zerstäuben), welches anschließend auf einem geeigneten Substrat kondensiert und dort eine dünne Schicht bildet. Das Target besteht häufig, jedoch nicht notwendigerweise, aus dem abzuscheidenden Material selbst. Als Ionenquelle dient ein zwischen Target und Substrat gezündetes Plasma. Das Plasma kann sowohl durch eine Gleichspannung (engl.: direct current (DC)), als auch durch eine Wechselspannung mit Radiofrequenz (engl.: radiofrequency (RF)) gezündet werden. Zu beachten ist, dass mittels einer Gleichspannung nur elektrisch leitfähige Targets zerstäubt werden können, wohingegen bei der RF Kathodenzerstäubung auch nicht leitfähige Targets eingesetzt werden können. Die Frequenz der Wechselspannung beträgt häufig 13,56 MHz.

Bei typischen Elektronendichten im Plasma zwischen $10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ beträgt die Plasmafrequenz der Elektronen $9 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$, was deutlich oberhalb der Anregungsfrequenz von 13,56 MHz liegt [101]. Die Elektronen können demnach, im Gegensatz zu den Ionen,

dem Wechselfeld folgen. Hieraus resultiert eine negative Aufladung aller Oberflächen, die mit dem Plasma in Kontakt sind. Dies führt zur Ausbildung des sogenannten DC-Bias. Der DC-Bias beschreibt das Potential an der Targetoberfläche, das sich so einstellt, dass der Ionenstrom und der Elektronenstrom ausbalanciert sind. Aufgrund der hohen Beweglichkeit der Elektronen muss sich demnach ein negatives Potential gegenüber dem Plasma einstellen. Diese negative Polarität ist die Ursache für die Beschleunigung von positiven Ionen auf die Targetoberfläche und damit die Ursache des eigentlichen Zerstäubungsprozesses [102]. Um eine Zerstäubung des Substrats zu vermeiden, wird ausgenutzt, dass die Spannungen zwischen Plasma und Target V_{PT} , sowie die Spannung zwischen Plasma und Substrat V_{PS} , wie folgt mit den Elektrodenrößen des Targets A_T und des Substrats A_S skalieren:

$$\frac{V_{PT}}{V_{PS}} = \left(\frac{A_S}{A_T} \right)^4 \quad (3.1)$$

Die Potentialverteilung ist nochmals schematisch in Abbildung 3.4 gezeigt.

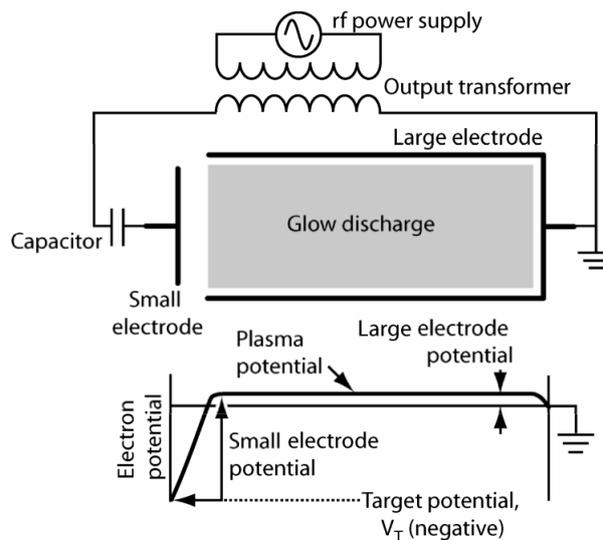


Abbildung 3.4.: Darstellung einer RF-Gasentladung und der unterschiedlichen Potentialabfälle an den Elektroden (nach [97]). Die große Differenz zwischen Plasmapotential und dem Potential der kleinen Elektrode beschleunigt die positiven Ionen auf das Target und führt zum eigentlichen Zerstäubungsprozess.

Eine möglichst große Substratfläche führt somit zu einer kleinen Spannung zwischen Plasma und Substrat und damit zu geringen Zerstäubungsprozessen. Eine große Substratfläche kann durch eine elektrische Verbindung zwischen Substrat und Vakuumkammer

erreicht werden. Dies ist in Abbildung 3.4 ebenfalls angedeutet.

Das Prozessgas des Sputterprozesses besteht im einfachsten Fall aus Argon, wobei durch Zugabe von Gasen wie beispielsweise Stickstoff oder Sauerstoff es auch möglich ist, reaktive Sputterprozesse zu betreiben. Dies bedeutet, dass oxidische, oxynitridische oder nitridische Materialien aus metallischen Targets gewachsen werden können. Dies ist beispielsweise von Interesse bei der Herstellung von LiPON-Dünnschichten. Details zum reaktiven Sputterprozess finden sich im ausführlichen Artikel von BERG [103]. Zu beachten ist, dass beispielsweise durch die Zugabe von Sauerstoff auch negative Ionen im Plasma vorhanden sind, die durch das stark negative Potential des Targets auf die Substratoberfläche beschleunigt werden und dort zum sogenannten Resputtering führen [104].

Um eine möglichst hohe Sputterrate zu erzielen, werden Magnetronkathoden, wie in Abbildung 3.5 gezeigt, eingesetzt. Hierbei werden Permanentmagnete hinter dem Target platziert, die die Elektronen des Plasmas aufgrund der Lorentzkraft auf eine zyklodische Laufbahn drängen. Dies erhöht die Ionisationsrate in diesem Bereich, was zu einer erhöhten Sputterrate entlang sogenannter Sputtergräben (engl.: Racetracks) führt.

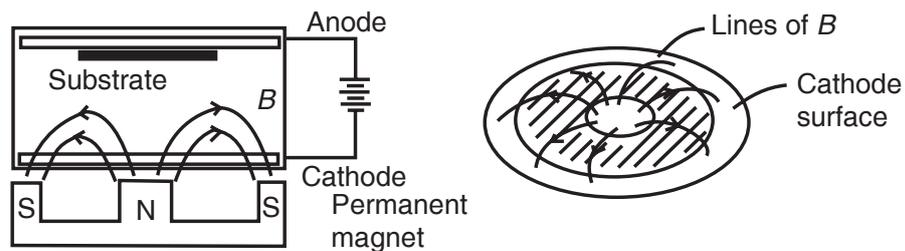


Abbildung 3.5.: Links: Schematische Darstellung einer Sputterkammer inklusive Substrat, Magnetron und Spannungsquelle. Rechts: Skizze eines planaren Magnetrons inkl. angedeuteter Magnetfeldlinien. (aus [105])

3.3. Photoelektronenspektroskopie

3.3.1. Physikalisches Prinzip

Die Photoelektronenspektroskopie beruht auf dem von Albert Einstein im Jahre 1905 erklärten Phänomen des photoelektrischen Effekts [106]. Hierbei werden Elektronen aus gebundenen Zuständen unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung in das Vakuum emittiert und diese energiedispersiv gemessen. Ein vereinfachter Aufbau ist in Abbildung 3.6 gezeigt. Die Probe und das gesamte Spektrometer befinden sich im Ultrahochvakuum um Stöße der emittierten Elektronen mit Gasatomen zu vermeiden. Die Elektronen, die

den Festkörper verlassen, werden von einem Halbkugelanalysator nach ihrer kinetischen Energie getrennt und von einem Detektor gezählt. Der Photoemissionsprozess ist detaillierter in Abbildung 3.7 dargestellt. Die energetischen Verhältnisse zwischen Probe und Spektrometer sind in Abbildung 3.8 zusammengefasst.

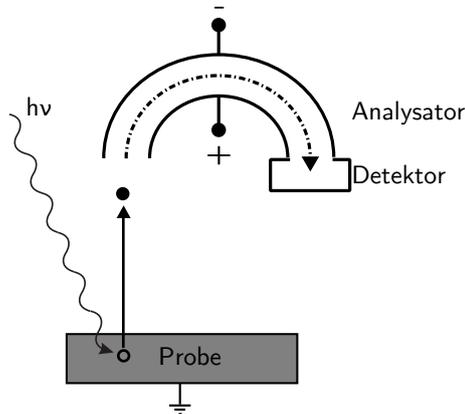


Abbildung 3.6.: Schematischer Versuchsaufbau der Photoemission. Die Probe wird mit Strahlung der Energie $h\nu$ bestrahlt, wodurch ein Elektron emittiert wird. Die emittierten Elektronen durchlaufen den Analysator und werden von einem Detektor detektiert.

Die Anregung findet in den meisten Fällen mit monochromatisierter Aluminium K_α Strahlung ($h\nu=1486,6$ eV) (XPS) oder ultravioletter Strahlung einer Helium-Gasentladung (HeI: $h\nu=21,2$ eV, HeII: $h\nu=40,8$ eV) (UPS) statt.

Im Gegensatz zu den Valenzbandzuständen liegen die energetisch tiefer liegenden Kernniveaus im Festkörper quasi unverbreitert vor. Trotzdem werden im gemessenen Spektrum keine vereinzelt Linien gemessen, sondern es werden verbreiterte Emissionen vorgefunden. Bereits aufgrund des Vorgangs der Emission eines Elektrons und der endlichen Lebensdauer τ des Lochzustands findet eine Verbreiterung der Linie ΔE statt. Dies kann durch die Heisenbergsche Unschärferelation erklärt werden:

$$\tau \cdot \Delta E \approx \hbar \approx 6 \cdot 10^{-16} \text{ eVs} \quad (3.2)$$

So ergibt sich beispielsweise eine Energieunschärfe von 0,6 eV für eine typische Lebensdauer von $\tau = 1 \cdot 10^{-15}$ s [108]. Die Lebensdauererbreiterung resultiert in einem Lorentzprofil $L(x)$. Des Weiteren findet beim eigentlichen Messen der emittierten Elektronen eine Verbreiterung durch die Gerätefunktion des Spektrometers statt. Typischerweise wird

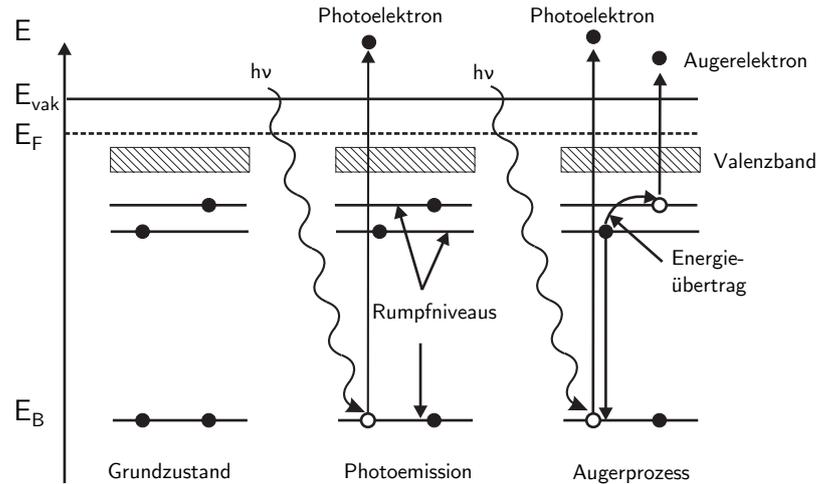


Abbildung 3.7.: Darstellung des Photoemissionsprozesses: Im linken Teilbild ist der Grundzustand des Systems gezeigt. Im mittleren Teilbild wird der eigentliche Photoemissionsprozess dargestellt. Durch Einwirkung von Strahlung mit ausreichender Energie wird ein Photoelektron in das Vakuum emittiert. Im rechten Teilbild ist der ebenfalls mögliche Augerprozess gezeigt. Hierbei wird nachfolgend auf den Photoemissionsprozess ein Augerelektron in das Vakuum emittiert. (nach [107])

die Gerätefunktion durch ein Gaußprofil $G(x)$ beschrieben. Das gemessene Linienprofil wird folglich durch die Faltung der Lorentzfunktion mit der Gaußfunktion erhalten und durch eine Voigtfunktion $V(x)$ beschrieben:

$$V(x) = (G * V)(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x') \cdot V(x - x') dx' \quad (3.3)$$

Da es für das Faltungsintegral aus Gleichung 3.3 keine analytische Lösung gibt, muss auf numerische Lösungen oder beispielsweise auf Näherungen durch Pseudo-Voigtfunktionen zurückgegriffen werden, die aus Linearkombinationen von Lorentz- und Gaußfunktion berechnet werden:

$$V_p(x) = \eta \cdot G(x) + (1 - \eta) \cdot L(x) \quad (3.4)$$

Der Faktor η gibt hierbei den gaußartigen Anteil am Voigtprofil wieder.

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine äußerst oberflächensensitive Methode. Ausschlaggebend hierfür ist die mittlere freie Weglänge λ der emittierten Photoelektronen. Diese beschreibt die Distanz, die die Elektronen im Festkörper zurücklegen können ohne

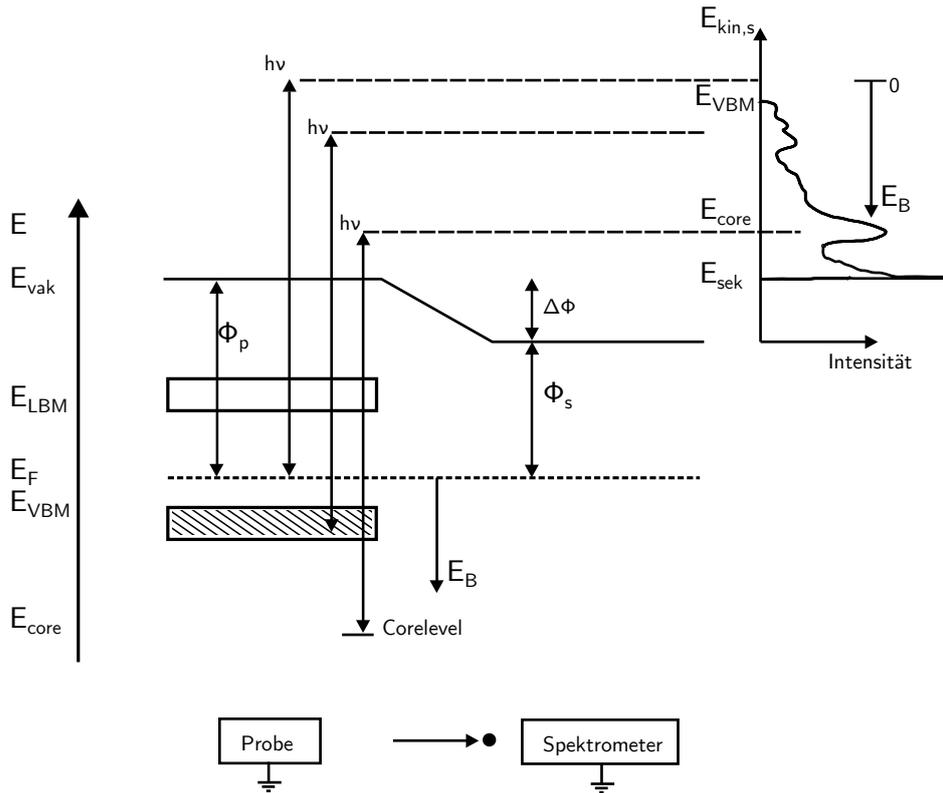


Abbildung 3.8.: Darstellung der energetischen Verhältnisse des Photoemissionsprozesses. Da sowohl die Probe als auch das Spektrometer über die Erde miteinander elektrisch leitfähig verbunden sind, ist das Fermi-niveau zwischen Probe und Spektrometer angeglichen.

inelastisch gestreut zu werden. Es können maximal Elektronen aus einer Tiefe detektiert werden, die ca. 3λ entspricht. In Abbildung 3.9 ist die mittlere freie Weglänge als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen gezeigt. Bei Messungen im Bereich $E_{kin} \approx 50 \text{ eV}$ werden maximal die obersten 5 \AA des Festkörpers spektroskopiert. Dies kann zum einen durch UPS Messungen erreicht werden oder durch gezielte Anpassung der Anregungsenergie am Synchrotron. Aufgrund der hohen Oberflächensensitivität ist es unabdingbar auf eine saubere Probenpräparation zu achten, was das Arbeiten im Ultrahochvakuum voraussetzt.

3.3.2. Quantitative Analyse

Um aus den gemessenen Photoemissionsspektren der Kernniveaus Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der analysierten Probe zu ziehen, werden die integrierten Intensitäten I_i verwendet. Ein Teil der Photoelektronen verliert auf dem Weg zur Oberfläche durch

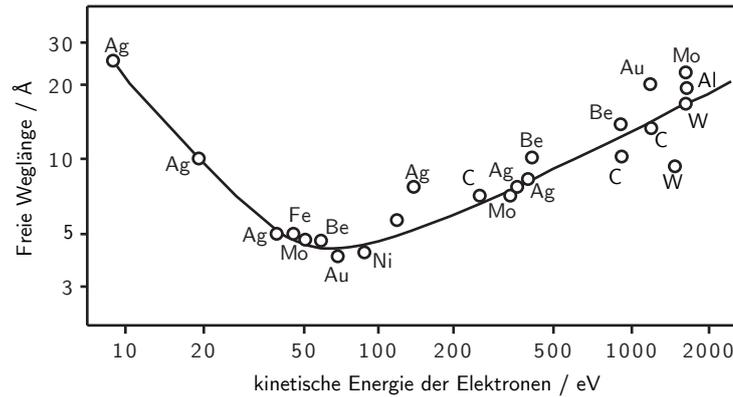


Abbildung 3.9.: Darstellung der *Badewannenkurve*: Gezeigt ist die mittlere freie Weglänge λ , die die Elektronen im Festkörper bei einer bestimmten kinetischen Energie zurücklegen können, ohne inelastisch gestreut zu werden.

inelastische Stöße an Energie. Diese inelastisch gestreuten Elektronen überlagern das eigentliche Spektrum und werden als Untergrund bezeichnet. Der Untergrund nimmt in Richtung hoher Bindungsenergie zu und muss zur quantitativen Auswertung der Spektren subtrahiert werden. Hierzu kann beispielsweise die Methode nach SHIRLEY [109] benutzt werden. Die Intensität einer Photoemissionslinie hängt sowohl von gerätespezifischen Faktoren, wie beispielsweise der Transmissionsfunktion des Analysators für eine bestimmte kinetische Energie, als auch von orbitalspezifischen Faktoren, wie beispielsweise dem Wirkungsquerschnitt des betrachteten Orbitals für eine Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung, ab [110]. Diese Einflüsse werden von den Herstellern der Spektrometer in sogenannten atomaren Sensitivitätsfaktoren S_i zusammengefasst und veröffentlicht [111]. Zusammenfassend kann die relative Konzentration C_A des Elements A in einer Matrix über

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i} \quad (3.5)$$

bestimmt werden. Hierbei sind jedoch Fehler von bis zu 10 % möglich [32].

3.3.3. Resonante Photoemission

Die resonante Photoemission (ResPES) ist eine Technik, die es ermöglicht gezielt bestimmte Emissionen des Valenzbandbereichs zu verstärken und somit deren orbitalen Ursprung zu ermitteln. Die ResPES benötigt eine durchstimmbare Anregungsquelle, so dass hierzu Messungen am Synchrotron nötig sind. Die ersten ResPES Experimente

gehen auf Untersuchungen an Nickel im Jahre 1977 durch GUILLOT [112] zurück. Im Folgenden soll das physikalische Prinzip vereinfacht dargestellt werden. Ausführlichere Informationen finden sich beispielsweise im Buch von DE GROOT [113].

Bei resonanten Photoemissionsmessungen wird die Anregungsenergie schrittweise variiert, so dass eine Absorptionskante des entsprechenden Elements überschritten wird und Photoelektronen von Kernzuständen in das Leitungsband angeregt werden können. Anschließend relaxiert das angeregte Elektron zurück in das ursprüngliche Kernniveau, wobei zur Energieerhaltung ein Elektron aus dem Valenzbandbereich mit einer Energie ε_k als Photoelektron emittiert wird. Dies wird als Autoionisation bezeichnet. Der Endzustand der Autoionisation entspricht der direkten Photoemission eines Elektrons aus dem Valenzbandbereich. Sowohl die Autoionisation, als auch die direkte Photoemission sind schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt. Durch die Interferenz beider Prozesse kann es zu einer Resonanz kommen, so dass eine erhöhte Intensität bestimmter Bereiche des Valenzbandes detektiert wird. Typischerweise folgt der Verlauf der Intensität I innerhalb der Resonanz einem asymmetrischen Fanoprofil [114], das durch Gleichung 3.6 beschrieben wird und in Abbildung 3.11 schematisch gezeigt ist.

$$I(E) \propto \frac{\left(q + \frac{E-E_0}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{E-E_0}{\Gamma}\right)^2} \quad (3.6)$$

In Gleichung 3.6 ist q der Asymmetrieparamter, E die Anregungsenergie, E_0 die Resonanzenergie und Γ die Halbwertsbreite des Fanoprofils.

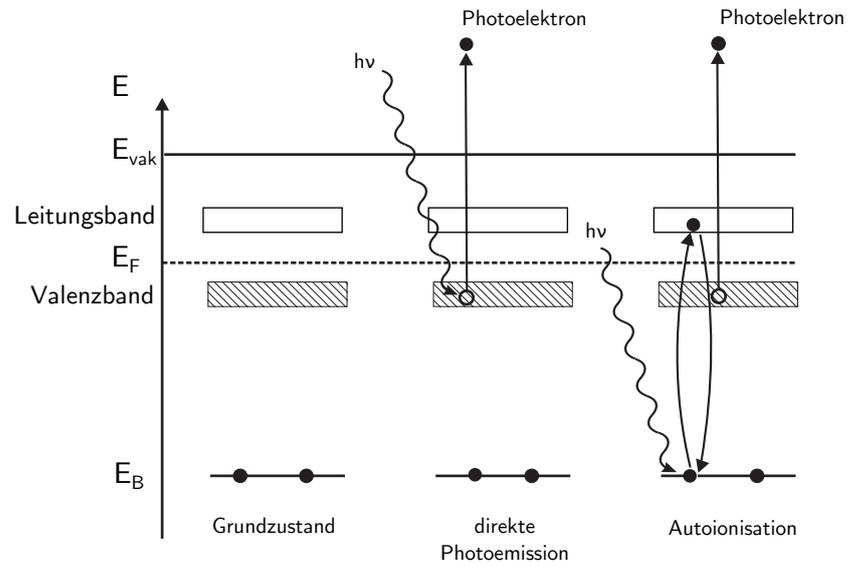


Abbildung 3.10.: Vergleich der direkten Photoemission und der Autoionisation. Beide Prozesse liefern identische Endzustände, was zur Interferenz führt.

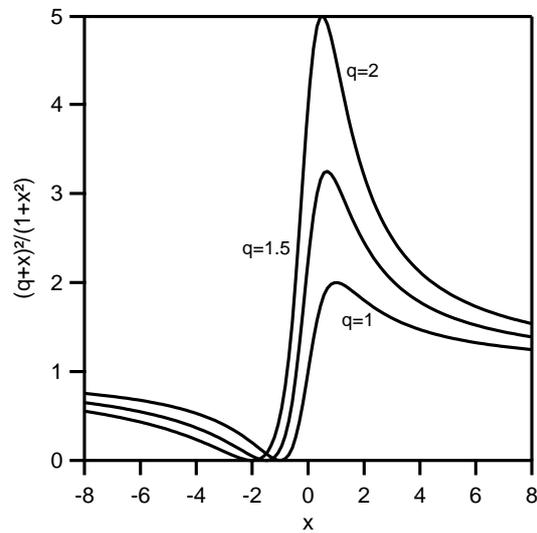


Abbildung 3.11.: Darstellung des Fanprofils aus Gleichung 3.6 für verschiedene Parameter q .

3.4. Impedanzspektroskopie

3.4.1. Theorie

Die (elektrochemische) Impedanzspektroskopie (EIS) basiert auf dem Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung $U(t) = U_m \sin(\omega t)$ an eine Probe und dem Messen der Stromantwort $I(t) = I_m \sin(\omega t + \phi)$ bei Variation der Anregungsfrequenz ω . Analog zum ohmschen Gesetz der Gleichstromlehre bei dem das Verhältnis von Spannung zu Strom als Widerstand bezeichnet wird, wird in der Wechselstromlehre das Verhältnis der Fouriertransformierten \mathcal{F} von Spannung zu Strom gebildet [115] und als Impedanz bezeichnet:

$$Z(\omega) = \frac{\mathcal{F}\{U(t)\}}{\mathcal{F}\{I(t)\}} = \frac{U_m}{I_m \cdot e^{j\phi}} = |Z| \cdot e^{-j\phi} = Z' + jZ'' \quad (3.7)$$

Die Impedanz ist somit eine komplexe und frequenzabhängige Größe mit einem Realteil Z' und einem Imaginärteil Z'' . Anschaulich kann die Impedanz als Vektor der Länge $|Z|$ in der komplexen Zahlenebene, wie in Abbildung 3.12 gezeigt, dargestellt werden, der einen Winkel ϕ mit der Realteilachse einschließt.

Die Phase kann gemäß Abbildung 3.12 über

$$\phi = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3.8)$$

aus dem Real- und dem Imaginärteil berechnet werden. Der Betrag $|Z|$ kann über den Satz des Pythagoras

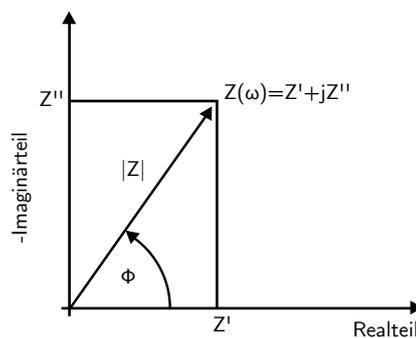


Abbildung 3.12.: Darstellung des Vektors $|Z|$ in der komplexen Ebene, die aus Real- und Imaginärteil aufgespannt wird. Eingezeichnet ist des Weiteren die Phase ϕ .

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (3.9)$$

berechnet werden. Für einen ohmschen Widerstand beträgt die Phasenverschiebung der Stromantwort $\phi = 0$ und die Impedanz beträgt $Z_R = Z' = R$. Die Impedanz eines Widerstands ist somit frequenzunabhängig und real. Eine Kapazität C äußert sich in einer Phase von $\phi = -90^\circ$ und einer rein imaginären Impedanz von $Z_C(\omega) = jZ'' = -\frac{j}{\omega C}$. Anhand der Parallelschaltung eines Widerstands und einer Kapazität aus Abbildung 3.13 soll das Entstehen eines charakteristischen Impedanzspektrums, wie in Abbildung 3.14 (oben) gezeigt, erläutert werden. Die gesamte Impedanz beträgt gemäß der bekannten Regeln für Widerstände aus der Gleichstromlehre:

$$Z = \frac{Z_R \cdot Z_C}{Z_R + Z_C} = \frac{-R \cdot \frac{j}{\omega C}}{R - \frac{j}{\omega C}} = \underbrace{\frac{R}{1 + R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2}}_{Z'} + j \cdot \underbrace{\frac{-R^2 \cdot C \cdot \omega}{1 + R^2 \cdot C^2 \cdot \omega^2}}_{Z''} \quad (3.10)$$

Wird der Imaginärteil als Funktion des Realteils bei verschiedenen Frequenzen dargestellt, wird durch Gleichung 3.10 ein Halbkreis mit Radius R beschrieben. Ein solcher Halbkreis ist in Abbildung 3.14 (links) gezeigt. Ersichtlich ist, dass der Betrag der Impedanz für hohe Frequenzen gegen 0 strebt. Hierfür ist das Frequenzverhalten des Kondensators verantwortlich, der bei hohen Frequenzen den Verschiebungsstrom gemäß

$$Z_C = -\frac{j}{\omega C} \quad (3.11)$$

ungehindert passieren lässt. Bei niedrigen Frequenzen hingegen strebt der Betrag gegen den Gleichstromwiderstand R , so dass der Strom zum größten Teil durch den Widerstand fließt. Der Betrag des Widerstands kann dementsprechend aus dem Schnittpunkt mit der Realteilachse zu $10 \text{ k}\Omega$ bestimmt werden. Am Zenit des Halbkreises gilt bei einer Frequenz $\omega = \omega_{relax}$ $|Z_R| = |Z_C|$, woraus die Kapazität des Kondensators C bzw. Relaxationszeit τ des R-C-Glieds bestimmt werden kann:

$$1 = \omega_{relax} \cdot R \cdot C = \omega_{relax} \cdot \tau \quad (3.12)$$

Werden mehrere solcher RC-Glieder in Serie geschaltet, werden komplizierte Spektren erhalten. Beispielhaft ist eine Serienschaltung zweier RC-Glieder in Abbildung 3.14 (rechts) gezeigt. In der Nyquistdarstellung werden zwei Halbkreise ersichtlich. Jeder ist einem RC-Glied mit eigener Relaxationszeit zuzuordnen. Die klare Trennung in zwei

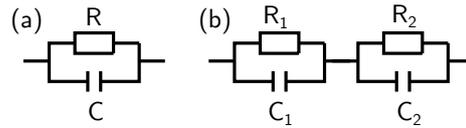


Abbildung 3.13.: a: Einfaches RC-Glied. b: Serienschaltung zweier RC-Glieder.

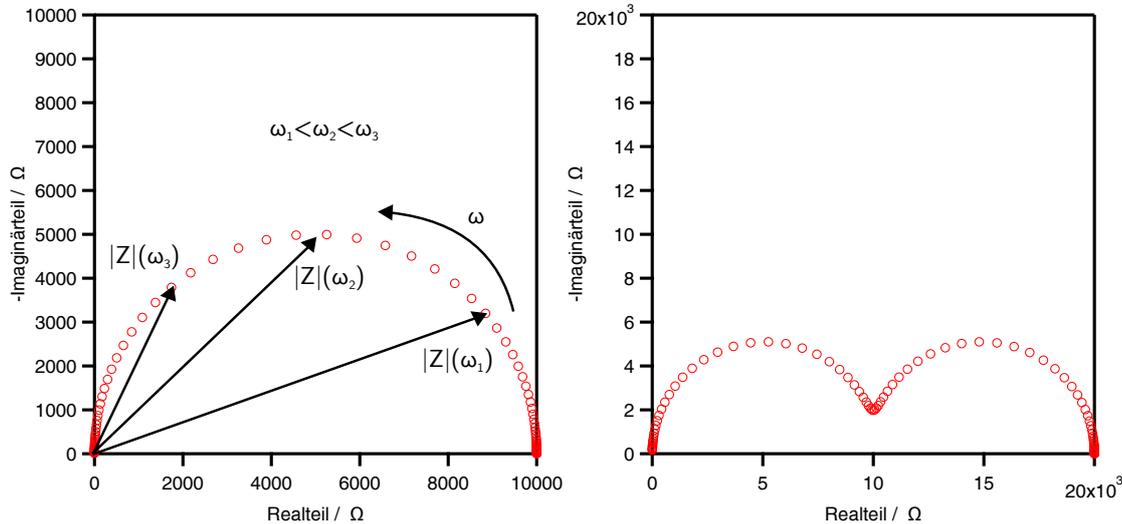


Abbildung 3.14.: links: Simulation eines RC Glieds analog zu Abbildung 3.13 mit einem Widerstand von $10\text{ k}\Omega$ und einer Kapazität von $1 \cdot 10^{-8}\text{ F}$. Die Auftragung des negativen Imaginärteil über dem Realteil wird als Nyquist-Plot bezeichnet. rechts: Nyquistdarstellung einer Simulation zweier in Serie geschalteter RC-Glieder ($10\text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-8}\text{ F}$ und $10\text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-10}\text{ F}$). Durch die Wahl der Kapazitäten und Widerstände unterscheiden sich die Relaxationszeiten um zwei Größenordnungen, weshalb zwei deutlich getrennte Halbkreise beobachtet werden.

Halbkreise ist nur vorhanden, falls sich die Zeitkonstanten $\tau = RC$ der beiden RC-Glieder um zwei Größenordnungen unterscheiden [115]. Ansonsten findet eine Verschmelzung der beiden Halbkreise statt. Die einzelnen Widerstände und Kapazitäten können analog zum einfacheren R-C-Glied aus den Schnittpunkten der Halbkreise mit der Realteilachse bzw. aus den Zeniten der Halbkreise bestimmt werden.

3.4.2. Modellierung realer Materialien

Ziel einer impedanzspektroskopischen Untersuchung realer Materialien ist die Extraktion von elektrischen Kenngrößen wie beispielsweise Widerstand und Kapazität zur Berechnung von Materialeigenschaften wie Leitfähigkeit oder dielektrischer Funktion. Bei der Untersuchung realer Materialien werden typischerweise kompliziertere bzw. nicht ideale Frequenzverhalten festgestellt, so dass es nicht ohne Weiteres möglich ist die elektrischen

Kenngrößen direkt aus beispielsweise einer Nyquistdarstellung abzulesen. Es kann, wie bereits angesprochen, vorkommen, dass die Halbkreise in der Nyquistdarstellung nicht mehr klar voneinander getrennt sind. Zur Extraktion der Materialeigenschaften wird ein physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild benutzt, das die elektrischen Eigenschaften der Probe widerspiegelt. Die Werte der Elemente des Ersatzschaltbildes werden mathematisch über die Minimierung der Fehlerquadrate an den gemessenen Frequenzverlauf angepasst (fitten). Hierfür stehen Computerprogramme, wie beispielsweise *ZView*¹ oder *LEVM*² zur Verfügung. Dringend zu beachten ist hierbei jedoch, dass verschiedene Ersatzschaltbilder identische Impedanzspektren liefern können. Die physikalische Idee hinter diesen Ersatzschaltbildern kann jedoch grundlegend verschieden sein.

Oftmals reicht die Modellierung mit Bauteilen wie Kondensatoren und Widerständen nicht aus um ein Spektrum zufriedenstellend anzupassen. Zur Anpassung kommt deshalb oftmals das *Constant Phase Element (CPE)* zum Einsatz. Die Impedanz des CPE ist definiert über [115]

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{A}{(i\omega)^\alpha}. \quad (3.13)$$

Somit stehen für dieses Element zwei Parameter A und α zur Anpassung zur Verfügung. CPEs können nicht als Serien- oder Parallelschaltung von physikalischen Bauteilen (Kondensatoren, Widerständen und Induktivitäten) dargestellt werden, und sind deshalb oftmals als hauptsächlich mathematisches Hilfsmittel zur Anpassung der Spektren zu verstehen. Lediglich in zwei Extremfällen kann das CPE als physikalisches Bauteil verstanden werden. Für $\alpha = 0$ gilt $Z_{CPE} = A$. Dies beschreibt einen ohmschen Widerstand. Für $\alpha = 1$ gilt $Z_{CPE} = \frac{A}{j\omega}$, was einen Kondensator beschreibt. Viele experimentellen Daten werden deutlich besser durch die Benutzung von R-CPE Gliedern anstatt von R-C Gliedern angepasst. Vor allem ionisch leitfähige Gläser zeigen oftmals frequenzabhängige Leitfähigkeiten, die durch einen ohmschen Widerstand nicht richtig beschrieben werden können und deshalb als R-CPE-Glied beschrieben werden. Dieser Effekt wird ausführlicher in Abschnitt 3.4.3 behandelt.

Abbildung 3.15 zeigt den Vergleich eines R-C- und eines R-CPE-Glieds. Auffällig ist, dass durch R-CPE-Glieder Halbkreise erhalten werden, deren Mittelpunkt unterhalb der Imaginärteilachse liegen (engl.: *depressed semicircles*).

¹www.scribner.com

²www.jrossmacdonald.com

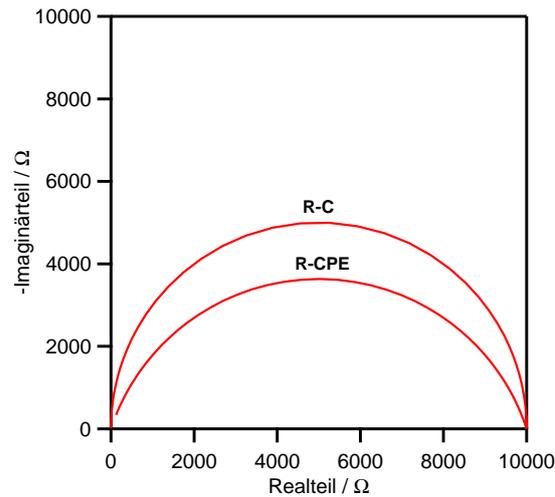


Abbildung 3.15.: Vergleich eines RC Glieds ($10 \text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-8} \text{ F}$) und eines R-CPE-Glieds ($10 \text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{0.8} \cdot \Omega$, $n = 0.8$).

3.4.3. Modellierung von Ionenleitern zwischen blockierenden Elektroden

Um Parameter wie die ionische Leitfähigkeit eines Ionenleiters zu extrahieren, kann beispielsweise auf eine Impedanzmessung mit blockierenden Elektroden zurückgegriffen werden. Hierbei wird der Feststoffionenleiter zwischen zwei ionisch nicht leitfähige metallische Elektroden, wie beispielsweise Platin oder Gold, abgeschieden. Im Impedanzspektrum äußert sich das blockierende Verhalten der Elektroden bei niedrigen Frequenzen durch einen steilen Anstieg der Impedanz, was eine Separierung des Beitrags der Elektroden zum Impedanzspektrum vereinfacht. Ein idealisiertes Ersatzschaltbild einer solchen Konfiguration ist in Abbildung 3.16a gezeigt.

Das Ersatzschaltbild besteht aus einer geometrischen Kapazität C_{geo} , die über

$$C_{geo} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (3.14)$$

berechnet wird. Diese beschreibt ein dielektrisches Material zwischen zwei Metallelektroden. d ist hierbei die Schichtdicke des Elektrolyts, A die Elektrodenfläche, ϵ die Dielektrizitätskonstante des Materials und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. Für Volumenproben mit hoher Schichtdicke kann C_{geo} oftmals vernachlässigt werden. Parallel hierzu befindet sich ein Widerstand R_{ion} , der den ionischen Widerstand des Festkörperelektrolyten beschreibt. In Serie dazu geschaltet ist ein Kondensator C_{int} , der die blockierenden Eigenschaften der Metallelektroden beschreibt. Ein simuliertes Spektrum

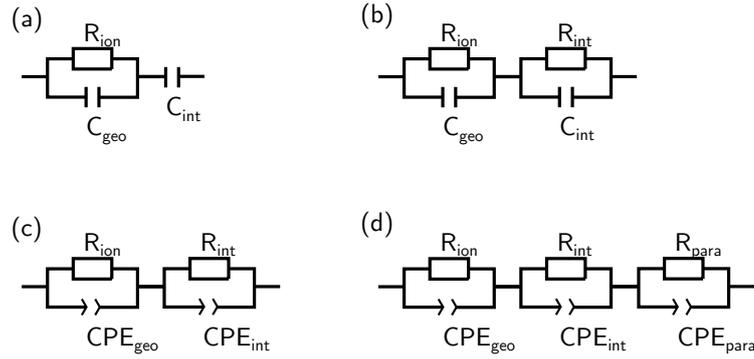


Abbildung 3.16.: **a:** Idealisiertes Ersatzschaltbild eines Ionenleiters zwischen zwei blockierenden Elektroden. **b:** Erweitertes Ersatzschaltbild, das eine nicht-ideal blockierende Elektrode über einen Widerstand R_{int} berücksichtigt. **c:** Übergang von Kondensatoren auf Constant Phase Elemente zur Berücksichtigung weiterer Nichtidealitäten. **d:** Einführung eines parasitären R-CPE Glieds. Dieses berücksichtigt eventuell auftretende störende Reaktionsschichten.

eines solchen Ersatzschaltbildes ist in Abbildung 3.17 (links) gezeigt. Ersichtlich ist ein Halbkreis, der in einen deutlichen Anstieg der Impedanz bei niedrigen Frequenzen übergeht. Hieraus kann der Widerstand R_{ion} auf der Realteilachse abgelesen werden und über

$$\sigma_{ion} = \frac{d}{R_{ion} \cdot A} \quad (3.15)$$

die ionische Leitfähigkeit σ_{ion} des Festkörperelektrolyten bestimmt werden. In Abbildung 3.17 (rechts) ist das zugehörige Leitfähigkeitsspektrum gezeigt, das das Frequenzverhalten des Realteils der Leitfähigkeit beschreibt und das über

$$\sigma'(\omega) = \frac{d \cdot Z'(\omega)}{|Z|^2(\omega) \cdot A} \quad (3.16)$$

berechnet werden kann [116, 117]. Dieses ist charakterisiert durch eine konstante ionische Leitfähigkeit, die die Gleichstromeigenschaften des Ionenleiters beschreibt. Außerdem findet bei niedrigen Frequenzen eine steile Abnahme der Leitfähigkeit statt, was auf die blockierenden Eigenschaften der benutzten Elektroden zurückzuführen ist.

Bei der Messung realer Materialien werden in den meisten Fällen jedoch Abweichungen von dem idealisierten Schaltbild aus Abbildung 3.16a festgestellt. Zum einen ist es möglich,

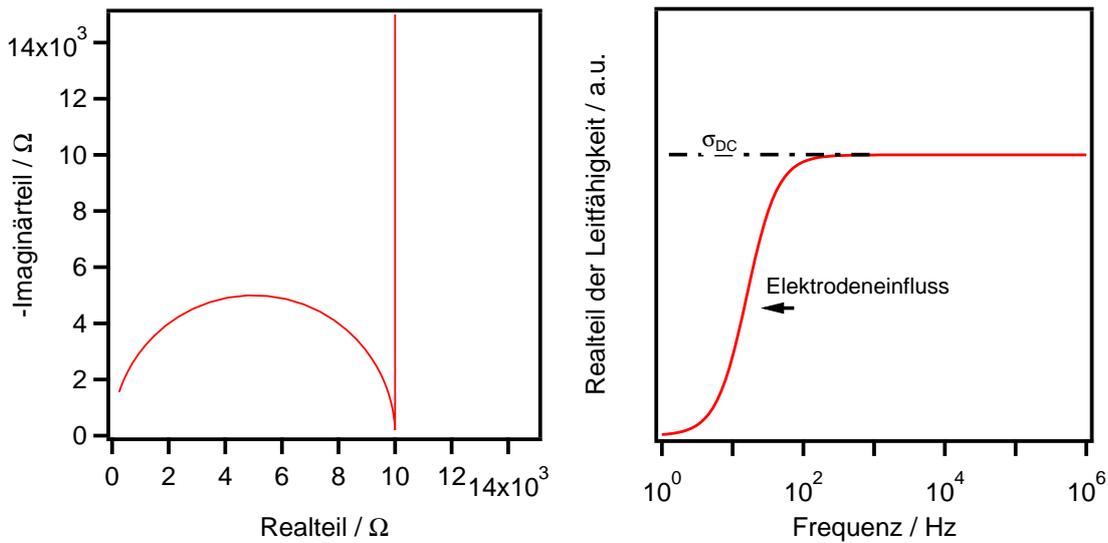


Abbildung 3.17.: Links: Simulation des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 3.16a mit $C_{geo} = 1 \cdot 10^{-10}$ F, $R_{ion} = 1 \cdot 10^4$ Ω , $C_{int} = 1 \cdot 10^{-6}$ F. Analog zu Abbildung 3.14 kann es auch hier zu einem Verschmelzen des Übergangs kommen. Rechts: Darstellung des zugehörigen Leitfähigkeitsspektrums.

dass die Grenzfläche Feststoffelektrolyt/Metallelektrode nicht komplett ionenblockierend ist, so dass ein gewisser Ladungstransfer stattfinden kann. Dies wird in Abbildung 3.16b durch die Erweiterung mit einem Widerstand R_{int} modelliert. Typischerweise wird auch eine Abweichung von einer konstanten Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$ bei hohen Frequenzen festgestellt. Aufgrund dieses Sachverhalts ist es nicht ausreichend die ionischen Eigenschaften der Proben über einen ohmschen Widerstand R_{ion} zu charakterisieren. Oftmals werden die ionischen Eigenschaften durch eine Parallelschaltung eines Widerstandes und eines CPEs modelliert. Dies wird in Abbildung 3.16c durch die Einführung eines Constant Phase Elements CPE_{geo} berücksichtigt. Nichtidealitäten der Grenzfläche werden in einem Constant Phase Element CPE_{int} zusammengefasst. Treten des Weiteren noch Reaktionsschichten oder Grenzflächenschichten auf, wird ein weiteres R-CPE Glied benötigt. Dieses ist in Abbildung 3.16d gezeigt.

3.5. Elektrochemische Messungen an Batterien

Die elektrochemischen Messungen an Batterien dienen dazu, Kennwerte, wie die offene Klemmspannung oder die Kapazität der Batterie, zu erhalten. Des Weiteren können Rückschlüsse auf die Reversibilität der ablaufenden elektrochemischen Prozesse gezogen

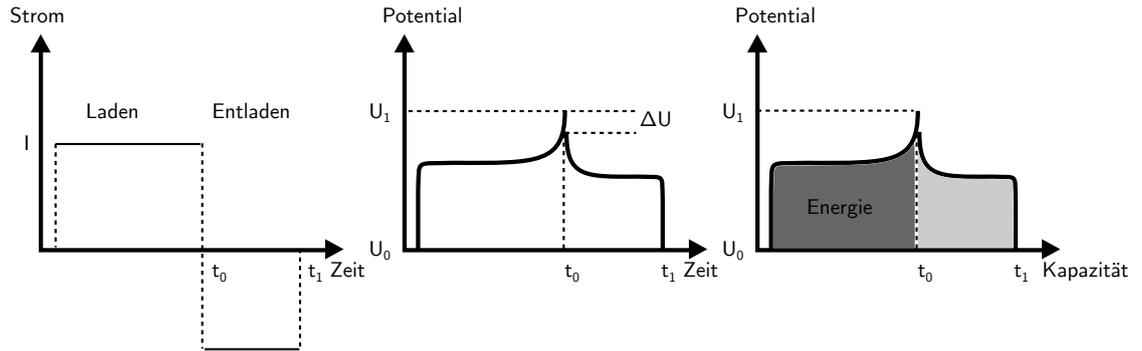


Abbildung 3.18.: Schematische Darstellung eines galvanostatischen Experiments an einer Batterie.

werden. Typischerweise werden diese Messungen an einem Potentiostaten durchgeführt, der der genauen Messung bzw. Regelung von Strom und Spannung dient. Potentiostaten besitzen sogenannte Arbeits-, Gegen- und Referenzelektroden, wobei der Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode fließt und die Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode gemessen wird. Da im Bereich der Festkörperbatterien jedoch Zweielektrodenanordnungen zur Anwendung kommen, soll hierauf nicht genauer eingegangen werden.

In dieser Arbeit wurden fast ausschließlich galvanostatisch geregelte Experimente durchgeführt, weshalb diese detaillierter beschrieben werden sollen. In einem galvanostatischen Experiment an einer Batterie wird der Strom I vom Potentiostaten, wie in Abbildung 3.18 (links) gezeigt, vorgegeben und das Potential der Arbeitselektrode als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Im dargestellten Fall entspricht dieser Vorgang dem Laden der Batterie. Nach dem Erreichen einer vorgegebenen Potentialobergrenze U_1 zum Zeitpunkt t_0 , wird die Stromrichtung umgekehrt und somit die Batterie entladen, bis die untere Potentialgrenze U_0 zum Zeitpunkt t_1 erreicht wird.

Die umgesetzte Kapazität C_{laden} während des Ladevorgangs kann über

$$C_{laden} = I \cdot t_0 \quad (3.17)$$

berechnet werden. Die Entladekapazität bestimmt sich dementsprechend über

$$C_{entladen} = I \cdot (t_1 - t_0) \quad (3.18)$$

Die Differenz zwischen Lade- und Entladekapazität sollte bei einer gut funktionierenden

Zelle möglichst gering ausfallen. Ist dies nicht der Fall, so laufen irreversible Prozesse ab. Aus der Überspannung ΔU , wie sie in Abbildung 3.18 (mitte) gezeigt ist, kann auf den Innenwiderstand der Zelle über

$$R_{innen} = \frac{\Delta U}{2 \cdot I} \quad (3.19)$$

geschlossen werden. Des Weiteren kann nach Gleichung 2.12 die Energie der Batterie aus dem Flächeninhalt unter der Potential-Kapazitätskurve bestimmt werden. Dies ist schematisch in Abbildung 3.18 (rechts) gezeigt.

4. Methodik

4.1. Präparation

4.1.1. Dünnschichtdeposition mittels RF Kathodenzerstäubung

Zur RF-Kathodenzerstäubung standen am Daisy-Bat die sogenannte Anodenkammer, die Kathodenkammer und die Elektrolytkammer zur Verfügung. Die Kammern sind hierbei jeweils nach den Materialklassen benannt, für die sie ursprünglich bestimmt waren, wobei diese Vorgabe im Laufe der Zeit aufgeweicht wurde. Die Elektrolyt- und die Kathodenkammer sind für das Cosputtern von mehreren Targets vorgesehen. Die Anodenkammer, schematisch in Abbildung 4.1 gezeigt, ist für Abscheidungen von einem Target optimiert. Die Targets wurden ausschließlich kommerziell erworben (Lesker¹, FHR²). Die Kammer besteht aus einem Edelstahlkorpus, an den alle zur Prozessüberwachung wichtigen Komponenten angeschlossen sind. Zur Aufrechterhaltung des Vakuums ist die Kammer mit einer Pfeiffer³ HiPace 300 Turbomolekularpumpe ausgestattet, die von einer Vorpumpe unterstützt wird. Die Prozessgase (N₂, O₂ und Ar) werden über MKS⁴ Massenflussregler in die Kammer eingeleitet. Die Reinheit der Gase betrug mindestens 99,998 %. Durch Veränderung des Pumpenquerschnitts mittels eines regelbaren Plattenventils kann der Druck während des Abscheidungsprozesses manipuliert werden. Zur Druckmessung kommen eine Pfeiffer Kaltkathode IKR 261 und eine kapazitive Pfeiffer CMR zum Einsatz. Erstere dient zur Überwachung des Vakuums, wenn keine Abscheidung stattfindet. Letztere dient der Druckkontrolle während der Deposition, da diese den Druck gasartunabhängig misst und auch für höhere Drücke geeignet ist.

Die Zerstäubung der Targets findet mittels 2" Magnetronkathoden von Thin Film Consulting⁵ statt. Die RF-Leistung wird von einem 300 W RF-Generator von Hüttinger⁶ zur Verfügung gestellt. Für eine optimale Leistungsübertragung wird die Impedanz der

¹<http://www.lesker.com>

²<http://www.fhr.de>

³<http://www.pfeiffer-vacuum.de>

⁴<http://www.mksinst.com>

⁵<http://www.thfc.de>

⁶<http://www.trumpf-huettinger.com>

Tabelle 4.1.: Standard-Prozessparameter der per Kathodenzerstäubung deponierten Schichten. In der Spalte Kammer steht A für Anodenkammer, E für Elektrolytkammer, S für Sputtercoater. Flüsse und Leistung konnten am Sputtercoater (Quorum Q300T D) nicht abgelesen werden, so dass diese Werte mit einem - markiert sind.

Parameter / Material	LiCoO ₂	LiPON	Pt	ZrO ₂	Cu
Target	LiCoO ₂	Li ₃ PO ₄	Pt	Zr	Cu
Kammer	A	A	A	E	S
Druck / mbar	8 · 10 ⁻³	3 · 10 ⁻³	2 · 10 ⁻²	8 · 10 ⁻³	1 · 10 ⁻²
Fluss Ar / sccm	6	0	10	9.5	-
Fluss O ₂ / sccm	6	0	0	0.5	-
Fluss N ₂ / sccm	0	10	0	0	-
Temperatur / °C	550	RT	RT	RT	RT
Abstand / cm	6.5	5.5	8	5.5	-
Leistung / W	50	40	20	30	-
Rate / nm·min ⁻¹	0.8	3.6	3.25	0.74	23.75

Quelle über ein Matching-Netzwerk von Hüttinger an die Impedanz des Kammer/Plasma-Systems angepasst.

Durch eine unter die Probengabel eingebaute Halogenlampe ist es möglich, die Probe während der Deposition auf Temperaturen von bis zu ca. 700 °C zu heizen. Dies ermöglicht bereits während der Abscheidung Einfluss auf die Kristallstruktur zu nehmen, so dass ein Nachtempern vermieden werden kann. Die Probengabel ist an einer Drehdurchführung fixiert, die wiederum mit einem z-Manipulator gekoppelt ist. Dies ermöglicht die Probe innerhalb der Vakuumkammer zu drehen und den Abstand zwischen Probe und Target zu variieren.

Wie bereits beschrieben kamen ausschließlich kommerziell erhältliche Targets zum Einsatz. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter fand die Deposition des gewünschten Materials statt. Die am häufigsten benutzten Depositionsparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

4.1.2. Auswahl der Substrate

Die Auswahl geeigneter Substrate spielt eine entscheidende Rolle bei der Dünnschichtdeposition. Je nach Experiment wurden verschiedene Substrate gewählt. Für die XPS-Charakterisierung und Impedanzmessungen wurden größtenteils platiniierte Siliziumwafer mit dem Schichtaufbau Si(100)/300 nm SiO₂/ 20 nm TiO₂ / 150 nm Pt(111) von GMEK⁷ benutzt. Diese besitzen aufgrund des Platins eine leitfähige Oberfläche, was vorteilhaft für

⁷<http://www.gmek.co.kr>

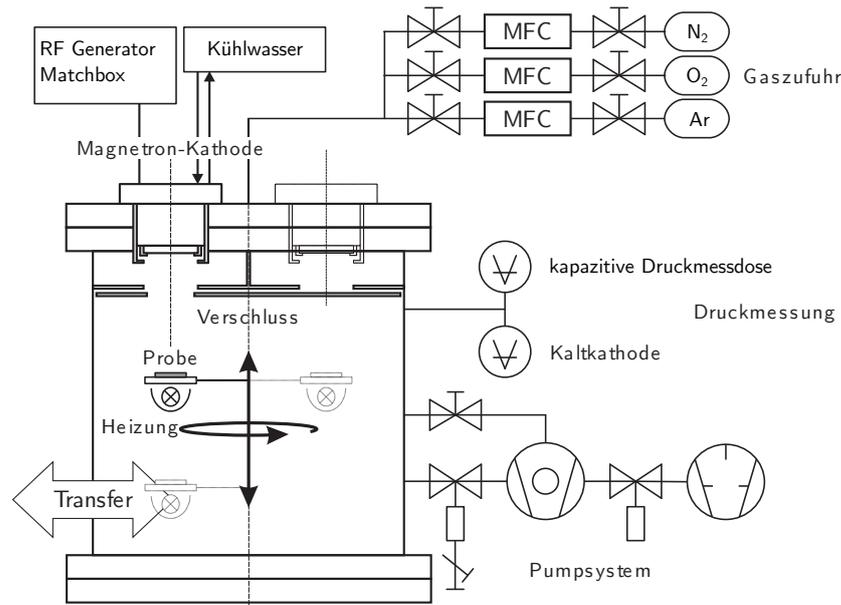


Abbildung 4.1.: Skizze einer RF-Sputterkammer (nach [118]).

XPS-Messungen ist. Des Weiteren eignen sie sich aufgrund der ionenblockierenden Eigenschaften des Platins auch für die Impedanzmessungen, da hier die plattinierte Oberfläche bereits als untere Elektrode benutzt werden kann und somit nicht erst präpariert werden muss. Weitere Details zur Probengeometrie der Impedanzmessung sind in Abschnitt 4.2.4 zu finden.

Die benutzten Wafer besitzen eine moderate Rauigkeit mit vereinzelt herausragenden Spitzen, die als Platinnadeln gedeutet werden. Abbildung 4.2 zeigt eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche. Als Proben dienten circa 2 cm^2 Stücke eines solchen Wafers, die durch Anritzen mittels eines Diamantstifts und anschließendem Zerschneiden hergestellt wurden. Die Proben wurden vor dem Einschleusen in das Vakuumsystem gründlich gereinigt. Hierzu wurden diese 15 min im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Anschließend mit Isopropanol, Ethanol und destilliertem Wasser abgespült. Mit einem Stickstoffstrom wurden restliche Tropfen abgeblasen.

Zur Herstellung von Dünnschichtbatterien wurde auf nichtleitende Substrate zurückgegriffen. Hier fiel die Wahl auf das Eagle XG Glas Substrat von Corning⁸. Dieses Boro-Aluminiumsilikatglas wurde bereits in $2\text{ cm} \cdot 2\text{ cm}$ großen Stücken angeliefert, die lediglich noch gereinigt werden mussten. Hierzu wurden die Proben mit Spülmittel

⁸<http://www.corning.com>

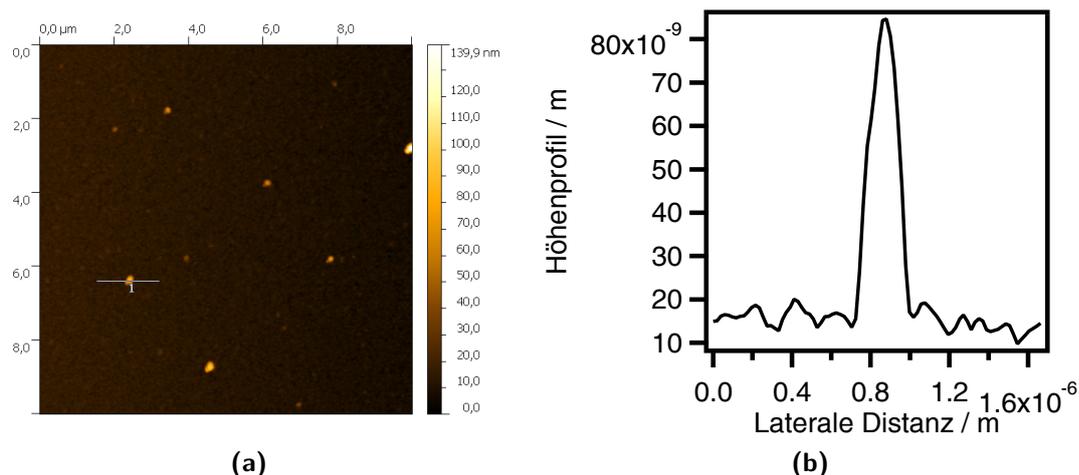


Abbildung 4.2.: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der benutzten GMEK Wafer: Abbildung **a** zeigt einen $10 \mu\text{m} \cdot 10 \mu\text{m}$ Scan über die Oberfläche. Abbildung **b** zeigt einen Scan über den in Abbildung **a** markierten Bereich. Es ist ersichtlich, dass vereinzelt Spitzen mit bis zu ca. 100 nm aus der Oberfläche ragen.

eingerieben, danach in destilliertem Wasser für 15 min im Ultraschallbad gereinigt und anschließend nochmals mit destilliertem Wasser abgespült. Durch einen Stickstoffstrom wurden restliche Tropfen abgeblasen. Diese Reinigungsprozedur produzierte auf diesem Glas optisch sauberere Oberflächen als eine Reinigung mit Aceton.

4.1.3. Herstellung von Dünnschichtbatterien

Wie bereits in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurden die Dünnschichtbatterien auf Glassubstraten schrittweise abgeschieden. Aufgrund der zeitintensiven Präparation einer kompletten Dünnschichtbatterie, die zwischen 1-2 Arbeitstagen in Anspruch nahm, wurden mehrere, elektronisch voneinander getrennte, Zellen pro Substrat abgeschieden. Es wurde ein Zelldesign entworfen, das es erlaubt, vier $3 \cdot 3 \text{ mm}^2$ Zellen gleichzeitig zu präparieren. Die Depositionsreihenfolge ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Ausgehend von einem gereinigten Substrat (Abschnitt 4.1.2) wurden mit einem Sputtercoater circa 250 nm dicke Stromsammler aus Gold aufgebracht. Das so präparierte Substrat wurde in das Vakuumsystem Daisy-Bat eingeschleust. Aufgrund der benötigten hohen Depositionstemperatur von LiCoO_2 wurden stets zuerst vier $3 \cdot 3 \text{ mm}^2$ große Kathoden präpariert. Die Kathodendicke betrug zwischen 200 nm und 400 nm. Anschließend wurde flächig der Feststoffelektrolyt LiPON mit einer Dicke zwischen circa 400 nm bis 900 nm abgeschieden. Die Depositionsmaske für den Elektrolyten ist so konzipiert, dass ein kleiner Teil der Stromsammler unbeschichtet bleibt und somit später noch kontaktiert werden kann.

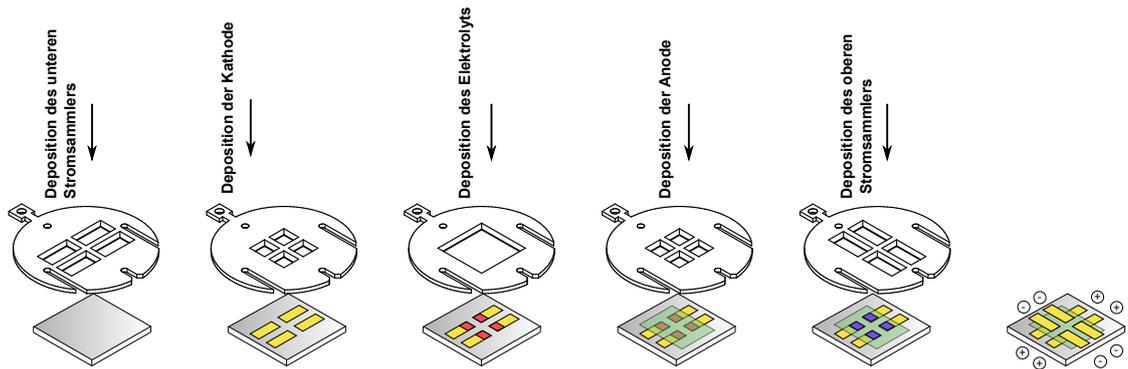


Abbildung 4.3.: Depositionsreihenfolge zur Herstellung von vier kompletten Dünnschichtzellen auf einem Substrat.

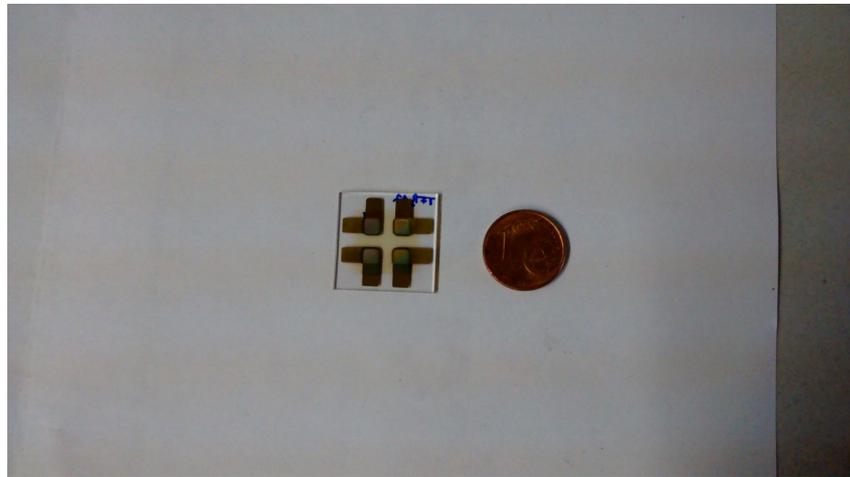


Abbildung 4.4.: Vergleich einer hergestellten Dünnschichtbatterie mit einem 1 Cent Stück.

Darauf folgend wurde die Anode, meistens Platin oder Kupfer ebenfalls als $3 \cdot 3 \text{ mm}^2$ große Quadrate abgeschieden. Durch eine um 90° gedrehte Stromsammelmaste wurden die oberen Stromsammeler ebenfalls aus Gold abgeschieden. Bei einigen Zellen wurden als letzter Schritt eine Schutzschicht unter zu Hilfenahme der Elektrolytmaske aufgebracht. Ein Bild einer solchen Zelle ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

4.2. Charakterisierung

4.2.1. Das integrierte System Daisy-Bat

Das integrierte Ultrahochvakuum System Daisy-Bat (**D**armstädter **i**ntegriertes **S**ystem für **B**atterieforschung), Abbildung 4.5, besteht aus diversen Präparationskammer für die Dünnschichtdeposition, sowie einer Physical Electronics⁹ Versaprobe XPS/UPS Analyseeinheit. Der Basisdruck des Systems liegt bei ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar. Hierdurch ermöglicht Daisy-Bat die Analyse von frisch präparierten Dünnschichten ohne Vakuumbruch, d.h. die Schichten können in-situ auf ihre Zusammensetzung oder ihre elektronischen Oberflächeneigenschaften hin untersucht werden. Durch die Kopplung von Analyse und Präparation ist es des Weiteren möglich Grenzflächenuntersuchung, wie in Abschnitt 4.2.3 erläutert, durchzuführen.

Zur Präparation stehen unter anderem drei RF Sputterkammern mit insgesamt 9 Magnetronkathoden zur Verfügung, wovon zwei Kammern für das Cosputtern ausgerüstet sind. Mittels Sputterdeposition werden vor allem Dünnschichtkathoden wie LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ oder $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, Dünnschichtelektrolyte wie LiPON und einfache Metalle wie Pt, Al, Zr abgeschieden. Auf die experimentellen Details der Dünnschichtdeposition wird genauer in Abschnitt 4.1.1 eingegangen.

Des Weiteren befindet sich eine Dispenserkammer am Daisy-Bat. Diese ist für die Verdampfung von Lithium oder Natrium aus sogenannten Dispensern (SAES Getters¹⁰) vorgesehen. Dispenser sind kleine metallische Streifen, die Li_2CrO_4 oder Na_2CrO_4 sowie ein Reduktionsmittel enthalten. Diese werden im Ultrahochvakuum durch einen Strom beheizt, so dass metallischer Lithium- oder Natriumdampf entsteht, der auf einer Probe kondensiert werden kann. Als weitere Depositionsmethoden stehen eine MOCVD Kammer, eine PLD-Kammer, sowie eine CVS (Chemical Vapor Synthesis) Kammer zur Verfügung.

Die XPS/UPS Analyseeinheit ist mit einer monochromatisierten Al K_α Röntgenquelle, sowie mit einer nicht monochromatisierten Mg K_α Quelle ausgestattet. Die Bindungsenergieskala des Systems wird mittels metallischer Folien (Ag, Au, Cu) geprüft und kalibriert. Eine solche Kalibration zeigt Abbildung 4.6a. Es konnten keine größeren Sprünge in den Bindungsenergien festgestellt werden. Die maximale Abweichung von den Referenzwerten betrug ca. 0.1 eV. Abbildung 4.6b zeigt die Messung an der Fermikante einer Silberfolie sowie deren mathematische Anpassung. Die hieraus bestimmte Auflösung beträgt bei einer Passenergie von 23.5 eV ca. 0.5 eV.

⁹<http://www.phis.com>

¹⁰<http://www.saesgetters.com>

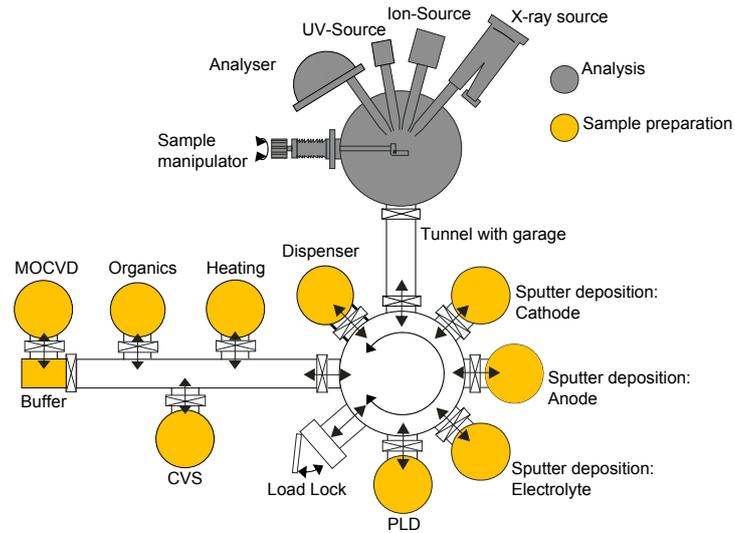
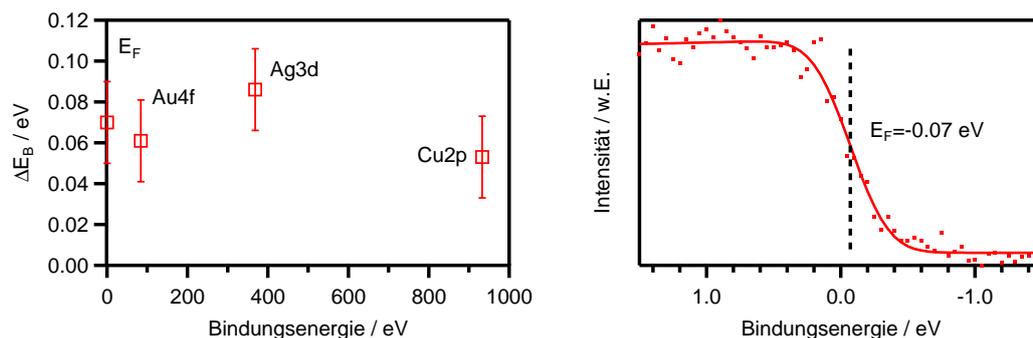


Abbildung 4.5.: Schematische Skizze des Ultrahochvakuum Systems Daisy-Bat.

Des Weiteren ist die Analyseeinheit mit einer Helium Gasentladungslampe für UPS Messungen ausgestattet, sowie mit einer Argon Ionenquelle zum Ionenätzen von Oberflächen. Für die Messung stark isolierender Proben steht ein sogenannter Neutralisator zur Verfügung, der Aufladungseffekte mittels kombiniertem Beschuss aus langsamen Elektronen und langsamen Argon-Ionen minimiert. Durch Einsatz des Neutralisators können sogar Isolatoren wie Polyethylen-Folien spektroskopiert werden. Allerdings geht hierbei die absolute Bindungsenergieskala verloren. Eine Möglichkeit dieses Problem zu beheben ist, die Bindungsenergieskala über eine bei ex-situ Proben immer vorhandene C1s Linie ($E_B = 284.8 \text{ eV}$) neu zu definieren.



- (a) Kalibration der Bindungsenergieskala mittels metallischer Folien. Es wurden jeweils die intensivsten Linien gemessen und die Differenz zu den Referenzwerten aus [119] gebildet. Als Fehler wurden $\pm 0.02 \text{ eV}$ angenommen.
- (b) Messung der Fermikante einer Silberfolie inkl. zugehöriger mathematischer Anpassung einer Fermifunktion. Aus der Verbreiterung der Fermifunktion kann die Auflösung des Spektrometers bestimmt werden.

Abbildung 4.6.: Kalibration des Spektrometers am Daisy-Bat

4.2.2. Das integrierte System SoLiAS

Einige der Messungen wurden an der SoLiAS (**S**olid **L**iquid **A**nalysis **S**ystem) am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt. Eine Skizze der Anlage ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die SoLiAS ist ein Ultrahochvakuumsystem, das speziell für die Untersuchung von Fest/Flüssig-Grenzflächen entwickelt worden ist. Diese spezielle Methodik wurde jedoch in dieser Arbeit nicht genutzt, weshalb nicht detaillierter hierauf eingegangen wird. Vielmehr wurden lediglich die Vorteile der Synchrotronstrahlung zur Untersuchung der Proben ausgenutzt. Hierbei soll erwähnt werden, dass es mittels synchrotroninduzierter Photoemission beispielsweise möglich ist, die kinetische Energie der Photoelektronen so zu wählen, dass alle Photoelektronen aus einer identischen Probentiefe stammen. Des Weiteren können Resonanzen im Photoionisationsquerschnitt zur Analyse des Valenzbandbereichs ausgenutzt werden. Hierauf wird detaillierter in Abschnitt 3.3.3 eingegangen. Außerdem soll erwähnt werden, dass die Synchrotronstrahlung besonders zur Messungen des Li1s Niveaus geeignet ist, welches bei der Vermessung mit Al K_α Strahlung eine niedrige Intensität zeigt.

An die SoLiAS wurde eine aus Darmstadt mitgebrachte Sputterkammer angeschlossen, so dass die Schichten vor Ort in Berlin analog zu den Schichten in Darmstadt präpariert und analysiert werden konnten. Zur Analyse stand ein SPECS¹¹ Phoibos 150 Halbkugelanalysator zur Verfügung.

¹¹<http://www.specs.de>

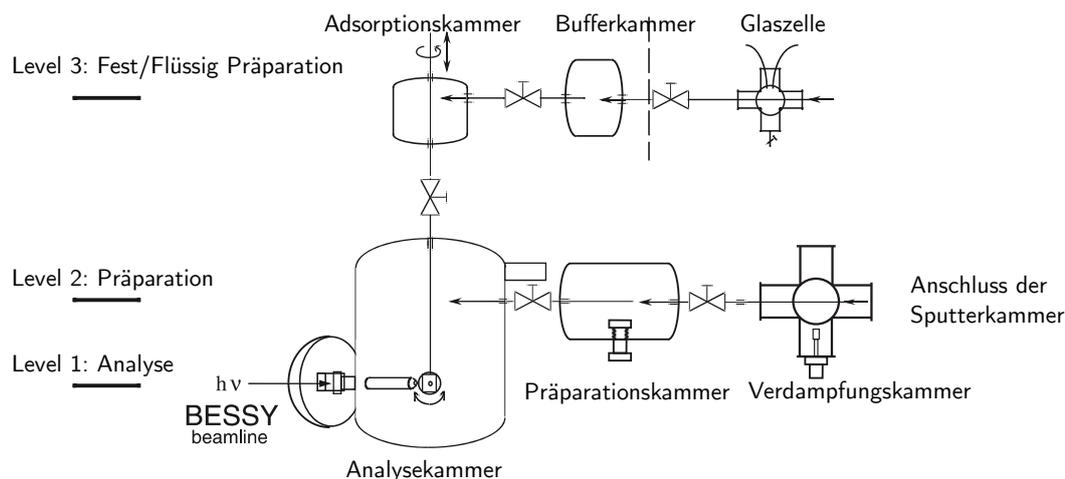


Abbildung 4.7.: Schematische Skizze der SoLiAS (nach [120]). Gezeigt sind die drei unterschiedlichen Ebenen Analyse, Präparation und Fest/Flüssig Präparation.

Die SoLiAS war entweder an der Beamline U49-PGM2 oder an der Beamline TGM7 angeschlossen. Erstere Beamline, schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt, ist eine Undulatorbeamline an der die Elektronen im Speicherring durch eine Reihe von abwechselnd gepolten Magneten (Undulator) in eine periodische Schwingung angeregt werden und hierdurch intensive Synchrotronstrahlung emittieren. Der Undulator ist in diesem Fall die eigentliche Strahlungsquelle. Anschließend kann über einen Monochromator (plane grating mirror) eine Wellenlänge zwischen 86 eV und 1860 eV selektiert werden. An der U49-2-PGM2 können demnach sowohl tiefer liegende Kernniveaus als auch die Valenzbandstruktur spektroskopiert werden. An der Beamline TGM7 wird weißes Synchrotronlicht direkt von einem Dipolmagneten des Speicherrings abgegriffen und anschließend über einen Toroidgittermonochromator die gewünschte Strahlungsenergie selektiert. Die TGM7 bietet Anregungsenergien zwischen 8 eV und 120 eV an und eignet sich demnach besonders für die Valenzbandspektroskopie.

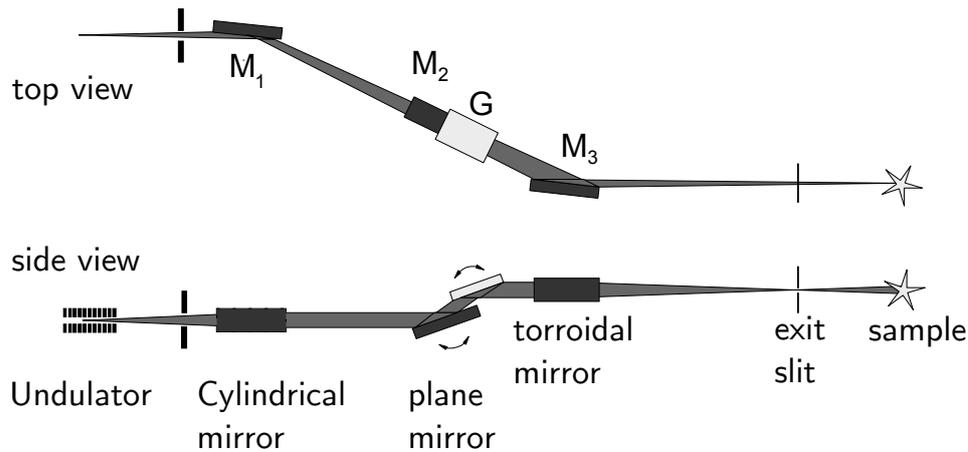


Abbildung 4.8.: Schematische Skizze der Beamline U49-2-PGM2 [121].

4.2.3. Grenzflächenexperimente

Sogenannte Grenzflächenexperimente haben zum Ziel die Bandanpassung zwischen zwei verschiedenen Materialien zu bestimmen, sowie mögliche Reaktionsschichten zu detektieren. Grenzflächenexperimente werden oftmals im Bereich halbleitender Materialien durchgeführt, wie beispielsweise in einem Übersichtsartikel von KLEIN [15] beschrieben, und basieren auf dem von WALDROP vorgeschlagenen experimentellen Vorgehen [122]. Der schematische Ablauf eines solchen Experiments ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Zu Beginn werden die Kernniveaus $E_{CL}(\text{sub})$ und das Valenzband des Substrats gemessen. Aus der linearen Extrapolation der beginnenden Valenzbandemission nahe der Fermienergie kann das Valenzbandmaximum bestimmt werden [122]. Die Differenz zwischen dem Kernniveau und dem Valenzbandmaximum $E_{CL}^{VB}(\text{sub})$ ist charakteristisch für das jeweilige Substratmaterial und unabhängig von der Dotierung oder Bandverbiegung. $E_{CL}^{VB}(\text{sub})$ weist demnach einen konstanten Wert auf, der zu Beginn des Experiments ermittelt wird. Anschließend wird eine dünne Schicht aufgebracht und erneut die Kernniveaus von Substrat und Schicht $E_{CL}(\text{film})$ spektroskopiert. Dieses Vorgehen wird nun so oft wiederholt bis im letzten Schritt des Experiments lediglich noch die Emissionen der aufgetragenen Schicht spektroskopiert werden können. Hieraus kann analog zum Substrat die Differenz zwischen Valenzbandmaximum und Kernniveau der Schicht $E_{CL}^{VB}(\text{film})$ ermittelt werden. Aus den gemessenen Daten kann anschließend die Valenzbanddiskontinuität ΔE_{VB} bestimmt werden:

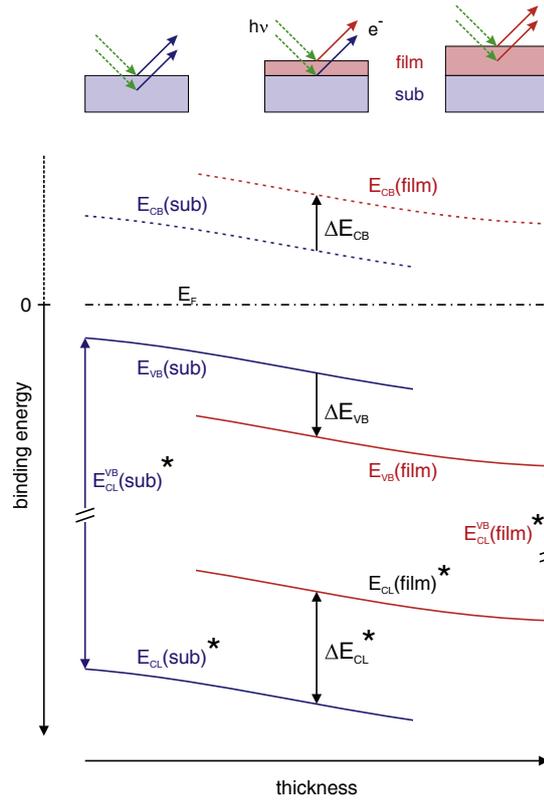


Abbildung 4.9.: Schematisches Vorgehen (oben) und Verlauf der Bindungsenergie (unten) eines Grenzflächenexperiments (aus [15]). Mit Sternchen * markierte Größen sind experimentell bestimmt. Sonstige Größen werden berechnet.

$$\Delta E_{VB} = \left| E_{CL}^{VB}(\text{sub}) - E_{CL}^{VB}(\text{film}) \right| - |\Delta E_{CL}| \quad (4.1)$$

Typischerweise wird hierzu der Teil der experimentellen Daten herangezogen, in dem $E_{CL}^{VB}(\text{film})$ und $E_{CL}^{VB}(\text{sub})$ parallel verlaufen. Des Weiteren kann aus dem Verlauf der Bindungsenergien eine eventuell auftretende Bandverbiegung V_{bb} ermittelt werden. Aufgrund der geringen Schichtdicke der aufgetragenen Schicht können oftmals nur Bandverbiegungen im Substrat ermittelt werden, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen deutlich geringer als die Ausdehnung der Raumladungszone ist. Größen wie die Leitungsbanddiskontinuität können unter Kenntnis der Bandlücke E_g berechnet werden. Zusammenfassend kann aus einem Grenzflächenexperiment das gesamte Banddiagramm eines Kontaktes zwischen zwei Materialien bestimmt werden.

4.2.4. Impedanzspektroskopie an dünnen Schichten

Zur Messung der Impedanz dünner Schichten stand ein Zahner¹² IM6 Potentiostat zur Verfügung, der mit Mikropositionierern der Firma Signatone¹³ ausgerüstet war. Die eigentliche Probe wurde mit Wolframnadeln kontaktiert, die an den Mikropositionierern befestigt waren. Es wurde eine Probengeometrie gewählt, die es ermöglichte, möglichst viele kleine Messpunkte pro Probe herzustellen, um das Risiko eines Kurzschlusses zwischen oberer und unterer Elektrode zu minimieren. Gleichzeitig sollte die Kontaktgeometrie unkompliziert zu präparieren sein. Die Wahl fiel auf einen platinieren Wafer, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, der mit der zu untersuchenden Schicht beschichtet wurde. Während der Deposition wurde ein kleiner Teil am Rand des Wafers abgedeckt, so dass die untere Platinschicht noch zugänglich zur Kontaktierung blieb. Anschließend wurden mittels einer Schattenmaske kreisförmige Edelmetallkontakte auf die Oberfläche aufgebracht. In Vergleichsmessungen konnte kein Unterschied zwischen Gold und Platinkontakten auf der Oberseite festgestellt werden, so dass die Wahl meistens aufgrund der ständigen Verfügbarkeit auf Goldkontakte fiel. Schematisch ist die Probengeometrie in Abbildung 4.10 dargestellt.

Des Weiteren war es möglich die Probe auf eine durch eine Widerstandsheizung beheizte Keramikplatte zu legen, um temperaturabhängige Impedanzmessungen durchzuführen. Durch Vorgabe eines bestimmten Stromes an einem Netzgerät konnte die jeweilige Temperatur eingestellt werden. Diese wurde hierbei an einer Referenzprobe, die aus einem blanken Substrat bestand und neben der eigentlichen Probe lag, durch ein Thermoelement gemessen. Der Aufbau zur temperaturabhängigen Impedanzmessung ist in Abbildung 4.11 gezeigt.

Die Messungen fanden in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 1 Hz mit einer Amplitude von 10 mV statt. In Kalibrationsmessungen wurde festgestellt, dass durch den Messaufbau eine Streukapazität von 165 pF parallel zur eigentlichen Schaltung eingebracht wurde. Diese wurde somit stets mathematisch aus den gemessenen Daten entfernt oder im jeweiligen Ersatzschaltbild als konstante Größe berücksichtigt.

4.2.5. Charakterisierung von Dünnschichtbatterien

Da die hergestellten Zellen anfällig gegenüber Kratzern oder sonstigen mechanischen Einflüssen waren, wurde ein spezieller Batteriehalter entworfen, der es erlaubt die Stromsammler aller vier Zellen durch Kupferblech zu kontaktieren ohne dabei die aktive

¹²<http://www.zahner.de>

¹³<http://www.signatone.com>

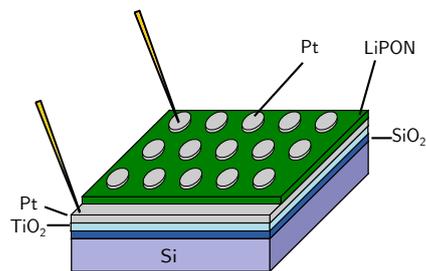


Abbildung 4.10.: Schematische Darstellung der Probengeometrie zur Messung der Impedanz an dünnen Schichten.

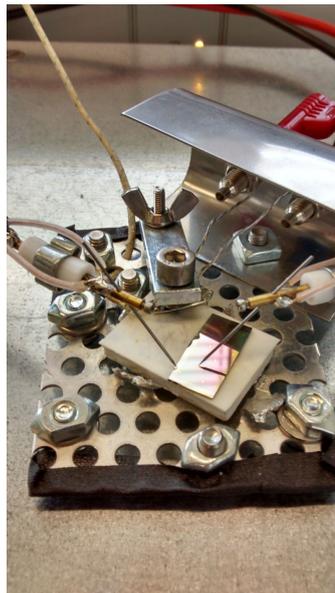


Abbildung 4.11.: Foto des Messaufbaus zur Messung der Impedanz als Funktion der Temperatur.

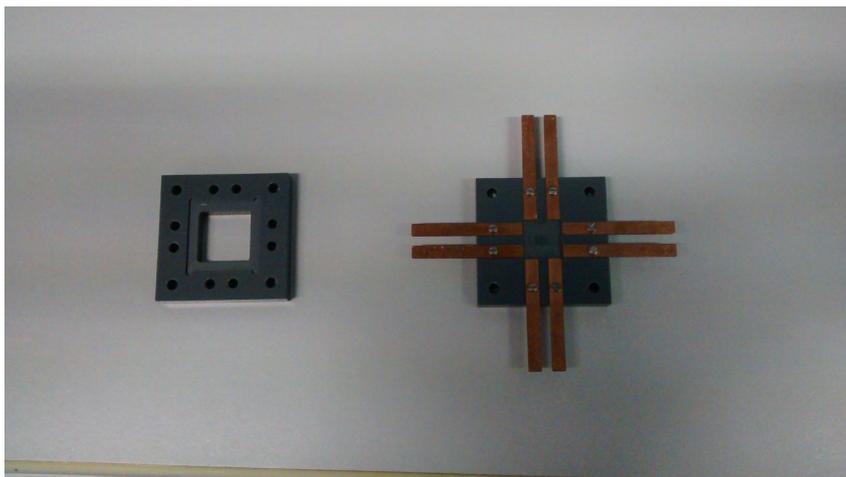


Abbildung 4.12.: Foto des Probenhalters zur Charakterisierung der Dünnschichtbatterien.

Fläche der Zellen zu berühren. Solch ein Halter ist Abbildung 4.12 gezeigt. Die Zelle wurde in den Halter gelegt und anschließend wurden beide Hälften mit Schrauben und Muttern unter sanftem Druck gegeneinander verschraubt.

In den meisten Fällen wurden die in der Halterung verbauten Zellen in die mit Argon gefüllte Handschuhbox eingeschleust und dort in einer Zweielektrodenanordnung an den Potentiostaten angeschlossen und wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, vermessen. Als Potentiostat zur Batteriecharakterisierung diente ein Princeton Applied Research¹⁴ 10 Kanal Potentiostat.

4.2.6. Weitere Analysemethoden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Analysemethoden eingesetzt, wobei im Folgenden die benutzten Messgeräte nur kurz aufgezählt werden sollen.

- Zur XRD Charakterisierung kamen ein Seifert, XRD 3003 PTS-3, sowie ein Stoe, STADI 4 zum Einsatz.
- Als Rasterelektronenmikroskop diente ein Philips XL30 FEG.
- Die FTIR Messungen wurden an einem Varian 670-IR durchgeführt.
- SIMS Messungen wurden an einem Cameca ims5f durchgeführt.

¹⁴<http://www.princetonappliedresearch.com/>

Teil II.

**Ergebnisse und Auswertung:
Kathodenzerstäubte Dünnschichten**

5. Eigenschaften kathodenzerstäubter LiPON-Schichten

Während des Sputterprozesses kann durch die Wahl geeigneter Depositionsparameter gezielt Einfluss auf die Schichteigenschaften genommen werden. Einflussreiche Parameter sind beispielsweise die Substrattemperatur oder die Prozessgaszusammensetzung. Des Weiteren wurde festgestellt, dass auch die benutzte Depositionskammer großen Einfluss auf Eigenschaften der hergestellten Schichten ausübt. Im folgenden Kapitel werden die chemischen, strukturellen, morphologischen und elektrischen Eigenschaften von LiPON-Dünnschichten in Abhängigkeit von verschiedenen Depositionsparametern präsentiert und diskutiert. Bei nicht näherer Bezeichnung wurden die Schichten in der Anodenkammer hergestellt. Bei in der Elektrolytkammer hergestellten Schichten wird dies stets ausdrücklich erwähnt.

5.1. Elektronische Oberflächeneigenschaften

Abbildung 5.1 zeigt ein für LiPON typisches Röntgenphotoemission-Übersichtsspektrum, das ohne Kontakt zur Atmosphäre in-situ mittels Al K_{α} Strahlung aufgenommen wurde. Die einzelnen Emissionen sind gekennzeichnet und können eindeutig den Elementen Li, P, O und N zugeordnet werden, wobei zu beachten ist, dass keinerlei C1s Emission vorhanden ist.

Abbildung 5.2 zeigt exemplarische Photoemissionsspektren mit hoher Auflösung einer bei Raumtemperatur in der Anodenkammer hergestellten LiPON-Schicht. Die O1s Emission ist, wie in Abschnitt 2.6.3 vorgestellt, asymmetrisch und weist eine Schulter zu höheren Bindungsenergien auf. Diese wird dem brückenbindenden Sauerstoff O_b zugeschrieben, der zwei Phosphoratome miteinander verbindet. Die Hauptkomponente der O1s Emission wird den nicht-brückenbindenden Sauerstoffatomen O_{nb} zugeordnet. Die Bindungsenergie­differenz beider Komponenten beträgt 1.6 eV. REIDMEYER [123] berichtet Bindungsenergie­differenzen von 2.1 eV. Ebenso werden von BROW [81] Werte von 2 eV

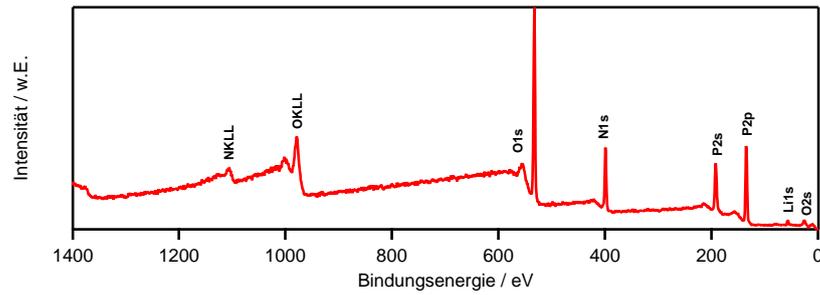


Abbildung 5.1.: In-situ XP-Übersichtsspektrum einer LiPON-Schicht. Die einzelnen Emissionen sind gekennzeichnet.

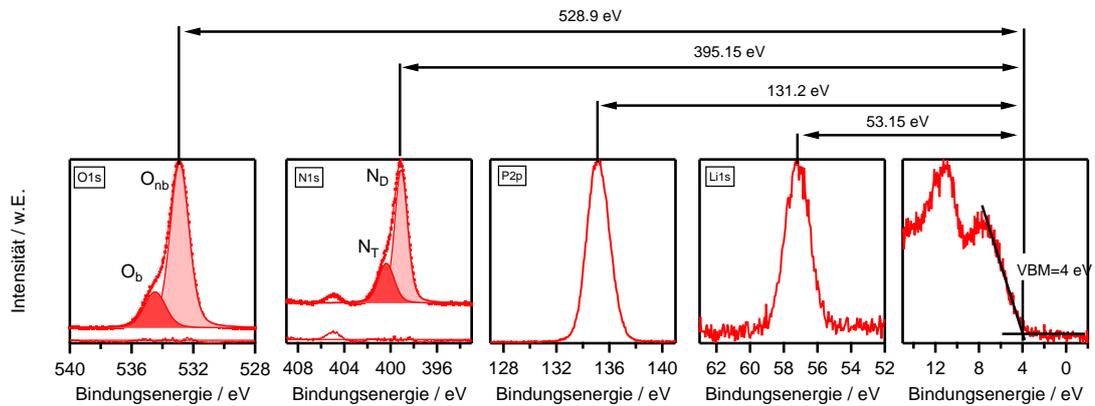


Abbildung 5.2.: Typische Photoemissionsspektren einer LiPON-Schicht, die bei Raumtemperatur hergestellt wurde. Des Weiteren sind die energetischen Abstände der jeweiligen Emissionen zum Valenzbandmaximum eingezeichnet.

berichtet. In beiden Publikationen werden somit leicht höhere Bindungsenergieunterschiede als in dieser Arbeit vorgefunden. In neueren Publikationen wie beispielsweise von FLEUTOT [83] wird das O1s Spektrum mit drei Komponenten angepasst und ist somit nicht direkt mit der Anpassung in dieser Arbeit vergleichbar. Aus den in Abschnitt 2.6.3 beschriebenen Gründen wird diese Art der Spektrenanpassung in dieser Arbeit jedoch nicht benutzt. Das Verhältnis O_b/O_{nb} wird aus dem Verhältnis der Intensitäten der jeweiligen Emissionen berechnet und beträgt im dargestellten Fall 0.22.

Auch die N1s Emission in Abbildung 5.2 zeigt die im Abschnitt 2.6.4 beschriebene typische Schulter bei höheren Bindungsenergien, die den dreifachkoordinierten Stickstoffatomen N_T zugeordnet wird. Die intensivere Komponente bei niedrigeren Bindungsenergien wird den zweifachkoordinierten Stickstoffatomen N_D zugeordnet. Das Verhältnis N_T/N_D beträgt im hier vorgestellten Fall 0.3, wobei eine Bindungsenergieunterschied von 1.3 eV

beobachtet wird. Diese stimmt gut mit der Literatur überein [124]. Ebenfalls zu erkennen ist eine kleine Emission bei hohen Bindungsenergien, die oftmals bei kathodenzerstäubten LiPON-Schichten vorgefunden wird [124, 125] und Stickstoffspezies, die in einer NO_2^- Gruppe gebunden sind, zugeordnet wird.

Die geringe Spin-Bahn-Aufspaltung der P2p Emission von 0.84 eV [111] kann nicht in Spektren von LiPON wiedergefunden werden. Dies deckt sich auch mit P2p Spektren aus der Literatur [83] und kann durch die Vielzahl an chemisch unterschiedlich koordinierten Phosphoratomen erklärt werden. Auch die Li1s Emission zeigt typischerweise keine Schulter und ist somit symmetrisch. Die Valenzbandstruktur ist typisch für Metaphosphate und wird detaillierter in Kapitel 6 behandelt.

Da LiPON ein elektronischer Isolator ist und es dementsprechend zu Aufladungen während des Photoemissionsprozesses kommen kann, ist eine genaue Angabe der Bindungsenergien als kritisch anzusehen. In der Literatur werden oftmals ex-situ Proben vermessen, wobei eine anschließende Kalibration auf die C1s Emission bei 284.8 eV stattfindet. Dies ist bei den in dieser Arbeit in-situ vermessenen Proben jedoch nicht möglich. Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen, ist die Angabe von relativen Bindungsenergien, die beispielsweise auf das Valenzbandmaximum bezogen werden. Diese relativen Bindungsenergien sind ebenfalls in Abbildung 5.2 eingezeichnet.

5.2. Einfluss der Temperatur auf das Glasnetzwerk

5.2.1. Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung

Um den Einfluss der Temperatur auf das Wachstumsverhalten von LiPON systematisch zu untersuchen, wurden Schichten auf platinieren Siliziumwafern mit den in Tabelle 5.1 dargestellten Parametern bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 300 °C hergestellt. Die Schichten wurden anschließend in-situ mittels XPS untersucht.

Die chemische Zusammensetzung der Proben ist zusammenfassend in Abbildung 5.3 dargestellt. Abbildung 5.3 zeigt deutlich, dass mit steigender Substrattemperatur eine Anreicherung der Schichten mit Lithium und Sauerstoff stattfindet, sowie eine Abreicherung an Stickstoff. Die bei einer Depositionstemperatur von 300 °C hergestellte Schicht weist ein circa doppelt so hohes Li/P Verhältnis auf, wie die bei Raumtemperatur abgeschiedene Schicht. Des Weiteren ist auffällig, dass mit steigender Substrattemperatur der Vernetzungsgrad des Glasnetzwerks, welches durch die brückenbindenden Sauerstoffatome O_b , die doppelt koordinierten Stickstoffatome N_D , sowie durch die dreifach koordinierten Stickstoffatome N_T aufgebaut wird, vermindert wird. Dies zeigt Abbildung 5.3 (rechts) eindeutig am Verlauf des Verhältnisses von brückenbindendem zu

Tabelle 5.1.: Übersicht der Prozessparameter der hergestellten LiPON-Schichten. Alle Schichten wurden mit dem gleichen Li_3PO_4 Target hergestellt. p, P, d, Q_{N_2} und T bezeichnen Druck, Leistung, Abstand zwischen Probe und Target, Massefluss und Temperatur während der Deposition.

p / mbar	P / W	d / cm	Q_{N_2} / sccm	T / °C
$8 \cdot 10^{-3}$	45	8	10	RT
$8 \cdot 10^{-3}$	45	8	10	175
$8 \cdot 10^{-3}$	45	8	10	215
$8 \cdot 10^{-3}$	45	8	10	245
$8 \cdot 10^{-3}$	45	8	10	300

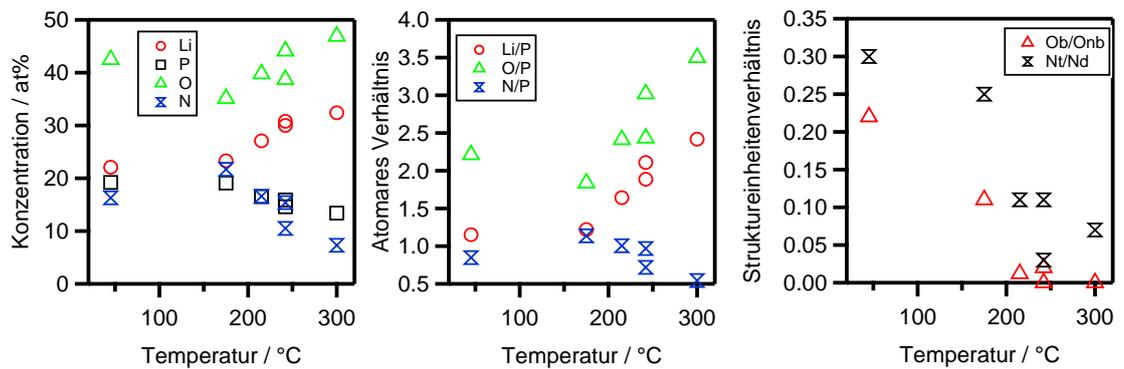


Abbildung 5.3.: Chemische Zusammensetzung der LiPON-Schichten als Funktion der Depositionstemperatur.

nicht-brückenbindendem Sauerstoff O_b/O_{nb} , sowie am Verlauf des Verhältnisses der beiden Stickstoffkomponenten N_T/N_D . Bei Schichten ab ca. 215 °C konnte quasi kein brückenbindender Sauerstoff mehr in den Photoemissionsspektren erkannt werden. Aus diesen Ergebnissen wird geschlossen, dass LiPON mit steigender Temperatur die Tendenz hat ähnlich einer Li_3PO_4 Struktur mit einem geringen Vernetzungsgrad aufzuwachsen. Die verbliebene Vernetzung wird hauptsächlich durch doppelt koordinierte Stickstoffatome aufgebaut.

Ähnliche Untersuchungen bezüglich des Temperatureinflusses wurden durch JACKE [93] in einer analogen Vakuumkammer durchgeführt, wobei festgestellt wurde, dass bei einer erhöhten Temperatur mehr Stickstoff bzw. vor allem mehr dreifach koordinierter Stickstoff in die Schichten eingelagert wird. Die Ergebnisse von JACKE stehen somit bezüglich der absoluten Konzentration der Elemente im Gegensatz zu den hier präsentierten Ergebnissen. Nichtsdestotrotz kann sowohl aus den Messungen von JACKE als auch von den hier vorgestellten Ergebnissen darauf geschlossen werden, dass beim reaktiven Sputtern von

Li_3PO_4 in N_2 Atmosphäre ein großer Einfluss durch Oberflächenreaktionen festzustellen ist. Dies wird ebenso von HAUSBRAND [94] in einem Übersichtsartikel zusammenfassend dargestellt.

5.2.2. Beeinflussung der Struktur & Morphologie

Der Festkörperelektrolyt LiPON sollte gemäß der Literatur [66, 83, 88] als amorphe Schicht aufwachsen, um eine optimale ionische Leitfähigkeit zu zeigen. In kristallinen Schichten können die Korngrenzen dem ionischen Transport einen Widerstand entgegensetzen, der in der Nyquist-Darstellung der Impedanz in einer zweiten Zeitkonstante sichtbar wird. Da in Abschnitt 5.2.1 deutliche Variationen der Probenzusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen festgestellt wurden, wurde mittels Röntgendiffraktometrie überprüft, inwiefern die Schichten amorph aufwachsen. Die Proben wurden hierzu unter einem streifenden Einfall von 5° vermessen. Hierdurch werden die Reflexe der eigentlichen Schicht im Vergleich zu einer $\theta - 2\theta$ -Messung verstärkt und die intensiven Reflexe des Substrats geschwächt. Die aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Die bei Raumtemperatur abgeschiedene Probe zeigt lediglich zwei Reflexe. Zum einen ist bei $39,9^\circ$ der Pt(111) Reflex sichtbar, zum anderen wird bei $46,5^\circ$ der Pt(200) Reflex beobachtet. Die benutzten Wafer weisen laut Hersteller eine (111) orientierte Platinoberfläche auf. Dass der Pt(200) Reflex trotzdem gefunden wird, deutet auf einen nicht perfekten Wachstumsprozess des Platins hin. Weitere Reflexe des Substrats sind im vermessenen Winkelbereich nicht vorzufinden. Da beide Reflexe eindeutig dem Substrat zugeordnet werden können, ist davon auszugehen, dass die bei Raumtemperatur gewachsene Probe röntgenamorph ist.

Im Diffraktogramm der bei 175°C hergestellten Probe treten jedoch weitere Reflexe auf, die auch bei der bei 215°C gewachsenen Schicht zu beobachten sind. Basierend auf den Veröffentlichungen von NASH [126], SANGSTER [127] und LOEBICH [128] wird diese einer Li-Pt Legierungsbildung an der Grenzfläche zwischen dem Platinsubstrat und dem LiPON zugeordnet. Die Struktur der LiPt_2 Phase mit Cu_2Mg Struktur weist eine Gitterkonstante von $7,6 \text{ \AA}$ auf. Mit diesem Wert wurden über die Braggsche Gleichung die in Tabelle 5.2 gezeigten Beugungswinkel und die zugehörigen Netzebenen berechnet. Auffällig ist, dass der gemessene Beugungswinkel stets niedriger als der berechnete ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zusammensetzung der Schicht nicht exakt der Zusammensetzung LiPt_2 entspricht, was zu unterschiedlichen Netzebenenabständen führt. Beispielsweise ordnet LOEBICH [128] im Phasendiagramm Li-Pt dem Bereich von 66 at% bis 73 at% die Phase LiPt_2 zu. Außerdem treten lediglich Netzebenen auf, die entweder nur aus geraden oder nur aus ungeraden Millerschen Indizes bestehen, was

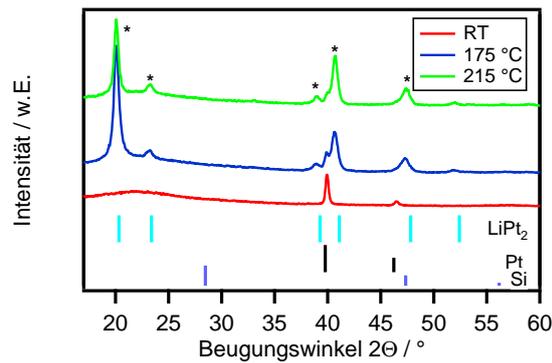


Abbildung 5.4.: Röntgendiffraktogramme, der bei Raumtemperatur, 175 °C und 215 °C gewachsenen Schichten. Im unteren Teil sind die Reflexe der Materialien Pt, Si und LiPt_2 gezeigt.

charakteristisch für kubisch flächenzentrierte Gitter ist. SANGSTER [127] ordnet der LiPt_2 Phase ebenfalls ein flächenzentriertes Gitter zu.

Das Wachstum einer Li_3PO_4 - oder einer nitridierten $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{:N}$ -Phase kann nicht komplett ausgeschlossen werden, ist jedoch aufgrund der gemessenen Daten als unwahrscheinlich anzusehen. Beispielsweise kristallisiert Li_3PO_4 im orthorhombischen System [129], wobei die intensivsten Reflexe im Bereich von $2\theta < 30^\circ$ zu finden sind. WANG [130] untersuchte die Struktur von kristallinem $\text{Li}_{2,88}\text{PO}_{3,73}\text{N}_{0,14}$ und fand ebenso eine orthorhombische Zelle mit annähernd identischen Gitterkonstanten wie Li_3PO_4 . Zu beachten ist jedoch, dass laut PDF (powder diffraction file) der (101) Li_3PO_4 Reflex bei $23,17^\circ$ eine circa 16fach höhere Intensität als der (011) Reflex bei $19,91^\circ$ aufweist. Das Intensitätsverhältnis der beiden gemessenen Reflexe bei $20,06^\circ$ und $23,24^\circ$ weicht jedoch deutlich von diesem Verhältnis ab bzw. im gemessenen Diffraktogramm zeigt der Reflex bei $20,06^\circ$ sogar eine circa fünffach höhere Intensität als der Reflex bei $23,24^\circ$. Des Weiteren können durch die Bildung einer Li_3PO_4 Phase nicht die restlichen Reflexe erklärt werden. Li_3PO_4 zeigt zwar laut PDF im gesamten Messbereich zwischen 16° und 60° Reflexe, diese sind allerdings von der Intensität vernachlässigbar. Zu beachten ist jedoch, dass dünne Schichten oftmals starke Vorzugsorientierungen aufweisen, so dass ein direkter Vergleich mit Pulverdaten nicht unproblematisch ist.

Auch die von JACKE [93] durchgeführten Strukturuntersuchungen an LiPON-Schichten bei Herstellungstemperaturen bis 300°C zeigen keine Anzeichen für ein kristallines Wachstum.

Des Weiteren wurden die Proben auf ihre Morphologie mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Da die Schichten elektronisch isolierend sind und dementsprechend

Tabelle 5.2.: Vergleich der aus der Literatur berechneten Reflexe $2\theta_{lit}$ und der gemessenen Reflexe $2\theta_{exp}$, der bei 215 °C hergestellten Probe.

$2\theta_{exp} / ^\circ$	$2\theta_{lit} / ^\circ$	hkl
20,06	20,21	111
23,24	23,38	200
38,93	39,27	311
40,66	41,09	222
47,34	47,82	400
51,92	52,42	313

im Elektronenstrahl zur Aufladung neigen, wurden die Proben gegen den Elektronenstrahl verkippt und die Beschleunigungsspannung auf 10 kV beschränkt. Durch diese Technik werden die Aufladungseffekte reduziert und mehr Morphologieinformation erhalten. Abbildung 5.5 zeigt vier REM-Aufnahmen von Proben, die bei verschiedenen Prozesstemperaturen hergestellt wurden. Es ist ein klarer Trend zu einer höheren Oberflächenrauigkeit mit steigender Temperatur zu erkennen. Besonders deutlich wird dieser Trend durch den Vergleich des mit 50000facher Vergrößerung aufgenommenen Bereichs aus Abbildung 5.5 (Inlet oben links) gegenüber des Bereichs aus Abbildung 5.5 (unten rechts). Die bei Raumtemperatur abgeschiedene Probe zeigt eine ebene, homogene Oberfläche, die keine Rückschlüsse auf kristalline Bereiche zulässt. Im Gegensatz hierzu werden, wie in Abbildung 5.5 (oben links) gezeigt, mit steigender Probentemperatur Bereiche auf der Probe sichtbar, die Risse aufweisen. Die bei 300 °C hergestellte Schicht zeigt deutliches Partikelwachstum, deren Größe die Schichtdicke überschreitet. Die hellen Bereiche aus Abbildung 5.5 (unten rechts) sind unbeschichtete Stellen des platinieren Siliziumwafers. Zusammenfassend wurde festgestellt, dass von der Morphologie her die bei Raumtemperatur hergestellte Schicht für die Anwendung als Feststoffelektrolyt am geeignetsten ist.

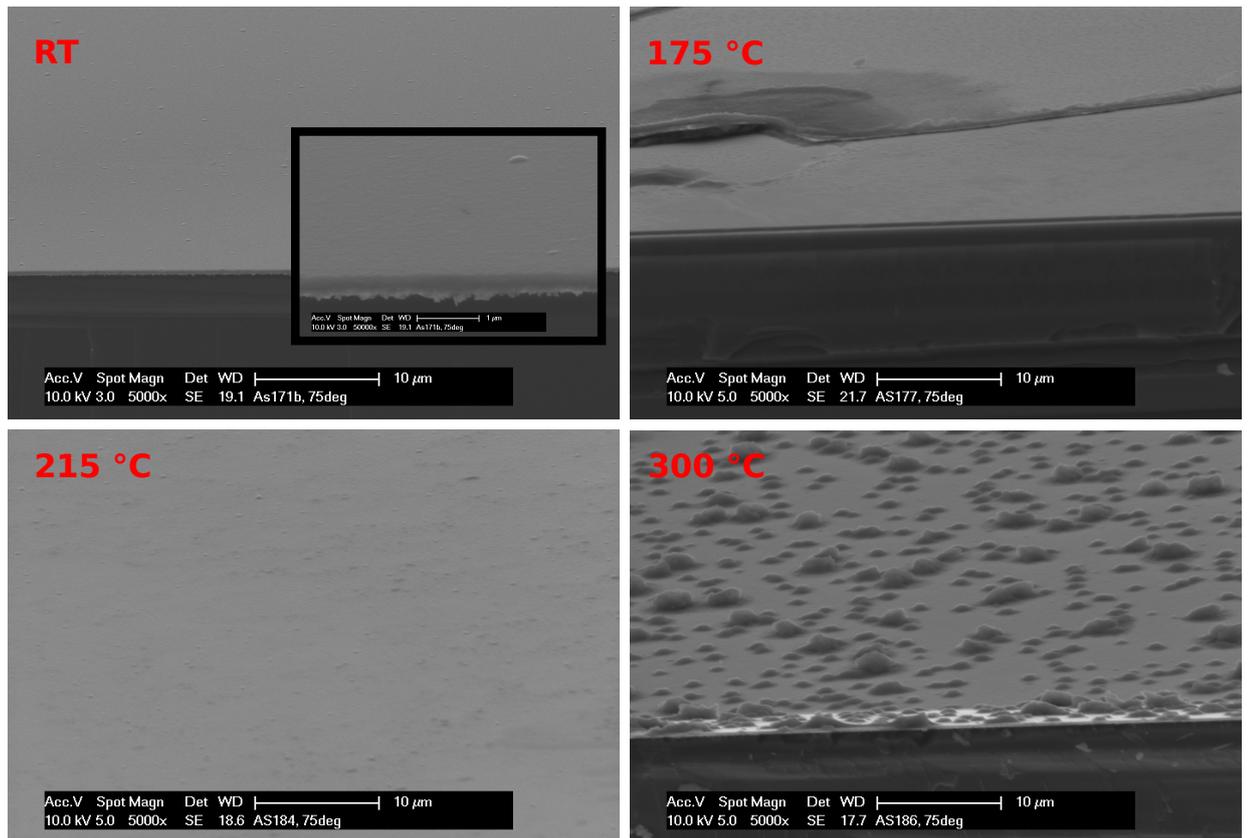


Abbildung 5.5.: REM Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten LiPON-Schichten. Die jeweilige Herstellungstemperatur ist vermerkt.

5.3. Einfluss des Prozessgases auf das Glasnetzwerk

5.3.1. Beeinflussung der Strukturelemente

Einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften hat beispielsweise auch die Prozessgaszusammensetzung. Da LiPON durch reaktives Kathodenerstäuben eines Li_3PO_4 Targets mit Hilfe von N_2 hergestellt wird, kann vermutet werden, dass der Stickstoffpartialdruck im Prozessgas darüber entscheidet, wie viel Stickstoff in den gewachsenen Schichten enthalten ist. Hiermit verknüpft ist über Gleichung 2.25 und 2.26 auch ein Einfluss auf den Aufbau des amorphen Glasnetzwerks und der genauen Nahstruktur des Glases. Dies wiederum kann direkt die ionischen Transporteigenschaften beeinflussen. Diese Einflüsse wurden gezielt mittels Variation der Prozessgaszusammensetzung und anschließender in-situ XPS untersucht. Ausgehend vom Depositionsprozess mittels Standardparametern aus Tabelle 4.1 wurde der Stickstoffanteil im Prozessgas verringert und der von Argon dementsprechend erhöht. Ansonsten wurden die Depositionsparameter nicht geändert. Auch der Gesamtfluss betrug bei jeder Abscheidung 10 sccm.

Abbildung 5.6 zeigt die Detailspektren der O1s, N1s, P2p, Li1s Emission, sowie des Valenzbandbereichs, wobei die in reiner Stickstoffatmosphäre hergestellte Schicht die bereits diskutierten Eigenschaften aus Abbildung 5.2 aufweist. Vor allem in der Sauerstoff- sowie in der Stickstoffemission können deutliche Variationen festgestellt werden, die auf eine unterschiedliche Stöchiometrie und Nahstruktur des Glases schließen lassen.

Tendenziell wird beobachtet, dass eine Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks eine erhöhte Einlagerung von Stickstoff in den hergestellten Schichten bedingt. Die Stickstoffkonzentration der Schichten konnte in dieser Messreihe zwischen 0 at% und 20 at% variiert werden. Diese Variation ist gemäß Abbildung 5.7a näherungsweise linear mit dem Stickstoffanteil im Prozessgas. Demgegenüber wird der Sauerstoffanteil in den hergestellten Schichten mit steigendem Stickstoffpartialdruck erniedrigt. Der Sauerstoffanteil konnte zwischen 60 at% und 40 at% variiert werden und verhält sich dementsprechend entgegengesetzt zum Stickstoffanteil in den Schichten. Dies ist ebenso in Abbildung 5.7a zu erkennen. Die Konzentration an Lithium steigt tendenziell mit steigendem Stickstoffpartialdruck leicht an. Die Konzentration an Phosphor zeigt keine ausgeprägte Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck.

Mit der Variation des Stickstoffpartialdrucks geht, wie oben bereits angesprochen, nicht nur eine Variation der Stöchiometrie einher, sondern es findet auch eine deutliche Variation der Nahstruktur der LiPON-Schichten statt. Dies ist eindeutig in der O1s- und

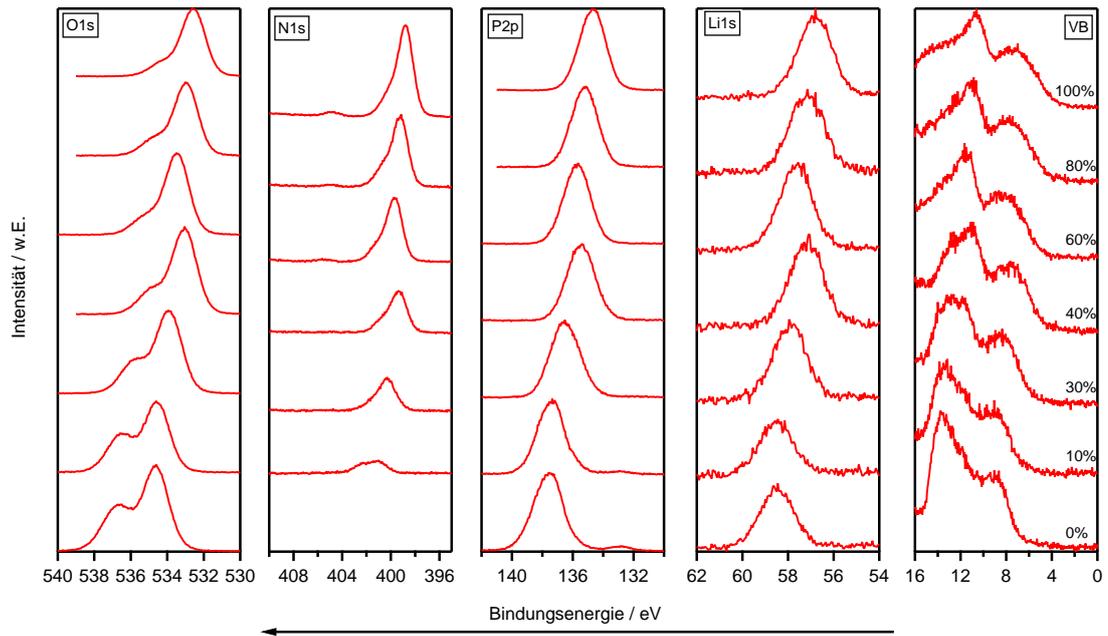


Abbildung 5.6.: Photoemissionsspektren der hergestellten LiPON Dünnschichten. Der jeweilige Anteil an N_2 im Prozessgas ist am rechten Rand vermerkt.

N1s- Emission aus Abbildung 5.6 zu erkennen. Die aus der Auswertung der Photoemissionsspektren erhaltenen Ergebnisse zur Nahstruktur sind in Abbildung 5.7c und 5.7d zusammengefasst. Bei niedrigem Stickstoffpartialdruck und dementsprechend wenig eingelagertem Stickstoff weisen die Schichten einen erhöhten Anteil an brückenbindenden Sauerstoff auf. Das Verhältnis O_b/O_{nb} wurde durch die Stickstoffpartialdruckänderung von circa 0.2 in reiner Stickstoffatmosphäre auf circa 0.6 in stickstofffreier Atmosphäre verändert. Neben den gemessenen O_b/O_{nb} Verhältnissen sind in Abbildung 5.7c auch berechnete Verhältnisse basierend auf Gleichung 2.25 und 2.26 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die blaue Kurve, basierend auf einem angenommenen Li/P Verhältnis von 1, den Verlauf der gemessenen Daten nicht gut wiedergibt. Demgegenüber gibt die Kurve basierend auf Gleichung 2.26 mit einem variablen Li/P Anteil die Messdaten gut wieder. Als Li/P Verhältnis wurde hierbei das mittels XPS ermittelte Verhältnis eingesetzt. Anzumerken ist, dass die Genauigkeit in der Bestimmung der O_b/O_{nb} Verhältnisse die Genauigkeit der Lithiumgehaltbestimmung aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts von Lithium deutlich übertrifft. Somit deutet dies darauf hin, dass die Variation der Li/P Verhältnisse aus Abbildung 5.7b nicht als Messungenauigkeit zu betrachten ist, sondern vielmehr den tatsächlichen Lithiumgehalt der Schichten widerspiegelt, der somit mit steigendem Stickstoffpartialdruck ansteigt.

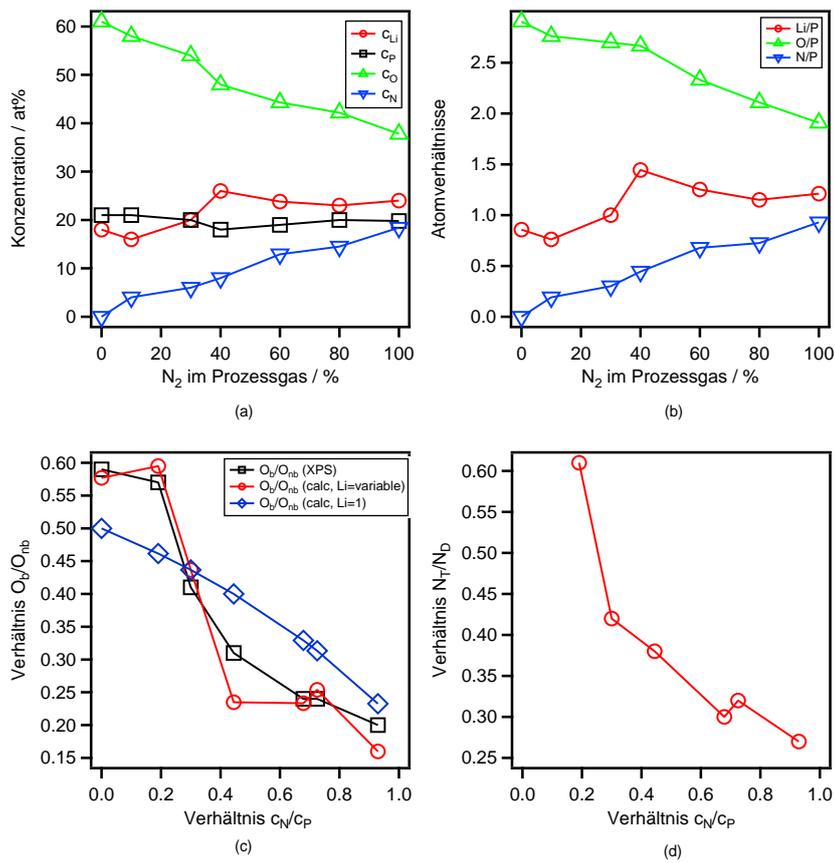


Abbildung 5.7.: Mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der LiPON-Schichten aus Abbildung 5.6.

Analog zur Variation von O_b/O_{nb} wird mit steigendem Anteil an Stickstoff in den Schichten gemäß Abbildung 5.7d auch ein niedrigerer Anteil an dreifach koordiniertem Stickstoff in den Schichten vorgefunden. Die in reiner Stickstoffatmosphäre hergestellte Schicht weist ein Verhältnis N_T/N_D von 0.27 auf, wie es auch in Abschnitt 5.1 beschrieben wird. Im Gegensatz dazu wird bei Schichten, die mit einem Stickstoffanteil von 10 % N_2 und 90 % Ar hergestellt wurden, ein Verhältnis N_T/N_D von 0.61 vorgefunden.

Aus diesen Beobachtungen kann eindeutig geschlossen werden, dass das Prozessgas deutliche Einflüsse auf das Glasnetzwerk der hergestellten Schichten ausübt. Ebenso kann geschlossen werden, dass das von REIDMEYER aufgestellte Modell für die Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff in Alkaliphosphatgläsern aus Gleichung 2.26 ebenso für die Deposition von Schichten mittels Kathodenzerstäubung angewandt werden kann. Aufgrund der stark unterschiedlichen Herstellungsmethoden ist dies nicht selbstverständlich.

Aus der guten Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Daten wird geschlossen, dass auch beim Herstellungsprozess von LiPON mittels Kathodenzerstäubung eine Oberflächenreaktion zwischen abgeschiedener Schicht und den reaktiven Stickstoffspezies des Plasmas für die eigentliche Nitridierung verantwortlich ist. Es kann vermutet werden, dass durch die Stickstoffionen die Elemente Li, P und O aus dem Target zerstäubt werden, auf dem Substrat zu einem Polyphosphat kondensieren und dort mit den reaktiven Stickstoffspezies Substitutionsreaktionen gemäß Gleichung 2.26 stattfinden. Die Variation im Lithiumgehalt kann womöglich auf Streuprozesse der zerstäubten Lithiumatome mit dem Prozessgas zurückgeführt werden.

5.3.2. Beeinflussung der Bindungsenergien

Weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse von LiPON können aus den Bindungsenergien der jeweiligen Elemente gezogen werden. Aufgrund der bereits angesprochenen Problematik durch Aufladungseffekte wird im Folgenden mit Bindungsenergie-differenzen argumentiert. In Abbildung 5.8 sind Bindungsenergie-differenzen zwischen dem nicht-brückenbindenden Sauerstoff O_{nb} und dem zweifachkoordinierten Stickstoff N_D , die Bindungsenergie-differenz der O_{nb} Komponente und der P2p Emission, sowie die Bindungsenergie-differenz der O_b Komponente und dem zweifachkoordinierten Stickstoff als Funktion des Stickstoffanteils in der Schicht c_N/c_P aus Abbildung 5.6 dargestellt. Die Bindungsenergie-differenz $\Delta E_B(O_{nb} - N_D)$ zeigt nur eine geringe Variation von circa 0.2 eV über den gesamten Messbereich. Ein analoges Verhalten wird für die Bindungsenergie-differenz des brückenbindenden Sauerstoffs und dem zweifach koordinierten Stickstoff gefunden. Dies kann dahingehend verstanden werden, dass sowohl die O_{nb} , als auch die O_b

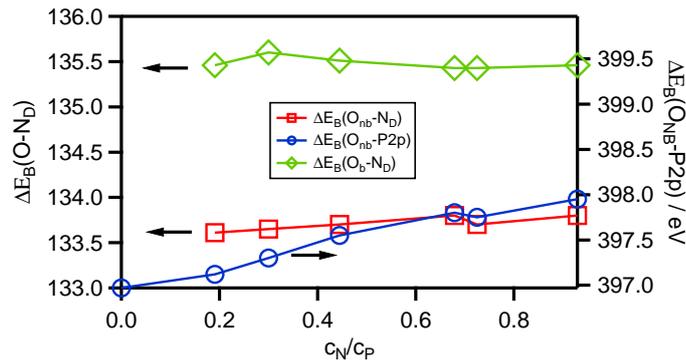


Abbildung 5.8.: Bindungsenergieunterschiede als Funktion des Stickstoffanteils der Schichten.

Komponente keine direkte Bindung zum Stickstoff eingeht und somit eine näherungsweise konstante chemische Umgebung vorliegt. Sowohl der nicht-brückenbindende Sauerstoff, als auch der zweifachkoordinierte Stickstoff sind stets identisch an den Phosphor gebunden. Demgegenüber steht eine Variation der Bindungsenergieunterschied $\Delta E_B(O_{nb} - P2p)$ von circa 1 eV. Dies wird dahingehend verstanden, dass die Bindungsenergie der P2p Emission mit steigendem Stickstoffanteil zu niedrigeren Bindungsenergien verschiebt, so dass die Differenz $\Delta E_B(O_{nb} - P2p)$ steigt. Dies kann durch die steigende Anzahl an P-N Bindungen im Vergleich zu P-O Bindungen erklärt werden. Letztere sind durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs polarer, so dass die Bindungsenergie des P2p Orbitals steigt. Analoge Beobachtungen wurden auch durch BROW gemacht [81].

5.3.3. FTIR Untersuchungen

Um die in Abschnitt 5.3.1 vorgefundenen Struktureigenschaften auch im Volumen der LiPON-Schichten nachzuweisen, wurde auf weniger oberflächensensitive Messmethoden zurückgegriffen. Raman Messungen waren mit dem vorhandenen Gerät nicht erfolgreich. Aus diesem Grund wurden die Schichten mittels IR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 5.9 zeigt die FTIR-Spektren von LiPON-Dünnschichten, die mit einer ATR Zelle in Reflexion aufgenommen worden sind. Der jeweilige Anteil an Stickstoff im Prozessgas ist ebenso angegeben. Im Spektrum finden sich zwei auffällige Absorptionsbanden bei circa 1050 cm^{-1} und 930 cm^{-1} . Erstere wird der asymmetrischen Streckschwingung des PO_4^{3-} Tetraeders zugeordnet [131]. Die zweite Absorptionsbande kann symmetrischen P-O-P Schwingungen zugeordnet werden [131]. Auffällig ist, dass mit steigendem Stickstoffanteil im Prozessgas, und damit auch mit steigendem Stickstoffanteil in der LiPON-Schicht eine geringere IR Absorption, sowie eine Verbreiterung der Banden stattfindet. Dies wird

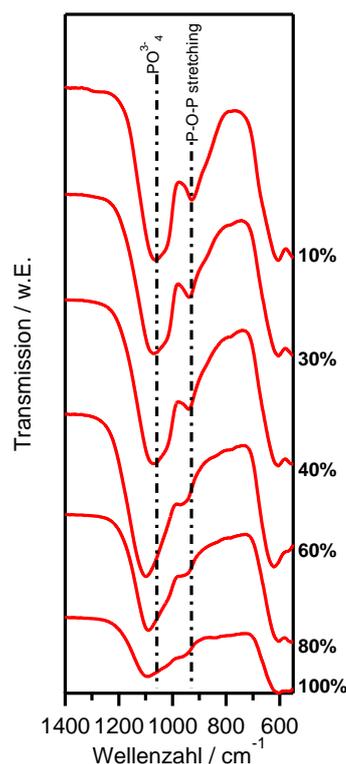


Abbildung 5.9.: FTIR Spektren verschieden präparierter LiPON-Schichten.

dahingehend gedeutet, dass weniger PO_4^{3-} Tetraeder beziehungsweise weniger P-O-P Bindungen in der Schicht vorhanden sind, was im Einklang mit den vorgefundenen XPS Daten aus Abschnitt 5.3.1 ist. Auch hier wurde festgestellt, dass mit steigendem Anteil an Stickstoff in der Schicht eine sinkende Anzahl an brückenbindendem Sauerstoff vorhanden ist.

Des Weiteren wird eine Verschiebung der Absorptionsbanden zu höheren Wellenzahlen mit steigendem Stickstoffgehalt festgestellt. Wird die Bindung in einem einfachen Modell als harmonischer Oszillator betrachtet, kann dies über eine steifere P=N Bindung im Vergleich zur P-O Bindung verstanden werden. Eine steifere Bindung äußert sich in einer höheren Federkonstanten k , was wiederum die Lage der Absorptionsbande beeinflusst

5.3.4. Einfluss der Depositionskammer

Wie im einleitenden Text dieses Kapitels beschrieben, wurde festgestellt, dass die Depositionskammer ebenso deutlichen Einfluss auf die Stöchiometrie und Nahstruktur der LiPON-Schichten ausübt. Hierzu wurden Schichten in der Elektrolytkammer abgeschie-

den und analysiert. Abbildung 5.10 zeigt zusammenfassend die mittels XPS ermittelten Eigenschaften der Schichten. Bezüglich der Stöchiometrie, dargestellt in Abbildung 5.10a und 5.10b, ist auffällig, dass die in der Elektrolytkammer hergestellten Schichten generell höhere Lithiumgehalte, verglichen mit den in der Anodenkammer hergestellten Schichten, aufweisen. Diese enthalten circa 30 at% Lithium, was Lithiumgehalten von circa 1.75 entspricht. Wie in Abschnitt 5.3.1 vorgestellt, weisen Schichten aus der Anodenkammer Lithiumkonzentrationen von circa 20 at%, respektive Lithiumgehalte von circa 1.25 auf. Jedoch wurden die in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Trends bezüglich des Stickstoff- und Sauerstoffgehalts in den Schichten als Funktion des Stickstoffpartialdrucks auch in dieser Messreihe vorgefunden. Dementsprechend werden mit höherem Stickstoffpartialdruck auch höhere Stickstoffgehalte und niedrigere Sauerstoffgehalte in den Schichten vorgefunden.

Die Struktur der hergestellten LiPON-Schichten, dargestellt in Abbildung 5.10c und 5.10d, unterscheidet sich deutlich von der Struktur der Schichten aus der Anodenkammer, wie am Vergleich der O_b/O_{nb} und N_T/N_D festgestellt werden kann. Beispielsweise enthalten Schichten, die in reiner Stickstoffatmosphäre hergestellt wurden, mit einem O_b/O_{nb} Verhältnis von circa 0.07 circa dreimal weniger brückenbindenden Sauerstoff, verglichen mit Schichten aus der Anodenkammer. Diese Beobachtung ist im Einklang mit Gleichung 2.26, wonach höhere Lithiumgehalte auch zu niedrigeren O_b/O_{nb} Verhältnissen führen. Anschaulich kann dies durch Betrachten der Glasstruktur aus Abbildung 2.21 verstanden werden. Durch höhere Lithiumgehalte sind mehr Li-O Bindungen vorhanden, was automatisch eine geringere Anzahl an P-O-P Bindungen bedingt. Abbildung 5.10c zeigt einen Vergleich der berechneten Verhältnisse mit den mittels XPS ermittelten Verhältnissen. Die mittels Gleichung 2.26 berechneten Verhältnisse weisen generell niedrigere Werte auf als experimentell ermittelt. Nichtsdestotrotz wird der Trend bestätigt. Auch das Verhältnis N_T/N_D von circa 0.1 aus Abbildung 5.10d ist circa dreimal niedriger als das entsprechende Verhältnis der in der Anodenkammer hergestellten Schicht. Auch hier wird jedoch der Trend, dass höhere Stickstoffgehalte niedrigere Verhältnisse N_T/N_D bedingen, wiedergefunden.

Zusammenfassend wurde somit festgestellt, dass die in der Elektrolytkammer hergestellten Schichten eine deutlich andere Glasstruktur aufweisen. Die Schichten weisen höhere Lithiumgehalte und damit weniger Vernetzung durch den brückenbindenden Sauerstoff und dreifachkoordinierten Stickstoff auf. Diese Messreihe bestätigt, dass LiPON eine äußerst variable Zusammensetzung aufweisen kann, wobei die Stöchiometrie und die Struktur über Gleichung 2.26 miteinander gekoppelt sind. Eine abschließende Begründung warum die Geometrie der Vakuumkammer einen derart großen Einfluss auf die hergestellten

Schichten ausübt, kann aufgrund der hohen Komplexität des reaktiven Sputterprozesses nicht gegeben werden.

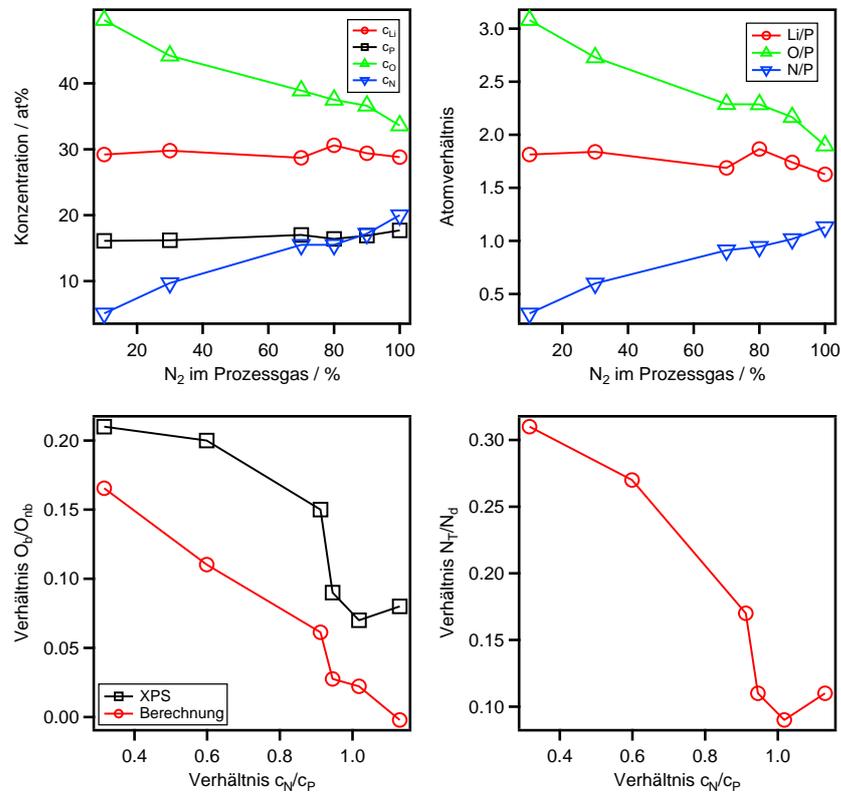


Abbildung 5.10.: Mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der in der Elektrolytkammer hergestellten LiPON-Schichten. Die Schichten wurden bei verschiedenen Stickstoffpartialdrücken hergestellt. Der absolute Druck betrug stets $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, bei einer RF-Leistung von 40 W.

5.4. Ionische und elektronische Leitfähigkeit

5.4.1. Das Impedanzspektrum dünner LiPON-Schichten

Wie in Kapitel 3.4 beschrieben, eignet sich die Impedanzspektroskopie zur Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit von Feststoffelektrolyten. Hierzu wurden die LiPON-Schichten stets auf den in Abschnitt 4.1.2 vorgestellten platinieren Siliziumsubstraten abgeschieden. Anschließend wurden über eine Schattenmaske Top-Kontakte aufgebracht. Es wurde festgestellt, dass Gold, als auch Platin als Top-Kontakt identische Eigenschaften aufzeigte. Abbildung 5.11 (links) zeigt eine Nyquistauftragung einer Impedanzmessung einer LiPON-Schicht. Abbildung 5.11 (rechts) zeigt die doppellogarithmische Auftragung des Real-

und des Imaginärteils als Funktion der Messfrequenz.

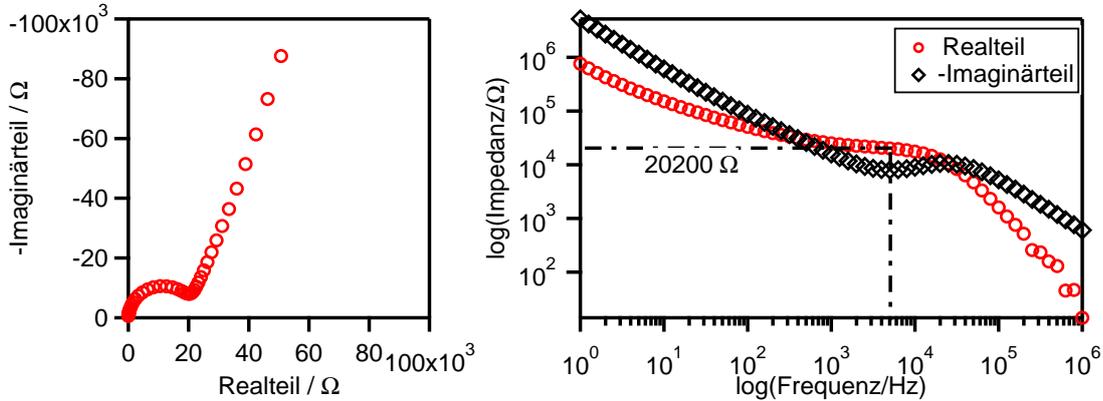


Abbildung 5.11.: Nyquistdiagramme und doppellogarithmische Darstellung einer LiPON-Schicht.

Im Nyquistdiagramm kann bei hohen Frequenzen ein Halbkreis beobachtet werden, der bei niedrigen Frequenzen in eine steil ansteigende Gerade übergeht. Dieses Verhalten ist typisch für Ionenleiter zwischen blockierenden Elektroden, wie in Abschnitt 3.4.3 beschrieben. Nach BATES [88] kann der ionische Widerstand bestimmt werden, in dem das Minimum im Imaginärteil aus Abbildung 5.11b gewählt wird. Der zugehörige Realteil bei identischer Frequenz beschreibt den ionischen Widerstand. Im dargestellten Beispiel beträgt dieser 20200Ω . Ein Vergleich mit Abbildung 5.11a zeigt, dass dies identisch zum Halbkreisradius ist.

Da das Minimum im Imaginärteil jedoch je nach Probengeometrie nicht notwendigerweise so eindeutig wie im gezeigten Beispiel zu bestimmen ist, galt es zu Beginn der Untersuchungen ein geeignetes und physikalisch sinnvolles Ersatzschaltbild zu finden, so dass der ionische Widerstand über eine mathematische Anpassung bestimmt werden kann.

Hierfür kam in dieser Arbeit das Ersatzschaltbild aus Abbildung 3.16d zum Einsatz, da dieses die erhaltenen Impedanzspektren am besten reproduzierte. Das $R_{ion}-CPE_{ion}$ Glied wird dem eigentlichen Festkörperelektrolyten zugeordnet und dient zur Extraktion des ionischen Widerstands. Das $R_{int}-CPE_{int}$ Glied beschreibt die blockierenden Metallelektroden, wobei der Widerstand R_{int} gegen Unendlich streben sollte, so dass dieser quasi keinerlei Einfluss auf die mathematische Anpassung hat. Das $R_{para}-CPE_{para}$ Glied wird einer parasitären Grenzflächenphase zugeordnet. Mögliche Ursachen für diese sind beispielsweise eine Oxidation an Luft oder eine Reaktion mit der Luftfeuchtigkeit vor dem Aufbringen der Top-Kontakte. Ein identisches Ersatzschaltbild wird beispielsweise auch

von LI und DUDNEY zur Anpassung von Impedanzspektren von LiPON Dünnschichten benutzt [132]. Auch YU verwendet ein ähnliches Schaltbild [89].

Um sicher zu stellen, dass das Ersatzschaltbild konsistente Werte liefert, wurde eine Messreihe bestehend aus drei identischen LiPON-Schichten mit unterschiedlichen Elektrodenflächen A präpariert. Hierdurch können über die Skalierung der Parameter aus der mathematischen Anpassung mit der Elektrodenfläche und Schichtdicke d Rückschlüsse auf eine plausible mathematische Anpassung gezogen werden.

Widerstände, die dem Volumen des Festkörperelektrolytes zugeschrieben werden, skalieren proportional zum Verhältnis d/A . Dementsprechend gilt

$$R \cdot \frac{A}{d} = \text{const.} \quad (5.1)$$

Kapazitäten, die dem Volumen des Festkörperelektrolyten zugeschrieben werden, skalieren proportional zu A/d , so dass für diese gilt

$$C \cdot \frac{d}{A} = \text{const.} \quad (5.2)$$

Widerstände und Kapazitäten, die nicht von der Dicke des aktiven Materials abhängen und somit Grenzflächeneigenschaften beschreiben, sollten dementsprechend lediglich proportional zu Fläche skalieren und keine Funktion der Dicke sein.

Aus diesen Relationen können bereits erste Rückschlüsse über den physikalischen Ursprung des jeweiligen Parameters erhalten werden. Des Weiteren kann anhand der Größenordnung einer Kapazität abgeschätzt werden, ob diese von einer Volumen- oder Grenzflächeneigenschaft abstammt. Da Kapazitäten reziprok zur Dicke skalieren, werden durch die geringe Dicke einer Grenzflächenschicht stets deutlich höhere Kapazitäten, verglichen mit Kapazitäten von Volumeneigenschaften, erhalten. Wie im Kapitel 3.4.2 und 3.4.3 beschrieben und im benutzten Ersatzschaltbild aus Abbildung 3.16d ersichtlich, kamen bei der mathematischen Anpassung keine Kapazitäten sondern Constant-Phase-Elemente zum Einsatz, wobei diese ein analoges Verhalten aufweisen.

Abbildung 5.12 zeigt die erhaltenen Nyquistdiagramme dreier LiPON-Proben mit unterschiedlichen Elektrodengrößen und Schichtdicken. Diese zeigen den für einen Ionenleiter zwischen blockierenden Elektroden typischen Verlauf, wie er auch in Abbildung 5.11a dargestellt ist. Alle drei Spektren wurden mit dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 3.16d angepasst. Die zugehörigen Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4 zusammenge-

fasst.

Die Tabellen zeigen eindeutig, dass das benutzte Ersatzschaltbild geeignet ist, um die jeweiligen Teilprozesse zu separieren, da die oben angesprochene Skalierung der Fitparameter mit der Probengeometrie übereinstimmt. Das Constant Phase Element CPE_{int} kann der Grenzfläche Metallelektrode/Feststoffelektrolyt zugeordnet werden, da

$$\frac{CPE_{int}}{A} \approx const. \quad (5.3)$$

gilt und da der zugehörige Grenzflächenwiderstand R_{int} gegen Unendlich strebt. Das R_{para} - CPE_{para} Glied kann einer dünnen Fremdphase zugeordnet werden. Dies geht zum einen aus der Größenordnung von CPE_{para} hervor. Zum anderen folgt aus Tabelle 5.3

$$\frac{CPE_{para}}{A} \approx const. \quad (5.4)$$

und

$$R_{para} \cdot A \approx const. \quad (5.5)$$

was dem Verhalten einer Grenzflächenphase entspricht. Das R_{ion} - CPE_{ion} Glied kann aufgrund der Skalierung

$$\frac{CPE_{ion} \cdot d}{A} \approx const. \quad (5.6)$$

und

$$\frac{R_{ion} \cdot A}{d} \approx const. \quad (5.7)$$

dem Volumen des Festkörperelektrolyten zugeordnet werden.

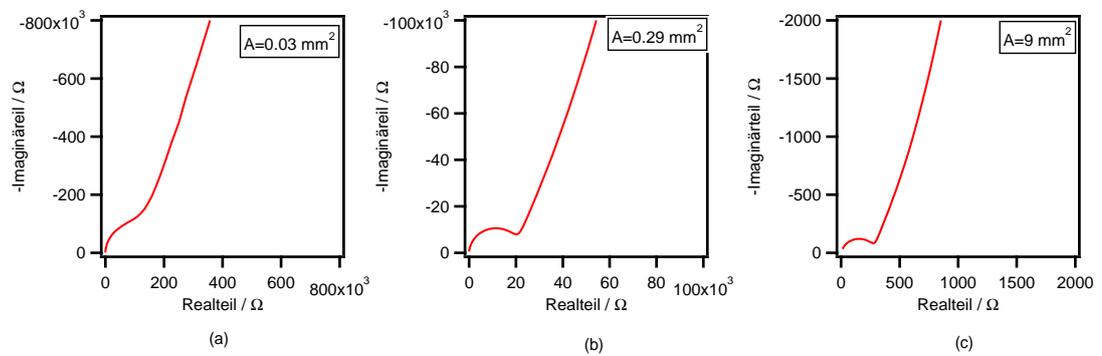


Abbildung 5.12.: Nyquistdiagramme dreier identische präparierter LiPON-Schichten. Die Elektrodenfläche ist jeweils oben rechts vermerkt. Weitere Details zu den Schichten inklusive der Fitparameter sind in Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4 einzusehen.

Tabelle 5.3.: Parameter der mathematischen Anpassung dreier LiPON-Schichten mit unterschiedlichen Elektrodengrößen.

d	A	R_{int}	CPE_{Int}	A	CPE_{Int}	α	CPE_{Int}/A	R_{para}	CPE_{para}	A	CPE_{para}	α	$R_{para} \cdot A$	CPE_{para}/A
nm	mm^2	Ω	Ω											
820	0,03	1,00E+20	4,07E-09	0,87	1,30E-07	4,94E+05	4,43E-08	0,70	1,55E+04	1,41E-06				
820	0,28	1,00E+20	3,61E-08	0,92	1,28E-07	5,30E+04	2,93E-07	0,69	1,50E+04	1,04E-06				
350	9,00	1,00E+20	1,24E-06	0,95	1,38E-07	1,06E+03	2,03E-05	0,64	9,54E+03	2,26E-06				

Tabelle 5.4.: Parameter der mathematischen Anpassung dreier LiPON-Schichten mit unterschiedlichen Elektrodengrößen.

d	A	R_{ion}	CPE_{ion}	A	CPE_{ion}	α	$R_{ion} \cdot A/d$	$CPE_{ion} \cdot d/A$	σ_{ion}
nm	mm^2	Ω	S/cm						
820	0,03	159530	6,5E-11	0,99	6,11	1,70E-06	1,64E-06		
820	0,28	20410	2,42E-10	0,95	7,04	7,02E-07	1,42E-06		
350	9,00	280	3,68E-08	0,85	7,20	1,43E-06	1,39E-06		

5.4.2. Einflüsse auf die ionische Leitfähigkeit

Um die Einflüsse der Zusammensetzung oder der Struktur der LiPON-Schichten auf die ionische Leitfähigkeit zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 5.3.1 vorgestellten Schichten impedanzspektroskopisch untersucht. Abbildung 5.13 zeigt die in Abschnitt 2.6.1 vorgestellte logarithmische Auftragung der Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur.

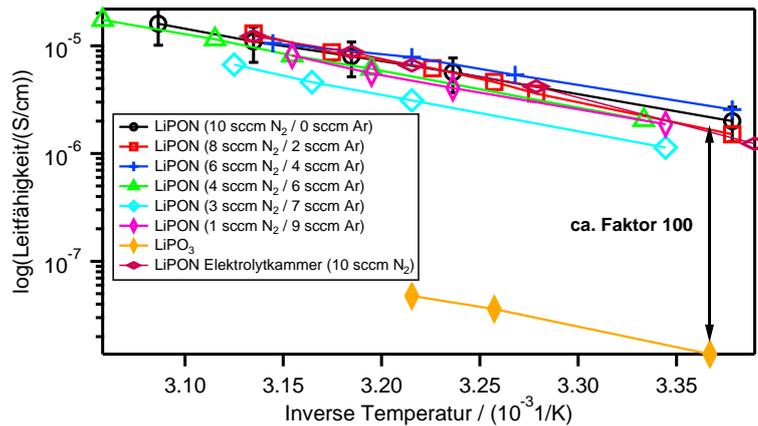


Abbildung 5.13.: Darstellung der logarithmierten Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur für verschieden präparierte LiPON Dünnschichten.

Auffällig ist, dass bei Raumtemperatur alle vermessenen LiPON-Schichten eine Leitfähigkeit zwischen circa $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm und $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm aufweisen. Für die in reiner Stickstoffatmosphäre hergestellte Schicht (schwarz dargestellt) wurde ebenso der Fehler der Leitfähigkeit

$$\Delta\sigma = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta d}{RA}\right)^2 + \left(\frac{d \cdot \Delta R}{R^2 A}\right)^2 + \left(\frac{d \cdot \Delta A}{RA^2}\right)^2} \quad (5.8)$$

über die Gaußsche Fehlerfortpflanzung bestimmt. ΔA , ΔR und Δd beschreiben die jeweiligen Fehler in der Fläche, des Widerstands und der Elektrolytdicke. Der Fehler ist als Fehlerbalken in Abbildung 5.13 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die gemessenen Leitfähigkeiten aller Schichten innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Somit weisen im Rahmen der Messgenauigkeit alle Schichten identische Leitfähigkeiten auf.

Ebenso ist in Abbildung 5.13 die Leitfähigkeit einer in der Elektrolytkammer hergestellten Schicht eingezeichnet, die einen deutlich höheren Lithiumgehalt, verglichen mit den restlichen Schichten, aufweist. Im Rahmen dieser Messung kann kein Einfluss des

Lithiumgehalts auf die Leitfähigkeit festgestellt werden, da die Messwerte dieser Probe ebenso innerhalb der Fehlerbalken liegen.

Des Weiteren zeigt Abbildung 5.13 die Leitfähigkeiten einer Probe, die ohne Stickstoff im Prozessgas hergestellt wurde (orangefarbene Symbole). Die Raumtemperatur-Leitfähigkeit dieser Probe ist mit $1.3 \cdot 10^{-8}$ S/cm circa einen Faktor 100 niedriger als die Leitfähigkeit stickstoffhaltiger Schichten. Diese Beobachtung deckt sich mit den Beobachtungen von MUNOZ [84], der ebenfalls fand, dass bereits geringe Mengen an eingelagertem Stickstoff genügen um die Leitfähigkeit zu erhöhen. Anschließend wird von MUNOZ ebenso festgestellt, dass der Stickstoffgehalt keinen Einfluss mehr auf die Leitfähigkeit ausübt.

Aus den Steigungen der Geraden in Abbildung 5.13 wurde die Aktivierungsenergie der Ionenleitung bestimmt. Diese liegt bei den vermessenen Proben zwischen 0.6 eV und 0.74 eV, wobei typische Literaturwerte zwischen 0.5 eV und 0.6 eV [93, 133–135] liegen. Es konnte jedoch kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Depositionsparametern bzw. Zusammensetzung und der Aktivierungsenergie festgestellt werden.

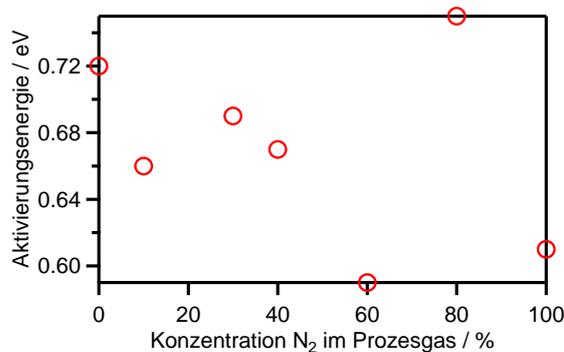


Abbildung 5.14.: Aus der Steigung von Abbildung 5.13 berechnete Aktivierungsenergie der verschiedenen LiPON-Schichten.

5.4.3. Abschätzung der elektronischen Leitfähigkeit

Da LiPON ein Ionenleiter ist, sollte die ionische Leitfähigkeit die Leitfähigkeit für Elektronen bzw. Löcher um mehrere Größenordnungen übersteigen. Die ionische Leitfähigkeit ist durch die Impedanzspektroskopie mit blockierenden Elektroden leicht zugänglich. Zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit müssen jedoch andere Methoden, wie beispielsweise die Hebb-Wagner-Polarisation [136], eingesetzt werden. Hierbei wird der Feststoffelektrolyt zwischen eine reversible Lithiumelektrode und eine blockierende Metallelektrode abgeschieden und so polarisiert, dass der Lithiumfluss zum Erliegen kommt, da die Metallelektrode keine Li-Ionen zur Verfügung stellen kann. Der nach dem Abklingen

des ionischen Stroms fließende Strom ist somit ausschließlich durch Elektronen oder Löcher getragen.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine Möglichkeit zur Abscheidung dünner Lithiumschichten bestand, wurden ähnliche Messung mit LiPON-Schichten durchgeführt, die zwischen zwei blockierenden Elektroden abgeschieden wurden. Die Messungen wurden an einem Keithley¹ Picoamperemeter durchgeführt. Hierzu wurde eine konstante Spannung an die Probe gelegt und der Strom als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Anschließend wurde die Spannung erhöht und erneut der Strom als Funktion der Zeit gemessen. Zu beachten ist, dass durch das Anlegen einer Spannung eine Stöchiometriepolarisation der Probe stattfindet [65], weshalb die berechnete Leitfähigkeit als gemittelte Leitfähigkeit angesehen werden muss.

Abbildung 5.15a zeigt die Stromtransiente bei einer Spannung von 2 V in logarithmischer Darstellung. Der näherungsweise konstante Strom bei hohen Messzeiten von $2 \cdot 10^{-9}$ A wird hierbei als elektronischer Leckstrom betrachtet. Abbildung 5.15b zeigt ein erstelltes Strom-Spannungs-Diagramm, in das jeweils die Leckströme eingetragen wurden, wobei der Zusammenhang zwischen Strom und Spannung nicht linear ist.

Beispielhaft wird der elektronische Widerstand R_e bei einer Spannung von 2 V über

$$R_e = \frac{2 \text{ V}}{2 \cdot 10^{-9} \text{ A}} = 10^9 \Omega \quad (5.9)$$

abgeschätzt. Aus der Probengeometrie und dem elektronischen Widerstand ergibt sich eine mittlere elektronische Leitfähigkeit σ_e von

$$\sigma_e = \frac{d}{R_e \cdot A} \approx 9 \cdot 10^{-13} \text{ S/cm}. \quad (5.10)$$

Hieraus folgt, dass die elektronische Leitfähigkeit circa 6 Größenordnungen geringer als die ionische Leitfähigkeit ist, weshalb LiPON als reiner Ionenleiter betrachtet werden kann. Die gemessene elektronische Leitfähigkeit stimmt ebenso mit publizierten Literaturwerten überein [132].

¹<http://www.keithley.com>

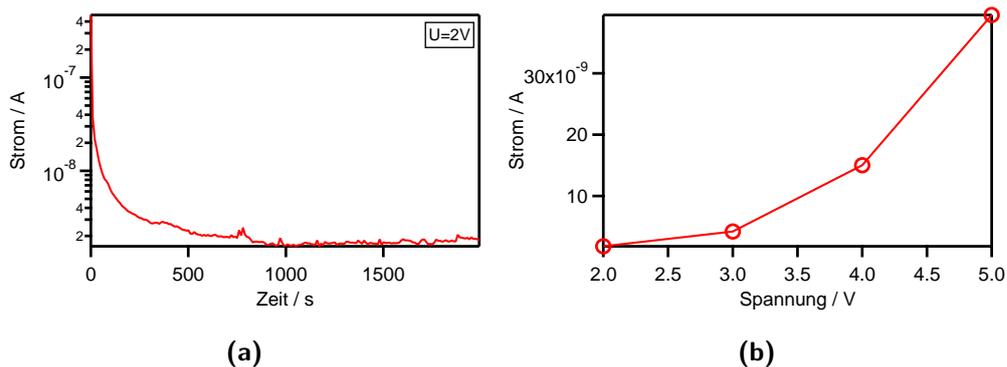


Abbildung 5.15.: Stromtransiente (a) bzw. daraus erstelltes Strom-Spannungs-Diagramm (b) einer 820 nm dicken LiPON-Schicht mit 0.09 cm² Elektroden, die in der Elektrolytkammer hergestellt wurde.

5.5. Zusammenfassung

Ziel des Kapitels „Eigenschaften kathodenzerstäubter Dünnschichten“ war die Aufklärung des Wachstumsverhalten dünner LiPON-Schichten, sowie die Untersuchung des Einflusses bestimmter Prozessparameter. Hierzu wurden im einleitenden Abschnitt 5.1 die elektronischen Oberflächeneigenschaften von LiPON vorgestellt. Aufbauend auf den Erkenntnissen bezüglich der Interpretation der Photoemissionsspektren wurden darauf folgend in Abschnitt 5.2.1 und 5.3.1 der Einfluss der Depositionstemperatur und des Prozessgases, sowie der Depositionskammer vorgestellt. Es wurde hierbei festgestellt, dass das Wachstum der Dünnschichten durch Oberflächenreaktionen mit dem Prozessgas bestimmt ist. Dies wurde zum einen aus der Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung von der Depositionstemperatur abgeleitet, zum anderen aus der Übereinstimmung des von Brow [86] für Gläser aufgestellten Reaktionsmodells mit den bei Dünnschichten gemessenen Daten.

Insgesamt konnten LiPON-Dünnschichten mit einer breiten Stöchiometrie hergestellt werden, die gemäß Abschnitt 5.4.1 im Rahmen der Messgenauigkeit ähnliche ionische Leitfähigkeiten von circa $1 \cdot 10^{-6}$ S/cm bis $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm aufwiesen. Wie in Abschnitt 5.4.3 gezeigt, ist die elektronische Leitfähigkeit mit circa $9 \cdot 10^{-13}$ S/cm vernachlässigbar im Gegensatz zum ionischen Beitrag.

Abbildung 5.16 zeigt einen isothermen Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm Li₂O-P₂O₅-P₃N₅. In dieses wurden Daten aus der Literatur und eigene Schichtzusammensetzungen eingetragen. Rot dargestellt sind Gläser, die nicht über Dünnschichttechnologie, sondern mit Volumenmethoden wie beispielsweise Melt-Quenching, hergestellt wurden. Wie im Abschnitt 2.6.3 dargestellt, können durch diese Technik keine hohen

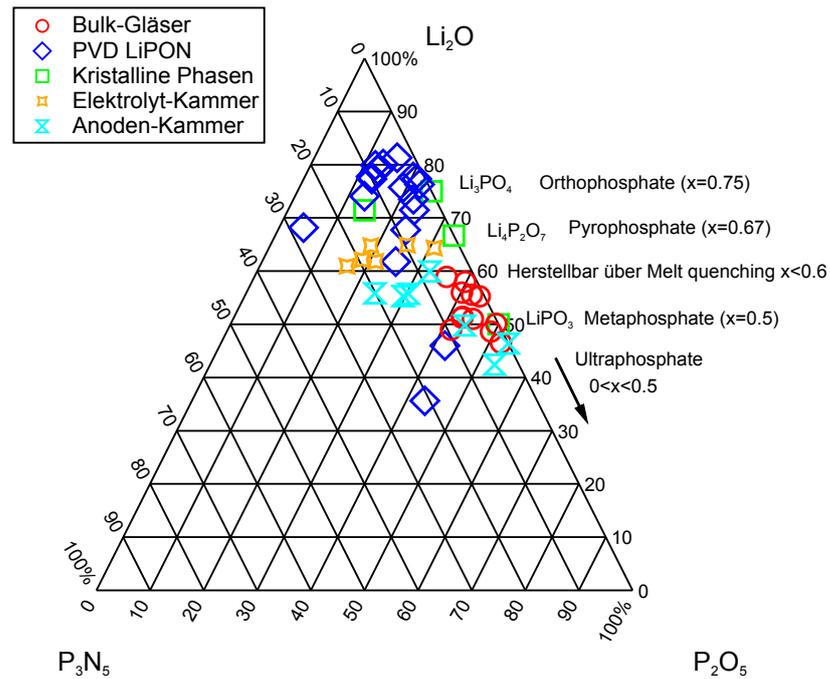


Abbildung 5.16.: Zusammenfassung der LiPON Zusammensetzung. Die Daten wurden zusammengefasst aus [83, 84, 88, 89, 91, 124, 134, 137].

Lithiumgehalte in den Gläsern eingestellt werden. Demgegenüber stehen die über Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten, die in blau dargestellt sind. Eine Auswahl der selbst hergestellten Schichten ist in türkis und orange eingezeichnet. Anhand dieser Darstellung wird verdeutlicht, dass LiPON in einer äußerst breiten Zusammensetzung hergestellt werden kann.

6. Valenzbandanalyse

Im folgenden Kapitel „Valenzbandanalyse“ soll die Valenzbandstruktur von LiPON detailliert dargestellt und aufgeklärt werden. Die Valenzbandstruktur ist von Interesse bei der Diskussion von Bandanpassungen zwischen Elektroden- und Elektrolytmaterialien, wie sie in den Kapiteln 7 und 8 vorgestellt werden. Beispielsweise berichtete SONG [22] von unterschiedlichen Valenzbandoffsets zwischen LiCoO_2 und LiPON bei variierendem Stickstoffanteil in der LiPON-Schicht. SONG führte dies auf unterschiedliche Valenzbandstrukturen von LiPON in Abhängigkeit vom Stickstoffanteil zurück. Des Weiteren berichtet LI [132] von LiPON-Schichten, die elektronische Leitfähigkeit zeigen, sobald die Schichtdicke kleiner als 50 nm ist. Auch zum Verständnis dieses Effekts ist die Kenntnis der Valenzbandstruktur hilfreich.

Zur Aufklärung der Valenzbandstruktur wird im einleitenden Abschnitt 6.1 das Valenzband von Ortho- und Metaphosphat vorgestellt und mit einer hergestellten LiPON-Schicht verglichen. In den anschließenden Abschnitten werden mittels resonanter Photoelektronenspektroskopie, sowie synchrotroninduzierter Photoemission die orbitalen Beiträge zum LiPON Valenzband separiert, so dass ein umfassender Einblick in die elektronische Struktur des Materials erhalten wird.

6.1. Das Valenzband von Ortho- und Meta-Lithiumphosphat im Vergleich zu LiPON

Einen chemisch intuitiven Zugang zur Valenzbandstruktur von Ortho-Lithiumphosphat Li_3PO_4 wird über gruppentheoretische Überlegungen ausgehend von der tetraedrischen Symmetrie des PO_4^{3-} -Ions (Punktgruppe T_D) erhalten. Aus den Atomorbitalen des zentralen Phosphoratoms werden mit symmetrieadaptierten Linearkombination der Sauerstoff 2p und 2s Orbitale Molekülorbitale gebildet. Hieraus entsteht ein Molekülorbitalschema wie in Abbildung 6.1a gezeigt. Der erste unbesetzte Zustand ist das $3A_1$ Orbital.

Aus dem gezeigten Molekülorbitalschema folgt, dass die höchsten besetzten Zustände $1T_1$, $3T_2$ und $1E$ hauptsächlich O2p Charakter haben. Darauf folgen Zustände, die die Wechselwirkung P3p-O2p und P3s-O2p beschreiben [138]. Diese Molekülorbitale sind für

die σ Bindungen zwischen dem Phosphor und den Sauerstoffatomen verantwortlich. Abbildung 6.1b zeigt ein gemessenes Valenzbandspektrum von Li_3PO_4 (Pulver, Sigma Aldrich). Dieses wurde am Daisy-Bat mittels Al K_α vermessen. Zur Vermeidung von Aufladungseffekten wurde der Neutralisator verwendet, so dass die Bindungsenergie prinzipiell mit einem Fehler behaftet ist. Bei niedrigen Bindungsenergien ist ein breiterer Beitrag zu erkennen, welcher den $1T_1$, $3T_2$ und $1E$ Orbitalen zugeordnet wird. Diese sind gemäß dem Molekülorbitalschema hauptsächlich von den $\text{O}2p$ Orbitalen abgeleitet. Darauf folgend treten zwei charakteristische Maxima auf, die den $2T_2$ und $2A_1$ Orbitalen zugeordnet werden, welche Beiträge von $\text{P}3p$ und $\text{P}3s$ Orbitalen enthalten. Die gemessene Valenzbandstruktur stimmt gut mit bereits publizierten Valenzbandspektren von Orthophosphaten aus der Literatur überein, wobei festgestellt wurde, dass das Kation geringen Einfluss auf die Valenzbandstruktur ausübt [138–140]. Die Valenzbandstruktur ist somit typisch für PO_4^{3-} -Ionen.

Abbildung 6.2a zeigt den Valenzbandbereich von Li_3PO_4 und von LiPO_3 im direkten Vergleich. Das Metaphosphat LiPO_3 weist im Gegensatz zum Orthophosphat Li_3PO_4 keine charakteristische Separation der $\text{P}3p$ und $\text{P}3s$ bzw. $2T_2$ und $2A_1$ Orbitale auf. Auch das gemessene Valenzband von LiPO_3 zeigt gute Übereinstimmung mit publizierten Valenzbandspektren von Metaphosphaten [138, 141]. Aus den gemachten Beobachtungen folgt, dass, ebenso wie durch Spektren der Kernniveaus, auch anhand der Valenzbandstruktur direkt zwischen Ortho- und Metaphosphaten unterschieden werden kann.

Um den Einfluss von Stickstoff auf die Valenzbandstruktur von LiPON zu untersuchen, zeigt Abbildung 6.2b zwei am Synchrotron aufgenommene Valenzbandspektren von LiPO_3 und LiPON im Vergleich. Es wird festgestellt, dass LiPO_3 und LiPON eine annähernd identische Valenzbandstruktur aufweisen. Auch bei den hergestellten LiPON -Schichten ist keine Separation der $\text{P}3s$ und $\text{P}3p$ abgeleiteten Orbitale zu erkennen. Hieraus kann geschlossen werden, dass die LiPON -Schichten eine Stöchiometrie ähnlich dem Metaphosphat mit einem Li/P Verhältnis nahe 1 haben. Dies deckt sich mit der vorgestellten Analyse aus Abbildung 5.7, wobei ebenso festgestellt wurde, dass die typischen Li/P Verhältnisse circa 1.25 betragen.

Bei einer detaillierteren Betrachtung von Abbildung 6.2b fällt jedoch auf, dass das LiPON Valenzband bei niedrigen Bindungsenergien verbreitert ist. Wie bereits oben beschrieben, sind die höchsten besetzten Zustände bei Li_3PO_4 bzw. LiPO_3 die $\text{O}2p$ Orbitale. Dies lässt vermuten, dass die zusätzlichen Zustände in diesem Bindungsenergiebereich durch das zusätzliche Element Stickstoff bedingt sind. Auch LE BEUZE stellte eine Verbreiterung des Valenzbandes in der Messreihe $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PON}$ fest, die er ebenso auf $\text{N}2p$ Zustände am Valenzbandmaximum zurückführte [141]. Ebenso simulierten DU [96] und

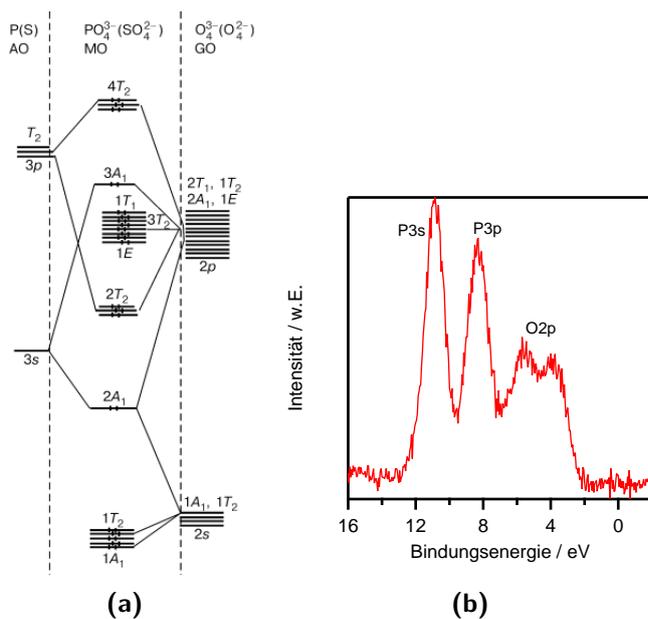
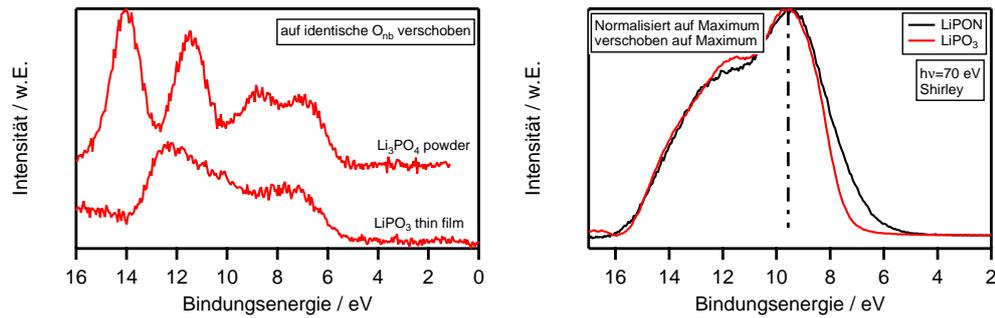


Abbildung 6.1.: Molekülorbitalschema des PO_4^{3-} -Ions (a). Gezeigt sind auf der linken Seite die Atomorbitale des Phosphors, sowie auf der rechten Seite die symmetrieadaptierten Gruppenorbitale des Sauerstoffs. Die mittlere Spalte zeigt das eigentliche Molekülorbitalschema des Phosphatanions, das analog zu SO_4^{2-} ist (aus [143]). In (b) ist das gemessene Valenzbandspektrum von Li_3PO_4 ersichtlich. Angedeutet sind die atomaren Hauptbeiträge zum Valenzband.

SENEVIRATHNE [142] kristalline LiPON Strukturen und fanden ebenso heraus, dass das Valenzbandmaximum durch Stickstofforbitale bestimmt ist. Um dies experimentell nachzuweisen, werden in den folgenden Abschnitten SXPS Messungen an LiPON-Schichten vorgestellt und diskutiert.



- (a) Vergleich des Valenzbandbereichs von Li_3PO_4 und LiPO_3 . Die Spektren wurden so verschoben, dass die O_{1s} Komponente der O_{1s} Emission (hier nicht gezeigt) bei identischen Bindungsenergien liegt.
- (b) Vergleich des Valenzbandbereichs von LiPO_3 und LiPON . Die Spektren wurden am Synchrotron mit einer Anregungsenergie von 70 eV aufgenommen, normalisiert, untergrundkorrigiert und verschoben. Die Bindungsenergieskala ist aufgrund von Aufladungseffekten am Synchrotron nicht mit der Bindungsenergieskala in Abbildung 6.2a vergleichbar.

Abbildung 6.2.

6.2. Resonante Photoelektronenspektroskopie

Um einzelne atomare Beiträge zum Valenzband der hergestellten LiPON-Schichten aufzuklären, wurde unter anderem auf die resonante Photoelektronenspektroskopie zurückgegriffen. Die theoretischen Grundlagen zur resonanten Photoelektronenspektroskopie wurden in Abschnitt 3.3.3 bereits erläutert.

Für die Messungen wurde eine LiPON-Schicht direkt bei BESSY präpariert und in-situ von der Depositionskammer zur Analysekammer am Strahlrohr U49-PGM2 transferiert. Dort wurde diese mit Röntgenphotonen variabler Energie bestrahlt und jeweils der Valenzbandbereich spektroskopiert. Die Anregungsenergie wurde so gewählt, dass eine Röntgenabsorptionskante des betreffenden Elements überfahren wurde. Um beispielsweise eine Resonanz des O_{2p} Orbitals im Valenzband zu untersuchen, wurde eine Anregungsenergie unterhalb der O_{1s} Kante bei ca. 530 eV gewählt und diese Schrittweise erhöht. Außerhalb der Resonanz wurde die Anregungsenergie in 2 eV Schritten, im Bereich der Resonanz mit 0.5 eV Schritten variiert. Alle Messungen wurden mit einer Passenergie von 10 eV durchgeführt. Die Ergebnisse nahe der O_{1s} Kante sind in Abbildung 6.3 dargestellt. An den P_{2p} , P_{2s} und N_{1s} Kanten konnten keine eindeutigen Resonanzen festgestellt werden.

Aufgrund von Aufladungseffekten durch die intensive Synchrotronstrahlung und die geringe elektronische Leitfähigkeit von LiPON wurden die Spektren anhand des ausgeprägten Maximums bei ca. 9 eV, das mit der strichpunktierten Linie markiert ist, ausgerichtet. Dies ist insofern gerechtfertigt, da innerhalb des 22 eV breiten Anregungsbereichs von 520 eV bis 542 eV keine Verschiebung des Valenzbandes stattfinden sollte. Außerdem sollten vor und nach der Resonanz die Spektren eine annähernd identische Form aufweisen und typische Maxima des Valenzbandes bei identischen Bindungsenergien liegen. Durch die Ausrichtung der Spektren geht die absolute Bindungsenergieskala verloren. Diese ist jedoch für die Identifizierung einzelner atomarer Beiträge zum Valenzband nicht zwingend erforderlich.

Abbildung 6.3 zeigt bei einer Anregungsenergie von 520 eV ein typisches Valenzband eines metaphosphatartigen LiPON, wie es im vorherigen Abschnitt 6.1 vorgestellt wurde. Es sind zwei ausgeprägte Maxima bei 9 eV und 12 eV zu erkennen, wobei das letztere deutlich breiter ist. Dies lässt vermuten, dass hier mehrere Orbitale zum Spektrum beitragen.

Bei Anregungsenergien zwischen 534 eV und 534,5 eV zeigt das Maximum bei 9 eV eine deutliche Intensitätszunahme, so dass hier der Einsatz einer Resonanz im O1s Orbital liegt. Bei weiterer Erhöhung der Anregungsenergie nimmt die Intensität weiter zu, wobei sie bei ca. 536,5 eV ein Maximum erreicht. Anschließend verringert sich die Intensität, so dass ab Anregungsenergien von ca. 538 eV annähernd die ursprüngliche Form des Valenzbandes vorliegt. Ein identischer Trend kann im Bindungsenergiebereich ab circa 15 eV beobachtet werden. Die Intensitätszunahme in diesem Bereich wird einer Sauerstoff KLL Augeremission mit einer kinetischen Energie von 512 eV [144] zugeordnet. Dieser Augerprozess tritt erst auf, sobald die nötige Anregungsenergie für den elektronischen Übergang erreicht ist. Anschließend steigt mit erhöhter Anregungsenergie auch die scheinbare Bindungsenergie des Augerelektrons, weshalb bei hohen Anregungsenergien dieses nicht mehr im gemessenen Spektrum sichtbar ist.

Der Verlauf der Intensität in Abhängigkeit der Anregungsenergie ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Intensität des Maximums wurde hierzu aus Abbildung 6.3 entnommen. Es ist festzustellen, dass eine Intensitätserhöhung um einen Faktor 3,6 stattgefunden hat. Des Weiteren zeigt Abbildung 6.4 eine mathematische Anpassung der Fanofunktion

$$I \propto \frac{\left(q + \frac{E-E_0}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{E-E_0}{\Gamma}\right)^2} \quad (6.1)$$

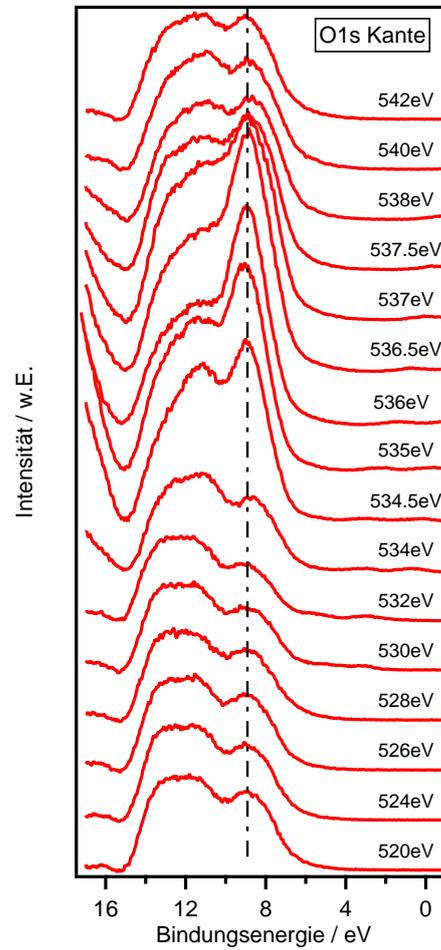


Abbildung 6.3.: SXPS Photoemissionsspektren des Valenzbandbereichs einer LiPON-Schicht bei variabler Anregungsenergie. Die Anregungsenergie ist jeweils rechts vermerkt. Zur Vergleichbarkeit wurde der Untergrund jeweils zwischen dem Bandlückenbereich und dem Minimum bei ca. 15 eV nach Shirley abgezogen.

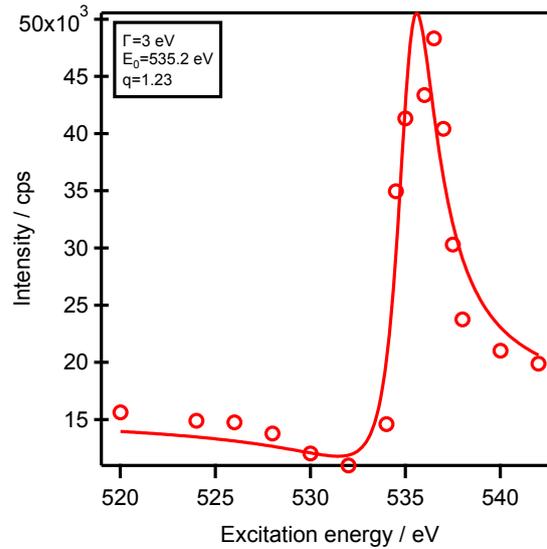
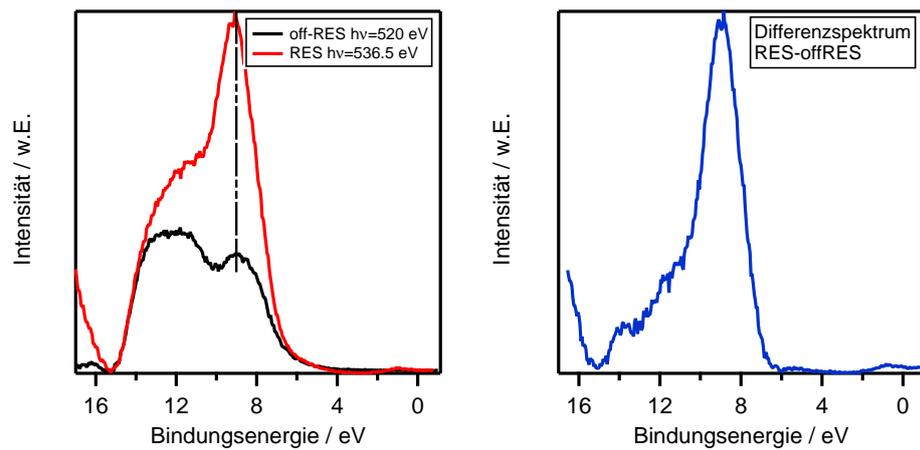


Abbildung 6.4.: Fanprofil der Resonanz im Valenzband bei 9 eV aus Abbildung 6.3.

an die gemessenen Intensitäten I . Da die experimentellen Daten eindeutig einem asymmetrischen Fanprofil mit einem Asymmetrieparameter $q = 1.23$, einer Halbwertsbreite $\Gamma = 3 \text{ eV}$ und einem E_0 von $535,2 \text{ eV}$ folgen, ist sichergestellt, dass es sich bei der beobachteten Intensitätserhöhung um eine Resonanz im Wirkungsquerschnitt der Photoemission handelt.

Aus der Resonanz im Valenzband nahe oder O1s Kante kann geschlussfolgert werden, dass der Bereich nahe 9 eV einen starken Beitrag von O2p Orbitalen hat. Zur genaueren Quantifizierung wurden Differenzspektren gebildet. Hierbei wurde ähnlich vorgegangen wie in [145, 146]. Die Vorgehensweise beruht auf der Idee, dass im Fall der Resonanz lediglich eine Überhöhung der O2p Orbitale stattfindet. Wird nun die Differenz zwischen dem resonanten Spektrum und dem nichtresonanten Spektrum gebildet, wird der Beitrag der O2p Orbitale zum Valenzband erhalten. Die Beiträge anderer Orbitale werden durch die Differenzbildung herausgerechnet. Eine solches Vorgehen ist in Abbildung 6.5 gezeigt. Abbildung 6.5a zeigt die ursprünglichen Spektren im Fall der Resonanz (rot) und außerhalb der Resonanz (schwarz). Die Differenz beider Spektren ergibt den Beitrag der O2p Orbitale, der in Abbildung 6.5b dargestellt ist.

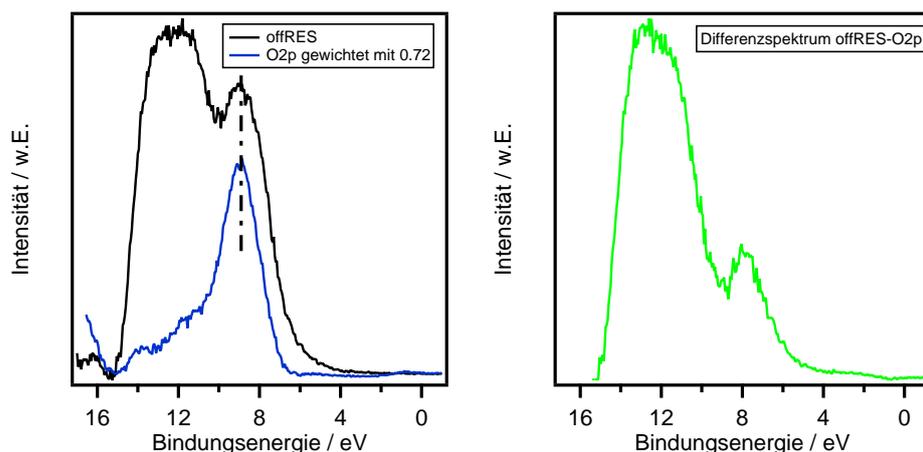
Zur Gewinnung der Beiträge von Phosphor- und Stickstofforbitalen wurde in Abbildung 6.6 die Differenz zwischen dem nichtresonanten Valenzband und dem O2p Beitrag aus Abbildung 6.5b gebildet. Der O2p Beitrag wurde hierbei mit der gemessenen Intensitätsüberhöhung von 3.6 über den Faktor $x = \frac{1}{3.6}$ gewichtet. Das erhaltene Differenzspektrum



(a) Darstellung des resonanten und des nichtresonanten Valenzbandspektrums. (b) Differenzspektrum beider in (a) gezeigter Spektren.

Abbildung 6.5.: Differenzspektren zur Gewinnung des O2p abgeleiteten Beitrags zum LiPON Valenzbandspektrum.

ist in Abbildung 6.6 dargestellt, wobei zwei deutlich voneinander abgegrenzte Bereiche in verschiedenen Bindungsenergiebereichen identifiziert werden können. Der Valenzbandbereich bei höheren Bindungsenergien wird den Phosphororbitalen, der Valenzbandbereich bei niedrigeren Bindungsenergien wird dem Stickstoff 2p Orbital zugeschrieben. Dies ist jedoch mittels der in diesem Abschnitt vorgestellten Methodik nicht weiter nachweisbar, so dass in den folgenden Abschnitten weitere Untersuchungen zur Aufklärung des orbitalen Ursprungs der beiden Beiträge aus Abbildung 6.6b vorgestellt werden.



(a) Darstellung des nichtresonanten Valenzbandspektrums und dem Beitrag der O2p Orbitale. (b) Resultierendes Differenzspektrum der beiden in (a) gezeigten Valenzbandspektren.

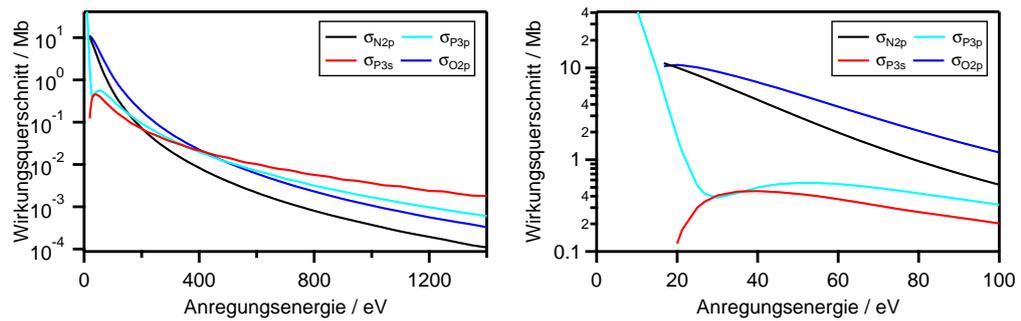
Abbildung 6.6.: Differenzspektren zur Gewinnung der Phosphor- und Stickstoffbeiträge zum Valenzband.

6.3. Einfluss der Anregungsenergie auf das Valenzband

Zur weiteren Aufklärung der orbitalen Beiträge eines Valenzbandspektrums kann die Anregungsenergie gezielt am Synchrotron variiert werden. Hierbei wird die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts ausgenutzt, so dass die Intensität bestimmter Orbitale im Photoemissionsspektrum erhöht bzw. erniedrigt wird. Dies ist besonders effektiv, wenn die einzelnen Orbitale stark unterschiedliche Wirkungsquerschnitte haben, wie beispielsweise an CuInSe_2 gezeigt [147].

Abbildung 6.7 zeigt die von YEH [148] berechneten Wirkungsquerschnitte der O2p, N2p, P3p und P3s Orbitale in Abhängigkeit der Anregungsenergie. Es ist ersichtlich, dass bei Anregungsenergien nahe 1400 eV die Wirkungsquerschnitte der P3p und P3s Orbitale am höchsten sind. Darauf folgen die Beiträge von O2p und N2p Orbitalen. Aufgrund dessen ist bei mit Al K_α Strahlung vermessenen Valenzbandspektren stets ein starker Beitrag der Phosphororbitale zu beobachten. Wird die Anregungsenergie vermindert, so steigt der Wirkungsquerschnitt der O2p und N2p Orbitale, weshalb nun Beiträge dieser Orbitale stärker ausgeprägt sind. Dieser Trend ist auch in am Synchrotron vermessenen Valenzbandspektren in Abbildung 6.8 zu erkennen.

Das mit 90 eV vermessene Valenzbandspektrum zeigt eine deutlich höhere Intensität im Bindungsenergiebereich, der im vorherigen Abschnitt 6.2 eindeutig den O2p Orbitalen zugeordnet wurde. Wird nun die Anregungsenergie schrittweise erhöht, ist in Abbildung 6.8



(a) Wirkungsquerschnitt bis Anregungsenergien von 1400 eV (b) Vergrößerung des Bereichs kleiner Anregungsenergien.

Abbildung 6.7.: Einfluss der Anregungsenergie auf den Wirkungsquerschnitt des Photoemissionsprozesses (nach [148]).

zu erkennen, dass dieser O2p dominierte Bereich an Intensität verliert. Im Gegensatz dazu steigt die Intensität im Bereich hoher Bindungsenergien an, was im Einklang mit dem Trend der Wirkungsquerschnitt ist. Das mit 520 eV Anregungsenergie spektroskopierte Valenzband zeigt bereits einen ähnlichen Verlauf, wie mit Al K_{α} vermessene Spektren. Aufgrund der Energieabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte aus Abbildung 6.7a und der vermessenen Valenzbandspektren aus Abbildung 6.8 kann geschlussfolgert werden, dass der Beitrag bei hohen Bindungsenergien eindeutig Phosphororbitalen zugeordnet werden kann. Abbildung 6.8 zeigt schematisch den jeweiligen orbitalen Ursprung zum Valenzband. Der Beitrag zum Valenzband bei niedrigen Bindungsenergien aus Abbildung 6.6b wird somit den Stickstofforbitalen zugeordnet.

Zur weiteren Charakterisierung des Valenzbandbereichs wurde eine LiPON-Schicht am TGM7 Strahlrohr mit variabler Anregungsenergie im Energiebereich von 32 eV bis 90 eV spektroskopiert. Wie in Abbildung 6.8b ersichtlich ist, liegt innerhalb dieses Energiebereichs ein Minimum im Wirkungsquerschnitt des P3p Orbitals, das als Cooper-Minimum bezeichnet wird [149, 150]. Diese Minima können gezielt zur Identifizierung von Orbitalen im Valenzband ausgenutzt werden.

Die zugehörige Spektrenserie bei verschiedenen Anregungsenergien ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Valenzband bei Anregungsenergien von 90 eV durch die O2p Zustände dominiert wird. Wird die Anregungsenergie schrittweise erniedrigt, fällt auf, dass der mit einer gestrichelten Linie in Abbildung 6.9 eingezeichnete Bereich an Intensität gewinnt. Dies ist im Einklang mit dem Verlauf des P3p Wirkungsquerschnitts aus Abbildung 6.8. Bei der niedrigsten benutzten Anregungsenergie von 32 eV zeigt dieser Bindungsenergiebereich eine näherungsweise identische Intensität wie

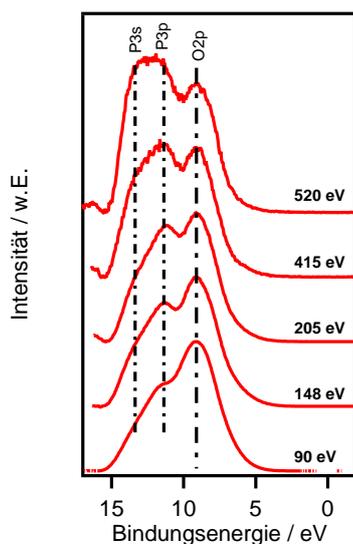


Abbildung 6.8.: Einfluss der Anregungsenergie auf die Valenzbandstruktur. Die benutzte Anregungsenergie ist jeweils rechts vermerkt. Ebenso sind die atomaren Hauptbeiträge eingezeichnet.

der Bereich, der den O2p Orbitalen zugeordnet wird.

Wird die Intensität des markierten Bereichs als Funktion der Anregungsenergie aufgetragen, wird Abbildung 6.10 erhalten. Hierbei ist bei Anregungsenergien von 40 eV ein Minimum zu erkennen, dass dem P3p Cooper Minimum aus Abbildung 6.8b zugeordnet wird. Dieses liegt verglichen mit Abbildung 6.8b bei leicht erhöhten Anregungsenergien. Wie von MOLODTSOV [150] beschrieben, weisen Cooper Minima in Festkörpern jedoch verbreiterte, nicht so stark ausgeprägte und energetisch verschobene Cooper Minima, verglichen mit beispielsweise Gasen auf. Hierdurch kann die energetische Verschiebung des beobachteten Cooper Minimums erklärt werden.

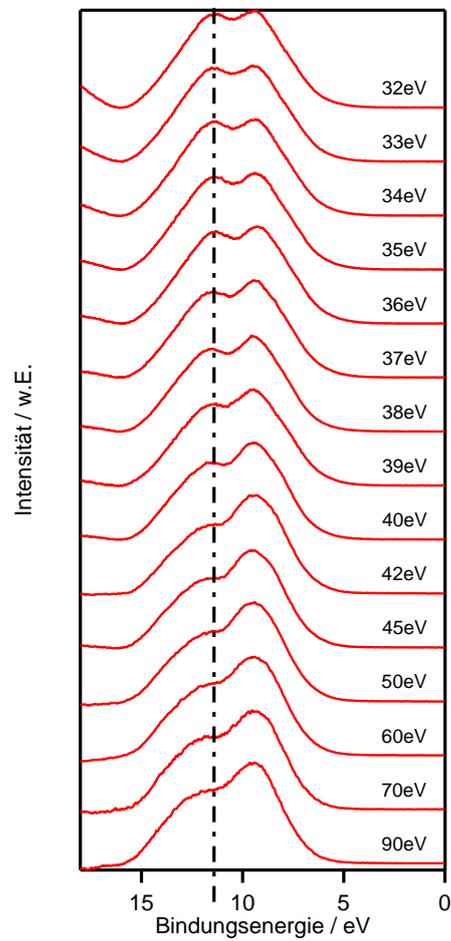


Abbildung 6.9.: Darstellung des Valenzbandbereichs bei verschiedenen Anregungsenergien. Der inelastische Untergrund wurde mittels Shirley Algorithmus abgezogen. Des Weiteren wurden die Spektren, analog zu Abbildung 6.3 anhand des charakteristischen Maximums bei circa 9 eV Bindungsenergie ausgerichtet.

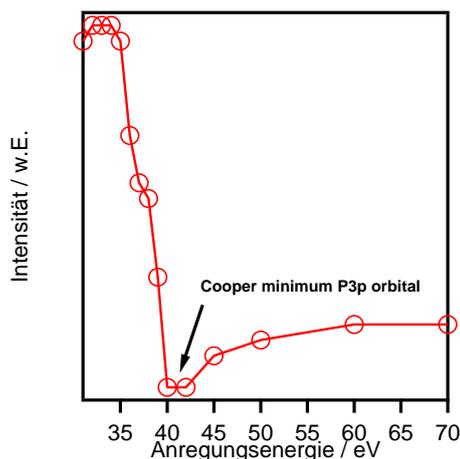


Abbildung 6.10.: Auftragung der Intensität des in Abbildung 6.9 markierten Valenzbandbereichs.

6.4. Einfluss der Temperatur auf die Valenzbandstruktur

Abbildung 6.11 zeigt den Valenzbandbereich von LiPON-Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 anhand der Kernniveauspektren festgestellt wurde, zeigt LiPON mit steigender Depositionstemperatur einen steigenden Orthophosphatcharakter. Des Weiteren wurde in Abschnitt 6.1 gezeigt, dass durch Valenzbandspektren eindeutig zwischen Ortho- und Metaphosphaten unterschieden kann. Dies wird nun auch anhand der Messreihe aus Abbildung 6.11 eindeutig bestätigt. Das Valenzband der bei Raumtemperatur hergestellten Schicht zeigt den typischen Verlauf einer LiPON-Schicht, die Metaphosphatcharakter hat. Wird die Temperatur schrittweise erhöht, so zeigt sich in Abbildung 6.11 vor allem in dem Valenzbandbereich, der den Phosphororbitalen zugeordnet wird, eine Veränderung der Intensität. Mit steigender Temperatur wächst in diesem Bereich eine neue Komponente, so dass bei einer Temperatur von 300 °C ein Valenzband vorgefunden wird, das stark dem von Li_3PO_4 ähnelt. Zum Vergleich kann Abbildung 6.2a herangezogen werden.

6.5. Zusammenfassung

In Kapitel 6 wurde das Valenzband von LiPON eingehend untersucht. Zu Beginn wurden die Valenzbandstrukturen von Ortho- und Metaphosphaten vorgestellt, wobei die einzelnen, dominierenden Orbitale identifiziert wurden. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in Abschnitt 6.2 das Valenzband von LiPON mittels resonanter Photoemission an der O1s Kante untersucht und hiermit der Beitrag der O2p Orbitale eindeutig identifiziert.

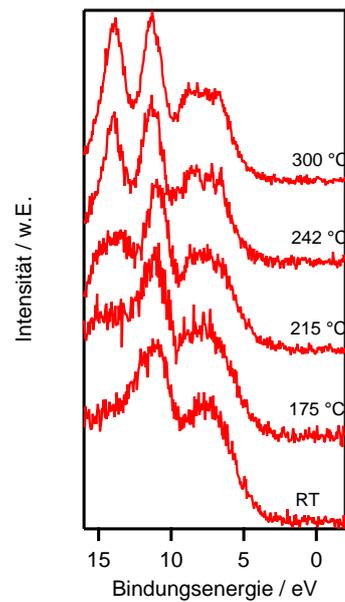


Abbildung 6.11.: Einfluss der Depositionstemperatur auf das Valenzband von LiPON. Die Spektren wurden mit Al K_{α} Strahlung aufgenommen. Die jeweilige Depositionstemperatur ist rechts vermerkt.

Anhand des Differenzspektrums in Abbildung 6.6b wurde geschlussfolgert, dass mindestens zwei weitere Beiträge zum Valenzband vorhanden sind. Im folgenden Abschnitt 6.3 wurde der Beitrag der Phosphororbitale durch Ausnutzen der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts, sowie durch das Cooper Minimums im P3p Orbital eindeutig dem Beitrag bei höheren Bindungsenergien zugeordnet. Folglich ist der Beitrag bei niedrigen Bindungsenergien in Abbildung 6.6b auf N2p Orbitale zurückzuführen.

Abbildung 6.12 zeigt eine Zusammenfassung der gewonnenen Ergebnisse dieses Kapitels. Die einzelnen orbitalen Hauptbeiträge sind schematisch angedeutet. Das Valenzbandmaximum ist gemäß dieser Abbildung aus Stickstofforbitalen abgeleitet, was auch im Einklang mit der bereits zitierten Literatur [96, 142] ist.

Die Ergebnisse dieses Kapitels geben Hinweise darauf, dass der Stickstoffanteil in den Schichten einen Einfluss auf die elektronische Bandanpassung bzw. die Entstehung von Reaktionsschichten zwischen LiPON und den Elektrodenmaterialien hat, wie es experimentell bereits von SONG [22] bestätigt wurde.

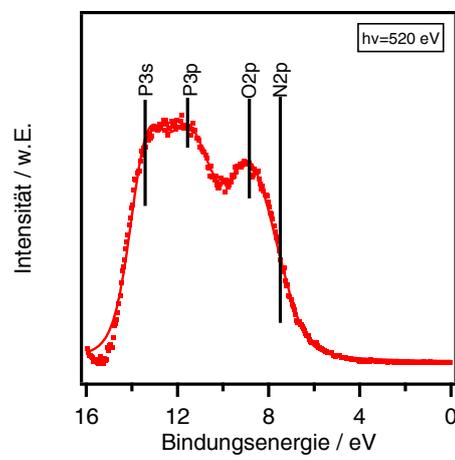


Abbildung 6.12.: Schematische Darstellung der Beiträge zum Valenzband von LiPON am Beispiel eines mit 520 eV Anregungsenergie vermessenen Spektrums.

Teil III.

Ergebnisse und Auswertung: Grenzflächenuntersuchungen

7. Die Grenzfläche Kathode/Elektrolyt

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Grenzflächenuntersuchung mittels Photoemission zwischen LiCoO_2 und LiPON vorgestellt. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits von JACKE [23] und SONG [22] durchgeführt. JACKE stellte fest, dass beim schrittweisen Wachstum von LiPON auf LiCoO_2 eine Anreicherung von dreifach koordiniertem Stickstoff im grenzflächennahen Bereich stattfindet. Da in der Literatur der dreifach koordinierte Stickstoff mit einer erhöhten Ionenleitung in Verbindung gebracht wird, wurde dieser Grenzflächenschicht ebenso eine erhöhte Leitfähigkeit zugeschrieben. In eigenen Messungen, vorgestellt in Abschnitt 5.4.1, konnte der Einfluss des dreifachkoordinierten Stickstoffs auf die Leitfähigkeit jedoch nicht bestätigt werden. JACKE fand des Weiteren geringe Spuren an reduzierten Co^{2+} Ionen.

In dieser Arbeit wurde die Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ erneut untersucht, wobei die komplette Präparation und die Analyse am Strahlrohr U49-PGM2 am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt wurde. Hierzu wurde, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, die Präparationskammer von Darmstadt nach Berlin transportiert und an die SoLiAS Endstation angebaut, so dass Experimente ohne Vakuumbuch möglich waren. Ziel der erneuten Untersuchung am Synchrotron war die detailliertere Aufklärung der chemischen Struktur direkt an der Grenzfläche, was durch die hohe Oberflächensensitivität der Synchrotronstrahlung ermöglicht wird. Von weiterem Interesse war die elektronische Bandanpassung beider Materialien, sowie die Frage, ob die elektronische Anpassung beider Materialien durch einen Grenzflächendipol bestimmt ist.

7.1. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Wachstum & chemische Struktur

Zu Beginn des Experiments wurde eine LiCoO_2 Schicht mit den in Tabelle 4.1 beschriebenen Parametern auf einer Titanfolie als Substrat abgeschieden und mittels XPS auf ihre elektronischen Oberflächeneigenschaften hin untersucht. Die zugehörigen Photoemissionsspektren sind in Abbildung 7.1 (unten) dargestellt.

Das Maximum der $\text{Co}2p_{3/2}$ Emission wird bei einer Bindungsenergie von 779.75 eV vorgefunden. In der Literatur publizierte Werte liegen ebenfalls zwischen 779.5 eV und 780 eV [151–153]. Des Weiteren wird ein Ladungstransfersatellit beobachtet, der einen Abstand von $\Delta E_{m,s} = 9.9$ eV zum Maximum der $\text{Co}2p_{3/2}$ Emission aufweist. Wie von CHERKASHININ [153, 154] beschrieben, sind Werte von $\Delta E_{m,s}$ zwischen 9–11 eV typisch für Übergangsmetalle in einer +III Oxidationsstufe, wie es in LiCoO_2 der Fall ist. Auch GALAKHOV [155] gibt einen Wert von $\Delta E_{m,s} = 9.5$ eV für Co^{3+} Ionen an. Werte von $\Delta E_{m,s}$ zwischen 6–7 eV sind hingegen typisch für die Oxidationsstufe +II. Das Auftreten des Satellits ist ein Endzustandseffekt, der durch einen Ladungstransfer (engl.: charge transfer) der Metall 3d- und Sauerstoff 2p-Orbitale zustande kommt [108]. Im Anfangszustand liegt eine $\text{Co}2p^63d^6L$ Konfiguration vor, wobei L die vollbesetzten O2p Ligandenorbitale bezeichnet. Nach DAHERON [151] und GALAKHOV [155] entsteht die $\text{Co}2p$ Hauptemission durch den Endzustand $\text{Co}2p^53d^7L^{-1}$. L^{-1} steht für ein Loch im Ligandenorbital. Der Satellit ist eine Überlagerung von $\text{Co}2p^53d^6L$ und $\text{Co}2p^53d^8L^{-2}$ Endzuständen.

Die hergestellte LiCoO_2 Schicht weist ein Valenzbandmaximum bezogen auf das Fermi-niveau von $E_{VBM}^{LCO} = 0.3$ eV auf. Dieser Wert wurde aus der linearen Extrapolation der Valenzbandemission bei niedrigen Bindungsenergien aus Abbildung 7.1 (unten) bestimmt. Gemäß der Literatur [152] sind Werte von $E_{VBM}^{LCO} = 0.3$ eV typisch für stöchiometrisches LiCoO_2 . Zur weiteren Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften wurde die Austrittsarbeit $\Phi_{LCO} = 4.95$ eV aus der linearen Extrapolation bei niedrigen kinetischen Energien, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, bestimmt. ENSLING [152] gibt eine Austrittsarbeit von 5 eV für stöchiometrisches LiCoO_2 an, was sehr gut mit dem hier gemessenen Wert übereinstimmt.

Die O1s Emission bei verschiedenen Anregungsenergien ist in Abbildung 7.3a gezeigt. Die Hauptkomponente weist eine Bindungsenergie von 529.3 eV auf und stimmt somit sehr gut mit dem in der Literatur publizierten Wert von ebenfalls 529.3 eV überein [152], wobei eine Schulter bei höheren Bindungsenergien beobachtet wird. VAN ELP [156] ordnet diese Schulterkomponente Verunreinigungen durch Wasser, Hydroxide und Defekten an Korngrenzen zu. BECKER [157] ordnet die Schulter Sauerstoffspezies an der Oberfläche zu, die auf das Prozessgas Ar/O_2 zurückzuführen sind. Dies konnte durch Messungen bei verschiedenen Anregungsenergien, wie in Abbildung 7.3a gezeigt, nicht direkt bestätigt werden. Hier ist anzumerken, dass eventuell der geringe Unterschied in der Anregungsenergie von 130 eV nicht ausreicht um Effekte zu beobachten. Ähnliche Oberflächenkomponenten in der O1s Emission treten auch bei anderen Oxiden wie beispielsweise In_2O_3 auf [158].

Das Maximum der Li1s Emission der frisch präparierten Schicht liegt bei einer Bindungsenergie von 54 eV, wobei eine leichte Asymmetrie zu höheren Bindungsenergien beobachtet wird. Ähnliche Beobachtungen machte auch BECKER [157]. Wie in Abbildung 7.3b gezeigt, steigt die Intensität der Komponente b bei höheren Bindungsenergien im Vergleich zur Komponente a, wenn die Anregungsenergie verkleinert wird. Da hierdurch oberflächensensitivere Bedingungen erzeugt werden, wird die Komponente b einer Oberflächenspezies zugeordnet.

Nach der schrittweisen Deposition von LiPON auf LiCoO₂ findet, wie erwartet, eine Dämpfung der Substratmissionen und eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien statt. Außerdem treten aufgrund der LiPON Deposition zusätzlich N1s und P2p Emissionen auf. Aus der Dämpfung der Co2p_{3/2} Emission wurde über

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{d}{\lambda} = -\frac{R \cdot t}{\lambda} \quad (7.1)$$

die Wachstumsrate und der Wachstumsmodus bestimmt. In Gleichung 7.1 stellt d die Schichtdicke, R die Wachstumsrate, t die Zeit und λ die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen dar. Abbildung 7.4 zeigt die logarithmierte und auf die Ausgangsintensität I_0 normierte Intensität als Funktion der Depositionszeit. Mit Ausnahme des ersten Punktes folgen die Werte einer Gerade, was auf ein Lagenwachstum von LiPON auf LiCoO₂ hinweist. Die gestrichelte Gerade zeigt eine mathematische Anpassung über Gleichung 7.1 an die experimentellen Werte. Der Wert für λ wurde mit Hilfe der Software *imfpwin* [159] abgeschätzt. Hierzu wurde die LiPON-Schicht über Li₃PO₄ mit einer Dichte von 2.45 g/cm³ angenähert. Da die niedrigste berechenbare kinetische Energie bei 200 eV lag, wurde dieser Wert gewählt, obwohl die kinetische Energie der Co2p_{3/2} Photoelektronen circa 120 eV beträgt. Aus diesen Abschätzungen ergab sich eine freie Weglänge von $\lambda = 0.88$ nm. Aus der mathematischen Anpassung wurde eine Wachstumsrate von $R = 1.3$ nm/min berechnet. Dieser Wert passt gut zu unabhängig bestimmten Wachstumsraten mittels eines Profilometers bei identischen Abscheidungsbedingungen. Im Hinblick auf den Einsatz von LiPON als Ionenleiter in Dünnschichtbatterien ist ein Lagenwachstum vorteilhaft, da hierdurch bereits dünne Schichten eine lückenlose Bedeckung der Elektrode gewährleisten.

Auffällig ist, dass die Stickstoffemissionen bei niedrigen Depositionszeiten reich an dreifach koordiniertem Stickstoff sind. Durch eine mathematische Anpassung mittels Voigt-Funktionen an die einzelnen N1s Spektren in Abhängigkeit der Depositionszeit, wurde Abbildung 7.5 erstellt. Es zeigt sich, dass bei einer Depositionszeiten von 4 s ein Maximum

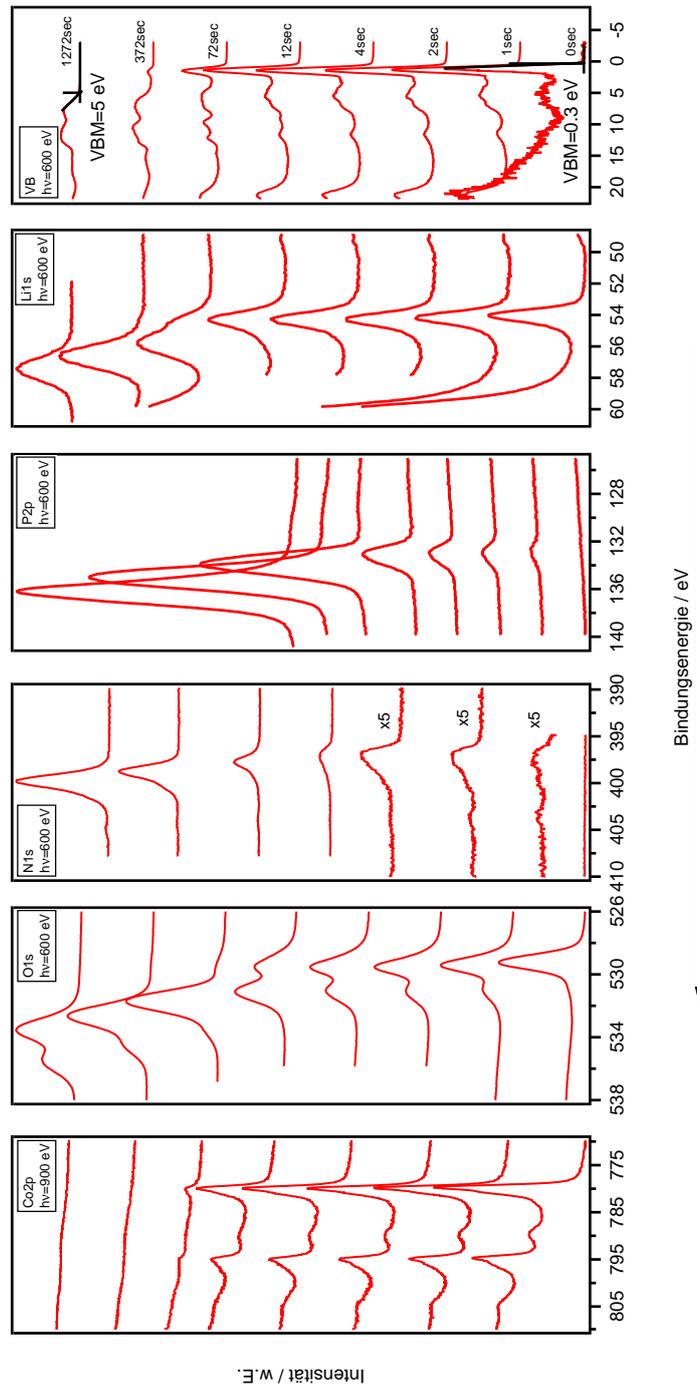


Abbildung 7.1.: Photoemissionsspektren der schrittweisen Deposition von LiPON auf LiCoO₂. Die jeweilige Depositionszeit ist am rechten Rand vermerkt. Die Anregungsenergie ist ebenfalls bei den zugehörigen Spektren vermerkt.

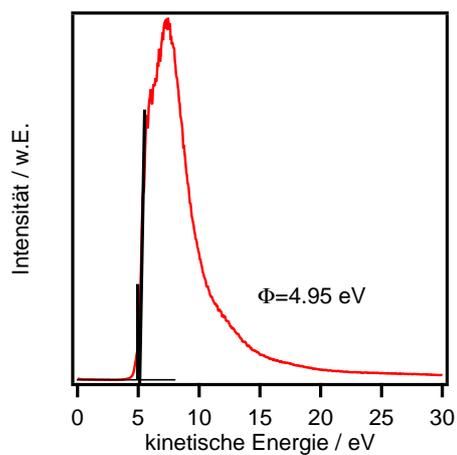


Abbildung 7.2.: Sekundärelektronenkante der frisch präparierten LiCoO_2 Schicht. Die Biasspannung von -6 eV wurde in dieser Auftragung bereits berücksichtigt.

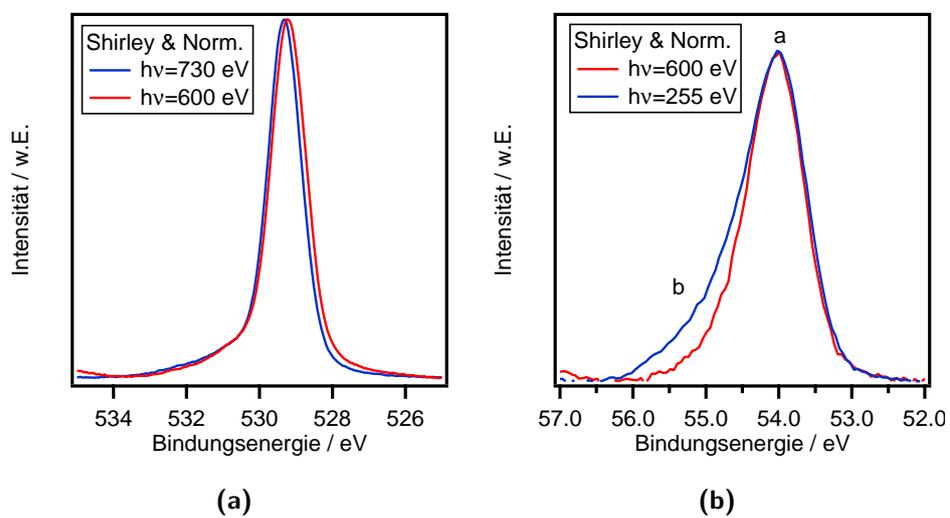


Abbildung 7.3.: Vergleich der O1s (a) und Li1s (b) Emission bei verschiedenen Anregungsenergien. Alle Spektren wurden untergrundkorrigiert und normalisiert.

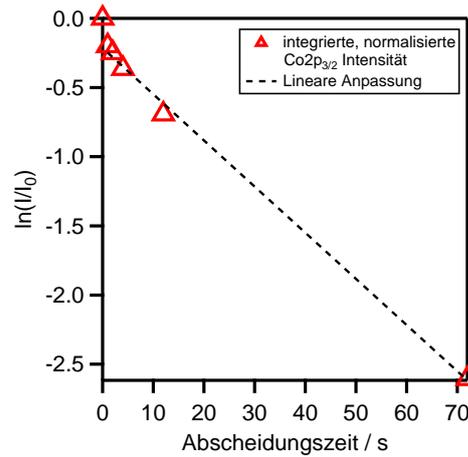


Abbildung 7.4.: Darstellung der integrierten Intensität der $\text{Co}2p_{3/2}$ Emission als Funktion der Depositionszeit.

im Verhältnis N_T/N_D auftritt. Nach dem Erreichen des Maximums von $N_T/N_D = 1.2$ fällt das Verhältnis auf Werte nahe 0.2 ab. Dieses Verhältnis ist, trotz identischer Depositionsparameter, jedoch geringfügig niedriger als das Verhältnis von circa 0.25, wie es beispielsweise in Abbildung 5.7d vorgefunden wird. Zu beachten ist jedoch, dass die hier vorgestellten Spektren am Synchrotron mit einer Anregungsenergie von 600 eV, die Spektren in Abbildung 5.7d jedoch mit $\text{Al } K_\alpha$ Strahlung aufgenommen wurden. Hierdurch resultieren unterschiedliche freie Weglängen der Photoelektronen und damit auch unterschiedliche Oberflächenempfindlichkeiten. Möglicherweise können hierdurch die leicht unterschiedlichen Verhältnisse von N_T/N_D aus den beiden Experimenten erklärt werden. Die vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Anreicherung an dreifach koordiniertem Stickstoff im Grenzflächenbereich decken sich mit den Ergebnissen von JACKE [23], wobei zu beachten ist, dass JACKE aufgrund höherer Depositionszeiten zu Beginn des Experiments kein Maximum beobachten kann.

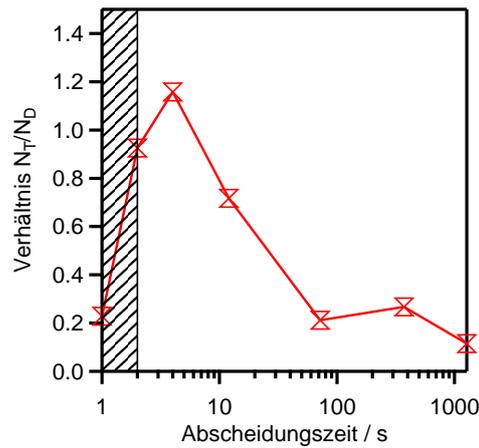


Abbildung 7.5.: Aus den integrierten Intensitäten berechnetes Verhältnis von N_T/N_D . Der schraffierte Bereich ist aufgrund der geringen Intensität mit einem größeren Fehler behaftet.

7.2. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Bandanpassung

Aus den Bindungsenergien der jeweiligen Kernniveaus von Substrat (LiCoO_2) und von der Schicht (LiPON) wurde der Verlauf des Valenzbandes als Funktion der Depositionszeit bestimmt. Hierzu wurde von der jeweiligen Bindungsenergie des Kernniveaus der Bindungsenergieabstand E_{CL}^{VB} :

$$E_{CL}^{VB} = E_{b,CL}(t = 0) - E_{VBM}^{LCO} \quad (7.2)$$

subtrahiert. $E_{b,CL}(t = 0)$ ist die Bindungsenergie der frisch präparierten LiCoO_2 Schicht ($CL = \text{Co}2p_{3/2}$, $\text{O}1s$, $\text{Li}1s$). Für die LiPON -Schicht wurde die Bindungsenergie der $\text{P}2p$ Emission $E_{b,P2p}(t = 1272s)$ und der zugehörige Bindungsenergieabstand E_{VBM}^{LiPON} vom Ende des Experiments gewählt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.6a dargestellt. Hierbei wurden nur die ersten fünf Messwerte zur Auswertung herangezogen, da es bei höheren LiPON -Schichtdicken zu Aufladungen durch die geringe elektronische Leitfähigkeit und durch die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung kam. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Emissionen vom Substrat und von der Schicht parallel um 0.3 eV zu höheren Bindungsenergien verschieben, so dass eine Bandverbiegung von $V_{bb} = 0.3 \text{ eV}$ im LiCoO_2 Substrat vorliegt. Da die Bindungsenergie der LiPON -Schicht identisch verschiebt, liegt in der gewachsenen Schicht keine Bandverbiegung vor.

Im unteren Teil von Abbildung 7.6a ist der Verlauf Austrittsarbeit Φ als Funktion der

Depositionszeit aufgetragen. Eine Veränderung der Austrittsarbeit kann sowohl durch eine Bandverbiegung, als auch durch einen Oberflächendipol χ zustande kommen:

$$\Delta\Phi = eV_{bb} + \Delta\chi \quad (7.3)$$

Da die Differenz der Austrittsarbeit 0.25 eV beträgt, was gut mit der gemessenen Bandverbiegung von 0.3 eV übereinstimmt, wird geschlussfolgert, dass an der Grenzfläche LiCoO₂/LiPON in guter Näherung kein Oberflächendipol vorliegt. Somit tritt kein signifikanter Sprung im Vakuumniveau auf.

Zur Berechnung des Valenzbandoffsets ΔE_{VB} wurde Gleichung 4.1 benutzt:

$$\Delta E_{VB} = \left| E_{Co2p_{3/2}}^{VB} - E_{P2p}^{VB} \right| - \left| E_{b,Co2p_{3/2}}(2s) - E_{b,P2p}(2s) \right| \quad (7.4)$$

$$= |779.45 \text{ eV} - 131.20 \text{ eV}| - |779.98 \text{ eV} - 132.99 \text{ eV}| \quad (7.5)$$

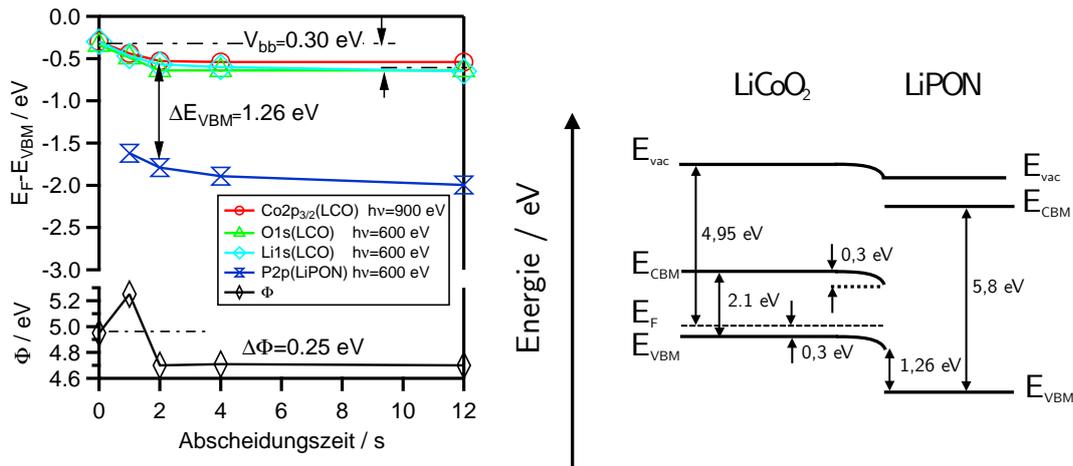
$$= 1.26 \text{ eV} \quad (7.6)$$

Wie in Abbildung 7.6a zu sehen ist, verschieben die Emissionen des Substrats und der Schicht parallel, so dass die Messwerte zum Extrahieren eines Valenzbandoffsets geeignet sind. Der bestimmte Valenzbandoffset $\Delta E_{VB} = 1.26 \text{ eV}$, sowie die Bandverbiegung sind in Abbildung 7.6a eingezeichnet.

Aus den bestimmten Kenngrößen wie ΔE_{VB} , V_{bb} , sowie den jeweiligen Bandlücken $E_{G,LCO} = 2.1 \text{ eV}$ [152] und $E_{G,LiPON} = 5.8 \text{ eV}$ kann ein Energiebanddiagramm wie in Abbildung 7.6b dargestellt, gezeichnet werden. Die Bandlücke von LiPON wurde zum einen selbständig aus einer kombinierten XPS/XAS Messung bestimmt, zum anderen gibt SANTOSH [24] einen Wert von 5.75 eV für Li₃PO₄ an.

7.3. Zusammenfassung und Diskussion der Messergebnisse

Die präsentierten Ergebnisse stimmen gut mit den bereits publizierten Ergebnissen von SONG [22] und JACKE [23] überein. Unter anderem fand JACKE, dass LiPON in einem Lagenwachstum auf LiCoO₂ aufwächst, was in dieser Arbeit durch Abbildung 7.4 bestätigt wurde. Sowohl JACKE als auch SONG geben keinen Wert für die Bandverbiegung im LiCoO₂ Substrat an. JACKE merkt jedoch an, dass die Bindungsenergien des LiCoO₂ leicht zu höheren Bindungsenergien verschieben, was mit der Beobachtung in dem hier



(a) Verlauf des Valenzbandmaximums als Funktion der Depositionszeit. Das Valenzband wurde hierzu wie im Text beschrieben aus den jeweiligen Kernniveaus berechnet. Im unteren Teil der Abbildung ist der Verlauf der Austrittsarbeit dargestellt.

(b) Energiebanddiagramm der Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$.

Abbildung 7.6.

vorgestellten Experiment übereinstimmt.

Bezüglich des Valenzbandoffsets fand SONG [22] einen annähernd identischen Valenzbandoffset von 1.24 eV. Dies bestätigt, dass beide Experimente annähernd identisch sind und als repräsentativ für die $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ Grenzfläche angesehen werden können.

Im Folgenden sollen analog zu HAUSBRAND [12, 19] die fundamentalen Ladungsträgertransferprozesse an der Grenzfläche diskutiert werden. Um eine nach unten gerichtete Bandverbiegung des LiCoO_2 Substrats zu erreichen, wie in Abbildung 7.6b dargestellt, können zum einen Elektronen aus dem Leitungsband des LiPON in das Leitungsband des LiCoO_2 transferiert werden. Dieser Prozess ist aufgrund der großen Bandlücke von LiPON und der damit verbundenen geringen Anzahl an Elektronen unwahrscheinlich. Zum anderen kann ein Lochtransfer vom Valenzband des p-dotierten LiCoO_2 in das Valenzband des LiPON stattfinden. Auch diesem Prozess wird aufgrund der hohen Lückenbarriere von $\Delta E_{VBM} = 1.26$ eV eine geringe Wahrscheinlichkeit zugeordnet.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass die Bandverbiegung nicht auf einen Transfer von elektronischen Ladungsträgern zurückzuführen ist, sondern auf einen Transfer von mobilen Lithiumionen von LiCoO_2 in Richtung LiPON . Ähnliches wurde durch BECKER an der Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{Diethylcarbonat}$ [157] festgestellt. Vor der

Kontaktbildung herrscht in beiden Phasen eine Differenz im elektrochemischen Potential der Lithiumionen $\Delta\tilde{\mu}_{Li^+}$, wie in Abbildung 7.7 gezeigt.

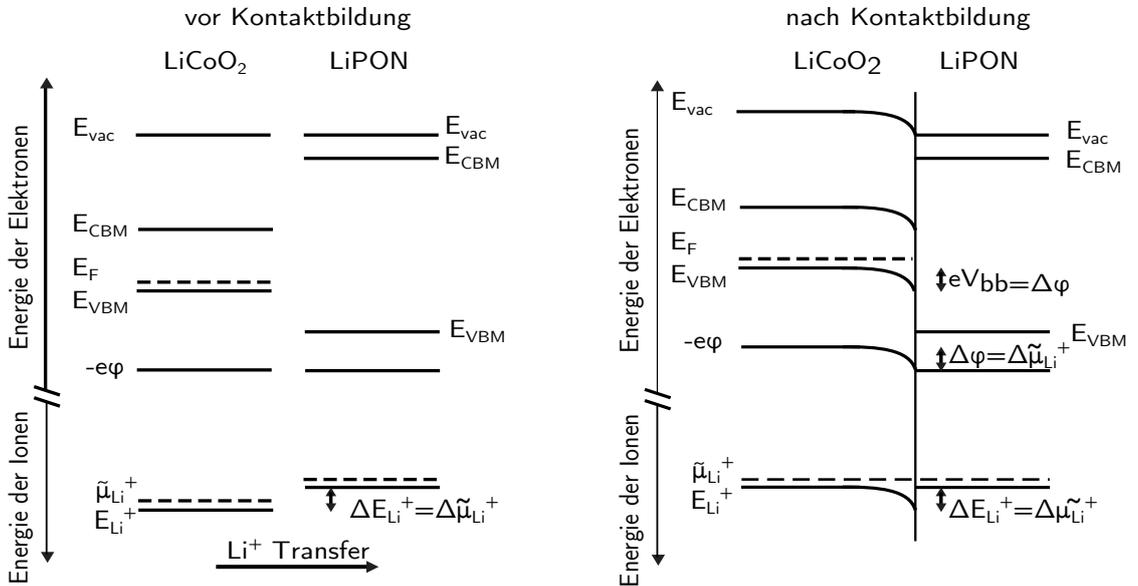


Abbildung 7.7.: Anpassung der chemischen Potentiale an der Grenzfläche LiCoO₂/LiPON.

Über einen Transfer von Li^+ wird diese Differenz ausgeglichen und ein konstantes elektrochemisches Potential eingestellt. Der Zusammenhang zwischen ionischen und elektronischen Energieniveaus ist nochmals in Abbildung 7.7 zusammenfassend dargestellt. Die Diskussion von ionischen Energieniveaus findet sich beispielsweise in MAIER [16–18], sowie in HAUSBRAND [12, 19] wieder. Dieser Vorgang ist analog zur Bildung von Raumladungszonen bei Kontakten, die von elektronischen Ladungsträgern dominiert werden. Verbunden mit dem Transfer von Li^+ ist eine Verarmung an Li^+ im grenzflächennahen Bereich des LiCoO₂ Substrats, gleichbedeutend mit der Akkumulation von negativ geladenen Lithium-Fehlstellen V'_{Li} [12], sowie Elektronen. Durch diese Ladungen wird ein elektrisches Potential φ aufgebaut. Dieses wirkt auf alle geladenen Teilchen, so dass Bindungsenergieverschiebungen der Elektronen mittels Photoemission detektiert werden können. Abbildung 7.6b und Abbildung 7.7 geben Hinweise darauf, dass für den Transfer von Lithiumionen eine Barriere von $\Delta E_{Li^+} = 0.3\text{ eV}$ herrscht. Diese entspricht in diesem Fall direkt der Bandverbiegung, da kein Dipol festgestellt wurde. Dies ist nochmals detaillierter in Abbildung 7.8 dargestellt.

Um den Einfluss der Barriere abzuschätzen, soll der Ionen transfer an dieser Grenzfläche analog zum Elektronentransfer an Halbleiter-Elektrolytgrenzflächen, wie in Abschnitt

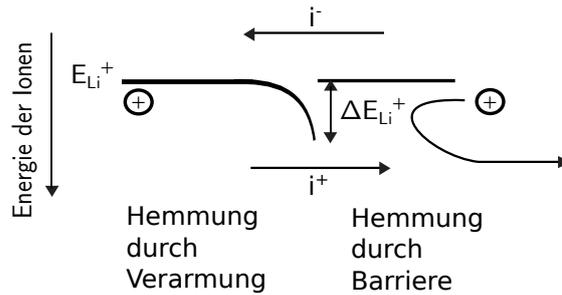


Abbildung 7.8.: Wirkung der Energiebarriere ΔE_{Li^+} auf den Transport der Lithium-Ionen über die Grenzfläche.

2.2 vorgestellt, diskutiert werden. Seitens der $LiCoO_2$ Elektrode findet aufgrund der Bandverbiegung eine Verarmung an Lithiumionen statt, so dass die Austauschstromdichte i_{Li}^0 gegenüber dem Flachbandfall verringert wird. Dies entspricht, übertragen auf elektronische Zustände, einem höheren Abstand $E_{CBM} - E_F$ an der Grenzfläche. Wird für die Strom-Spannungscharakteristik ein Zusammenhang der Form

$$i(\eta) = i_{Li}^0 \cdot \exp\left(\frac{U}{kT}\right) \quad (7.7)$$

angenommen, so folgt, dass bei verringerter Austauschstromdichte i_{Li}^0 , eine höhere Spannung U benötigt wird um den gleichen Strom i über diese Grenzfläche zu transferieren.

8. Die Grenzfläche Elektrolyt/Anode

In diesem Kapitel sollen die Photoemissionsmessungen am System LiPON/Li, die am Daisy-Bat in Darmstadt aufgenommen wurden, vorgestellt werden. Diese Grenzfläche kommt typischerweise in kommerziellen Dünnschichtbatterien vor, da oftmals metallisches Lithium als Anode gewählt wird und ist somit von technologischem Interesse. Nichtsdestotrotz sind die gezeigten Ergebnisse die ersten Untersuchungen an diesem System, die Rückschlüsse auf die ablaufenden chemischen Reaktionen zulassen. Lediglich eine Veröffentlichung bezüglich der Grenzfläche $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Li}$ ist bekannt [24], wobei diese theoretischer Natur ist. Die Auswertung des Grenzflächenexperiments erfolgt in zwei Teilen. In Abschnitt 8.1 werden die beobachteten chemischen Reaktionen an der Grenzfläche vorgestellt und diskutiert. In Abschnitt 8.2 wird die energetische Bandanpassung der Grenzfläche vorgestellt.

8.1. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Chemische Reaktionen

Abbildung 8.1 zeigt die Photoemissionsspektren im Verlauf des Grenzflächenexperiments LiPON/Li, wobei die LiPON-Schicht mit den Standardparameter aus Tabelle 5.1 hergestellt wurde und somit ein metaphosphatartiges LiPON ist. Zu Beginn des Experiments werden die typischen Emissionen von Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Lithium gefunden. Auch die Form des Valenzbandes zeigt die typische Struktur für LiPON. Als Vergleich hierzu können die Spektren der mit 100 % Stickstoff hergestellten Schicht aus Abbildung 5.6 herangezogen werden.

Im Verlauf des Grenzflächenexperiments treten neue Komponenten in den jeweiligen Spektren auf, die auf eine chemische Reaktion zwischen LiPON und Lithium schließen lassen. Die O1s, N1s und P2p Emissionen vor und nach einer Bedampfungszeit von 30 s sind in Abbildung 8.2 inklusive einer mathematischen Anpassung gezeigt. Nach 30 s Bedampfungszeit sind bereits alle Komponenten enthalten, die einer Reaktion zugeord-

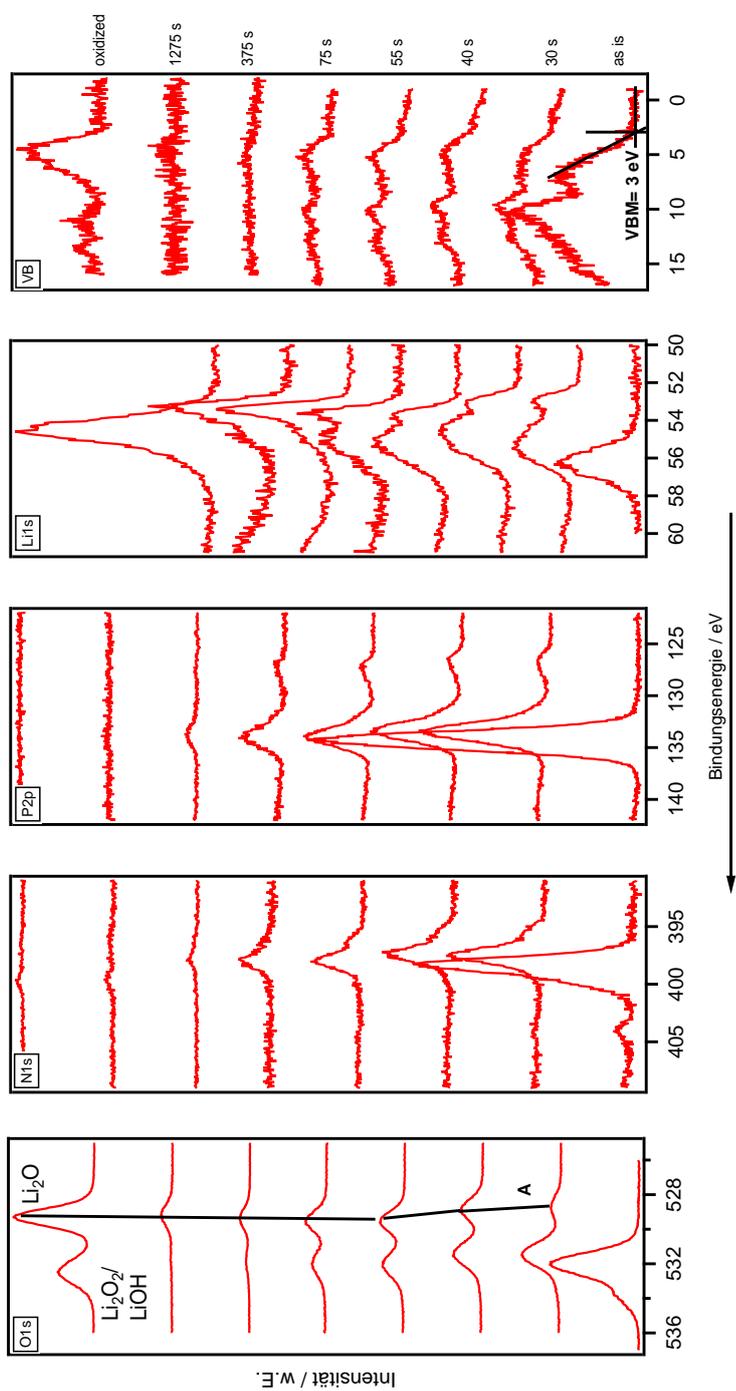


Abbildung 8.1.: Photoemissionsspektren der schrittweisen Deposition von Lithium auf LiPON. Die jeweilige Depositionszeit ist am rechten Rand vermerkt.

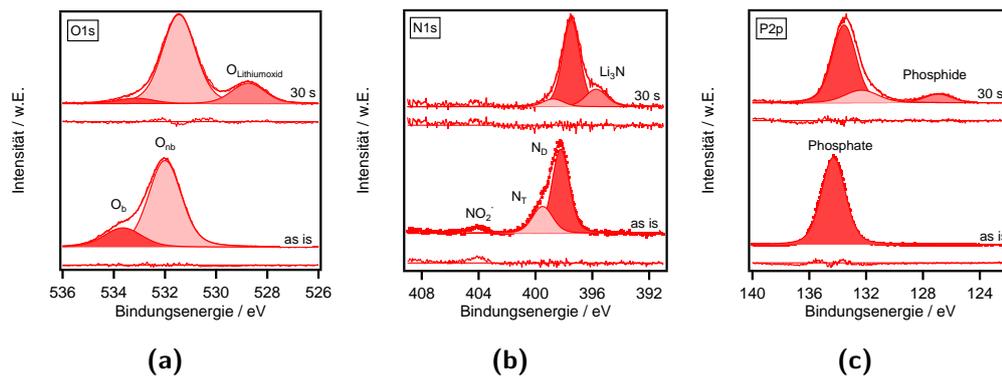


Abbildung 8.2.: Vergleich der O1s, N1s und P2p Emission vor und nach der Abscheidung von 30 s Lithium. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert.

net werden können, weshalb diese Spektrenserie als repräsentativ ausgewählt wurde. Im Folgenden sollen die stattfindenden Reaktionen anhand der Photoemissionspektren aufgeklärt werden.

In der O1s Emission aus Abbildung 8.2a können vor dem Kontakt zu metallischem Lithium eindeutig die Komponenten des brückenbindenden Sauerstoff O_b und des nicht-brückenbindenden Sauerstoff O_{nb} erkannt werden. Nach dem Kontakt zu metallischem Lithium können in der O1s Emission zwei Veränderungen festgestellt werden. Zum einen findet eine starke Abnahme der O_b Komponente statt, so dass das Verhältnis O_b/O_{nb} sinkt. Vor dem Kontakt zu Lithium beträgt das Verhältnis $O_b/O_{nb} = 0.22$, was als typischer Wert einer in 100 % Stickstoffatmosphäre präparierten Schicht angesehen werden kann. Zum Vergleich kann Abbildung 5.7c herangezogen werden. Nach dem Kontakt zu metallischem Lithium beträgt das Verhältnis O_b/O_{nb} lediglich noch 0.06. Dies ist gleichbedeutend mit einer präferentiellen Reaktion der O_b Komponente mit dem angebotenen Lithium und hierdurch einer Zerstörung des Glasnetzwerks. Zum anderen tritt ein neuer Peak bei niedrigen Bindungsenergien in der O1s Emission auf. Dieser ist in Abbildung 8.1 mit A markiert und vergrößert in Abbildung 8.2a ersichtlich.

Um diese chemische Spezies zu identifizieren, wurde die Probe am Ende des Experiments in einer Vakuumkammer reinem O_2 ausgesetzt und somit gezielt oxidiert. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 8.1 mit „oxidized“ markiert. Hierbei wurden zwei Effekte festgestellt. Zum einen kann beobachtet werden, dass nach der Oxidation die mit A markierte Komponente an Intensität gewinnt. Zum anderen wird beobachtet, dass eine neue Komponente bei höheren Bindungsenergien in Erscheinung tritt. Die Komponente

A wurde der Entstehung von Li_2O während der Grenzflächenreaktion zugeordnet. Die Komponente bei höheren Bindungsenergien, die erst nach der gezielten Oxidation auftritt, wird der Entstehung von Li_2O_2 oder LiOH zugeordnet. Li_2O_2 kann beispielsweise durch die Reaktion des metallischen Lithiums auf der Probenoberfläche mit dem angebotenen Sauerstoff in der Sputterkammer über folgende Reaktionsgleichung entstehen:



Typischerweise wird Li_2O bei niedrigeren Bindungsenergien, als Li_2O_2 vorgefunden [160, 161], was die Entstehung von Li_2O während des Grenzflächenexperiments und die Entstehung von Li_2O_2 durch die gezielte Oxidation bestärkt. Die freie Standard-Reaktionsenthalpie für diese Reaktion kann über die Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f von Li_2O_2 und über die Standardentropien S^0 der jeweiligen Spezies berechnet werden und beträgt

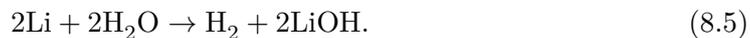
$$\Delta G_R^o = \Delta H_R^o - T\Delta S_R^o = \Delta H_f(\text{Li}_2\text{O}_2) - T \cdot [S^0(\text{Li}_2\text{O}_2) - 2S^0(\text{Li}) - S^0(\text{O}_2)] \quad (8.2)$$

$$= -633 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 0.207 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (8.3)$$

$$= -571.3 \text{ kJ/mol}, \quad (8.4)$$

so dass die Reaktion thermodynamisch möglich ist. Die Druckabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie, gegeben durch den Term $RT \ln(p/p^o)$, wurde bei dieser Abschätzung vernachlässigt. Die jeweiligen thermodynamischen Daten wurden aus [162] entnommen. Nach VOL'NOV [163] ist die Darstellung von Lithiumperoxid aus den Elementen jedoch nicht möglich.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der zweiten Emission bei höheren Bindungsenergien ist, wie oben bereits kurz angedeutet, die Reaktion des metallischen Lithiums mit H_2O aus dem Restgas der Sputterkammer über folgende Gleichung



Auch die O1s Emission von LiOH liegt bei höheren Bindungsenergien als Li_2O [160], weshalb die Spektren aus Abbildung 8.1 ebenso hiermit erklärt werden können. Thermodynamisch ist diese Reaktion mit einer freien Standard-Reaktionsenthalpie von

$$\Delta G_R^o = \Delta H_R^o - T\Delta S_R^o \quad (8.6)$$

$$= [\Delta H_f(\text{LiOH}) - 2\Delta H_f(\text{H}_2\text{O})] - T \cdot [2S^0(\text{LiOH}) + S^0(\text{H}_2) - 2S^0(\text{Li}) - S^0(\text{H}_2\text{O})] \quad (8.7)$$

$$= -198.1 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \cdot 0.018 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \quad (8.8)$$

$$= -203.46 \text{ kJ/mol} \quad (8.9)$$

ebenfalls möglich. Auch hier wurden die thermodynamischen Daten aus [162] entnommen. Nachdem die Reaktionen, die in der Sauerstoffemission beobachtet wurden, behandelt wurden, soll im Folgenden detaillierter auf die Reaktionen in der Stickstoffemission eingegangen werden. Beim Betrachten der N1s Emission aus Abbildung 8.1b ist ersichtlich, dass analog zur O1s Emission das Verhältnis N_T/N_D von ursprünglich 0.32 auf 0.09 gesenkt wird. Dies ist gleichbedeutend mit einer Zerstörung des Glasnetzwerks durch das Aufbrechen der dreifach koordinierten Stickstoffbindungen. Des Weiteren wird eine neue Stickstoffspezies in Abbildung 8.2b bei niedrigeren Bindungsenergien vorgefunden. Diese wird der Entstehung von Li_3N zugeordnet. Auch die Intensität der NO_2^- Spezies in Abbildung 8.2b, die typischerweise bei LiPON-Schichten vorgefunden werden, nimmt durch den Kontakt zu Lithium ab, so dass auch hier eine Reaktion vermutet werden kann. Aufgrund der geringen Intensität können hierzu jedoch keine fundierten Aussagen getroffen werden.

Die P2p Emission aus Abbildung 8.2c zeigt vor dem Kontakt zu Lithium eine symmetrische Emission. Eine Spin-Bahn Aufspaltung der P2p Emission kann, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, nicht beobachtet werden. Durch den Kontakt zu Lithium wird die P2p Emission asymmetrisch und es kann eine zusätzliche Emission bei Bindungsenergien von circa 127 eV detektiert werden. Durch einen Vergleich der Bindungsenergie-differenz zwischen Phosphaten und Phosphiden [164, 165] wird darauf geschlossen, dass diese zusätzliche Komponente Phosphoratomen in Lithiumphosphid Li_3P zugeordnet werden kann.

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass durch den Kontakt zu metallischem Lithium das Glasnetzwerk der LiPON-Schicht zerstört wird. Dieser Angriff findet bevorzugt am brückenbindenden Sauerstoff, sowie am dreifach koordinierten Stickstoff statt. Dies konnte eindeutig aus den Spektren in Abbildung 8.2a und 8.2b geschlossen werden. Außerdem wurden Signaturen von kleineren Spezies wie Li_2O , Li_3N und Li_3P in den zugehörigen Spektren eindeutig identifiziert. Dementsprechend stellen diese Spezies Reaktionspro-

dukte dar, die durch die Zerstörung des Glasnetzwerks entstehen. Zur Erklärung der chemischen Reaktionen wurden zwei, möglichst einfache, Modell-Strukturelemente von LiPON gewählt, die in Abbildung 8.3 dargestellt sind.

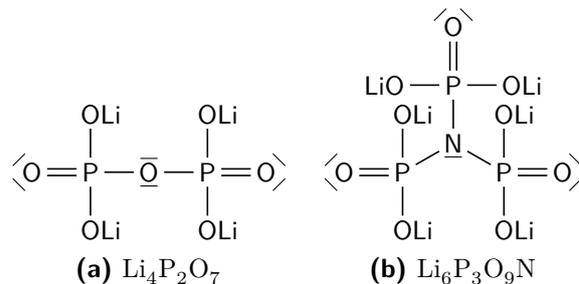
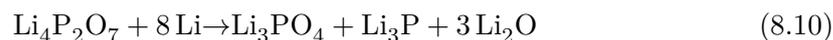


Abbildung 8.3.: Strukturformeln der Basiseinheiten, die zur Angabe möglicher Reaktionsmechanismen benutzt wurden. Diese und ähnliche Strukturen sind in LiPON enthalten [82, 90, 124, 133].

$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ stellt die einfachste Struktur dar, die genau einen brückenbindenden Sauerstoff enthält. Analog dazu ist $\text{Li}_6\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ die einfachste Basiseinheit, die genau eine dreifach koordinierte Stickstoffbindung enthält. Aus diesen Gründen eignen sich beide Einheiten zur möglichst einfachen Beschreibung des Reaktionsmechanismus. Nichtsdestotrotz ist eine vollständige Aufklärung nur schwer möglich, da das amorphe Glas LiPON mehrere, im Polymerisationsgrad unterschiedliche, Basiseinheiten enthält.

Eine mögliche Reaktion der Basiseinheit $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, die einen Angriff auf den brückenbindenden Sauerstoff beschreibt, ist über Gleichung 8.10 möglich.



Gleichung 8.10 beschreibt die Zersetzung der vernetzten Basiseinheit in die kleineren Spezies Li_3PO_4 , Li_3P und Li_2O , die, wie bereits erklärt, eindeutig in den Spektren aus Abbildung 8.2 identifiziert wurden. Die Reaktionsenthalpie ΔH_R von Gleichung 8.10 beträgt -13.83 eV , was die thermodynamische Triebkraft bestätigt. Die Bildungsenthalpien zur Berechnung wurden aus [96, 166] entnommen. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG_R konnte mangels Standardentropien in der Literatur nicht berechnet werden.

Eine mögliche Reaktion des dreifach koordinierten Stickstoffs wird über Gleichung 8.11 beschrieben. Wobei das Polyphosphat $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anschließend über Gleichung 8.10 eine

weitere Reaktion eingehen kann. Für Gleichung 8.11 kann aufgrund mangelnder thermodynamischer Daten in der Literatur keine Reaktionsenthalpie angegeben werden.



Eine weitere denkbare Reaktion, die ebenfalls eine Zersetzung von $\text{Li}_6\text{P}_3\text{O}_9\text{N}$ beschreibt ist



Zusammenfassend konnte durch dieses Experiment eindeutig nachgewiesen werden, dass die Grenzfläche LiPON/Li reaktiv ist und dass dementsprechend die chemische Zusammensetzung im grenzflächennahen Bereich deutlich vom Volumenmaterial abweicht. Schematisch wird dies in Abbildung 8.4 verdeutlicht.

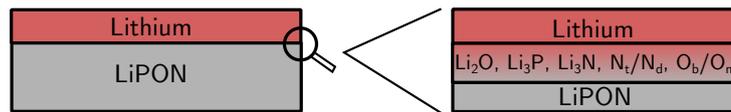


Abbildung 8.4.: Schematische Zusammenfassung der chemischen Reaktionen an der Grenzfläche LiPON/Li.

Es ist zu erwarten, dass die entstehenden Reaktionsprodukte auch einen Einfluss auf den Ionentransfer über die Grenzfläche haben. Nichtsdestotrotz ist es möglich, wie im einleitenden Teil dieses Abschnitts beschrieben, Dünnschichtbatterien zu bauen, die auf der Materialkombination LiPON/Li basieren, so dass der Transport von Li-Ionen durch die Reaktionsschicht möglich sein muss. Hieraus wird geschlossen, dass die stattfindenden Grenzflächenreaktionen keine kontinuierlich ablaufenden Prozesse sein können, bei denen die komplette LiPON-Schicht umgesetzt wird. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Reaktionen beispielsweise durch den Aufbau von elektronisch isolierenden Reaktionsschichten zum Erliegen kommen.

8.2. Auswertung des Grenzflächenexperiments: Bandanpassung

Neben den stattfindenden Grenzflächenreaktionen, die im vorherigen Abschnitt 8.1 wurden, wurde das durchgeführte Experiment auch hinsichtlich der elektronischen Struktur

der Grenzfläche LiPON/Li ausgewertet. Das Vorgehen hierzu ist analog zur Grenzfläche LiCoO₂/LiPON aus Abschnitt 7.2, wobei zu beachten ist, dass im Fall der Grenzfläche LiPON/Li das Experiment auf einem isolierenden Substrat (LiPON) gestartet wird. Dies beeinflusst die Messung dahingehend, dass ein Angleich der Fermienergie zwischen Spektrometer und Lithium durch die LiPON-Schicht verhindert wird.

Im Falle eines leitfähigen Substrats ist die aufgedampfte Lithiumschicht in elektronischem Kontakt mit dem Probenträger und damit auch mit dem Spektrometer. Im Falle eines isolierenden LiPON Substrats kann sich jedoch kein konstantes Fermienergie ausbilden. Dies kann beispielsweise auch durch die Herstellung funktionaler Dünnschichtzellen bestätigt werden, da diese bei angeglichenem Fermienergie zwischen Kathode und Anode keine Spannung aufweisen könnten ($U = \Delta\tilde{\mu}_{e^-} = \Delta E_F$).

Der Effekt des isolierenden Substrats wird in Abbildung 8.5 verdeutlicht.

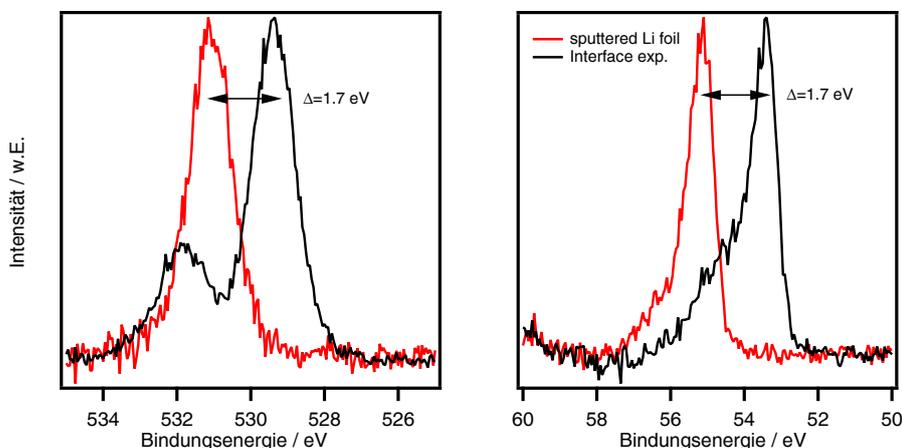


Abbildung 8.5.: Vergleich der O1s und Li1s Emission aus dem Grenzflächenexperiment und aus dem Referenzexperiment. Die Spektren wurden auf das Maximum normiert. Die O1s Emission ist im Falle der Folie auf geringe Sauerstoffverunreinigungen durch Li₂O zurückzuführen. Im Falle des Grenzflächenexperiments ist, gemäß Abschnitt 8.1, die Emission bei niedrigeren Bindungsenergien ebenfalls auf Li₂O zurückzuführen. Die schwächere Komponente bei höheren Bindungsenergien hingegen ist die O1s Emission der darunterliegenden LiPON-Schicht.

Hier sind die Li1s und die O1s Emission während des Grenzflächenexperiments und die einer im Spektrometer sauber gesputterten Li-Folie gegenübergestellt. Deutlich sichtbar ist, dass beide Spektren um einen konstanten Wert $\Delta = 1.7$ eV gegeneinander verschoben sind, was auf einen fehlenden Angleich der Fermienergie im Grenzflächenexperiment zurückgeführt wird. Die Form der Emissionen ist ansonsten annähernd identisch, was die Vergleichbarkeit beider Datensätze gewährleistet. Die Li1s Emission während des Grenzflächenexperiments wird bei einer Bindungsenergie von 53.4 eV vorgefunden, was

niedriger als jeder in der Literatur veröffentlichte Wert ist. Die Li1s Emission der Li-Folie liegt hingegen bei einem Wert von 55.1 eV, was ein typischer Wert für metallisches Lithium ist [167]. Abbildung 8.6 zeigt eine schematische Gegenüberstellung der energetischen Verhältnisse des Photoemissionsprozesses im Falle eines leitfähigen und eines isolierenden Substrats.

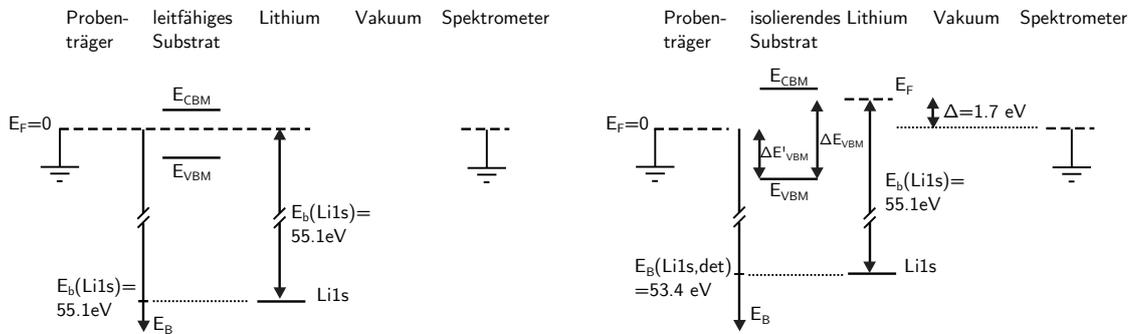
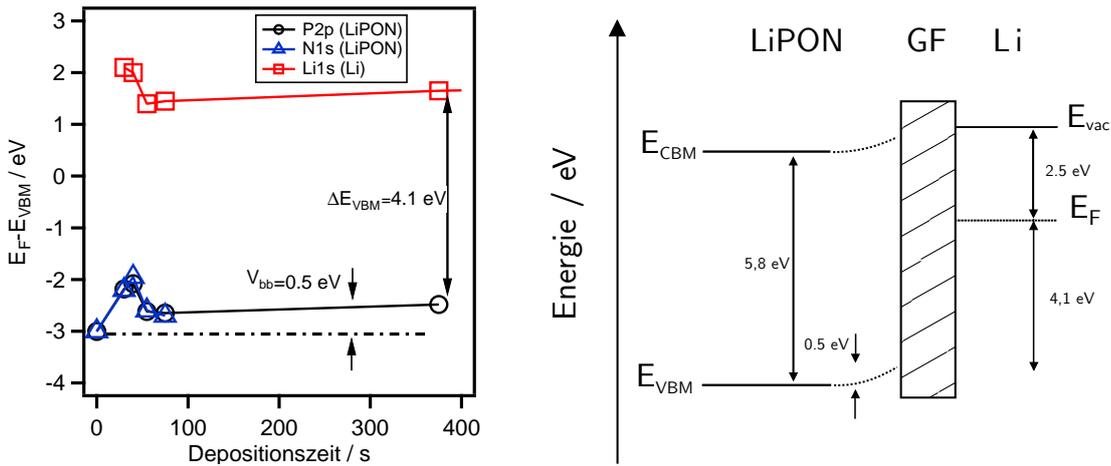


Abbildung 8.6.: Darstellung der energetischen Verhältnisse des Photoemissionsprozess beim Vermessen eines leitfähigen (links) und eines isolierenden (rechts) Substrats.

Gemäß Abbildung 8.6 muss der Wert von $\Delta = 1.7 \text{ eV}$ in der Bestimmung der Schottkybarriere $\Delta E_{VBM} = E_F(\text{Li}) - E_{VBM}^{\text{LiPON}}$ zwischen LiPON und Lithium jedoch berücksichtigt werden, da ansonsten ein zu kleiner Wert $\Delta E'_{VBM}$ bestimmt wird.

Unter Berücksichtigung dieses Effekts wurde analog zu Abbildung 7.6a, ausgehend von den Spektren in Abbildung 8.1, der Verlauf des Valenzbands als Funktion der Depositionszeit erstellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.7a präsentiert. Ersichtlich ist, dass zu Beginn des Experiments ein Sprung aller Emissionen zu höheren Bindungsenergien stattfindet. Dieser Effekt wird den Grenzflächenreaktionen aus Abschnitt 8.1 zugeschrieben. Letztendlich wird eine Bandverbiegung von $V_{bb} = 0.5 \text{ eV}$ detektiert, wie sie in Abbildung 8.7a eingezeichnet ist. Die Schottkybarriere zwischen LiPON und Lithium beträgt 4.1 eV und wurde aus dem parallel verlaufenden Teil der Valenzbandmaxima aus Abbildung 8.7a abgelesen.

Zusammenfassend wurde aus den erhaltenen Daten das Energiediagramm der Grenzfläche LiPON/Li in Abbildung 8.7b erstellt.



- (a) Verlauf des Valenzbandmaximums als Funktion der Depositionszeit. Das Valenzband wurde hierzu wie im Text beschrieben aus den jeweiligen Kernniveaus berechnet.
- (b) Energiebanddiagramm der Grenzfläche LiPON/Li. Der Verlauf der Energiebänder im Bereich der Reaktionsschicht wurde gestrichelt dargestellt.

Abbildung 8.7.

8.3. Zusammenfassung und Diskussion der Messergebnisse

Zu Beginn dieses Kapitels wurde in Abschnitt 8.1 eindeutig gezeigt, dass zwischen dem Feststoffelektrolyten LiPON und der Anode Lithium chemische Reaktionen stattfinden. Dies äußert sich in einer Zerstörung des Glasnetzwerks, was anhand der O1s und N1s Emission nachgewiesen wurde. Die zusätzlichen Emissionen, die von den Reaktionsprodukten Li_2O , Li_3N und Li_3P stammen, wurden durch Vergleiche mit Literaturdaten oder durch die gezielte Oxidation identifiziert. Außerdem konnten anhand von Modell-Strukturelementen mögliche Reaktionswege aufgezeigt werden, die jedoch nicht den Anspruch auf Vollständigkeit haben.

Im anschließenden Abschnitt 8.2 wurde das Grenzflächenexperiment im Hinblick auf die energetische Bandanpassung zwischen LiPON und Lithium ausgewertet. Das erstellte Energiediagramm ist in Abbildung 8.7b dargestellt. Es wurde festgestellt, dass eine nach oben gerichtete Bandverbiegung von 0.5 eV im LiPON vorhanden ist, wobei die Schottkybarriere an der Grenzfläche LiPON/Li zu 4.1 eV bestimmt wurde. Analog zur Betrachtung der Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ ist auch bei dieser Grenzfläche die Bandverbiegung auf einen Lithiumionen-Transfer zurückzuführen, da ein Elektronen- bzw. Lochtransfer wegen der energetischen Verhältnisse als unwahrscheinlich anzunehmen ist. Aufgrund der Richtung der Bandverbiegung zwischen LiPON und Lithium findet

einen Ionentransfer vom metallischen Lithium in Richtung LiPON statt. Hieraus kann geschlossen werden, dass vor der Kontaktbildung im metallischen Lithium ein höheres chemisches Potential für Lithiumionen herrscht als im Feststoffelektrolyt LiPON. Dies kann auch ausgehend von Gleichung 2.9 verstanden werden, da in metallischen Lithium die Aktivität per Definition 1 beträgt.

Wie bereits angesprochen, ist ausgehend von der Bandanpassung aus Abbildung 8.7b ein Elektronen- bzw. Lochtransfer aufgrund der hohen Schottkybarriere unwahrscheinlich. Nichtsdestotrotz wurden an dieser Grenzfläche chemische Reaktionen beobachtet, die einen Elektronentransfer bedingen. Hierfür können zwei mögliche Erklärungen gegeben werden. Zum einen kann eine Unsicherheit im Wert der Bandlücke von LiPON zu einer Überschätzung der Schottkybarriere führen. Bei einer kleineren Bandlücke wird ein Elektronentransfer wahrscheinlicher, so dass auch chemische Reaktionen ermöglicht werden. Als weitere Möglichkeit können Grenzflächenzustände an der Grenzfläche LiPON/Li angeführt werden. Diese ermöglichen beispielsweise einen Elektronentransfer vom metallischen Lithium in Richtung LiPON. Hinweise auf diese Grenzflächenzustände wurden von SANTOSH [24] bei der Simulation der Grenzfläche zwischen Li_3PO_4 und Lithium vorgefunden.

9. Bandanpassung der Zelle LiCoO₂/LiPON/Li

Werden die Ergebnisse beider durchgeführten Grenzflächenexperimente LiCoO₂/LiPON und LiPON/Li kombiniert, so kann das Energiediagramm der kompletten Dünnschichtbatterie mit LiCoO₂ als Kathode und Lithium als Anode, wie in Abbildung 9.1 gezeigt, abgeleitet werden.

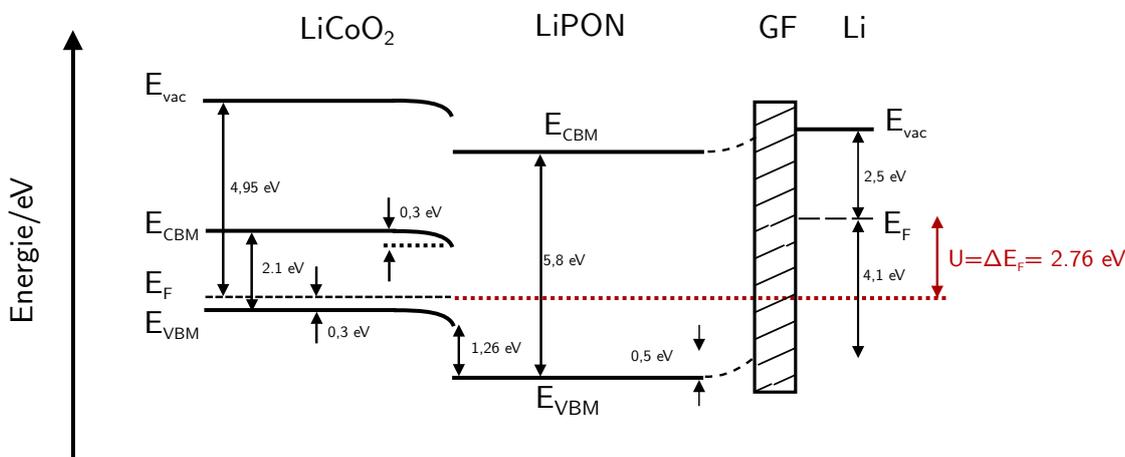


Abbildung 9.1.: Energiediagramm der Zelle LiCoO₂/LiPON/Li, das aus der Kombination von Abbildung 7.6b und Abbildung 8.7b erhalten wird.

Dieses liefert als Differenz der Fermi-niveaus einen Wert von $\Delta E_F = \Delta \tilde{\mu}_{e^-} = 2.76 \text{ eV}$, welcher gut mit der offenen Klemmspannung einer Zelle mit LiCoO₂ Kathode und einer metallischen Li-Anode übereinstimmt [152].

Wie im Grundlagenkapitel 2.1 beschrieben, setzt sich das absolute Elektrodenpotential E einer Elektrode, unter Vernachlässigung von Oberflächendipolen an der Phasengrenze Elektrolyt/Vakuum, aus dem chemischen Potential der Elektronen in der Elektrode μ_{e^-} und der Galvanidifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt $\Delta\phi = \Delta\mu_{Li^+}$ zusammen. Letztere ist bestimmt durch die Differenz der chemischen Potentiale der mobilen Spezies zwischen Elektrode und Elektrolyt, was in diesem Fall Li-Ionen sind. Somit kann die Zellspannung U konzeptionell in einen elektronischen Teil $\Delta\mu_{e^-}$ und einen ionischen

Anteil $\Delta\mu_{\text{Li}^+}$ aufgeteilt werden. Erster entspricht unter Vernachlässigung von Oberflächendipolen an der Grenzfläche Elektrode/Vakuum der Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\Phi$ der beiden Elektrodenmaterialien. Zusammengefasst kann die Zellspannung nach GERISCHER [168] folglich als

$$U = \frac{\Delta\mu_{e^-} + \Delta\mu_{\text{Li}^+}}{e} \approx \frac{\Delta\Phi + \Delta\mu_{\text{Li}^+}}{e} \quad (9.1)$$

geschrieben werden. Der elektronische Anteil beträgt bei der $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ Zelle

$$\Delta\Phi = \Phi_{\text{LCO}} - \Phi_{\text{Li}} \quad (9.2)$$

$$= 4.95 \text{ eV} - 2.5 \text{ eV} \quad (9.3)$$

$$= 2.45 \text{ eV}. \quad (9.4)$$

Die Austrittsarbeit von Lithium wurde aus [169] entnommen. Der ionische Anteil entspricht dementsprechend 0.31 eV, was circa 11 % der gesamten Zellspannung sind. Die Zellspannung ist in diesem Fall somit eindeutig durch die elektronischen Eigenschaften der Elektrodenmaterialien bestimmt.

Des Weiteren kann anhand des Energiediagramms aus Abbildung 9.1 der elektrochemische Stabilitätsbereich des Elektrolyten während des Ladens bzw. Entladens der Zelle diskutiert werden. Der Ladevorgang ist gleichbedeutend mit der Entnahme von Elektronen aus der LiCoO_2 Elektrode und damit der Erniedrigung des Fermi-niveaus. Ausgehend von einer Ruhespannung von 2.76 eV muss das Fermi-niveau der LiCoO_2 Elektrode um 1.44 eV gesenkt werden, so dass eine Spannung von 4.2 V zwischen Kathode und Anode erreicht wird. Dieser Wert ist die typische Ladeschlussspannung dieses Zelltyps. Im entladenen Zustand liegt das Fermi-niveau der Kathode 1.86 eV über dem Valenzbandmaximum des LiPON, so dass auch im geladenen Zustand keine Oxidation des LiPON auftritt und der Elektrolyt somit stabil ist. Insgesamt kann aus der Bandanpassung aus Abbildung 9.1 ein Stabilitätsbereich von 4.6 V gegen metallisches Lithium abgeleitet werden, was geringfügig niedriger als der oftmals zitierte Wert von 5.5 V aus der Literatur [88, 170] ist.

Teil IV.

Ergebnisse und Auswertung: Dünnschichtbatterien

10. Herstellung von Modellzellen mittels Kathodenzerstäubung

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse bezüglich der Herstellung und Entwicklung von Dünnschichtbatterien vorgestellt. Aufbauend auf den Erkenntnissen bezüglich der Grenzflächen $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, sowie LiPON/Li aus Kapitel 7 und 8 sollten die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ bezüglich Grenzflächenreaktionen und Transferwiderständen untersucht werden.

Zu Beginn werden in Abschnitt 10.1 die Eigenschaften der Halbzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ mit einer Li-freien Platinanode vorgestellt. Hierbei werden generelle Eigenschaften der Halbzelle aufgezeigt, sowie Möglichkeiten zur Verbesserung der Zelleigenschaften erarbeitet. Ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen werden darauffolgend zwei Themengebiete bearbeitet. Zum einen werden Ergebnisse der Halbzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ mit Kupferanode vorgestellt, sowie der Einfluss der Verkapselung mit verschiedenen Schutzschichten.

10.1. Die Basishalbzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$

Zu Beginn der Arbeit an Dünnschichtbatterien galt es einen geeigneten Schichtaufbau zu entwickeln, der zum einen möglichst auf in der AG Oberflächenforschung etablierten Depositionsprozessen beruht und zum anderen mit der Literatur vergleichbare elektrochemische Charakteristika aufweist. Die Schichtherstellung fand mit dem in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Maskensystem statt.

Als Basiseinheit wurde auf den Schichtstapel $\text{Glas}/\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ zurückgegriffen. Das Glas dient als isolierendes Substrat, so dass mehrere elektronisch voneinander getrennte Zellen pro Substrat und Depositionsvorgang aufgebracht werden konnten. Gold diente als kathodischer Stromsammler. Typischerweise wird hierzu in kommerziellen Zellen mit Kompositelektroden Aluminium benutzt, da dieses passiv bei den hohen Potentialen der Kathodenmaterialien und verwendeten Elektrolyten ist. Im Falle der Dünnschichtdeposition von LiCoO_2 mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Parametern wird das Aluminium jedoch zu einer isolierenden Aluminiumoxidschicht oxidiert. Aufgrund dessen müssen hier Edelmetalle wie Gold eingesetzt werden, wie es beispielsweise auch

von NEUDECKER [171] praktiziert wird.

Das am häufigsten eingesetzte Anodenmaterial in Dünnschichtbatterien ist metallisches Lithium, für das jedoch kein Depositionsprozess in dieser Arbeit zur Verfügung stand. Lithium bietet jedoch enorme Vorteile bei der Charakterisierung von Batterien, da es den natürlichen Nullpunkt der Potentialskala bezüglich des Redoxpaares Li/Li^+ darstellt, wie sie typischerweise im Bereich der Li-Ionen Batterien benutzt wird. Außerdem weist Lithium ein konstantes Potential auf, so dass es als Bezugsgröße gewählt werden kann. Aufgrund dessen wurde versucht Zellen mit metallischen, Li-freien Elektroden zu entwickeln, wobei im ersten Ladezyklus Li^+ Ionen von der Kathodenseite zur Metallseite diffundieren und dort durch Aufnahme eines Elektrons zu metallischem Lithium an der Grenzfläche Elektrolyt/Metall abgeschieden werden. Der Mechanismus ist schematisch in Abbildung 10.1 gezeigt. Ähnliche Zellen wurden bereits durch NEUDECKER entwickelt [171]. Wichtig für die Abscheidung von Lithium ist, dass das benutzte Metall keine Legierung mit Lithium bildet. Technologisch vorteilhaft an einem Zellaufbau ohne metallisches Lithium ist, dass eine solche Batterie auch höheren Prozesstemperaturen während der Verarbeitung standhalten kann, da kein niedrigschmelzendes Lithium im Ursprungszustand vorhanden ist. Nachteilig ist jedoch, dass jeder Verlust an Lithium zu einem starken Kapazitätsverlust führt, da kein Lithiumreservoir in Form einer dicken metallischen Lithiumanode zur Verfügung steht.

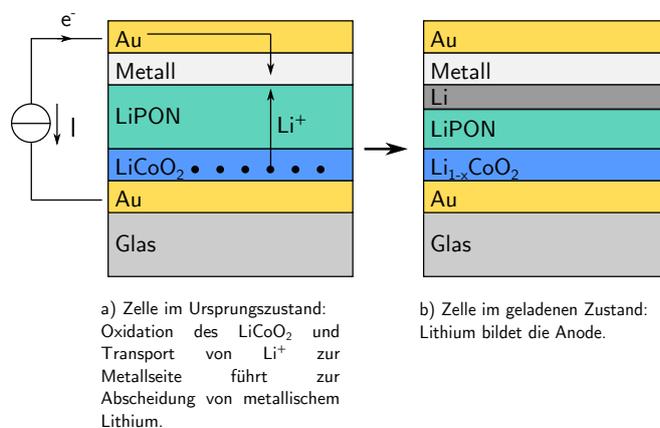


Abbildung 10.1.: Schematischer Schichtaufbau zur in-situ Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenseite.

Als metallische Anode wurde in der ersten Zellgeneration Platin benutzt, so dass die Zellen im Ursprungszustand den Schichtaufbau Glas/Au/LiCoO₂/LiPON/Pt/Au hatten. Die obere Goldschicht diente als anodischer Stromsammler. Die Zellen wurde mittels des

in Abschnitt 4.1.3 vorgestellten Messsystems in der Glovebox vermessen. Die Messungen wurden, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, galvanostatisch durchgeführt.

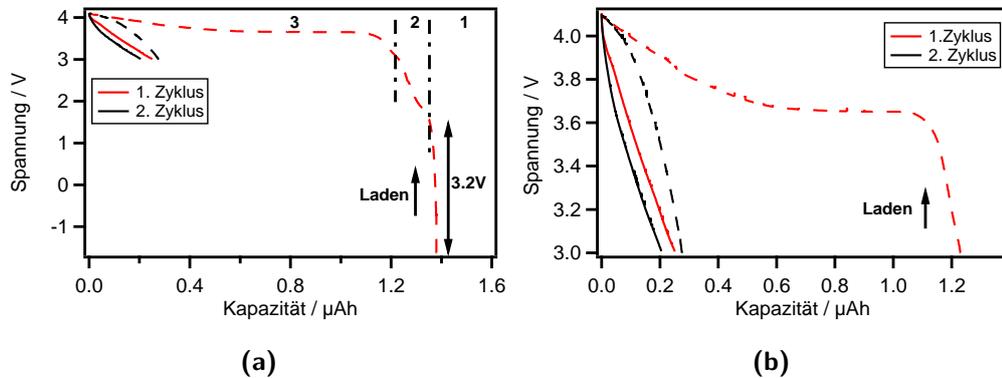


Abbildung 10.2.: Galvanostatische Lade-/Entladekurve einer Glas/Au/LiCoO₂/LiPON/Pt/Au Dünnschichtbatterie. In Abbildung (b) ist der Bereich von 3 V - 4.1 V vergrößert dargestellt.

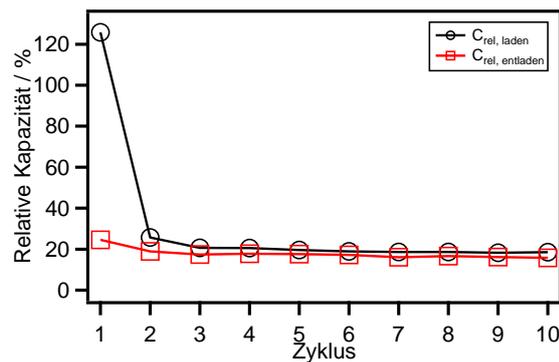


Abbildung 10.3.: Darstellung der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl für die in Abbildung 10.2 vermessene Batterie.

Eine galvanostatische Lade-/Entladekurve ist in Abbildung 10.2 gezeigt. Abbildung 10.2a zeigt den kompletten Spannungsbereich der ersten beiden Zyklen. Im ersten Zyklus wird eine typische Ladekurve vorgefunden, wobei mehrere zusätzliche Effekte ersichtlich sind, die im folgenden Schritt für Schritt beschrieben und diskutiert werden. Als besonders auffällig wurden folgende Punkte angesehen:

- Ein drastischer Kapazitätsverlust nach dem ersten Ladevorgang, sowie keine Plateaus in den folgenden Zyklen

- Der erste Zyklus zwischen 3 V und 4.2 V mit einem Spannungsplateau bei circa 3.65 V
- Eine negative offene Klemmspannung sowie ein erstes Spannungsplateau bei circa 2 V

10.1.1. Das Plateau bei 3.65 V

Abbildung 10.2b zeigt den interessanten Spannungsbereich einer Dünnschichtbatterie, die eine LiCoO_2 Kathode und eine Lithiumanode hat. Es ist ein ausgeprägtes Plateau bei 3.65 V im ersten Ladezyklus ersichtlich, welches auf ein Zweiphasengebiet hindeutet. HT- LiCoO_2 weist jedoch, wie in Abschnitt 2.5 erläutert und in Abbildung 2.15a gezeigt, ein Plateau von 3.9 V gegen metallisches Lithium auf. Da Ergebnisse aus Ramanmessungen und elektrochemische Messungen an hergestellten LiCoO_2 Schichten aus Abbildung 10.4a und 10.4b eindeutig die Hochtemperaturphase bestätigen, muss geschlussfolgert werden, dass die Anode für das Plateau bei 3.65 V verantwortlich ist. Abbildung 10.4a zeigt das Ramanspektrum einer hergestellten LiCoO_2 Schicht, das die zwei typischen Maxima der Hochtemperaturphase aufweist. Zum einen wird ein Maximum bei 485 cm^{-1} vorgefunden, das der E_g Mode entspricht [172]. In dieser Mode schwingen Sauerstoffatome senkrecht zur c -Achse des LiCoO_2 Gitters. Zum anderen wird bei 596 cm^{-1} die A_{1g} Mode vorgefunden, die einer Schwingung von Sauerstoffatomen parallel zur c -Achse entspricht [172]. Abbildung 10.4b zeigt eine galvanostatische Lade/Entladekurve einer Glas/Au/ LiCoO_2 Probe, die in einer Swagelokzelle mit Flüssigelektrolyt und einer metallischen Lithiumfolie als Anode vermessen wurde. Es ist deutlich das Plateau bei 3.9 V zu erkennen.

Da Legierungsanoden ein höheres Potential als metallisches Lithium aufweisen, wird die Bildung einer Li-Pt Legierung als Grund für das beobachtete Plateau bei 3.65 V angesehen. Die Legierungsbildung von Platin und Lithium ist bereits in der Literatur bekannt. Zum Beispiel berichten LOEBICH [128], SANGSTER [127] und NASH [126] von Lithium-Platin-Phasen. OKITA präparierte des Weiteren elektrochemisch Lithium-Platin-Legierungen [173] durch einen ähnlichen Prozess wie dem hier vorgestellten. Um die Legierungsbildung zu überprüfen, wurde eine Glas/Au/ LiCoO_2 /Pt/Au Zelle bei verschiedenen Ladezuständen mittels Röntgendiffraktometrie vermessen. Eine Legierungsbildung sollte sich in einer Änderung der Gitterkonstanten von Platin ersichtlich zeigen. Die erhaltenen Diffraktogramme sind in Abbildung 10.5 gezeigt.

Da Platin (111) texturiert aufwächst, sind in der durchgeführten $2\theta - \theta$ Messung lediglich der (111) und der (222) Reflex zu erkennen. Beide Platinreflexe verschieben

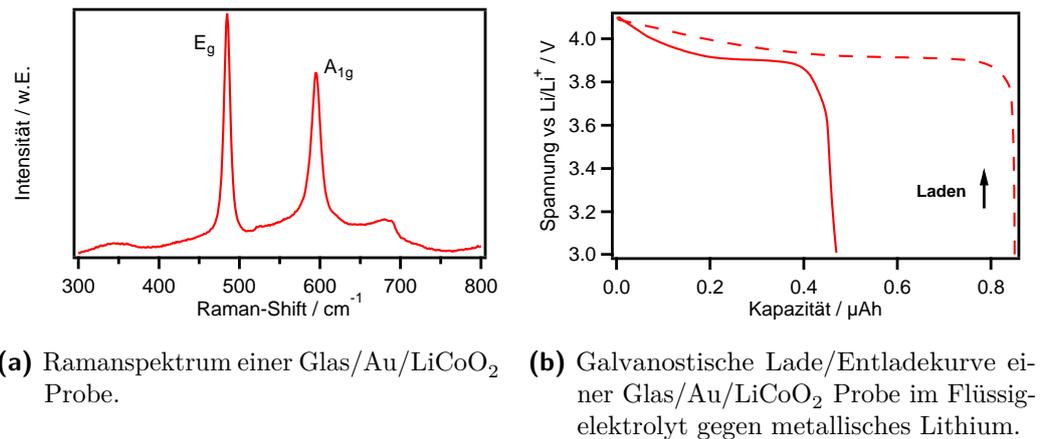


Abbildung 10.4.

in Abhängigkeit des Ladezustands der Zelle zu höheren Beugungswinkeln, was nach dem Bragg'schen Gesetz einer Verkleinerung der Gitterkonstanten entspricht. Dies kann über die Bildung einer intermetallischen Phase verstanden werden, die im Falle der chemisch stark unterschiedlichen Elemente des Systems Lithium/Platin gegenüber einer ungeordneten Mischkristallbildung stark bevorzugt ist [174] ist. Nach LOEBICH beträgt die Gitterkonstante der kubischen Phase LiPt₇ $a=0.7758$ nm [128], wodurch der (222) Reflex bei 40.22° und der (444) Reflex 86.8° erwartet werden. Im Experiment wurden gut übereinstimmende Werte von 40.15° und 86.7° gemessen, so dass, wie vermutet die Bildung einer LiPt Phase als Ursache für das Plateau bei 3.65 V in der Lade-/Entladekurve aus Abbildung 10.2 bestätigt wurde.

Des Weiteren können die Diffraktogramme Hinweise auf die Funktionsweise der hergestellten Zelle geben. Auch die LiCoO₂ Schicht wächst stark (003) texturiert auf, so dass lediglich der (003) Reflex, sowie die höheren Ordnungen davon beobachtet werden. Die frisch präparierte Zelle zeigt den LiCoO₂ (003) Reflex bei 18.9° , was gut mit dem Literaturwert von 18.94° übereinstimmt [59]. Im ersten Ladevorgang auf 1.2 V kann keine Veränderung der LiCoO₂ Reflexe festgestellt werden. Nach dem Laden der Zelle auf 4.1 V wird jedoch eine Verschiebung der LiCoO₂ Reflexe beobachtet. Der LiCoO₂ (003) Reflex liegt nach dem Laden auf 4.1 V bei $2\theta = 18.5^\circ$, was einem Netzebenenabstand von $d_{(003)} = 4.7903$ Å entspricht. Die Gitterkonstante c beträgt demnach 14.0516 Å. Dies entspricht im Vergleich zur Ausgangssituation einer relativen c -Expansion von ca. 2.3%. Gemäß der Literatur sind Änderungen von ca. 3% beim Laden auf Li_{0.5}CoO₂ zu erwarten [62, 175], so dass die LiCoO₂ Schicht im Schichtstapel LiCoO₂/LiPON/Pt ein erwartungsgemäßes strukturelles Verhalten zeigt.

Zusammenfassend kann somit aus den XRD Messungen geschlussfolgert werden, dass das gemessene Plateau bei 3.65 V auf die Entstehung einer intermetallischen LiPt Phase zurückgeführt werden kann und dass die LiCoO₂ Schicht gemäß der XRD Daten ein erwartungsgemäßes strukturelles Verhalten aufweist.

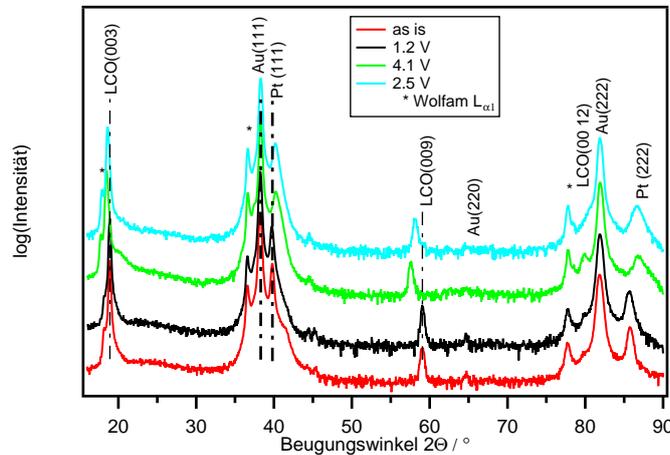


Abbildung 10.5.: Röntgendiffraktogramme einer Glas/Au/LiCoO₂/LiPON/Pt/Au Dünnschicht-batterie bei verschiedenen Ladezuständen. Die zu den Reflexen zugehörigen Phasen wurden beschriftet. Mit * markierte Reflexe sind auf Wolfram-Strahlung zurückzuführen.

10.1.2. Negative Klemmspannung & das Plateau bei 2 V

Typischerweise zeigen mit einem Flüssigelektrolyt hergestellte Zellen mit LiCoO₂ als Kathode und Li als Anode eine offene Klemmspannung von circa 3 V. Beim Schichtaufbau LiCoO₂/LiPON/Pt fehlt zu Beginn allerdings Lithium auf der Anodenseite, so dass die Spannung der Batterie auch nicht auf diese Potentialreferenz eingestellt ist.

Innerhalb des mit 1 markierten Bereichs in Abbildung 10.2 fließt eine Ladung von 0.03 μAh. Unter der Annahme einer typischen Doppelschichtkapazität von 10 μF/cm², ergibt sich eine zu erwartende geflossene Ladung Q von

$$Q = C \cdot \Delta U = 10 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \cdot 0.09 \text{ cm}^2 \cdot 3.2 \text{ V} = 0.0008 \mu\text{Ah}, \quad (10.1)$$

so dass in Bereich 1 neben dem Laden der Doppelschicht weitere Nebenreaktionen stattfinden müssen. Diese sind jedoch nicht auf den Transfer von Lithium aus der LiCoO₂ Elektrode zurückzuführen, da im vorherigen Abschnitt mittels XRD Messungen festge-

stellt wurde, dass im ersten Bereich keine Verschiebung der LiCoO_2 Reflexe stattfindet. Das Spannungsplateau bei circa 2 V wurde bei fast allen Zellen vorgefunden, wobei dessen Ursprung ungeklärt ist.

10.1.3. Der Kapazitätsverlust im ersten Zyklus

Bei Betrachtung von Abbildung 10.2b kann erkannt werden, dass im ersten Ladezyklus bei Spannungen zwischen 3 V und 4.1 V eine Kapazität von circa $1.2 \mu\text{Ah}$ erreicht wird. Dies entspricht, wie in Abbildung 10.3 gezeigt, einer relativen Kapazität von circa 120 %. Zur Berechnung der relativen Kapazität wurde eine theoretische Kapazität von LiCoO_2 mit einem Wert von $60 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ angenommen [51]. Mögliche Fehlerquellen bei der Berechnung der relativen Kapazität sind die Schichtdicke, die theoretische Kapazität und die Fläche der Kathode, so dass der Wert von 120 % auf derartige Fehler bei der Berechnung zurückgeführt werden kann. Nach dem ersten Ladevorgang ist im ersten Entladevorgang eine relative Kapazität von lediglich noch circa 20 % festzustellen. Ebenso zeigt bereits der erste Entladevorgang kein typisches Spannungsplateau mehr. Der zweite Zyklus verläuft ebenfalls komplett ohne Plateau mit ebenso niedriger relativer Kapazität. Um diesen Effekt zu erklären, wurden SIMS (Sekundärionenmassenspektroskopie) und XPS Messungen an zyklerten und unzyklerten Zellen durchgeführt. Mittels SIMS sollten Veränderungen im Volumen der Zelle detektiert werden, die eventuell Rückschlüsse auf Degradationsmechanismen zulassen. XPS diente zur oberflächensensitiven Charakterisierung der Zellen.

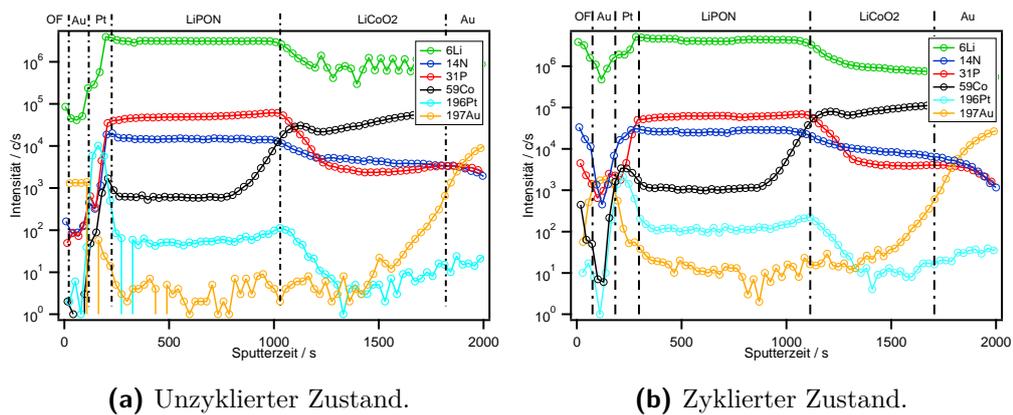


Abbildung 10.6.: SIMS Messungen an einer unzyklerten (a) und einer zyklerten (b) Glas/Au/- LiCoO_2 /LiPON/Pt/Au Dünnschichtbatterie.

Abbildung 10.6 zeigt eine SIMS Messung vor und nach dem Zyklieren der Dünnschichtzelle. Die jeweiligen Schichten sind im oberen Teil der Abbildung vermerkt. Beim näheren Betrachten fällt auf, dass innerhalb des Volumens beide Zellen annähernd identische Elementverteilung aufweisen. Im Gegensatz dazu weist der oberflächennahe Bereich der zyklerten Zelle, gekennzeichnet durch OF, eine höhere Lithiumkonzentration verglichen mit der unzyklerten Zelle auf. Im Spektrum der unzyklerten Zelle ist dahingegen gut die Goldoberfläche zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass durch das Zyklieren der Zelle Lithium durch die Platin- und Goldschicht an die Oberfläche diffundiert, dort mit dem vorhandenen Restsauerstoff bzw. der vorhandenen Restfeuchtigkeit in der Glovebox reagiert und somit nicht mehr für weitere Ladezyklen zur Verfügung steht. Diese Hypothese wurde durch XPS Messungen in Abbildung 10.7 an einer zyklerten Zellen bestätigt. Der obere Teil von Abbildung 10.7 zeigt ein Übersichtsspektrum einer Zelle im zyklerten Zustand (as is) und nach 22 min Ionenätzen mittels Argon-Ionen. Sichtbar ist, dass im Übersichtsspektrum der zyklerten Zelle die Goldemissionen annähernd vollständig gedämpft sind. Es sind deutliche Emissionen von Sauerstoff, Kohlenstoff und Lithium erkennbar. Nach der Behandlung mit Argon-Ionen sind deutlich die Goldemissionen des Gold-Stromsammlers erkennbar. Die O1s, C1s und Li1s Emission sind nochmals als Detailspektren im unteren Teil von Abbildung 10.7 dargestellt sind. Die C1s Emission weist zwei deutlich von einander getrennte Maxima auf, wobei das Maximum bei einer Bindungsenergie von 290.35 eV der Emission von Kohlenstoff in Li_2CO_3 zugeordnet wird. Die Bindungsenergie der O1s Emission beträgt 532 eV. Die Li1s Emission wird bei einer Bindungsenergie von 55.5 eV vorgefunden. In der Literatur [176] wird beispielsweise von einer Bindungsenergie von 290.2 eV für die C1s Emission in Li_2CO_3 berichtet.

Zusammenfassend wurde durch die Kombination von galvanostatischen Messungen, XRD, SIMS und XPS die Bildung einer Li-Pt Legierung, sowie die Verarmung der Zelle an aktivem Lithium bestätigt. Der Degradationsmechanismus ist schematisch in Abbildung 10.8 illustriert. Die Degradation durch Diffusion von Lithium durch die Zelle und der einhergehende Kapazitätsverlust sind in der Literatur bereits bekannt. Beispielsweise berichtet NEUDECKER [171], dass Zellen ohne Schutzschicht einen Kapazitätsverlust von ca. 50 % im ersten Ladezyklus aufweisen. NEUDECKER führt diesen Effekt aufgrund von REM Aufnahmen ebenso auf die Diffusion von Lithium durch die Zelle und der Reaktion mit Sauerstoff und Wasser zurück. Aufgrund dessen ist es essentiell, die Zelle gegen die Atmosphäre zu verkapseln, weshalb in der nächsten Zellgeneration eine Schutzschicht auf die Zellen aufgebracht wurde, die die Reaktion mit der Atmosphäre verhindern soll.

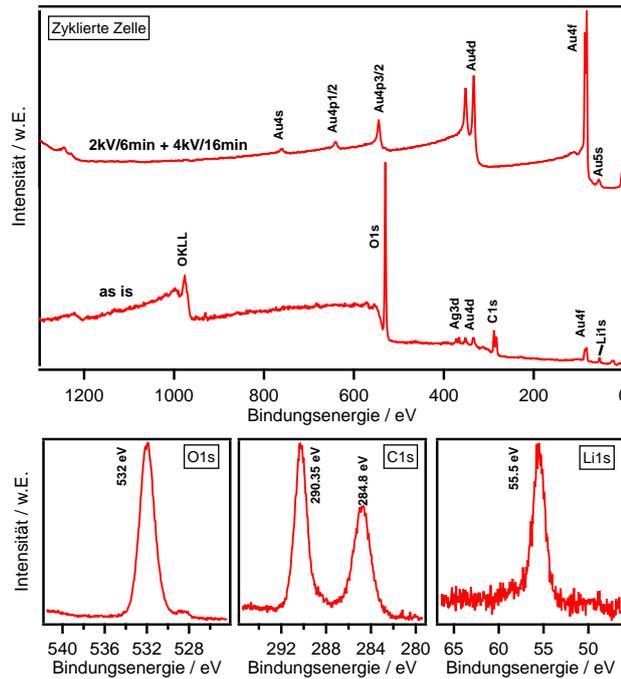


Abbildung 10.7.: Übersichtspektrum (oben) und Detailspektren (unten) einer zyklerten Zelle. Die Detailspektren wurden vor dem Sputtern aufgenommen und zeigen somit die Oberfläche der zyklerten Zelle. Aufgrund von Aufladungen durch das Glassubstrat musste der Neutralisator zur Messung benutzt werden. Die Bindungsenergien wurden auf den Wert der C1s Emission von 284.8 eV verschoben.

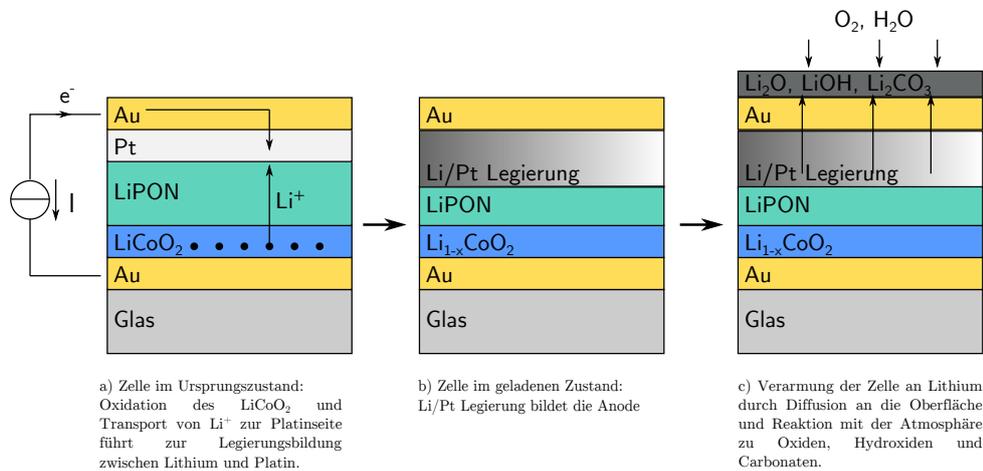


Abbildung 10.8.: Zusammenfassung der Ergebnisse am Schichtsystem Glas/ $\text{Au/LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Pt/Au}$.

10.2. Einfluss einer LiPON-Verkapselung

Wie bereits erläutert, wurde in der zweiten Zellgeneration eine Schutzschicht auf die Zelle aufgebracht, die den drastischen Kapazitätsverlust aus Abbildung 10.3 reduziert. In der Literatur werden beispielsweise LiPON [171], Parylen [171], Parylen-Metalloxid-Schichtstapel [95] oder nicht weiter definierte Polymer-Metall-Schichtstapel [177] als Schutzschichten eingesetzt. Da der Depositionsprozess von LiPON bereits bekannt war, war der nächstliegende Schritt die flächige Deposition von LiPON auf die fertige Zelle. Hierzu wurde, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, die Elektrolytmaske benutzt, die einen kleinen Teil der Stromsammler vor der Deposition schützt, so dass diese noch kontaktiert werden können. Abbildung 10.9 zeigt eine galvanostatische Lade-/Entladekurve und den Verlauf der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl.

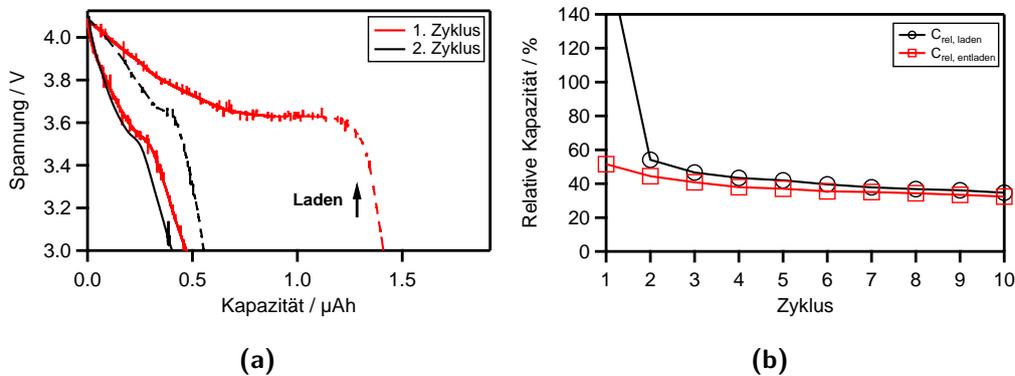


Abbildung 10.9.: Galvanostatische Lade-/Entladekurve einer Glas/Au/LiCoO₂/LiPON/Pt/Au/-LiPON Dünnschichtbatterie (a) und der zugehörige Verlauf der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl (b).

Erneut sichtbar ist das Spannungsplateau bei 3.65 V, was wie im vorherigen Abschnitt durch die Bildung einer Pt-Li Phase erklärt werden kann. Des Weiteren zeigt auch diese Zelle einen starken Kapazitätsverlust nach dem ersten Ladezyklus. Allerdings kann in der Lade/Entladekurve auch in den folgenden Zyklen ein Plateau festgestellt werden, was bei der Zellgeneration ohne Schutzschicht nicht der Fall war. Die reversible Kapazität, gezeigt in Abbildung 10.9b, ist, verglichen mit der ersten Zellgeneration aus Abbildung 10.3, um circa einen Faktor zwei verbessert worden.

10.3. Einfluss einer Cu-Anode und einer ZrO₂-Verkapselung

Da, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, die Zellen mit einer LiPON Schutzschicht weiterhin eine hohes Maß an Degradation zeigten, wurde mit ZrO₂ ein weiteres Material

als Schutzschicht getestet. ZrO_2 wurde ausgewählt, da dieses Material im Gegensatz zu LiPON weder ionische noch elektronische Leitfähigkeit aufweist. Hierdurch soll der Transport von Lithium durch die Schutzschicht verhindert werden. Des Weiteren ist ZrO_2 einfach zu präparieren. Die ZrO_2 Schichten wurden durch reaktives Kathodenerstäuben von einem metallischem Zirkontarget hergestellt. Die Depositionsparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Eine Zusammenfassung der ZrO_2 Deposition findet sich im Anhang in Kapitel 16.

Außerdem wurde in der dritten Zellengeneration versucht das für LiCoO_2 typische Spannungsplateau von circa 3.9 V zu erreichen. Hierzu musste eine metallische Anode eingesetzt werden, die keine Legierung oder intermetallische Phase mit Lithium bildet, so dass metallisches Lithium elektrochemisch an der Grenzfläche Elektrolyt/Metall abgeschieden wird. Laut NEUDECKER [171] bildet Kupfer keine intermetallische Phase mit Lithium. Ebenso sei der Einsatz von Titan, Titanitrid oder Cobalt möglich. Aufgrund der einfachen Verfügbarkeit wurde Kupfer eingesetzt.

Abbildung 10.10 zeigt die Ergebnisse einer galvanostatischen Messung einer $\text{Au/LiCoO}_2/\text{-LiPON/Cu/Au/ZrO}_2$ Dünnschichtzelle. Deutlich erkennbar ist das Spannungsplateau während des Ladevorgangs bei circa 3.9 V, was auf das Vorliegen von reinem Lithium an der Anode hinweist. Die relative Kapazität im ersten Ladezyklus beträgt 120 %. Im ersten Entladevorgang wird eine relative Kapazität von 70 % erreicht. In den darauffolgenden Zyklen sind weiterhin deutliche Plateaus im Lade- und Entladevorgang zu erkennen. Dies ist beispielhaft am zweiten und zehnten Zyklus in Abbildung 10.10a gezeigt. Abbildung 10.10b zeigt den Verlauf der relativen Kapazität der ersten zehn Zyklen. Auffällig ist, dass im zehnten Zyklus weiterhin eine relative Kapazität von 60 % entnommen werden kann. Verglichen mit den Zellen der vorherigen Generationen ist dies eine deutliche Steigerung, da diese nach zehn Zyklen zum Teil weniger als 10-20 % an relativer Kapazität aufwiesen. Hieraus kann bereits geschlussfolgert werden, dass ZrO_2 als Schutzschicht deutlich besser geeignet ist als LiPON.

Um die Zelle detaillierter zu untersuchen, wurde die differentielle Kapazität dq/dU als Funktion der Spannung U der Zelle in Abbildung 10.11 aufgetragen.

In dieser Darstellung werden Plateaus in Lade-/Entladekurven zu Maxima bzw. Minima transformiert, so dass die erhaltenen Graphen einem Zyklovoltammogramm ähneln. Durch das Auftreten von Maxima können in einer solche Auftragung, verglichen mit einer Lade/Entladekurve, stattfindende Redoxprozesse einfacher identifiziert werden. Im oxidativen Bereich aus Abbildung 10.11 wird das erste Maximum bei einer Spannung von 3.93 V gefunden. Dies entspricht dem Prozess

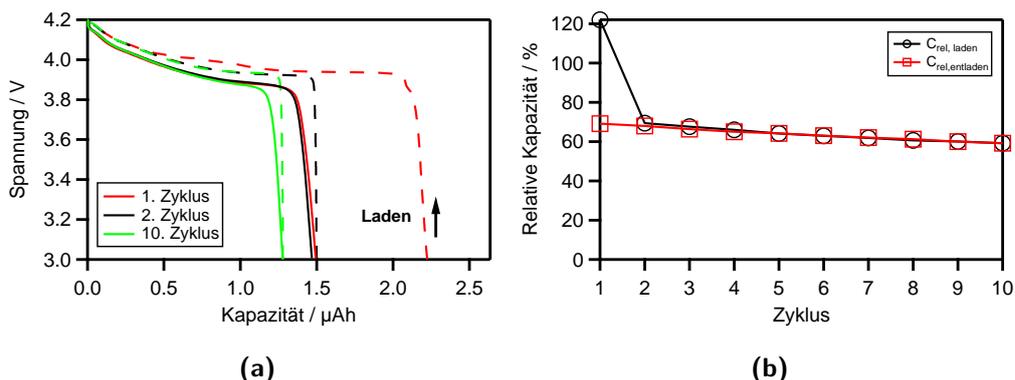


Abbildung 10.10.: Galvanostatische Lade-/Entladekurve einer Glas/Au/LiCoO₂/LiPON/Cu/-Au/ZrO₂ Dünnschichtbatterie (a) und der zugehörige Verlauf der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl (b).

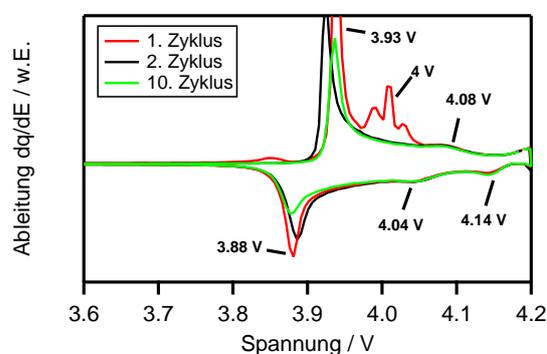


Abbildung 10.11.: Ableitung der Ladung nach der Spannung der galvanostatischen Lade-/Entladekurve aus Abbildung 10.10a.



im Zweiphasengebiet an der HT-LiCoO₂ Kathode bzw. dem Prozess



auf der Anodenseite. Der Gegenprozess, d.h. die Reduktion von Co⁴⁺ zu Co³⁺ in der Hochtemperaturphase wird bei 3.88 V beobachtet. Diese Werte sind in hervorragender Übereinstimmung mit in der Literatur veröffentlichten Werten [51, 52, 178, 179], wobei zu beachten ist, dass diese Werte größtenteils mit Cyclovoltammetrie bestimmt wurden

und somit eine Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit aufweisen.

Im ersten Zyklus werden darauf folgend bei circa 4 V drei weitere Maxima vorgefunden, deren Ursprung ungeklärt ist. Im ersten Entladevorgang können jedoch keine zugehörige Reduktionsprozesse detektiert werden, so dass die Maxima einem irreversiblen Prozess zugeschrieben werden. Im weiteren Verlauf wird bei 4.08 V ein schwach ausgeprägtes Maximum gefunden. Dieser Vorgang ist auch in der Literatur bekannt und wird beispielsweise von BOHNE [51] und ENSLING [52] bei LiCoO_2 Dünnschichten beobachtet. Typischerweise wird gemäß der Literatur außerdem bei 4.17 V ein schwach ausgeprägtes Maximum vorgefunden [61], das einem Übergang in ein monoklines Gitter zugeordnet wird. Dieser Peak wird hier jedoch nicht beobachtet. Während des Entladevorgangs wird allerdings der zugehörige Reduktionspeak bei 4.14 V beobachtet, sowie Peaks bei 4.04 V und der bereits beschriebene Peak bei 3.88 V.

Zur Beurteilung der Ratenstabilität wurden die Zellen bei verschiedenen C-Raten zyklert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.12 zusammengefasst. Es wurden je 10 Zyklen bei konstantem Strom aufgenommen und anschließend der Strom erniedrigt. Wie ersichtlich ist, zeigt die Zelle eine vom Strom quasi unabhängige relative Kapazität, was auf eine gute Ratenstabilität hinweist. Einzig sichtbar ist eine konstante fortwährende Degradation der Zelle, was auf eine nicht perfekte Verkapselung durch ZrO_2 zurückzuführen ist.

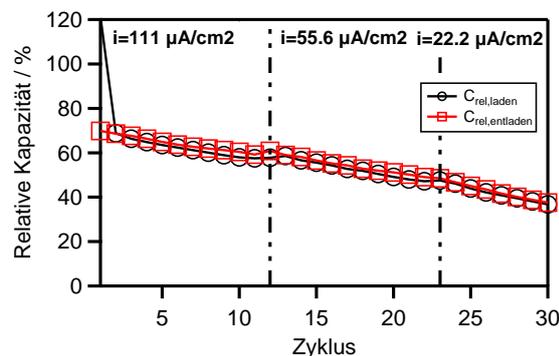


Abbildung 10.12.: Relative Kapazität einer Glas/Au/ LiCoO_2 / LiPON / Cu / Au / ZrO_2 Dünnschichtbatterie als Funktion der Zyklenzahl bei verschiedenen Stromstärken. Die jeweilige Stromstärke ist vermerkt.

Abbildung 10.13a zeigt eine exemplarische Lade-/Entladekurve der diskutierten Zelle bei einem Strom von $10 \mu\text{A}$. Am Punkt der Stromumkehr, sobald die Ladeschlussspannung von 4.2 V erreicht ist, kann ein steiler Abfall der Spannung detektiert werden, der der Überspannung zugeordnet wird. Diese beträgt im gezeigten Beispiel 0.016 V. Wird die Überspannung bei verschiedenen Strömen gemessen und als Funktion des Stroms, wie in

Abbildung 10.13b zeigt, aufgetragen, kann der Widerstand R berechnet werden, der dem doppelten Innenwiderstand der Zelle entspricht. Im dargestellten Beispiel beträgt der Innenwiderstand $R_i = 0.5 \cdot R = 1443 \Omega$. Dieser Widerstand ist circa einen Faktor 3-4 höher, als der zu erwartende ionische Widerstand des Elektrolyten. Dieser ist aus der mittels Impedanzmessungen in Abschnitt 5.4.1 bestimmten ionischen Leitfähigkeit, sowie der Geometrie der Elektrolytschicht bekannt. Basierend auf dieser Messung wird geschlossen, dass Grenzflächeneffekte, wie sie in Kapitel 7 und 8 vorgestellt wurden, einen deutlichen Einfluss auf den Innenwiderstand der Zelle haben.

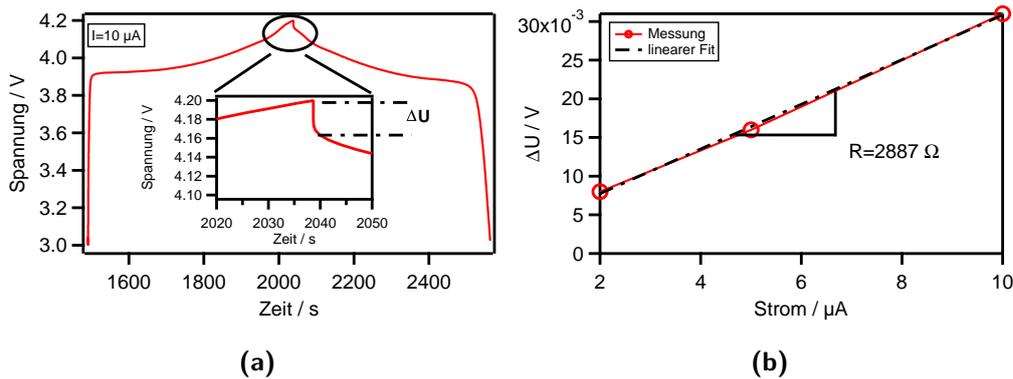


Abbildung 10.13.: Darstellung des Spannungsabfalls ΔU , der durch den Innenwiderstand der Zelle R_i verursacht wird (a) und dessen Abhängigkeit vom angelegten Strom (b).

Gemäß klassischer Elektrochemie, bei der eine Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten ist, der die oxidierten und reduzierten Spezies enthält, können aus der Potentiallage der Strompeaks im Zyklovoltammogramm Rückschlüsse auf den Ladungstransfer vollzogen werden. Ist der Ladungstransfer vollkommen reversibel, d.h. die Konzentration an reduzierten und oxidierten Spezies an der Grenzfläche stellt sich stets durch das vorgegebene Potential nach der Nernst Gleichung ein, so ist die Peakposition unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit [180–182]. Findet dagegen eine Hemmung des Ladungstransfers statt, so ist die Peakposition eine Funktion der Vorschubgeschwindigkeit. Gemäß der Randles-Sevcik-Gleichung ist der Peakstrom i_p proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit v [181],

$$i_p = 0.4463nF A c_R \cdot \sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad (10.4)$$

so dass eine Auftragung des gemessenen Peakstroms gegen die Wurzel der Vorschubge-

schwindigkeit eine Gerade ergeben sollte. In Gleichung 10.4 beschreibt F die Faradaykonstante, A die Elektrodenfläche, D den Diffusionskoeffizient, c_R die Ionenkonzentration in der Elektrode, v die Vorschubgeschwindigkeit, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Diese Theorien werden jedoch auch auf Lithium-Ionen-Batterien übertragen und hieraus Rückschlüsse auf den Ladungstransfer gezogen [179, 183]. Deshalb wurden zur weiteren Charakterisierung der hergestellten Zellen Zykvoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten v aufgenommen.

Abbildung 10.14a zeigt die gemessenen Zykvoltammogramme bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten. Auffällig ist, dass auch bei dieser Messung der unbekannte Prozess bei circa 4 V, analog zu Abbildung 10.11, auftritt. Dieser ist jedoch lediglich im ersten Zyklus sichtbar. Eindeutig sichtbar ist, dass das Potential der Oxidation zu höheren bzw. das Potential der Reduktion zu tieferen Werten verschiebt. Bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten von 0.05 mV/s wird eine Differenz von 0.05 V zwischen Oxidations- und Reduktionspeak beobachtet. Dies zeigt, dass der Redoxprozess bei diesen niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten noch als reversibel betrachtet werden kann. Bei Vorschubgeschwindigkeiten von 1 mV/s wird demgegenüber eine Differenz von 0.17 V beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass der Ladungstransfer der Li-Ionen durch eine der beiden Grenzflächen $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ bzw. LiPON/Li gehemmt ist. Um Aussagen zu treffen, welche der beiden Grenzflächen den Hauptbeitrag zum Transferwiderstand liefert, müssten weitere Experimente durchgeführt werden, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich waren.

Des Weiteren zeigt Abbildung 10.14a, dass mit steigendem Vorschub ebenso der Betrag des Stroms steigt. Abbildung 10.14b zeigt die Auftragung des Peakstroms als Funktion der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit, wobei ein linearer Zusammenhang der beiden Größen gemäß Gleichung 10.4 erkennbar ist. Die Steigung der Geraden beträgt $0.021 \text{ mA}/\sqrt{\text{mV/s}}$.

Aus der Steigung kann gemäß Gleichung 10.4 der Diffusionskoeffizient D der Li-Ionen in der LiCoO_2 Elektrode berechnet werden. Dieser Diffusionskoeffizient ist als mittlerer Diffusionskoeffizient zu verstehen, da dieser keine Konstante darstellt, sondern vielmehr eine Funktion des Lithiumgehalts in der Elektrode ist. Dies wird jedoch in einer zykvoltammetrischen Messung vernachlässigt. Mit der Annahme $n = 1$, $T=300 \text{ K}$, $c_R = 0.022 \text{ mol/cm}^3$ berechnet sich der Diffusionskoeffizient zu

$$D = 2.91 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \quad (10.5)$$

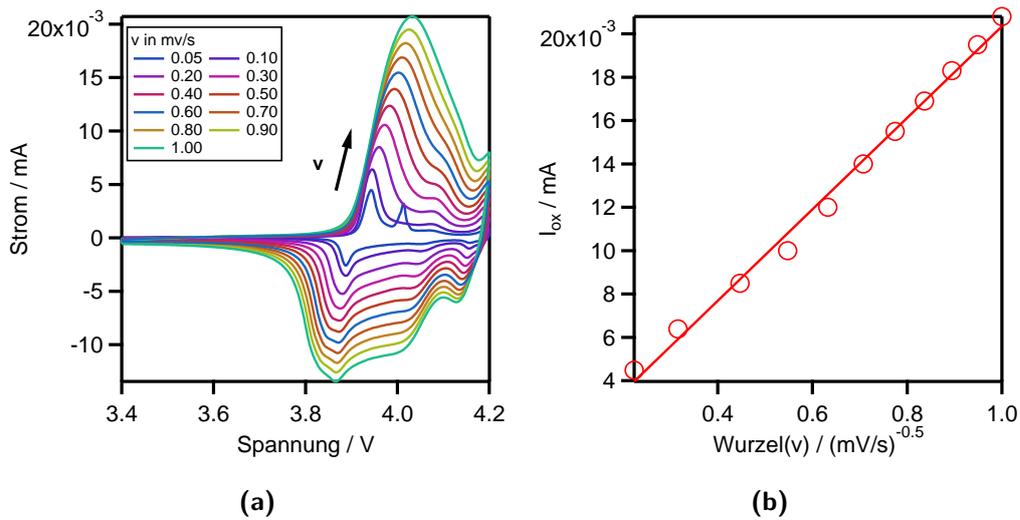
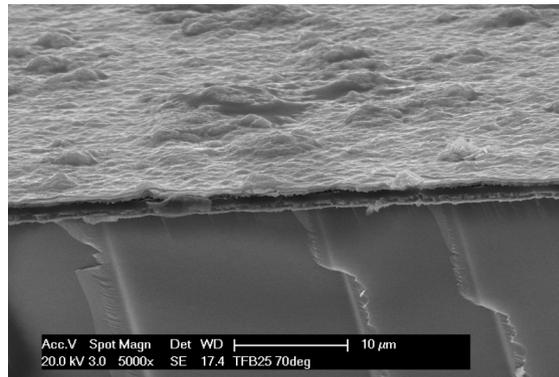


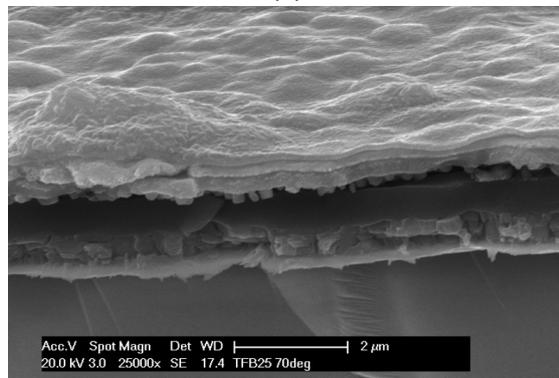
Abbildung 10.14.: Zyklovoltammogramm einer Glas/Au/LiCoO₂/LiPON/Cu/Au/ZrO₂ Zelle (a) und der zugehörige Verlauf des Oxidationsstroms als Funktion von \sqrt{v} (b).

was gut mit gemessenen Diffusionskoeffizienten für (003) texturierte LiCoO₂ Dünnschichten aus der Literatur übereinstimmt [183, 184]. Die Ionenkonzentration wurde hierbei über die maximal entnehmbare Kapazität einer LiCoO₂ Elektrode berechnet, was 50 % aller Lithiumionen entspricht. Anzumerken ist, dass je nach Messmethode die bestimmten Diffusionskoeffizienten stark streuen. Als weiterer Grund für Streuungen im Diffusionskoeffizienten kann bei LiCoO₂ Dünnschichten die Textur genannt werden. Beispielsweise weisen (104) textuierte Schichten einen höheren Diffusionskoeffizienten auf [184].

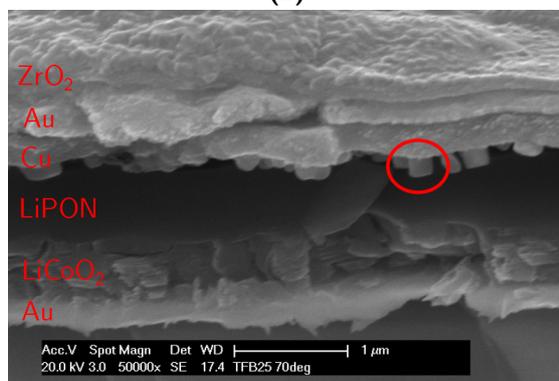
Abbildung 10.15 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer zyklisierten Dünnschichtbatterie mit einer ZrO₂ Schutzschicht. Im unteren Bild sind die einzelnen Schichten des Schichtsystems gut erkennbar. Auffällig ist, dass zwischen der LiPON-Schicht und der Kupferschicht kleinere Partikel vorgefunden werden. In der Detaildarstellung aus Abbildung 10.15c ist ein solcher Partikel mit einem roten Kreis markiert. Es wird angenommen, dass dies an der Grenzfläche elektrochemisch abgeschiedenes Lithium ist. Ähnliche REM Aufnahmen an Dünnschichtbatterien finden sich auch in der Literatur [171]. Auch REM Messungen von SAGANE [185, 186] bestätigen, dass Lithium an der Grenzfläche LiPON/Cu nicht gleichmäßig abgeschieden wird, sondern in Form kleiner Präzipitate.



(a)



(b)



(c)

Abbildung 10.15.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer zyklisierten Dünnschichtzelle mit ZrO₂ Schutzschicht.

10.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden verschiedene metallische Anoden und deren Einfluss auf die Potentiallage vorgestellt. Des Weiteren wurden Schutzschichten aus LiPON und ZrO_2 untersucht. Es konnte ein eindeutiger Einfluss des Metalls auf das Potential gezeigt werden, wobei durch XRD Messungen festgestellt wurde, dass Platin eine Legierung mit Lithium bildet. Hierdurch wird ein Potential von 3.65 V vorgefunden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass für die Herstellung von funktionalen Dünnschichtzellen eine Verkapselung gegen die Atmosphäre essentiell ist. In Abschnitt 10.2 wurde hierzu eine LiPON Schutzschicht als letzte Schicht aufgebracht, wobei die Zyklenstabilität circa um einen Faktor zwei verbessert wurde.

Die besten Zellen wurden durch eine Kombination einer ZrO_2 Schutzschicht und einer metallischen Kupferanode erhalten. Diese Zellgeneration zeigt das für LiCoO_2 typische Spannungsplateau bei circa 3.9 V, sowie eine deutlich verbesserte Zyklenstabilität, wie es in Abbildung 10.12 zu erkennen ist. Die elektrochemische Abscheidung von Lithium an der Grenzfläche LiPON/Cu wurde einerseits durch den Wert des Spannungsplateaus bestätigt, andererseits auch durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Abbildung 10.15, wobei die Morphologie der Grenzfläche als nicht ideal anzusehen ist.

Durch die Verkapselung der Zelle und der Cu-Anode konnten die Zellen über mehrere Zyklen geladen bzw. entladen werden. Hierdurch wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Zellen bestimmt. Dabei ist unter anderem der Innenwiderstand der Zelle zu nennen, der circa einen Faktor 3-4 über dem Widerstand des Feststoffelektrolyten liegt. Als Ursache hierfür werden Grenzflächeneffekte, wie in Kapitel 7 und 8 vorgestellt, angesehen.

Um die verschiedenen hergestellten Zelltypen untereinander zu vergleichen, wurde Abbildung 10.16 erstellt. In diesem Diagramm sind auf der x-Achse die jeweiligen Zelltypen aufgetragen. Verglichen werden auf der y-Achse das vorgefundene Spannungsplateau, die relative Kapazität nach 10 Zyklen, sowie die Energiedichte nach 10 Zyklen. Es kann eindeutig erkannt werden, dass die letzte Zellgeneration mit Kupferanode und ZrO_2 Schutzschicht die besten Kennwerte aufweist. Besonders deutlich wird dies beim Betrachten der Energiedichte, wobei eine Steigerung um über einen Faktor vier zur ersten Zellgeneration mit Platinanode und ohne Schutzschicht erreicht wurde. Die besten Zellen erreichten eine Energiedichte von $38 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, was 380 Wh/L entspricht. Gemäß DUDNEY [95] sind für Dünnschichtbatterien mit LiCoO_2 Kathode Energiedichten von bis zu 1000 Wh/L erreichbar. Hieraus wird ersichtlich, dass die hergestellten Zellen in dieser Arbeit circa 38 % der von DUDNEY angegebenen Energiedichte erreichen.

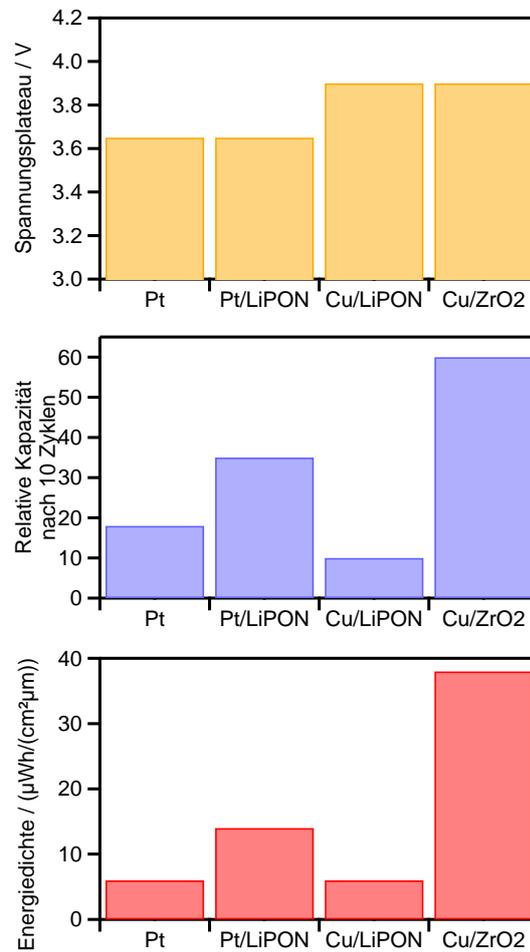


Abbildung 10.16.: Kenndaten der verschiedenen Zellgenerationen. Gezeigt ist das Spannungsplateau, die relative Kapazität im 10. Zyklus, sowie die Energiedichte im 10. Zyklus.

Teil V.

**Ergebnisse und Auswertung:
MOCVD Dünnschichten**

11. Aufbau des MOCVD Reaktors

Zu Beginn der Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Oberflächenforschung stand die Konzeption und der Aufbau eines MOCVD Reaktors, der vielseitig genug ist, die Abscheidung verschiedener Batteriematerialien zu erlauben und durch geringe Umbauten veränderbar ist. Im Laufe der Arbeit wurde der Reaktor mehrmals weiterentwickelt. Dies erschwert zum Teil Vergleiche verschiedener Depositionen. Hinzu kam die Anforderung, dass der Reaktor auch fähig sein sollte, plasmaunterstützte MOCVD Prozesse zu betreiben. Des Weiteren musste der Reaktor an das integrierte UHV System Daisy-Bat angekoppelt werden, so dass die frisch präparierten Dünnschichten in-situ auf ihre Stöchiometrie untersucht werden können. Der Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 11.2 gezeigt.

Durch die Größe der Probenträger im Daisy-Bat mit einem maximalen Durchmesser von 1,5 "waren die maximale Substratgröße und die minimale Reaktorgröße vorgegeben. Es wurde entschieden einen Edelstahlrezipienten zu konstruieren, der genug Flansche bietet um alle nötigen Druckmessdosen, Vakuummanipulatoren, Sichtfenster und Vakuumpumpen zu installieren. Der Edelstahlrezipient besteht selbst aus einem CF250 großen Edelstahlrohr, an das diverse CF40 und CF63 Flansche konstruiert wurden, so dass die oben angesprochenen Geräte angeschlossen werden konnten.

Unterhalb des Rezipienten befindet sich ein KF50 Glasrohr, das den eigentlichen Reaktor darstellt. Dieses wurde mittels eines KF-CF Adapter an den Reaktor angeschlossen. Durch den Einsatz von KF (Kleinflansch) Verbindungen ist kein besserer Basisdruck als 10^{-7} mbar erreichbar, was jedoch aufgrund der vorhandenen Pufferkammer kein Hindernis zum Transfer ins UHV System darstellt. Durch die KF Verbindungen ist jedoch ein schneller Wechsel des Glasrohres und der daran angebrachten Komponenten möglich. Außerdem werden beim Befestigen der Bauteile nur geringe Kräfte auf das Glas ausgeübt, was Glasbruch entgegenwirkt. Des Weiteren sind KF Glasrohre deutlich preiswerter als UHV dichte Glasrohre mit aufwändigen Glas-Metallübergängen und CF Dichtungen.

Zu Beginn der Experimente fiel die Wahl auf das im Verhältnis zu Borosilikatglas deutlich teurere Quarzglas, da im Reaktor auch Prozesse bei Temperaturen stattfinden sollten,

die über die maximal zulässige Temperatur von Borosilikatglas fallen. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden auch Borosilikatglasrohre eingesetzt, wobei dies zu Natriumverunreinigungen in den Schichten führen kann.

Die Probenaufnahme findet über den Edelstahlrezipienten und einem Transferstab inklusive Probengabel statt. Die Probe wird hierzu aus einer separat gepumpten Pufferkammer übernommen. Der Transfer in das Glasrohr findet anschließend mit einem 50 cm verfahrbaren z-Manipulator statt. An der Probenaufnahme ist ebenfalls ein Typ-K Thermoelement befestigt, das zum Messen der Proben temperatur während der Abscheidung dient. Für die Probenheizung gab es verschiedene Ansätze. Durchgesetzt hat sich eine kostengünstige Halogenlampenheizung, die außerhalb des Glasrohres befestigt ist und von der hauseigenen Werkstatt auf Basis von technischen Zeichnungen konstruiert worden ist. Im Inneren der Heizung sind drei (Ausbaustufe I) bzw. vier (Ausbaustufe II) 400 W Halogenlampen montiert, die von außen auf die Probe gerichtet sind. Diese werden von separaten Netzteilen gespeist, die über einen Eurothermregler reguliert werden. Dieser ist mit dem Thermoelement an der Probenaufnahme verbunden. Dadurch dass sich die Halogenlampen außerhalb des Glasrohres befinden, werden diese nicht während des Prozesses beschichtet, was vorteilhaft für deren Lebensdauer ist und Zeit zur Wartung spart. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde eine IR-Strahlungsheizung getestet, die jedoch in Kombination mit Borosilikasglasrohren zu starken Natriumverunreinigungen in den Schichten führte. Ab der Ausbaustufe II wurde auf den z-Manipulator eine automatische Probenrotation gebaut, die zu homogenen Abscheidungen führen sollte.

Die Gaszufuhr fand über Massenflussregler der Firma MKS¹ statt. Im Daisy-Bat standen diverse Anschlüsse für Gase zur Verfügung. So konnten unter anderem Stickstoff-Wasserstoffgemische, Stickstoff, Argon, Ammoniak und Sauerstoff benutzt werden.

Die Präkursorzufuhr fand ebenfalls über MKS Massenflussregler und Argon als Trägergas statt. Diese wurden über 1/4" Rohre in den Reaktor geführt. Die Rohre inklusive mehrere Ventile für den Lithiumpräkursor wurden durch eine speziell angefertigte Heizmannschette von Horst² beheizt. Die Zuleitungen des Lithiumpräkursors wurden möglichst kurz gebaut, so dass eine geringere Wahrscheinlichkeit der Kondensation in den Zuleitungen bestand. Die Zuleitungen des Phosphorpräkursors wurden nicht beheizt. Näheres zu den Präkursoren findet sich in Kapitel 12.

Zum Arbeiten bei höheren Gasflüssen und Drücken im Millibarbereich wurde die Kammer über eine Wälzkolbenpumpe (Pfeiffer Okta 250³) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe

¹<http://www.mks-instruments.com>

²<http://www.horst.de>

³<http://www.pfeiffer-vacuum.com>

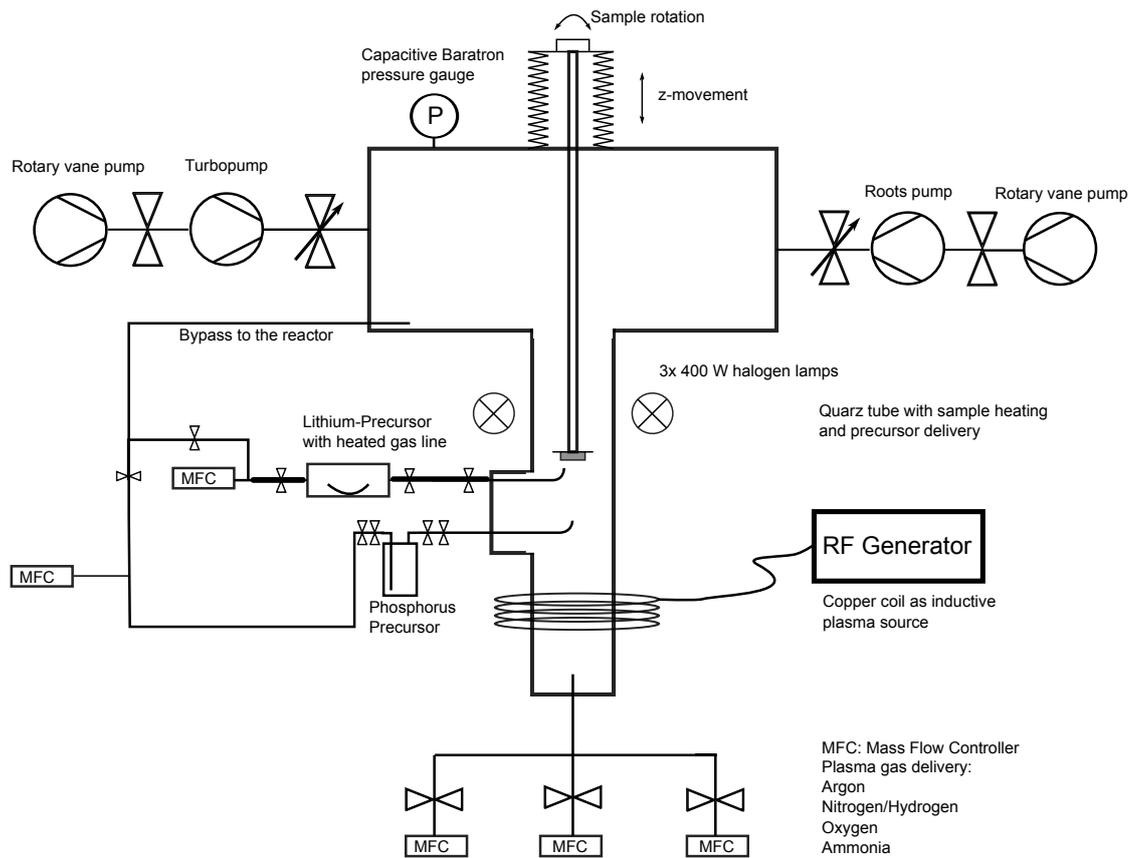


Abbildung 11.1.: Skizze des aufgebauten MOCVD Reaktors.

(Pfeiffer Hena 60) gepumpt. Ansonsten wurde die Kammer von einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer HiPace 300C) inklusive Drehschieberpumpe (Pfeiffer Duo 10M) als Vorpumpe evakuiert gehalten.

Eine schematische Skizze der kompletten Anlage ist in Abbildung 11.1 gezeigt. Abbildung 11.2 zeigt ein Foto des Reaktors, wobei die Plasmaquelle detaillierter in Abbildung 11.3 und 11.4 dargestellt ist.

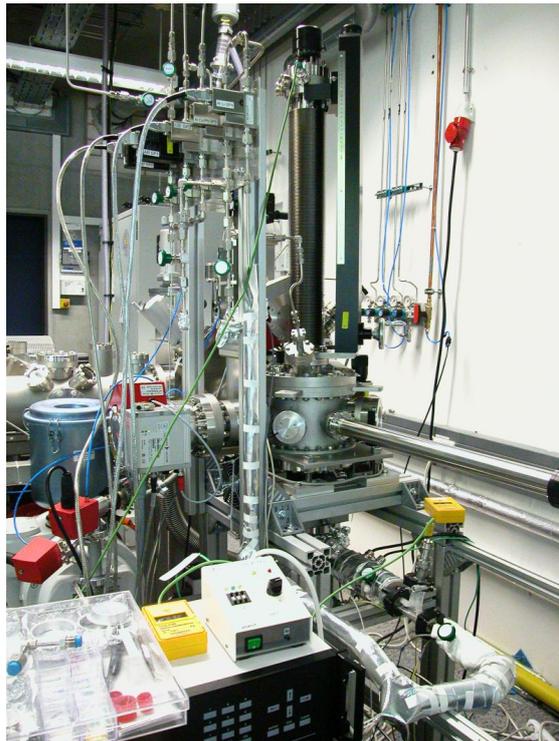


Abbildung 11.2.: Aufnahme des MOCVD Reaktors.



Abbildung 11.3.: Aufnahme eines N_2 Plasmas.



Abbildung 11.4.: Detailliertere Aufnahme der Plasmaspule.

12. Präkursoren-Charakterisierung

Zu Beginn einer erfolgreichen Abscheidung mittels (metallorganischer) Gasphasenabscheidung steht die Wahl und die Charakterisierung geeigneter Präkursoren. Für die Abscheidung lithiumhaltiger Verbindungen kommen nur wenige, ausreichend volatile Lithiumpräkursoren in Frage. Dies sind zum einen Alkoxide, wie beispielsweise Lithium-tert-butoxid, β -Diketonate, wie Li(TMHD), sowie n-Butyllithium, deren Strukturformeln in Abbildung 12.1 gezeigt sind. Erstere sind Feststoffe mit geringem Dampfdruck bei Raumtemperatur, was ein Erhitzen auf über 100 °C nötig macht. Dies bedingt Probleme wie schlecht kontrollierbare Verdampfung, Präkursordegradation und verstopfende Zuleitungen. Auch Reaktionen des Präkursors innerhalb des Verdampfungssystems sind problematisch [99], da dies die Präkursorereigenschaften verändert. n-Butyllithium ist kommerziell nur in Lösung¹ erhältlich, was ungeeignet für eine LPCVD Abscheidung ist, insofern der Reaktordruck nicht vom Druck des Präkursorreservoirs getrennt ist. Beim Betreiben des LPCVD Prozesses verdampft in diesem Fall zuerst das Lösungsmittel, so dass die Präkursorereigenschaften zeitlich nicht konstant sind. Des Weiteren ist n-Butyllithium hochreaktiv, was diesen Präkursor äußerst schwer kontrollierbar macht²

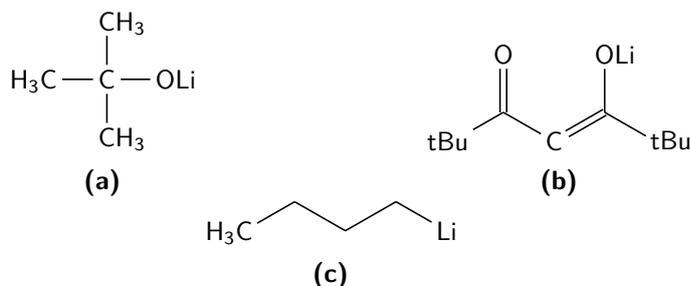


Abbildung 12.1.: Chemische Strukturformel von Lithium-tert-buxid (a), Li(TMHD) (b), sowie n-Butyllithium (c). tBu steht abkürzend für eine tert-butyl C-(CH₃)₃ Gruppe.

Um die Kohlenstoffeinlagerung in den Schichten zu minimieren, wurde aufgrund der

¹Beispielsweise bietet Sigmaaldrich n-Butyllithium gelöst in Hexan, Cyclohexan und Heptan an.

²n-Butyllithium wurde bereits von einem vorherigen Doktoranden im Fachgebiet Oberflächenforschung als nicht kontrollierbar eingestuft, weshalb dieser Präkursor nicht in die engere Wahl fiel.

geringeren Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül in dieser Arbeit ausschließlich Lithium-tert-butoxid³ als Lithium-Präkursor benutzt. Dieses zählt zu den Alkoxiden, die eine Lithium-Sauerstoffbindung enthalten. Durch die Oxidationszahl von +I des Lithiums kann pro Lithiumion lediglich eine tert-butoxid Gruppe vorhanden sein [187], so dass Brückenbindungen zwischen den einzelnen Alkoxidmolekülen nicht verhindert werden können. Dies führt zwangsläufig zu einer verminderten Volatilität. Beispielsweise bestimmte SACHDEV den Dampfdruck von Lithium-tert-butoxid zu 0.13 mbar bei einer Temperatur von 120 °C [188]. Dies deckt sich auch mit den Ergebnisse von SAULYS [189], wo folgender Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck p in Torr und der Temperatur T in Kelvin gefunden wurde:

$$\log p = (9.6 \pm 1.1) - \frac{4250 \pm 350}{T} \quad (12.1)$$

Des Weiteren ist bekannt, dass Lithium-tert-butoxid in der Gasphase als Hexamer vorliegt, was von KAHN durch Gasphasen-Massenspektrometrie bewiesen wurde [190].

Als Phosphorpräkursor steht eine weitaus größere Auswahl an Molekülen zur Verfügung. So weist beispielsweise Phosphin PH_3 ideale Voraussetzungen als Präkursor auf. Dieses liegt gasförmig vor, ist in hoher Reinheit verfügbar und enthält keinen Kohlenstoff, der zu Verunreinigungen in den Schichten führen kann. Aufgrund der sehr hohen Toxizität wurde jedoch auf den Einsatz von Phosphin verzichtet. Stattdessen wurden Triethylphosphat, gezeigt in Abbildung 12.2a, und Tridiethylaminophosphin, gezeigt in Abbildung 12.2b, als Phosphorpräkursoren gewählt⁴. Dieses sind farblose Flüssigkeiten mit niedriger Toxizität.

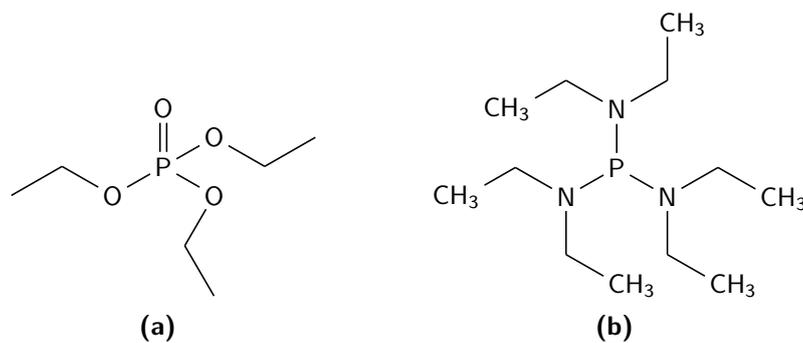


Abbildung 12.2.: Chemische Strukturformel von Triethylphosphat (a) und Tridiethylaminophosphin (b).

³<http://www.multivalent.co.uk>, 99.9%

⁴beide Präkursoren wurden von <http://www.sigmaaldrich.com> bezogen

MEDA [191] und KIM [192] benutzen für MOCVD Abscheidungen von LiPON mit Trimethylphosphat einen dem Triethylphosphat chemisch sehr ähnlichen Präkursor. Aufgrund der Kanzerogenität von Trimethylphosphat wurde jedoch das ungefährlichere Triethylphosphat gewählt. Für Triethylphosphat findet sich in der Literatur [162] folgender Zusammenhang zwischen Temperatur in Kelvin und Dampfdruck in bar

$$\log p = 4.89 - \frac{2277.195}{T - 19.17} \quad (12.2)$$

wodurch bei 293 K ein Dampfdruck von circa 0.37 mbar erhalten wird. Für Tridiethylaminophosphin finden sich in der Literatur keine Angaben über den Dampfdruck. Tabelle 12.1 zeigt eine Zusammenfassung der verschiedenen Lithium- und Phosphorpräkursoreigenschaften.

Tabelle 12.1.: Auflistung der verschiedenen Präkursoren, inklusive deren Vor- und Nachteile. Es wird unterschieden zwischen der Verfügbarkeit von Literaturdaten, der Volatilität, der Toxizität, dem Kohlenstoffgehalt und der kommerziellen Verfügbarkeit.

Präkursor	Daten	Volatilität	Toxizität	C-Gehalt	Verfügbarkeit
Lithium-tert-butoxid	+	-	+	0	+
Lithium(THMD)	+	-	+	-	+
n-Butyllithium	+	?	+	0	-
Phosphin	++	++	--	++	++
Triethylphosphat	+	+	0	--	+
Tridiethylaminophosphin	--	?	0	--	0

Als Stickstoffpräkursor wird im Bereich der thermischen CVD oftmals Ammoniak NH_3 benutzt. Dieses ist gegenüber reinem Stickstoff reaktiver. Jedoch werden hohe Temperaturen benötigt [99]. Da dies nicht mit dem Wachstum amorpher LiPON-Schichten vereinbar ist, wurde aus diesem Grund ein plasmabasierter CVD Prozess angestrebt, wobei verschiedene Stickstoffquellen wie N_2 , $\text{N}_2\text{-H}_2$ und NH_3 zur Verfügung standen.

Zur Charakterisierung der Präkursoren wurden thermogravimetrische (TG) Messungen, kombiniert mit einer Differenzthermoanalyse (DTA), in-situ Massenspektrometrie (MS), sowie Infrarotspektroskopie (IR) durchgeführt. Die Ergebnisse für Lithium-tert-butoxid sind in Abbildung 12.3 gezeigt.

In der TG Messung von Lithium-tert-butoxid kann erkannt werden, dass bei circa 140 °C ein Schmelzprozess stattfindet. Dieser äußert sich in einem endothermen DTA Signal,

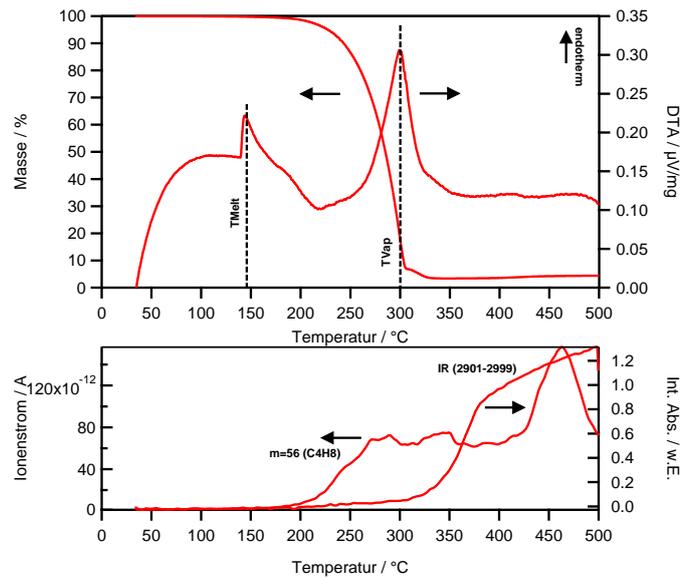
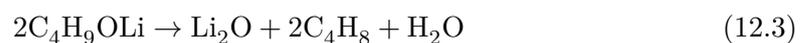


Abbildung 12.3.: Thermogravimetrische Messungen des Präkursors Lithium-tert-butoxid. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.

wobei im TG Signal kein Massenverlust zu beobachten ist. Erst bei einer Temperatur von 300 °C wird der Verdampfungsprozess beobachtet, der mit einem starken Massenverlust einhergeht. Außerdem ist ein endothermes DTA Signal zu erkennen. Wird die Verdampfungstemperatur überschritten, so kann bei den dazugehörigen MS Daten der Masse $m=56$ eine zunehmende Intensität beobachtet werden. Diese Masse wird der chemischen Spezies Ethylen C_4H_8 zugeordnet. Auch in den integrierten IR Spektren kann im Wellenzahlenbereich 2901 – 2999 cm^{-1} eine steigende Intensität beim Überschreiten der Verdampfungstemperatur festgestellt werden. Dieser Wellenzahlenbereich ist charakteristisch für Ethylen [162]. Durch die Kombination von IR und Massenspektrometrie kann ausgeschlossen werden, dass Ethylen lediglich durch den Ionisationsvorgang im Quadrupolspektrometer entsteht. Vielmehr muss davon ausgegangen werden, dass ab der Verdampfungstemperatur auch eine Pyrolyse des Lithium-tert-butoxids stattfindet, wobei C_4H_8 ein Zersetzungsprodukt darstellt. Eine mögliche Reaktionsgleichung ist über



gegeben.

In den MS und IR Daten konnten keine Hinweise auf Lithium-tert-butoxid gefunden.

Dies kann zum einen durch die beschriebene Hexamerbildung erklärt werden, so dass die Spezies außerhalb des Messbereichs des Spektrometers liegen. Andererseits ist es auch möglich, dass Lithium-tert-butoxid vollständig pyrolysiert, so dass lediglich die Reaktionsprodukte detektiert werden können. Zusammenfassend wurde festgestellt, dass Lithium-tert-butoxid unter Stickstoffatmosphäre ab circa 300 °C pyrolysiert. Die Eignung von Lithium-tert-butoxid für MOCVD Prozesse ist aufgrund der thermogravimetrischen Daten als kritisch anzusehen. Nichtsdestotrotz wird dieser Präkursor in der Literatur für die chemische Gasphasenabscheidung bzw. für ALD Prozesse erfolgreich eingesetzt [193–196].

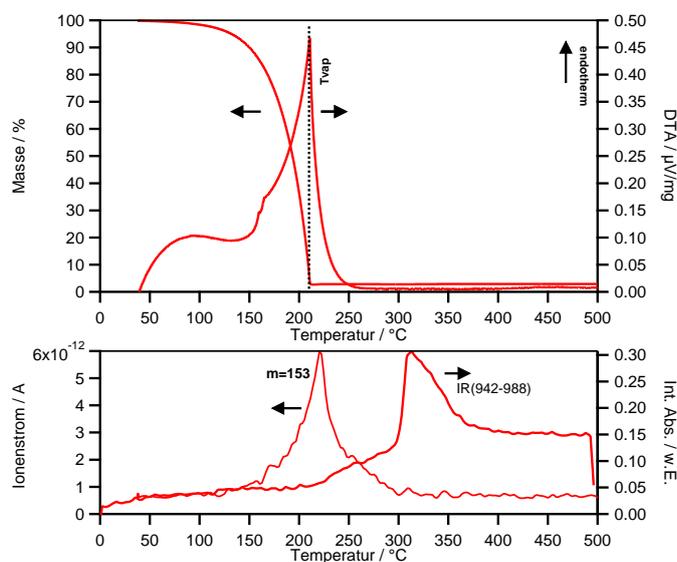


Abbildung 12.4.: Thermogravimetrische Messungen des Präkursors Triethylphosphat. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.

Die thermogravimetrischen Daten von Triethylphosphat, die in Abbildung 12.4 gezeigt sind, zeigen bei einer Temperatur von 210 °C einen klar erkennbaren Verdampfungsvorgang. Dieser ist verbunden mit einem deutlichen Massenverlust, sowie einem endothermen DTA Signal. In den zugehörigen Massenspektren kann ein Intensitätsanstieg der Masse $m=153$ erkannt werden, wobei diese Masse beispielsweise zustande kommt, wenn eine C_2H_5 Gruppe aus dem Triethylphosphatmolekül entfernt wird. Dies kann beispielsweise während des Ionisationsvorgangs im Quadrupolmassenspektrometer passieren. In der integrierten IR Absorption der Wellenzahlen 942 – 988 cm^{-1} kann des Weiteren ein Anstieg in der Absorption erkannt werden, sobald die Verdampfungstemperatur überschritt

wird. Dieser Wellenzahlenbereich ist charakteristisch für Triethylphosphat [162]. Es ist jedoch ein Versatz in der Temperatur gegenüber dem Maximum im Massenspektrometer zu erkennen. Dies wird jedoch als Messartefakt interpretiert. Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass Triethylphosphat eine saubere Verdampfung zeigt, wobei keine Pyrolyse in Stickstoffatmosphäre festgestellt werden kann.

Zur Charakterisierung von Tridiethylaminophosphin wurden auch bei diesem Molekül kombinierte TG, DTA, MS und IR Messungen durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Abbildung 12.5 zusammengefasst sind. Es kann ein endothermer Vorgang bei einer Temperatur von 210 °C detektiert werden, der mit einem starken Masseverlust verknüpft ist, so dass dieser Vorgang einer Verdampfung zugeordnet werden kann. Auch im IR Signal kann ein korrelierender Anstieg in der Absorption bei Wellenzahlen zwischen 2990 – 2958 cm⁻¹ festgestellt werden. Ebenso wie Triethylphosphat zeigt Tridiethylaminophosphin keine Pyrolyse unter Sauerstoffausschluss in Stickstoffatmosphäre.

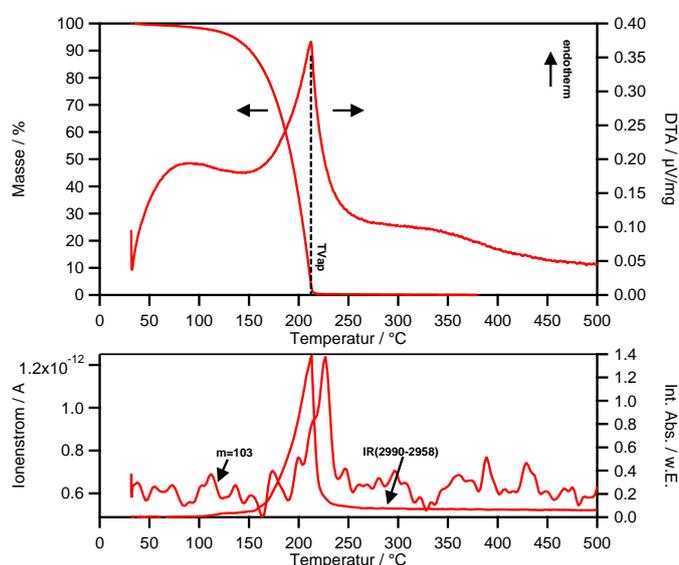


Abbildung 12.5.: Thermogravimetrische Messungen von Tri-diethylaminophosphin. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.

13. Herstellung von LiPON-Dünnschichten mittels MOCVD

13.1. Abscheidungen mit Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat

Aufbauend auf den Ergebnissen und der Erfahrung eines vorherigen Doktoranden am Fachgebiet Oberflächenforschung wurde der Transport des Lithiumpräkursors in den Reaktor als der kritischste Schritt zur Deposition von LiPON-Dünnschichten mittels MOCVD angesehen. Dieser kann in den Zuleitungen kondensieren, diese verstopfen und somit die Abscheidung auf dem Substrat verhindern. Aus diesem Grund wurden Vorexperimente durchgeführt. Es wurde untersucht, ob mittels Lithium-tert-butoxid die Abscheidung von Li_2O möglich ist. Dass Lithium-tert-butoxid prinzipiell zur Abscheidung von Lithiumoxidschichten geeignet ist, zeigte beispielsweise AALTONEN [197]. AALTONEN stellte Li_2O mittels eines ALD Prozesses her, wobei Lithium-tert-butoxid und Wasser eingesetzt wurden. Ebenso wurde bei der Präkursorcharakterisierung festgestellt, dass Lithium-tert-butoxid zur Pyrolyse fähig ist, wobei Li_2O als Reaktionsprodukt gemäß Gleichung 12.3 entsteht.

Abbildung 13.1 zeigt ein XP-Übersichtsspektrum einer Li_2O Schicht, die durch Pyrolyse von Lithium-tert-butoxid im MOCVD Reaktor hergestellt wurde. Das Übersichtsspektrum zeigt die Emissionen von Sauerstoff und Lithium. Nur geringe Mengen Kohlenstoff konnten festgestellt werden, was auf eine saubere Pyrolyse von Lithium-tert-butoxid hindeutet. Des Weiteren können keine Emissionen beobachtet werden, die dem Substrat zugeordnet werden können. Hieraus wurde geschlossen, dass mit der benutzten Präkursorzufuhr und Lithium-tert-butoxid eine geschlossene Li_2O Schicht abgeschieden wurde. Weitere Messungen an den hergestellten Li_2O Schichten sind nicht möglich, da diese bei Kontakt zur Atmosphäre sofort starke Anlaufreaktionen zeigen. Anzumerken ist, dass die Reproduzierbarkeit der hergestellten Schichten als gering einzustufen ist. Als Ursache hierfür wird die schwer kontrollierbare Verdampfung von Lithium-tert-butoxid angesehen.

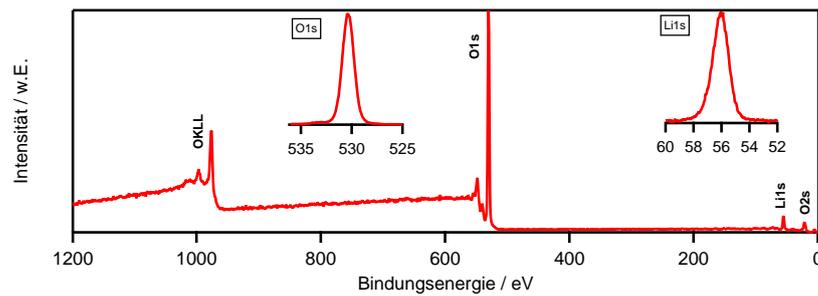
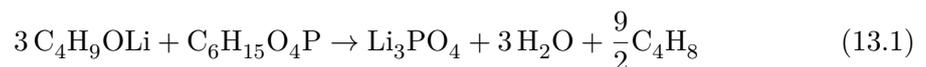


Abbildung 13.1.: Photoemissionsspektrum einer Li_2O Schicht, die mittels Lithium-tert-butoxid hergestellt wurde. Der Reaktordruck betrug 0.3 mbar, die Depositionstemperatur betrug 425°C . Zur Abscheidung wurde der Lithiumpräkursor auf 120°C erhitzt und mit 50 sccm Argon in den Reaktor geleitet.

Nachdem der Transport des Lithiumpräkursors in den Reaktor sichergestellt war, wurden darauffolgend Schichten durch eine Kombination aus Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat hergestellt. Abbildung 13.2 zeigt Photoemissionsspektren einer solchen Lithiumphosphatabscheidung. Verglichen mit Abbildung 13.1 können zusätzlich die P2s und P2p Emission des Phosphors erkannt werden. Die O1s Emission weist keinerlei Schulter auf, was darauf hindeutet, dass keine brückenbindenden Sauerstoffatome vorhanden sind. Dies ist typisch für Lithium-Orthophosphat. Erneut wird nur eine äußerst geringe C1s Emission festgestellt, was auf eine vollständige Reaktion beider Präkursoren hindeutet. Die Kohlenstoffspezies bilden vermutlich flüchtige organische Moleküle, die nicht in die Schicht eingebaut werden. Eine mögliche Reaktionsgleichung ist beispielsweise über



gegeben, wobei Ethylen und Wasser als gasförmige Spezies nicht in die Schicht eingelagert werden. Fundiertere Aussagen über die stattfindenden Reaktionen sind beispielsweise durch die Aufnahme von Massenspektren während der MOCVD Abscheidung möglich. Dies wurde im Rahmen dieser Experimente jedoch nicht durchgeführt.

Zur Einlagerung von Stickstoff in die Schichten wurden verschiedene stickstoffhaltige Plasmen untersucht, die induktiv in den Reaktor eingekoppelt wurden. Es wurde eine Vielzahl an Schichten mit verschiedenen Depositionsparametern hergestellt, wobei Abbildung 13.3 zusammenfassend repräsentative XP-Übersichtsspektren der hergestellten

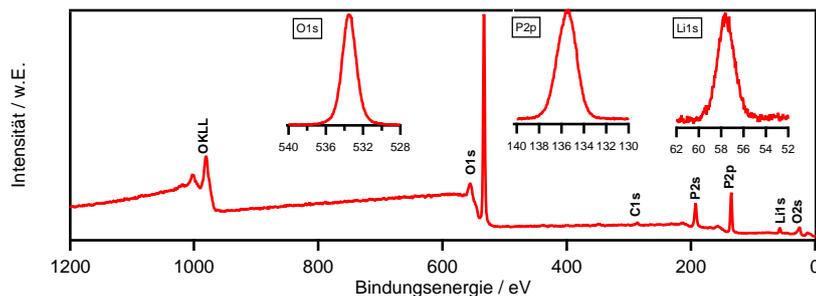


Abbildung 13.2.: Photoemissionsspektrum einer Li_3PO_4 Schicht, die mittels Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat hergestellt wurde. Der Reaktordruck betrug 0.13 mbar, die Depositionstemperatur betrug 425°C . Es wurden 50 sccm Argon durch den Lithiumpräkursor, sowie 5 sccm Argon durch den Phosphorpräkursor geleitet.

Schichten zeigt.

Auffällig ist, dass sobald der MOCVD Prozess durch ein Plasma unterstützt wird, eine deutliche C1s Emission beobachtet werden kann. Beispielsweise beträgt die Kohlenstoffkonzentration der Schicht, die mit einem $\text{N}_2\text{-H}_2$ Plasma hergestellt wurde circa 6 at%. Dies deutet darauf hin, dass durch die Plasmaaktivierung reaktive Präkursorfragmente in die Schicht eingelagert werden, die bei den vorherigen Abscheidungen mittels thermischer CVD nicht vorhanden waren. Die Einlagerung von Kohlenstoff muss als negativ betrachtet werden, da es hierdurch, je nach Bindungsverhältnissen des Kohlenstoffs, zu einer Erhöhung der elektronischen Leitfähigkeit der Schichten kommen kann.

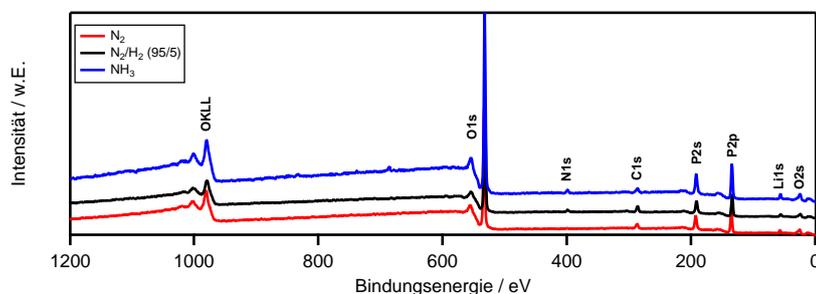


Abbildung 13.3.: Übersichtsspektren von hergestellten Schichten mit verschiedenen stickstoffhaltigen Plasmen.

Des Weiteren kann anhand von Abbildung 13.3 erkannt werden, dass mittels eines reinen N_2 Plasmas keinerlei Stickstoff in die abgeschiedene Schicht eingelagert wurde. Es wurde vermutet, dass eine stärker reduzierende Gasatmosphäre im Reaktor die Einlagerung von Stickstoff begünstigt, weshalb auch der Einfluss eines Stickstoff-Wasserstoffplasmas (95% N_2 , 5% H_2), sowie eines Ammoniakplasmas untersucht wurde. Beide Gase konnten

aufgrund der Sicherheitsinfrastruktur im Daisy-Bat ohne Umbauten getestet werden. Repräsentative Übersichtsspektren sind ebenso in Abbildung 13.3 dargestellt. Es wurde festgestellt, dass durch diese Reaktivgase eine geringe N1s Emission im Übersichtsspektrum vorgefunden wird. Die Stickstoffkonzentration in den Schichten beträgt jedoch weniger als 2 at%. Keine der hergestellten Schichten zeigte jedoch ionische Leitfähigkeit. Als ausschlaggebend für den mangelhaften Einbau von Stickstoff wird der chemische Aufbau von Triethylphosphat angesehen. Dieses Molekül enthält vier Phosphor-Sauerstoffbindungen, so dass eine chemische Reaktion, die zur Bildung von Lithium-Orthophosphat führt, begünstigt ist. Dies wird durch Gleichung 13.1 ausgedrückt.

13.2. Abscheidungen mit Lithium-tert-butoxid und Triäthylaminophosphin

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, ist keine ausreichende Stickstoffeinlagerung mittels den Präkursoren Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat möglich. Aus diesem Grund wurde als Alternative der Phosphorpräcursor Triäthylaminophosphin untersucht, der ähnliche thermische Eigenschaften wie Triethylphosphat aufweist. Die thermischen Eigenschaften wurden in Abschnitt 12 dargestellt. Dieses Molekül weist bereits die gewünschten Phosphor-Stickstoffbindungen auf, was vorteilhaft für die Stickstoffeinlagerung ist. Abbildung 13.4 zeigt ein Photoemissionsübersichtsspektrum einer mittels Lithium-tert-butoxid und Triäthylaminophosphin hergestellten LiPON-Schicht. Während des Prozesses wurde ein Ammoniakplasma zur Einlagerung von Stickstoff benutzt. Ammoniak zeigte sich bereits in Abschnitt 13.1 als effizienteste Stickstoffquelle, weshalb erneut auf Ammoniak zurückgegriffen wurde.

Es können eindeutig die typischen Emissionen von Sauerstoff, Phosphor, Lithium und Stickstoff erkannt werden, wobei auch eine gut erkennbare Kohlenstoffemission sichtbar ist. Die Kohlenstoffemission wurde bereits in Abschnitt 13.1 vorgefunden und unter anderem auf die Benutzung eines Plasmas zurückgeführt. Hierdurch wurde gezeigt, dass durch die Kombination der Präkursoren Lithium-tert-butoxid und Triäthylaminophosphin mit Hilfe eines Ammoniakplasmas eine effektive Stickstoffeinlagerung möglich ist.

Um diesen Depositionsprozess genauer zu untersuchen, wurde sowohl die Depositionstemperatur, als auch die Sauerstoffkonzentration im Reaktivgas variiert. Abbildung 13.5 zeigt die erhaltenen Detailspektren der O1s, N1s, C1s, P2p und Li1s Emission der hergestellten Schichten bei variierender Depositionstemperatur, wobei Temperaturen zwischen 250 °C und 400 °C untersucht wurden.

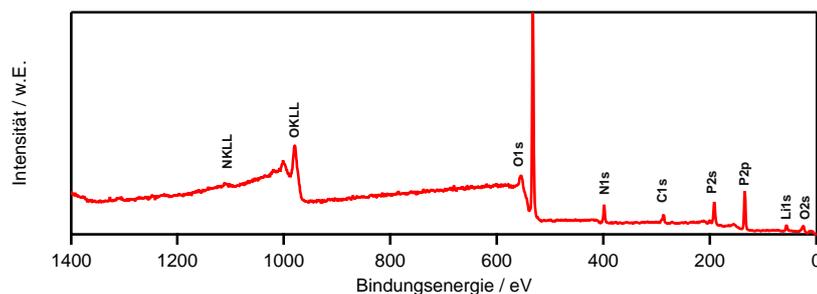


Abbildung 13.4.: Übersichtsspektrum einer LiPON-Schicht, die mittels Lithium-tert-butoxid und Triäthylaminophosphin hergestellt wurde. Die Depositionstemperatur betrug $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einem Reaktordruck von 0.13 mbar . Die Lithiumquelle bzw. die Phosphorquelle wurden mit 5 sccm bzw. 23 sccm Ar betrieben. Als Reaktivgas wurde ein Gemisch von 8 sccm NH_3 und 0.8 sccm O_2 benutzt, wobei ein 15 W Plasma gezündet wurde.

Die erhaltenen Detailspektren zeigen, dass mit steigender Depositionstemperatur weniger Stickstoff, sowie weniger Kohlenstoff in den Schichten vorhanden ist. Dies deutet darauf hin, dass der Nitridierungsprozess bei niedrigen Depositionstemperaturen effektiver im Vergleich zu hohen Depositionstemperaturen ist. Ein analoger Trend wurde in Abschnitt 5.2.1 festgestellt. Die sinkende C1s Emission wird auf eine vollständigere Reaktion der Präkursoren zurückgeführt, wodurch weniger Kohlenstoff in die Schicht eingebaut wird. Es ist auch zu beachten, dass bei niedrigeren Depositionstemperaturen Reste der Präkursoren auf der Schicht verbleiben können, was ebenso zu einer erhöhten Kohlenstoffkonzentration im XPS Signal führt. Die erhaltenen Konzentrationen sind in Abbildung 13.6 zusammengefasst.

Wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben wurde, ist die Bindungsenergieunterschied zwischen dem dreifachkoordinierten Stickstoff und dem nicht-brückenbindenden Sauerstoff näherungsweise unabhängig von der Zusammensetzung der LiPON-Schicht. In Abschnitt 5.3.1 wurden Bindungsenergieunterschied von 133.6 eV - 133.8 eV vorgefunden. Bei den mittels MOCVD hergestellten Schichten aus Abbildung 13.5 wurde eine Bindungsenergieunterschied von 134 eV vorgefunden. Dies bestätigt, dass in den mittels MOCVD hergestellten Schichten ähnliche Bindungsverhältnisse herrschen und, dass die vorgefundenen Emissionen tatsächlich dem dreifachkoordinierten Stickstoff, sowie dem nicht-brückenbindenden Sauerstoff zugeordnet werden können.

Des Weiteren ist anhand der gezeigten O1s Detailspektren aus Abbildung 13.5 ersichtlich, dass die MOCVD LiPON-Schichten näherungsweise keinen brückenbindenden Sauer-

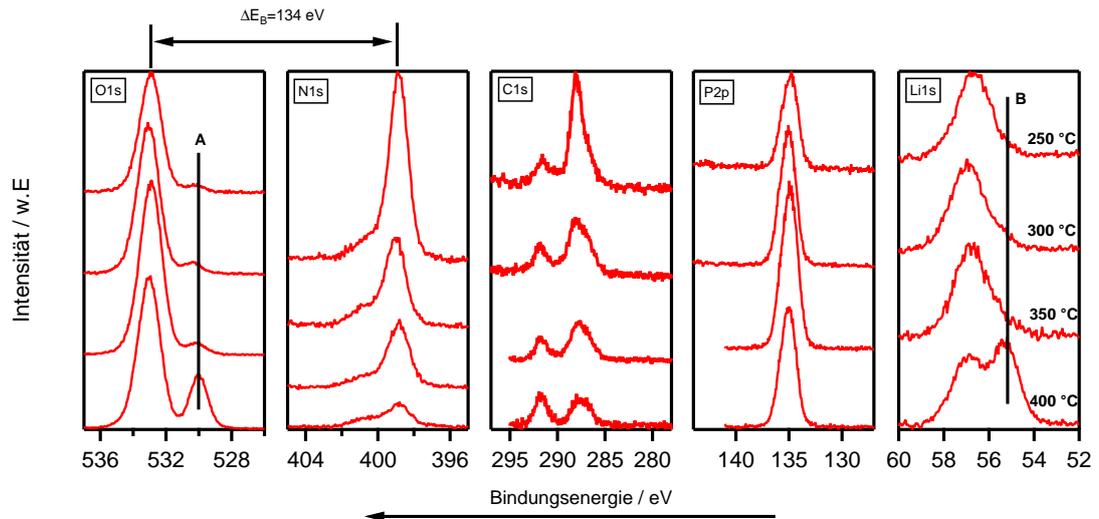


Abbildung 13.5.: Darstellung von LiPON Photoemissions-Detailspektren zur Verdeutlichung des Einflusses der Depositionstemperatur. Die jeweilige Temperatur ist am rechten Rand vermerkt. Die Prozessbedingungen waren ansonsten identisch zu Abbildung 13.4.

stoff aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass das Glasnetzwerk hauptsächlich über die Stickstoffatome aufgebaut wird. Dies kann durch den hohen Lithiumgehalt der MOCVD Schichten erklärt werden, wobei bereits in Abschnitt 5.2.1 ein analoger Zusammenhang zwischen steigendem Lithiumgehalt und dem brückenbindenden Sauerstoff festgestellt wurde.

In den O1s Detailspektren aus Abbildung 13.5 kann des Weiteren ein Fremdphasensignal, das mit einem A markiert wurde, erkannt werden. Dieses ist circa 3 eV von der Hauptemission entfernt. Ähnliche O1s Spektren mit Bindungsenergie-Differenzen von 2.85 eV wurden in Abschnitt 8.1 bei der Analyse der LiPON/Li Grenzfläche vorgefunden und eindeutig Li_2O Spezies zugeordnet. Hierfür spricht auch, dass die Fremdphasenemission aus Abbildung 13.5 in den O1s Spektren gekoppelt mit der Fremdphasenemission B im Li1s Niveau auftritt. Es wird somit geschlossen, dass bei dem untersuchten MOCVD Prozess bei hohen Temperaturen bevorzugt Li_2O in die Schichten eingebaut wird. Bei niedrigeren Depositionstemperaturen werden demgegenüber kaum Fremdphasen in der Photoemission detektiert. Ebenso für diese These spricht, dass bei Schichten, die das Fremdphasensignal zeigten, eine starke Anlaufreaktion an Luft beobachtet werden konnte, sobald diese aus dem Vakuumsystem entnommen wurden.

Neben dem Einfluss der Prozesstemperatur wurde auch der Einfluss der Reaktivgas-

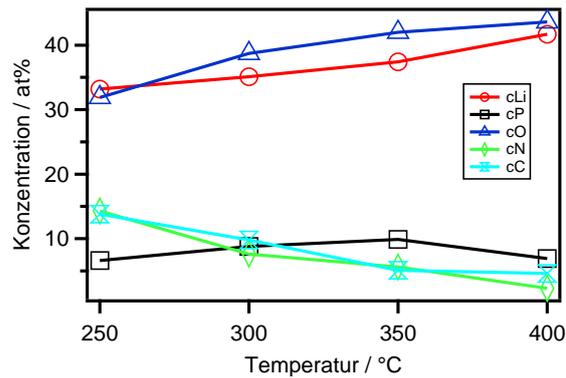


Abbildung 13.6.: Aus Abbildung 13.5 berechnete atomare Konzentrationen in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.

zusammensetzung untersucht, wobei die zugehörigen Detailspektren in Abbildung 13.7 zusammengefasst sind. Es können ähnliche Effekte, wie in Abbildung 13.5 beobachtet werden. Auch bei dieser Messreihe konnte die Fremdphase Li_2O anhand der Schulter bei niedrigen Bindungsenergien im O1s Spektrum detektiert werden. Es wurde festgestellt, dass eine Erhöhung des O_2 Gehalts im Reaktivgas die Bildung dieser Fremdphase unterdrückt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass mit steigendem Sauerstoffgehalt im Prozessgas auch eine erhöhte Stickstoffkonzentration in der Schicht gemessen wurde. Zusammenfassend wurden die mittels XPS bestimmten Konzentrationen in Abbildung 13.8 als Funktion des Sauerstoffanteils im Prozessgas dargestellt.

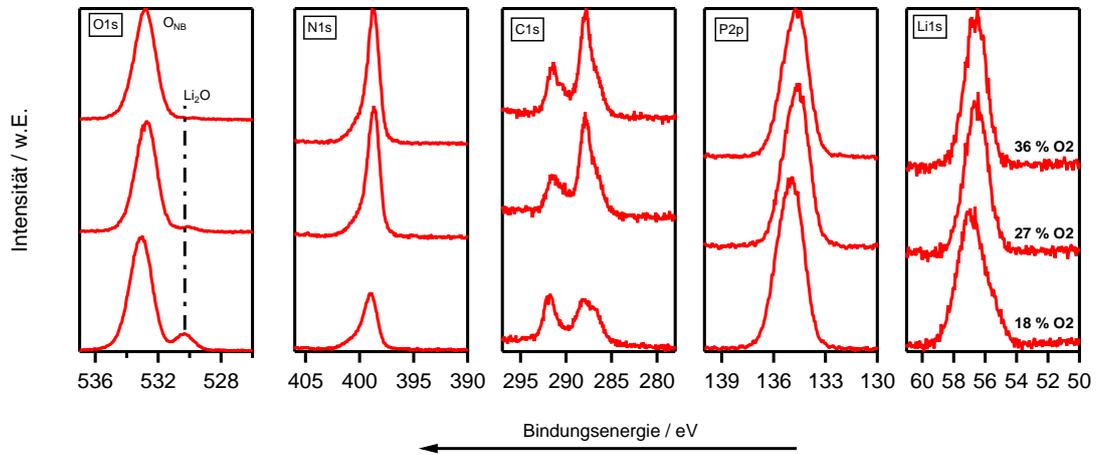


Abbildung 13.7.: Photoemissionsspektren von MOCVD-LiPON-Schichten, die bei verschiedenen Anteilen an O_2 im Reaktivgas hergestellt wurden. Die Schichten wurden bei einer Depositionstemperatur von $300\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt, wobei die Lithiumquelle bzw. die Phosphorquelle stets mit 5 sccm bzw. 23 sccm Ar betrieben wurde. Die Plasmaleistung betrug stets 15 W .

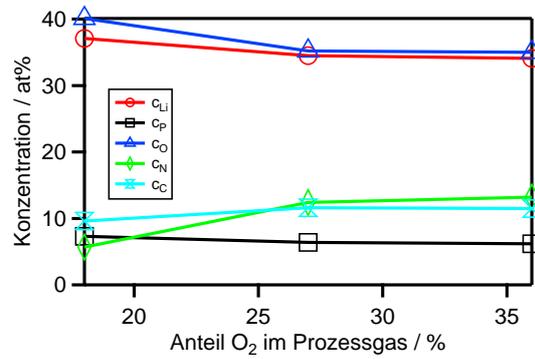


Abbildung 13.8.: Darstellung, der aus Abbildung 13.7 bestimmten Konzentrationen.

13.3. Ionische Leitfähigkeit

Es wurde an mehreren Schichten versucht die ionische Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie zu bestimmen, wobei diese zum größten Teil kurzgeschlossen waren, so dass keinerlei Information erhalten wurde. Dies zeigt, dass die Morphologie der hergestellten Schichten noch nicht als optimal anzusehen ist und noch weiterer Optimierung bedarf. Nichtsdestotrotz zeigt Abbildung 13.9 das temperaturabhängige Impedanzspektrum einer mittels Lithium-tert-butoxid und Tridiethylaminophosphin hergestellten MOCVD-LiPON-Schicht. Es wird das für einen Ionenleiter zwischen blockierenden Elektroden typische Verhalten aus Abschnitt 5.4.1 beobachtet. Aus der gemessenen Dicke von 200 nm kann eine ionische Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm bestimmt werden, was circa einen Faktor 10 unter der typischen Leitfähigkeit von kathodenzerstäubten LiPON Dünnschichten liegt. Die aus der Temperaturabhängigkeit bestimmte Aktivierungsenergie von 0.77 eV ist bei einem Vergleich mit Abbildung 5.14 noch im Rahmen der gemessenen Aktivierungsenergien kathodenzerstäubter Dünnschichten.

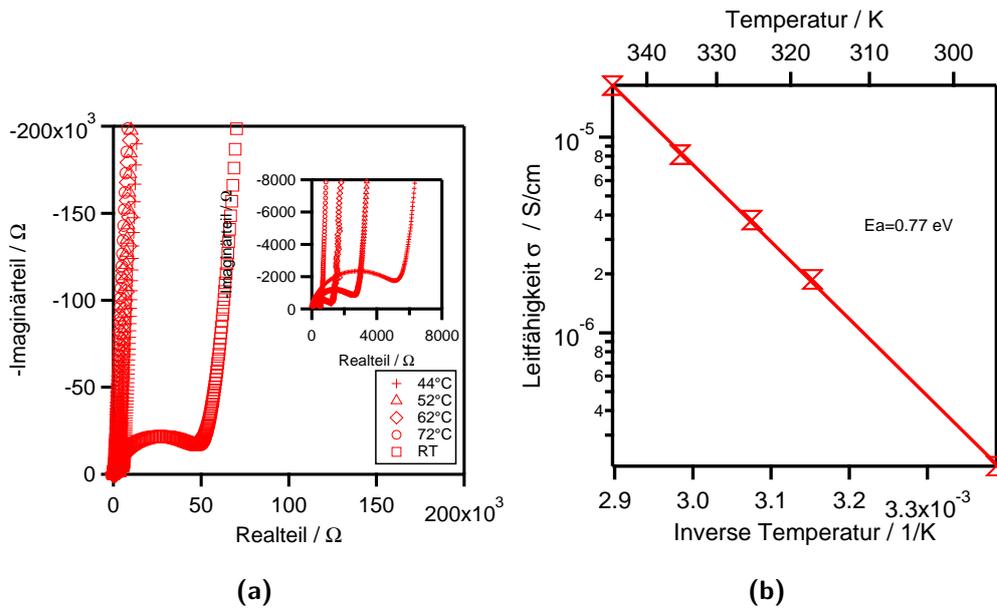


Abbildung 13.9.: Temperaturabhängige Impedanzmessung einer MOCVD-LiPON-Schicht.

13.4. Zusammenfassung

Zu Beginn wurden in Kapitel 12 die thermischen Eigenschaften der Präkursoren Lithium-tert-butoxid, Triethylphosphat und Tridiethylaminophosphin vorgestellt und deren Aus-

wahl begründet. Es zeigte sich anhand der thermogravimetrischen Daten, dass Lithium-tert-butoxid in Stickstoffatmosphäre unter Sauerstoffausschluss vollständig pyrolysiert. Triethylphosphat und Tridiethylaminophosphin zeigen ähnliche thermogravimetrische Daten, wobei keinerlei Pyrolyse festgestellt werden konnte.

Darauffolgend wurden in Abschnitt 13.1 Ergebnisse bezüglich der Schichtherstellung mit den Präkursoren Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat vorgestellt. Es wurde festgestellt, dass Lithium-tert-butoxid zur Herstellung von Li_2O geeignet ist. Mittels XPS Messungen konnte nachgewiesen werden, dass eine vollständige Pyrolyse des Präkursors stattfindet, was zu einer geringen Kohlenstoffkonzentration in der Schicht führt. Die Kombination der Präkursoren Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat ohne Stickstoffzufuhr führte zur Abscheidung von Li_3PO_4 . Nichtsdestotrotz wurde festgestellt, dass durch die Zugabe von N_2 , $\text{N}_2\text{-H}_2$, sowie durch NH_3 keine ausreichende Stickstoffeinlagerung möglich war, wobei als Ursache der chemische Aufbau von Triethylphosphat angesehen wurde. Dies führte dazu, dass die hergestellten Schichten nicht funktional waren.

Durch die Wahl von Tridiethylaminophosphin als alternativem Phosphorpräkursor wurde in Abschnitt 13.2 ein Weg zur effizienten Stickstoffeinlagerung in die Schichten aufgezeigt. Es konnten Stickstoffkonzentrationen zwischen 5-12 at% eingelagert werden. Des Weiteren wurden Zusammenhänge zwischen der Depositionstemperatur und der Stöchiometrie bzw. dem Fremdphasenanteil an Li_2O festgestellt. Die Stickstoffkonzentration in den Schichten nimmt hierbei mit steigender Depositionstemperatur ab, was auch analog bei den mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten in Abschnitt 5.2.1 beobachtet wurde. Ebenso wurde festgestellt, dass der Anteil an Li_2O mit steigender Depositionstemperatur zunimmt, so dass LiPON-Schichten idealerweise bei Temperaturen von circa 300 °C hergestellt werden.

Die mittels MOCVD hergestellten Schichten zeigten jeweils keine brückenbindende Sauerstoffkomponente in der O1s Emission. Dies wurde, basierend auf den in Abschnitt 5.2.1 gewonnenen Erkenntnissen, auf die hohe Lithiumkonzentration der MOCVD Schichten zurückgeführt.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Prozessgaszusammensetzung untersucht, wobei beobachtet wurde, dass durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration die Bildung der Li_2O Fremdphase unterdrückt werden kann.

Die abgeschiedenen Schichten waren zum größten Teil nicht funktional aber wahrscheinlich ionenleitend. Dies wird auf eine nicht optimale Morphologie zurückgeführt. Trotz großer Schwierigkeiten in der Herstellung funktionaler Schichten konnte in Abschnitt 13.3 das Impedanzspektrum einer mittels MOCVD hergestellten LiPON-Dünnschicht vor-

gestellt werden. Es wurde eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-7}$ S/cm gemessen, was circa einen Faktor 10 unter der für kathodenzerstäubte LiPON-Schichten typischen Leitfähigkeit ist.

Teil VI.

Zusammenfassung und Ausblick

14. Zusammenfassung

Wie bereits im Kapitel „Einleitung und Motivation“ beschrieben, war das Ziel der vorliegenden Arbeit zum einen den Feststoffelektrolyt LiPON eingehend mittels Methoden der Oberflächenphysik zu untersuchen, wobei die elektronischen Oberflächeneigenschaften und die Kontaktbildung zu den Elektrodenmaterialien im Vordergrund standen. Zum anderen sollten Dünnschichtdepositionsprozesse zur Herstellung kompletter Dünnschichtzellen basierend auf der Basishalbzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$, sowie ein MOCVD Prozess zur Abscheidung von LiPON entwickelt werden. Ersterer Themenkomplex war hierbei Grundlagenforschung, wobei die bearbeiteten Themen größtenteils neuartig und hierüber keine bzw. nur vereinzelte Publikationen aus der eigenen Arbeitsgruppe bekannt waren. Der zweite Themenkomplex der Prozessentwicklung ist demgegenüber stark anwendungsorientiert und auch industriell von Interesse.

Zu Beginn mussten die experimentellen Voraussetzungen für in-situ Experimente an Dünnschicht-Batteriematerialien geschaffen werden. Hierzu wurden Depositionskammern zur Kathodenzerstäubung und zur metallorganischen chemischen Gasphasenabscheidung, sowie Vakuumtransfersysteme am integrierten System Daisy-Bat aufgebaut. Im voll ausgebauten Daisy-Bat waren letztendlich in-situ XPS Experimente, sowie die Abscheidung vielfältiger Dünnschichtsysteme und kompletter Dünnschichtzellen möglich.

Im Folgenden werden nochmals die wichtigsten Erkenntnisse aus den einzelnen Hauptteilen der Arbeit kurz zusammengefasst, sowie ein Ausblick auf weitere Forschungsmöglichkeiten im Gebiet Grenzflächen von Feststoffelektrolyten, sowie Dünnschichtzellen und MOCVD von Batteriematerialien gegeben.

14.1. Kathodenzerstäubte LiPON-Dünnschichten

Im einleitenden Kapitel 5 wurden typische Photoemissionsspektren von LiPON vorgestellt und mit der Literatur verglichen. Die typischen Strukturelemente, wie der dreifach koordinierte Stickstoff und der brückenbindende Sauerstoff konnten in den Spektren aus beispielsweise Abbildung 5.2 wiedererkannt werden.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden die Schichteigenschaften durch Variation der

Prozessparameter wie Temperatur und Prozessgaszusammensetzung gezielt beeinflusst, wobei die Analyse stets *in-situ* stattgefunden hat. Aufgrund dessen sind die gewonnenen Spektren frei von Einflüssen durch den Kontakt zur Atmosphäre.

Die Variation der Depositionstemperatur in Abschnitt 5.2.1 lieferte eindeutige Hinweise darauf, dass mit steigender Depositionstemperatur eine Veränderung der Stöchiometrie hin zu lithiumreicheren Schichten stattfand. Dies ist aufgrund der Kopplung von Lithiumgehalt und Struktur gleichbedeutend mit einer Erniedrigung des Vernetzungsgrades. In den Photoemissionsspektren äußerte sich dies in einer geringeren Anzahl an dreifachkoordinierten Stickstoffatomen, sowie in einer geringeren Anzahl an brückenbindenden Sauerstoffatomen. Zusammenfassend wurde experimentell belegt, dass mit steigender Temperatur LiPON-Schichten mit einer orthophosphatähnlichen Struktur aufwachsen, wobei bei Raumtemperatur abgeschiedene Schichten dem Metaphosphat ähnlicher sind. Ähnliche Ergebnisse wurden in Abschnitt 5.3.1 gewonnen, sodass ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Stickstoffgehalt in der Schicht und dem strukturellen Aufbau der LiPON-Schichten festgestellt wurde. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit steigendem Stickstoffanteil in der Schicht weniger brückenbindende Sauerstoffatome vorhanden sind, so dass das Glasnetzwerk größtenteils durch Stickstoffatome aufgebaut wird. Der Stickstoffanteil in der Schicht wurde hierbei über die Prozessgaszusammensetzung in einem weiten Bereich variiert. Ähnliche Stöchiometrie-Nahstrukturzusammenhänge wurden bereits von REIDMEYER [86] an LiPON-Gläsern festgestellt. REIDMEYER entwickelte ein Modell, das den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der brücken- zu nichtbrückenbindenden Sauerstoffatome, basierend auf dem Stickstoff- und dem Lithiumgehalt, vorhersagt. Dieses Modell konnte experimentell nun auch an Dünnschichten bestätigt werden, was darauf hindeutet, dass auch bei der Dünnschichtherstellung Oberflächenreaktionen zur eigentlichen Stickstoffeinlagerung führen.

Die vorgefundenen ionischen Leitfähigkeiten aus Abschnitt 5.4.1 bestätigten den in der Literatur bekannten Wert von circa $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm, wobei im Rahmen der Messgenauigkeit kein Einfluss der Stöchiometrie bzw. der Nahstruktur festgestellt werden konnte. Es zeigte sich somit, dass nicht alleine der Stickstoffgehalt in der Schicht für eine hohe Leitfähigkeit sorgt. Jedoch konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass Schichten ohne Stickstoffeinlagerung eine um circa einen Faktor 100 schlechtere ionische Leitfähigkeiten zeigten.

Der erste Hauptteil der vorliegenden Arbeit „Kathodenzerstäubte LiPON Dünnschichten“ wurde in Kapitel 6 mit einer XPS Analyse des Valenzbandbereichs von LiPON abgeschlossen. Hier wurden verschiedene synchrotronbasierte Messmethoden kombiniert um letztendlich die orbitalen Beiträge zum Valenzband von LiPON zu separieren. Es wurde

herausgefunden, dass das Valenzbandmaximum von Stickstofforbitalen abgeleitet ist. Hierdurch konnten die Ergebnisse von SONG [22] dahingehend gedeutet werden, dass die energetische Position des Valenzbandmaximums je nach Stickstoffanteil in der Schicht variiert.

14.2. Grenzflächenuntersuchungen

Im zweiten Hauptteil „Grenzflächenuntersuchungen“ wurden mit Hilfe von Grenzflächenexperimenten die Grenzflächen $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ und LiPON/Li vermessen, so dass durch die Kombination beider Experimente Informationen über die gesamte energetische Bandanpassung der Zelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ gewonnen werden konnten.

An der Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ konnte hierbei eine nach unten gerichtete Bandverbiegung von 0.3 eV im LiCoO_2 Substrat festgestellt werden. Diese wurde auf einen Lithiumionentransfer vom Feststoffelektrolyt LiPON in Richtung des Kathodenmaterials LiCoO_2 zurückgeführt, wobei dessen Triebkraft ein Unterschied im chemischen Potential der Lithiumionen ist. Ein Elektronen- bzw. Lochtransfer konnte aufgrund des Valenzbandoffsets von 1.26 eV und der damit verbundenen großen Barriere in guter Näherung ausgeschlossen werden. Die hier vorgefundenen Ergebnisse bezüglich der Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ stehen in sehr guter Übereinstimmung mit der von SONG [22] bestimmten Bandanpassung. Neuartig an der Untersuchung der Grenzfläche war die Ausmessung der Bandverbiegung im LiCoO_2 Substrat, sowie die Diskussion von einem Lithium-Ionen-Transfer als Ursache der Bandverbiegung.

An der Grenzfläche LiPON/Li wurden im Rahmen des Grenzflächenexperiments neue chemische Spezies vorgefunden, deren Ursprung eindeutig auf eine chemische Reaktion der beiden Materialien zurückgeführt werden konnte. Anhand der O1s und N1s Spektren wurde eine Zersetzung des Glasnetzwerks beobachtet, wobei als Reaktionsprodukte Spezies wie Li_2O , Li_3P und Li_3N identifiziert wurden. An der Grenzfläche LiPON/Li wurde eine nach oben gerichtete Bandverbiegung von 0.5 eV im Feststoffelektrolyt LiPON, sowie ein Valenzbandoffset von 4.1 eV festgestellt.

Zusammenfassend wurde aus beiden Grenzflächenexperimenten das in Abbildung 9.1 dargestellte Banddiagramm erstellt. Aus diesem konnte eine Ruhespannung von 2.76 V bestimmt werden. Die Differenz der Austrittsarbeiten von LiCoO_2 und Li beträgt 2.45 eV, so dass circa 89 % der Zellspannung elektronischen Ursprungs sind und lediglich 11 % auf die Lithiumionen zurückgeführt werden können. Die Bandanpassung der Zelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$ ist bis dato die einzige vollständig mittels Photoemission vermessene Bandstruktur einer Feststoffbatterie in der Literatur.

14.3. Dünnschichtbatterien

Im dritten Hauptteil der Arbeit „Dünnschichtbatterien“ wurden die Ergebnisse bezüglich der Herstellung von Dünnschichtzellen vorgestellt. Aufbauend auf der Halbzelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ wurde der Einfluss der Anode, sowie die Einflüsse der Verkapselung vorgestellt.

Zu Beginn wurde die Zelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Pt}$ elektrochemisch charakterisiert, wobei festgestellt wurde, dass ein charakteristisches Spannungsplateau bei 3.65 V vorhanden war, sowie, dass die Zelle nach dem ersten Zyklus bereits eine deutliche Degradation zeigte. Durch XRD Messungen konnte nachgewiesen werden, dass eine Li-Pt Legierung der Ursprung des Spannungsplateaus bei 3.65 V war. Durch SIMS- und XPS-Messungen wurde die Zelldegradation auf eine Diffusion von Lithium an die Oberfläche der Zelle zurückgeführt. An der Oberfläche reagierte das Lithium mit Sauerstoff oder Wasser und bildete hierbei Oxide, Hydroxide und Carbonate, so dass die Zellkapazität stark abnahm. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Platinanode durch Kupfer substituiert, so dass die Legierungsbildung verhindert wurde. Hierdurch wurde das für LiCoO_2 typische Spannungsplateau von 3.9 V gegen metallisches Lithium erhalten.

Ebenso wurde die Zelldegradation durch den Einsatz von Schutzschichten verhindert. Hierbei wurden LiPON und ZrO_2 Verkapselungen getestet. Es zeigte sich, dass durch den Einsatz einer LiPON-Verkapselung eine um einen Faktor zwei gesteigerte Zellperformanz gegenüber einer unverkapselten Zelle erreicht werden konnte. Zellen mit einer ZrO_2 Verkapselung und Kupferanode zeigten die mit Abstand besten Zelleistungen. Es wurden relative Kapazitäten von circa 60 % mit einer Energiedichte von $38 \mu\text{Wh} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ erreicht. Zusammenfassend wurde durch den Einsatz einer Kupferanode und einer ZrO_2 Schutzschicht die Möglichkeit eröffnet, elektrochemische Kenndaten aus den Zellen zu extrahieren. Beispielsweise wurde festgestellt, dass der Innenwiderstand gegenüber dem Elektrolytwiderstand erhöht ist, was auf Grenzflächeneffekte, wie in Kapitel 7 und 8 vorgestellt, zurückgeführt wird.

14.4. MOCVD Dünnschichten

Im Kapitel „MOCVD Dünnschichten“ wurde zu Beginn der Aufbau des MOCVD Reaktors vorgestellt. Nachdem der Reaktor aufgebaut wurde, wurden die Präkursoren Lithium-tert-butoxid, Triethylphosphat und Tridiethylaminophosphin mittels kombinierten TG, DTA, IR und MS Messungen charakterisiert. Es wurde festgestellt, dass der Lithiumpräkursor einen Schmelzvorgang bei circa 140 °C, sowie eine Pyrolyse bei

Temperaturen von circa 300 °C zeigt. Die Phosphorpräkursoren zeigen demgegenüber einen sauberen Verdampfungsprozess bei circa 210 °C.

Durch die Kombination von Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat konnten mittels eines thermischen CVD Prozesses Lithiumphosphatschichten hergestellt werden, die geringe Kohlenstoffgehalte aufwiesen. Es wurde versucht mittels verschiedener stickstoffhaltiger Plasmen während des Depositionsprozesses Stickstoff in die Schichten einzulagern. Dies war jedoch im Rahmen der durchgeführten Experimente mittels der Präkursoren Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat nicht erfolgreich. Es wurde vermutet, dass aufgrund des hohen Sauerstoffanteils in Triethylphosphat eine effektive Stickstoffeinlagerung verhindert wird. Aus diesem Grund wurden weitere Experimente mit Tridiethylaminophosphin als Phosphorpräkursor durchgeführt, wobei dieses Molekül selbst keinen Sauerstoff enthält. Mit Tridiethylaminophosphin konnten mit Hilfe eines Ammoniakplasma effizient stickstoffhaltige LiPON-Schichten abgeschieden werden. Trotz vielversprechender Photoemissionsspektren war der Großteil der hergestellten Schichten nicht funktional. Dies äußerte sich in häufigen Kurzschlüssen bei der Vermessung der ionischen Leitfähigkeit. Letztendlich konnte exemplarisch anhand einer funktionalen Schicht in Abschnitt 13.3 gezeigt werden, dass ionische Leitfähigkeiten von $2 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ erreicht wurden, was prinzipiell bestätigt, dass mittels MOCVD ionisch leitfähige Schichten hergestellt werden können.

15. Ausblick

In dieser Arbeit konnte der experimentelle Grundstein für die Untersuchungen an Elektroden-Elektrolyt-Grenzflächen geschaffen werden. Weiterführend bietet sich die Untersuchung anderer Feststoffelektrolyte und deren Grenzflächen zum Kathodenmaterial LiCoO_2 an. Durch die systematische Variation des Feststoffelektrolyts ist es hierdurch beispielsweise möglich, die chemischen Potentiale der Lithiumionen verschiedener Materialien zu vergleichen. Als neue Feststoffelektrolyte bieten sich weitere Phosphat- oder Boratgläser an. Diese zeichnen sich, verglichen mit kristallinen Feststoffelektrolyten, durch eine einfache Präparation aus. Nachteilig sind jedoch ihre geringen ionischen Leitfähigkeiten.

Die Untersuchung von amorphen sulfidischen Ionenleitern ist eine weitere interessante Alternative. Vorteilhaft an Sulfiden sind ihre hohen Leitfähigkeiten im Bereich 10^{-3} S/cm [68], was auch den Aufbau leistungsfähiger Dünnschichtzellen ermöglichen sollte. Dies ist beispielsweise wichtig für die Korrelationen von elektrochemischen Messdaten mit den Daten aus der Photoelektronenspektroskopie. Ob diese Elektrolyte stabil gegenüber LiCoO_2 und Lithium sind, kann beispielsweise mittels in-situ Grenzflächenexperimenten untersucht werden. Des Weiteren ist in der Arbeitsgruppe Oberflächenforschung bereits ein breites Wissen über Chalkogene vorhanden, was eventuell in Bezug auf die elektronische Struktur und die Grenzflächenbildung auf sulfidische Feststoffelektrolyte übertragen werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass eine Vakuumkammer für die Deposition von Sulfiden eindeutig zugeordnet werden muss, um Kontaminationen mit Sauerstoff zu vermeiden.

In Bezug auf Dünnschichtzellen wurde in dieser Arbeit durch die Zelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Cu}$ mit ZrO_2 Verkapselung die Möglichkeit eröffnet, Dünnschichtzellen über mehrere Zyklen zu zyklisieren und aus den elektrochemischen Messungen Material- und Grenzflächeneigenschaften zu extrahieren. Für weitere Arbeiten an Dünnschichtzellen bietet es sich an, diese Zellen auch impedanzspektroskopisch als Funktion des Ladezustands zu vermessen und die erhaltenen Kennwerte, wie beispielsweise den Ladungstransferwiderstand, mit Ergebnissen von Grenzflächenexperimenten zu vergleichen. Hierzu ist es notwendig stabile Dünnschichtzellen reproduzierbar herzustellen.

Des Weiteren wurden in dieser Arbeit erste Schritte zur Deposition von Batteriematerialien mittels MOCVD gemacht. Die Experimente beschränkten sich hierbei hauptsächlich auf die Untersuchung geeigneter Präkursoren, wobei deutlich wurde, dass die komplexen Batteriematerialien nicht die geeignetste Wahl für erste Depositionen an einem neuen Reaktor sind. Da LPCVD Prozesse typischerweise im reaktionskontrollierten Bereich durchgeführt werden und somit die Depositionsrate exponentiell von der Temperatur abhängt, ist eine homogene Temperatur der kompletten Probenoberfläche essentiell. Hierzu muss der MOCVD Reaktor mit einem möglichst einfachen Abscheidungsprozess, beispielsweise der Deposition von Al_2O_3 , auf bestmögliche Temperaturhomogenität verbessert werden. Durch die Wahl eines möglichst einfachen Prozesses mit volatilen Präkursoren wird sichergestellt, dass der Einfluss der Präkursorzufuhr bei der Verbesserung der Temperaturhomogenität vernachlässigt werden kann.

Erst im zweiten Schritt, wenn eine homogene Probenoberfläche sichergestellt ist, bietet sich eine Verbesserung der Feststoff-Präkursorzufuhr an. Auch die Zufuhr der Präkursoren über eine Vernebelung einer Präkursorlösung kann angedacht werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass diese Prozesse typischerweise bei höheren Drücken stattfinden, was plasmaunterstützte CVD Prozesse erschwert.

Teil VII.

Literaturverzeichnis & Anhang

16. Deposition von Zirkonoxid

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der ZrO_2 Herstellung ist in Abbildung 16.1 gezeigt. Abbildung 16.1a zeigt die Depositionsrate als Funktion des Sauerstoffanteils im Prozessgas. Klar erkennbar ist eine deutliche Abnahme der Rate um circa einen Faktor sieben bei Erhöhung des Sauerstoffgehalts von 2% auf 5%, was auf einen Wechsel des Depositionsmodus der ZrO_2 Schichten hindeutet. Dies ist auch deutlich in den Photoemissionsspektren aus Abbildung 16.1b und c erkennbar. Schichten, die mit 2% O_2 abgeschieden wurden, zeigen in der Zr3d und O1s Emission deutliche Schultern bei niedrigen Bindungsenergien, die Zirkon in der Oxidationsstufe +II zugeschrieben werden. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass ein Anteil von 2% Sauerstoff im Prozessgas nicht ausreicht um vollständig oxidierte Schichten mit Zirkon in der Oxidationsstufe +IV zu erhalten. Sobald jedoch der Sauerstoffgehalt mindestens 5% betrug, zeigten die hergestellten Schichten typische Spektren für stöchiometrisches ZrO_2 . Durch den hohen Sauerstoffanteil und dem damit verbundenen Resputtering-Effekt (Abschnitt 3.2) sinkt die Abscheiderate.

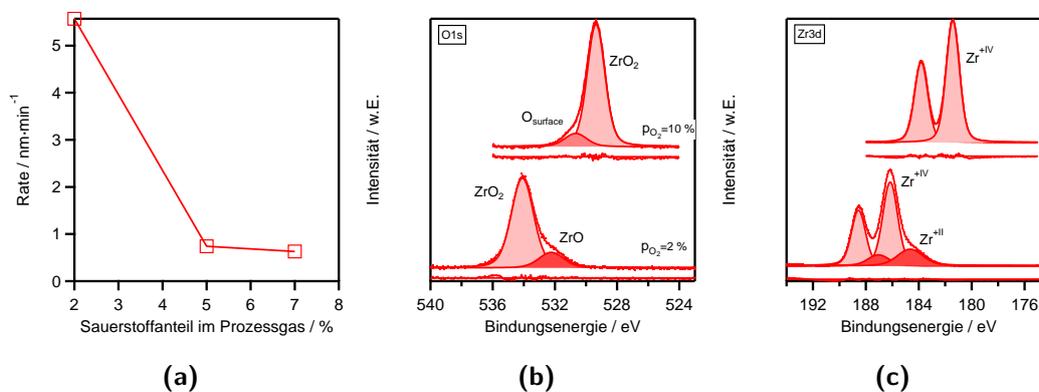


Abbildung 16.1.: Darstellung der Depositionsrate als Funktion des Sauerstoffanteils (a), sowie von typischen Photoemissionsspektren der O1s (b) und der Zr3d Emission (c) von ZrO_2 Dünnschichten.

17. Literaturverzeichnis

- [1] B. Scrosati. „History of lithium batteries“. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 15.7-8 (2011), S. 1623–1630.
- [2] K. Ozawa. *Lithium ion rechargeable batteries*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- [3] M. Piccolino. „Animal electricity and the birth of electrophysiology: the legacy of Luigi Galvani“. In: *Brain Research Bulletin* 46.5 (1998), S. 381–407.
- [4] D. Linden und T. B. Reddy. *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill, 2002.
- [5] K. E. Aifantis, S. A. Hackney und R. V. Kumar. *High energy density lithium batteries: Materials, engineering, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [6] J.-M Tarascon und M. Armand. „Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries“. In: *Nature* 414.6861 (2001), S. 359–367.
- [7] M. Balkanski. „Solid-state microbatteries for electronics in the 21st century“. In: *Solar Energy Materials & Solar Cells* 62 (2000), S. 21–35.
- [8] B. Scrosati und J. Garche. „Lithium batteries: Status, prospects and future“. In: *Journal of Power Sources* 195.9 (2010), S. 2419–2430.
- [9] P. Notten u. a. „3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries“. In: *Advanced Materials* 19.24 (2007), S. 4564–4567.
- [10] J. H. Pikul u. a. „High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes“. In: *Nature Communications* 4 (2013), S. 1732.
- [11] J. Abbott u. a. „Robotics in the Small, Part I: Microbotics“. In: *Robotics & Automation Magazine, IEEE* 14.2 (2007), S. 92–103.
- [12] R. Hausbrand, D. Becker und W. Jaegermann. „A surface science approach to cathode/electrolyte interfaces in Li-ion batteries: Contact properties, charge transfer and reactions“. In: *Progress in Solid State Chemistry* (2014).
- [13] P. G. Bruce. *Solid state electrochemistry*. Cambridge University Press, 1995.

- [14] D. Aurbach u. a. „New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries“. In: *Journal of Power Sources* 81--82.0 (1999), S. 95–111.
- [15] A. Klein. „Energy band alignment at interfaces of semiconducting oxides: A review of experimental determination using photoelectron spectroscopy and comparison with theoretical predictions by the electron affinity rule, charge neutrality levels, and the common anion rule“. In: *Thin Solid Films* 520.10 (2012), S. 3721–3728.
- [16] J. Maier. „Ionic and electronic carriers in solids-physical and chemical views of the equilibrium situation“. In: *Solid State Ionics* 143.1 (2001), S. 17–23.
- [17] J. Maier. „Chemical Potential of Charge Carriers in Solids“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 219.1-2005 (2005), S. 35–46.
- [18] J. Maier. „Solid State Electrochemistry I: Thermodynamics and Kinetics of Charge Carriers in Solids“. In: *ChemInform* 37.24 (2006).
- [19] R. Hausbrand. „On the use of energy level diagrams for semiconducting ionic electrodes“. In: *physica status solidi (a)* (2014), n/a.
- [20] W. Weppner. „Interfaces in ionic devices“. In: *Ionics* 7.4 (2001), S. 404–424.
- [21] W. Weppner. „Engineering of solid state ionic devices“. In: *Ionics* 9.5 (2003), S. 444–464.
- [22] J. Song u. a. „Valence Band Offsets of LiPON/LiCoO₂ Hetero-Interfaces Determined by X-ray Photoelectron Spectroscopy“. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 14.12 (2011), A189–A191.
- [23] S. Jacke u. a. „Investigation of the solid-state electrolyte/cathode LiPON/LiCoO₂ interface by photoelectron spectroscopy“. In: *Ionics* 16.9 (2010), S. 769–775.
- [24] S. K. C. u. a. „Interface phenomena between Li anode and lithium phosphate electrolyte for Li-ion battery“. In: *16th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB)* 244.0 (2013), S. 136–142.
- [25] J. F. M. Oudenhoven, L. Baggetto und P. H. L. Notten. „All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts“. In: *Advanced Energy Materials* 1.1 (2011), S. 10–33.
- [26] S. Siol. „Kupfer-Chalkogenide für photovoltaische Anwendungen“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [27] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy und M. Gamboa-Aldeco. *Modern electrochemistry*. 2. Aufl. New York: Kluwer Academic, 2002.

- [28] N. Sato. *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*. Amsterdam, New York: Elsevier, 1998.
- [29] S. Trasatti. „THE ABSOLUTE ELECTRODE POTENTIAL - AN EXPLANATORY NOTE (RECOMMENDATIONS 1986)“. In: *Pure and Applied Chemistry* 58.7 (1986), S. 955–966.
- [30] S. Trasatti. „The “absolute” electrode potential---the end of the story“. In: *Electrochimica Acta* 35.1 (1990), S. 269–271.
- [31] M. Schiavello, Hrsg. *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors: Fundamentals and Developments*. Bd. 146. NATO ASI Series, Series C. Dordrecht: Springer, 1985.
- [32] A. Klein u. a. „Photoelectron Spectroscopy in Materials Science and Physical Chemistry“. In: *Bunsen Magazin* 10 (2008), S. 124–129.
- [33] C. Körber u. a. „Barrier heights at the SnO₂/Pt interface: In situ photoemission and electrical properties“. In: *Surface Science* 602.21 (2008), S. 3246–3252.
- [34] J. Maier. „Defect chemistry and ion transport in nanostructured materials Part II. Aspects of nanoionics“. In: *Solid State Ionics* 157.1-4 (2003), S. 327–334.
- [35] J. C. Dupin u. a. „Lithium intercalation/deintercalation in transition metal oxides investigated by X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 120.1--3 (2001), S. 55–65.
- [36] W. Jaegermann u. a. „Photoelectron spectroscopy of UHV in situ intercalated Li/TiSe₂. Experimental proof of the rigid band model“. In: *Chemical Physics Letters* 221.5--6 (1994), S. 441–446.
- [37] C. A. Papageorgopoulos und W. Jaegermann. „Li intercalation across and along the van der Waals surfaces of MoS₂(0001)“. In: *Surface Science* 338.1--3 (1995), S. 83–93.
- [38] M. S. Dresselhaus und G. Dresselhaus. „Intercalation compounds of graphite“. In: *Advances in Physics* 30.2 (1981), S. 139–326.
- [39] R. Huggins. *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*. Springer, 2009.
- [40] Y. Shao-Horn u. a. „Atomic resolution of lithium ions in LiCoO₂“. In: *Nature Materials* 2.7 (2003), S. 464–467.
- [41] C. M. Julien. „Lithium intercalated compounds: Charge transfer and related properties“. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 40.2 (2003), S. 47–102.

- [42] P. G. Bruce. „Solid-state chemistry of lithium power sources“. In: *Chemical Communications* 19 (1997), S. 1817–1824.
- [43] M. S. Whittingham. „Lithium Batteries and Cathode Materials“. In: *Chemical Reviews* 104.10 (2004), S. 4271–4302.
- [44] K. Ozawa. „Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system“. In: *Solid State Ionics* 69.3–4 (1994), S. 212–221.
- [45] A. Patil u. a. „Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries“. In: *Materials Research Bulletin* 43.8-9 (2008), S. 1913–1942.
- [46] Peter J. Bouwman. „Lithium intercalation in preferentially oriented submicron LiCoO_2 films“. Dissertation. Universität Twente, 2002.
- [47] P. Arora und Z. Zhang. „Battery Separators“. In: *Chemical Reviews* 104.10 (2004), S. 4419–4462.
- [48] S. S. Zhang. „A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries“. In: *Journal of Power Sources* 164.1 (2007), S. 351–364.
- [49] N. J. Dudney. „Solid-state thin-film rechargeable batteries“. In: *Materials Science and Engineering: B* 116.3 (2005), S. 245–249.
- [50] J. B. Bates u. a. „Thin-film lithium and lithium-ion batteries“. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Solid State* 135.1–4 (2000), S. 33–45.
- [51] L. Bohne. „Integrierte 3D-Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien: Dünnschichtkathoden auf strukturierten Substraten und elektrochemische Eigenschaften“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [52] D. Ensling. „Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumkobaltoxidschichten“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2006.
- [53] E. Antolini. „ LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties“. In: *Solid State Ionics* 170.3-4 (2004), S. 159–171.
- [54] E. Rossen, J. N. Reimers und J. R. Dahn. „Synthesis and electrochemistry of spinel LT- LiCoO_2 “. In: *Solid State Ionics* 62.1-2 (1993), S. 53–60.
- [55] E. I. Santiago u. a. „Quantitative structural analysis of the transition from LT- Li_xCoO_2 to HT- Li_xCoO_2 using the rietveld method: correlation between structure and electrochemical performance“. In: *Journal of Power Sources* 125.1 (2004), S. 103–113.

- [56] S. Gražulis u. a. „Crystallography Open Database -- an open-access collection of crystal structures“. In: *Journal of Applied Crystallography* 42.4 (2009), S. 726–729.
- [57] S. Gražulis u. a. „Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration“. In: *Nucleic Acids Research* 40.D1 (2011), S. D420–D427.
- [58] K. Momma und F. Izumi. „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“. In: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (2011), S. 1272–1276.
- [59] M. Antaya u. a. „In situ growth of layered, spinel, and rock-salt LiCoO₂ by laser ablation deposition“. In: *Journal of Applied Physics* 76.5 (1994), S. 2799–2806.
- [60] X. Lu u. a. „New Insight into the Atomic Structure of Electrochemically Delithiated O3-Li_(1-x)CoO₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) Nanoparticles“. In: *Nano Letters* 12.12 (2012), S. 6192–6197.
- [61] N. Yabuuchi u. a. „A Comparative Study of LiCoO₂ Polymorphs: Structural and Electrochemical Characterization of O2-, O3-, and O4-type Phases“. In: *Inorganic Chemistry* 52.15 (2013), S. 9131–9142.
- [62] S. Laubach u. a. „Changes in the crystal and electronic structure of LiCoO₂ and LiNiO₂ upon Li intercalation and de-intercalation“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11.17 (2009), S. 3278.
- [63] K. J. Rao. *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier Science & Technology Books, 2002.
- [64] V. V. Kharton. *Solid State Electrochemistry I - Fundamentals, Materials and their Applications*. Wiley-VCH, 2009.
- [65] J. Maier. *Physical Chemistry of Ionic Materials - Ions and Electrons in Solids*. Wiley, 2004.
- [66] P. Knauth. „Inorganic solid Li ion conductors: An overview“. In: *Solid State Ionics* 180.14–16 (2009), S. 911–916.
- [67] A. D. Robertson, A. R. West und A. G. Ritchie. „Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications“. In: *Solid State Ionics* 104.1–2 (1997), S. 1–11.
- [68] K. Takada. „Progress and prospective of solid-state lithium batteries“. In: *Acta Materialia* 61.3 (2013), S. 759–770.

- [69] O. Bohnke. „The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application“. In: *Solid State Ionics* 179.1-6 (2008), S. 9–15.
- [70] M. Yang und J. Hou. „Membranes in Lithium Ion Batteries“. In: *Membranes* 2.4 (2012), S. 367–383.
- [71] J. Reinacher, S. Berendts und J. Janek. „Preparation and electrical properties of garnet-type $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ lithium solid electrolyte thin films prepared by pulsed laser deposition“. In: *Solid State Ionics* 258 (2014), S. 1–7.
- [72] K. Arbi, J. Rojo und J. Sanz. „Lithium mobility in titanium based Nasicon $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ and $\text{LiTi}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$ materials followed by NMR and impedance spectroscopy“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27.13-15 (2007), S. 4215–4218.
- [73] M. Murayama u. a. „Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the $\text{Li}_2\text{S--P}_2\text{S}_5$ system“. In: *Solid State Ionics* 170.3-4 (2004), S. 173–180.
- [74] R. Kanno und M. Murayama. „Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S--GeS}_2\text{--P}_2\text{S}_5$ System“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 148.7 (2001), A742.
- [75] R. Kanno u. a. „Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON--lithium germanium sulfide system“. In: *Solid State Ionics* 130.1--2 (2000), S. 97–104.
- [76] N. Kamaya u. a. „A lithium superionic conductor“. In: *Nature Materials* 10.9 (2011), S. 682–686.
- [77] J. H. Campbell und T. I. Suratwala. „Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 263--264.0 (2000), S. 318–341.
- [78] I. Ahmed u. a. „Processing, characterisation and biocompatibility of iron-phosphate glass fibres for tissue engineering“. In: *Biomaterials* 25.16 (2004), S. 3223–3232.
- [79] U. Hoppe. „A structural model for phosphate glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 195.1--2 (1996), S. 138–147.
- [80] R. K. Brow. „Review: The structure of simple phosphate glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 263--264.0 (2000), S. 1–28.
- [81] R. K. Brow, M. R. Reidmeyer und D. E. Day. „Oxygen bonding in nitrated sodium- and lithium-metaphosphate glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 99.1 (1988), S. 178–189.

-
- [82] F. Muñoz. „Comments on the structure of LiPON thin-film solid electrolytes“. In: *Journal of Power Sources* 198 (2012), S. 432–433.
- [83] B. Fleutot u. a. „Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance“. In: *Solid State Ionics* 186.1 (2011), S. 29–36.
- [84] F. Muñoz u. a. „Increased electrical conductivity of LiPON glasses produced by ammonolysis“. In: *Solid State Ionics* 179.15–16 (2008), S. 574–579.
- [85] T. Das. „Oxynitride glasses---An overview“. In: *Bulletin of Materials Science* 23.6 (2000), S. 499–507.
- [86] M. R. Reidmeyer und D. E. Day. „Phosphorus oxynitride glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 181.3 (1995), S. 201–214.
- [87] R. Marchand u. a. „Characterization of nitrogen containing phosphate glasses by X-ray photoelectron spectroscopy“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 103.1 (1988), S. 35–44.
- [88] J. B. Bates u. a. „Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films“. In: *Solid State Ionics* 53-56, Part 1.0 (1992), S. 647–654.
- [89] X. Yu u. a. „A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 144.2 (1997), S. 524–532.
- [90] N.-S. Roh, S.-D. Lee und H.-S. Kwon. „Effects of deposition condition on the ionic conductivity and structure of amorphous lithium phosphorus oxynitrate thin film“. In: *Scripta Materialia* 42.1 (1999), S. 43–49.
- [91] Z. Hu u. a. „Influence of sputtering pressure on the structure and ionic conductivity of thin film amorphous electrolyte“. In: *Journal of Materials Science* 46.23 (2011), S. 7588–7593.
- [92] H. Y. Park u. a. „Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film“. In: *Journal of Electroceramics* 17.2-4 (2006), S. 1023–1030.
- [93] S. Jacke u. a. „Temperature dependent phosphorous oxynitride growth for all-solid-state batteries“. In: *Journal of Power Sources* 196.16 (2011), S. 6911–6914.
- [94] R. Hausbrand, A. Schwöbel und W. Jaegermann. „Surface and interface analysis of LiCoO₂ and LiPON thin films by photoemission: implications for Li-ion batteries“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (eingereicht).

- [95] N. J. Dudney. „Thin film micro-batteries“. In: *The Electrochemical Society's Interface* 17 (2008), S. 44.
- [96] Y. A. Du und N. A. W. Holzwarth. „First-principles study of LiPON and related solid electrolytes“. In: *Physical Review B* 81.18 (2010), S. 184106.
- [97] A. Rockett. *Materials science of semiconductors*. New York und London: Springer, 2008.
- [98] *Chemische Gasphasenabscheidung*. URL: http://de.wikipedia.org/wiki/Chemische_Gasphasenabscheidung.
- [99] A. C. Jones und M. L. Hitchman. *Chemical Vapour Deposition*. RSC Publishing, 2009.
- [100] S. M. Jatta. „Plasmaunterstützte Abscheidung von dielektrischen Schichten zur Entwicklung von mikromechanisch abstimmbaren optischen Komponenten“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [101] A. Bogaerts u. a. „Gas discharge plasmas and their applications“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57.4 (2002), S. 609–658.
- [102] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 2002.
- [103] S. Berg und T. Nyberg. „Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes“. In: *Thin Solid Films* 476.2 (2005), S. 215–230.
- [104] K. Ellmer und T. Welzel. „Reactive magnetron sputtering of transparent conductive oxide thin films: Role of energetic particle (ion) bombardment“. In: *Journal of Materials Research* 27.05 (2012), S. 765–779.
- [105] K. S. SreeHarsha. *Principles of physical vapor deposition of thin films*. 1. Aufl. Amsterdam, Boston und London: Elsevier, 2006.
- [106] A. Einstein. „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“. In: *Annalen der Physik* 322.6 (1905), S. 132–148.
- [107] Bettina Späth. „Rückkontaktbildung von CdTe-Solarzellen: Mechanismen und elektronische Eigenschaften“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [108] F. d. Groot und A. Kotani. *Core Level Spectroscopy of Solids*. CRC Press, 2008.
- [109] D. Shirley. „High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold“. In: *Physical Review B* 5.12 (1972), S. 4709–4714.
- [110] M. P. Seah. „The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review“. In: *Surface and Interface Analysis* 2.6 (1980), S. 222–239.

- [111] J. F. Moulder u. a. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics, 1995.
- [112] C. Guillot u. a. „Resonant Photoemission in Nickel Metal“. In: *Physical Review Letters* 39.25 (1977), S. 1632–1635.
- [113] F. d. Groot. „Multiplet effects in X-ray spectroscopy“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 249.1-2 (2005), S. 31–63.
- [114] U. Fano. „Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts“. In: *Physical Review* 124.6 (1961), S. 1866–1878.
- [115] E. Barsoukov und J. Macdonald. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley, 2005.
- [116] Mohammad Reza Shoar Abouzari. „Ion-conductivity of thin film Li-Borate glasses“. Dissertation. Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, 2007.
- [117] F. H. Berkemeier. „Ionenleitende Borat- und Silikatglasschichten“. Dissertation. Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2007.
- [118] Y. Gassenbauer. „Untersuchung der elektronischen und chemischen Oberächeneigenschaften von Zinn-dotiertem Indiumoxid im Hinblick auf die Funktion in organischen Leuchtdioden“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [119] M. P. Seah. „Post-1989 calibration energies for X-ray photoelectron spectrometers and the 1990 Josephson constant“. In: *Surface and Interface Analysis* 14.8 (1989), S. 488.
- [120] R. Pekkola. „Electronic Structure of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells: Synchrotron Induced Photoelectron Spectroscopy on Nanocrystalline TiO₂, Newly Developed Dyes and Spiro-MeOTAD“. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [121] URL: <https://www.physik.tu-cottbus.de/physik/ap2/download/beamline/beschreibung.pdf>.
- [122] J. Waldrop u. a. „Measurement of semiconductor heterojunction band discontinuities by x-ray photoemission spectroscopy“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3.3 (1985), S. 835–841.
- [123] M. R. Reidmeyer, D. E. Day und R. K. Brow. „Phosphorus oxynitride glasses of variable sodium content“. In: *First PAC RIM Meeting on Glass and Optical Materials* 177.0 (1994), S. 208–215.

- [124] B. Wang u. a. „Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 183.3 (1995), S. 297–306.
- [125] T. Pichonat u. a. „Further studies on the lithium phosphorus oxynitride solid electrolyte“. In: *Materials Chemistry and Physics* 123.1 (2010), S. 231–235.
- [126] C. P. Nash, F. M. Boyden und L. D. Whittig. „Intermetallic Compounds of alkali metals with Platinum. A novel preparation of a colloidal Platinum Hydrogen Catalyst“. In: *Journal of the American Chemical Society* 82.23 (1960), S. 6203–6204.
- [127] J. Sangster und A. D. Pelton. „The Li-Pt (Lithium-Platinum) system“. In: *Journal of Phase Equilibria* 12.6 (1991), S. 678–681.
- [128] O. Loebich Jr und C. J. Raub. „Zum Zustandsdiagramm Li-Pt sowie den magnetischen und elektrischen eigenschaften einiger Li-Pt-legierungen“. In: *Journal of the Less Common Metals* 70.1 (1980), P47–P55.
- [129] J. Zemann. „Die Kristallstruktur von Lithiumphosphat, Li_3PO_4 “. In: *Acta Crystallographica* 13.11 (1960), S. 863–867.
- [130] B. Wang u. a. „Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ - Li_3PO_4 Structure“. In: *Journal of Solid State Chemistry* 115.2 (1995), S. 313–323.
- [131] C. Dayanand u. a. „Structural investigations of phosphate glasses: a detailed infrared study of the $x(\text{PbO})-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ vitreous system“. In: *Journal of Materials Science* 31.8 (1996), S. 1945–1967.
- [132] J. Li u. a. „Artificial Solid Electrolyte Interphase To Address the Electrochemical Degradation of Silicon Electrodes“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 6.13 (2014), S. 10083–10088.
- [133] B. Fleutot u. a. „Thorough study of the local structure of LiPON thin films to better understand the influence of a solder-reflow type thermal treatment on their performances“. In: *Solid State Ionics* 206.0 (2012), S. 72–77.
- [134] N. Suzuki u. a. „A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered Li_3PO_4 powder target“. In: *Solid State Ionics* 191.1 (2011), S. 49–54.
- [135] S. Zhao, Z. Fu und Q. Qin. „A solid-state electrolyte lithium phosphorus oxynitride film prepared by pulsed laser deposition“. In: *Thin Solid Films* 415.1-2 (2002), S. 108–113.

- [136] O. Smirnova. „A modified approach to Hebb–Wagner polarization measurements“. In: *Electrochemistry Communications* 8.1 (2006), S. 118–122.
- [137] A. Thissen u. a. „Experimental routes to in situ characterization of the electronic structure and chemical composition of cathode materials for lithium ion batteries during lithium intercalation and deintercalation using photoelectron spectroscopy and related techniques“. In: *Ionics* 15.4 (2009), S. 393–403.
- [138] L. Kövér u. a. „Local electronic structures in phosphorus oxyanions“. In: *Surface and Interface Analysis* 22.1-12 (1994), S. 45–50.
- [139] P. M. A. Sherwood. „Introduction to Studies of Phosphorus-Oxygen Compounds by XPS“. In: *Surface Science Spectra* 9.1 (2002), S. 62.
- [140] I. Cserny u. a. „Realistic cluster approach for interpreting the valence band structure of phosphorus oxyanions“. In: *Surface and Interface Analysis* 23.7-8 (1995), S. 477–483.
- [141] A. Le Beuze u. a. „Comprehensive study of the valence band of standard alkali-metal and indium phosphorus oxide salts through x-ray photoemission spectroscopy and extended Hückel theory tight-binding analysis: A contribution towards the elucidation of local order in oxides on InP surfaces“. In: *Physical Review B* 39.15 (1989), S. 11055–11065.
- [142] K. Senevirathne u. a. „A new crystalline LiPON electrolyte: Synthesis, properties, and electronic structure“. In: *Solid State Ionics* 233.0 (2013), S. 95–101.
- [143] V. A. Zasukha u. a. „Electronic structure and reactivity of PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ phosphate and SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ sulfate anions“. In: *Journal of Structural Chemistry* 46.3 (2005), S. 393–403.
- [144] J. Haeberle u. a. „Resonant photoemission at the O1s threshold to characterize In_2O_3 single crystals“. In: *Thin Solid Films* 555 (2014), S. 53–56.
- [145] S. Laubach u. a. „Theoretical and experimental determination of the electronic structure of V_2O_5 , reduced V_2O_{5-x} and sodium intercalated NaV_2O_5 “. In: *Phys Chem Chem Phys* 9.20 (2007), S. 2564–2576.
- [146] S. Laubach. „Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Elektronenstruktur der Interkalationsverbindungen NaV_2O_5 , LiCoO_2 und $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ “. Dissertation. Technische Universität Darmstadt, 2008.
- [147] T. Löher u. a. „Partial density of states in the CuInSe_2 valence bands“. In: *Journal of Applied Physics* 81.12 (1997), S. 7806–7809.

- [148] J. J. Yeh und I. Lindau. „Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 < Z < 103$ “. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 32.1 (1985), S. 1–155.
- [149] G. Rossi u. a. „Cooper-minimum effects in the photoionization cross sections of 4d and 5d electrons in solid compounds“. In: *Physical Review B* 28.6 (1983), S. 3031–3042.
- [150] S. Molodtsov u. a. „Cooper Minima in the Photoemission Spectra of Solids“. In: *Physical Review Letters* 85.19 (2000), S. 4184–4187.
- [151] L. Dahéron u. a. „Surface Properties of LiCoO₂ Investigated by XPS Analyses and Theoretical Calculations“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113.14 (2009), S. 5843–5852.
- [152] D. Ensling u. a. „Nonrigid Band Behavior of the Electronic Structure of LiCoO₂ Thin Film during Electrochemical Li Deintercalation“. In: *Chem. Mater.* 26.13 (2014), S. 3948–3956.
- [153] G. Cherkashinin u. a. „Temperature induced reduction of the trivalent Ni ions in LiMO₂ (M=Ni, Co) thin films“. In: *Surface Science* 608 (2013), S. L1–L4.
- [154] G. Cherkashinin, D. Ensling und W. Jaegermann. „LiMO₂ (M = Ni, Co) thin film cathode materials: a correlation between the valence state of transition metals and the electrochemical properties“. In: *Journal of Materials Chemistry A* 2.10 (2014), S. 3571.
- [155] V. R. Galakhov u. a. „Electronic structure, x-ray spectra, and magnetic properties of the LiCoO_{2-δ} and Na_xCoO₂ nonstoichiometric oxides“. In: *Physics of the Solid State* 44.2 (2002), S. 266–273.
- [156] J. van Elp u. a. „Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO₂“. In: *Physical Review B* 44.12 (1991), S. 6090–6103.
- [157] D. Becker u. a. „Adsorption of Diethyl Carbonate on LiCoO₂ Thin Films: Formation of the Electrochemical Interface“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.2 (2014), S. 962–967.
- [158] M. V. Hohmann u. a. „Orientation dependent ionization potential of In₂O₃: A natural source for inhomogeneous barrier formation at electrode interfaces in organic electronics“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.33 (2011), S. 334203.
- [159] C. J. Powell und A. Jablonski. *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database - Version 1.2*. Gaithersburg, 2010.

- [160] K. Kanamura u. a. „XPS Analysis of the Surface of a Carbon Electrode Intercalated by Lithium Ions“. In: *Chemistry of Materials* 9.8 (1997), S. 1797–1804.
- [161] Y.-C. Lu u. a. „In Situ Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Lithium-Oxygen Redox Reactions“. In: *Sci. Rep.* 2 (2012).
- [162] P. Linstrom und W. Mallard, Hrsg. *NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69*. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [163] I. I. Vol'nov und A. W. Petrocelli. *Peroxides, Superoxides, and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals*. Boston, MA: Springer US, 1966.
- [164] J. Zemek, O. A. Baschenko und M. A. Tyzykhov. „Non-destructive concentration depth profiling of native-oxide/InP(100) samples by angle-resolved x-ray induced photoelectron spectroscopy: effect of annealing“. In: *Thin Solid Films* 224.2 (1993), S. 141–147.
- [165] S. H. Baker u. a. „A structural and optical study of sputtered InP films as a function of preparation temperature“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.10 (1996), S. 1591–1605.
- [166] N. D. Lepley, N. A. W. Holzwarth und Y. A. Du. „Structures, Li⁺ mobilities, and interfacial properties of solid electrolytes Li₃PS₄ and Li₃PO₄ from first principles“. In: *Physical Review B* 88.10 (2013).
- [167] M. L. Shek u. a. „A soft X-ray study of the interaction of oxygen with Li“. In: *Surface Science* 234.3 (1990), S. 324–334.
- [168] H. Gerischer, F. Decker und B. Scrosati. „The Electronic and the Ionic Contribution to the Free Energy of Alkali Metals in Intercalation Compounds“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 141.9 (1994), S. 2297–2300.
- [169] P. Anderson. „The Work Function of Lithium“. In: *Physical Review* 75.8 (1949), S. 1205–1207.
- [170] W. C. West, J. F. Whitacre und J. R. Lim. „Chemical stability enhancement of lithium conducting solid electrolyte plates using sputtered LiPON thin films“. In: *Journal of Power Sources* 126.1--2 (2004), S. 134–138.
- [171] B. J. Neudecker, N. J. Dudney und J. B. Bates. „“Lithium Free” Thin Film Battery with In Situ Plated Li Anode“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147.2 (2000), S. 517–523.

- [172] H. Porthault u. a. „Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO₂ cathode powders as a function of the post-annealing temperature“. In: *Vibrational Spectroscopy* 62 (2012), S. 152–158.
- [173] K. Okita u. a. „Stabilizing lithium plating-stripping reaction between a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte and copper thin film by platinum insertion“. In: *Journal of Power Sources* 196.4 (2011), S. 2135–2142.
- [174] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*. 6. Aufl. Studienbücher Chemie. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2008.
- [175] G. G. Amatucci, J. M. Tarascon und L. C. Klein. „Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries“. In: *Solid State Ionics* 83.1--2 (1996), S. 167–173.
- [176] S. S. Harilal u. a. „Reactivity of lithium exposed graphite surface“. In: *Applied Surface Science* 255.20 (2009), S. 8539–8543.
- [177] B. Fleutot u. a. „Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale“. In: *Journal of Power Sources* 196.23 (2011), S. 10289–10296.
- [178] J. Huang u. a. „Electrochemical properties of LiCoO₂ thin film electrode prepared by ink-jet printing technique“. In: *Thin Solid Films* 516.10 (2008), S. 3314–3319.
- [179] H.-C. Shin und S.-I. Pyun. „Investigation of lithium transport through lithium cobalt dioxide thin film sputter-deposited by analysis of cyclic voltammogram“. In: *Electrochimica Acta* 46.16 (2001), S. 2477–2485.
- [180] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical methods and applications*. New York und London: Wiley-Interscience, 2001.
- [181] H. H. Girault. *Analytical and physical electrochemistry*. Fundamental sciences. Chemistry. [Lausanne und Great Britain]: EPFL, 2004.
- [182] C. H. Hamann, A. Hamnett und W. Vielstich. *Electrochemistry*. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [183] S. Tang, M. Lai und L. Lu. „Li-ion diffusion in highly (003) oriented LiCoO₂ thin film cathode prepared by pulsed laser deposition“. In: *Journal of Alloys and Compounds* 449.1-2 (2008), S. 300–303.
- [184] J. XIE u. a. „Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering“. In: *Solid State Ionics* 179.9-10 (2008), S. 362–370.

- [185] F. Sagane u. a. „Effects of current densities on the lithium plating morphology at a lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/copper thin film interface“. In: *Journal of Power Sources* 233 (2013), S. 34–42.
- [186] F. Sagane u. a. „In-situ scanning electron microscopy observations of Li plating and stripping reactions at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/Cu interface“. In: *Journal of Power Sources* 225 (2013), S. 245–250.
- [187] D. C. Bradley. „Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials“. In: *Chemical Reviews* 89.6 (1989), S. 1317–1322.
- [188] H. Sachdev, R. Haubner und B. Lux. „Lithium addition during CVD diamond deposition using lithium tert.-butanolat as precursor“. In: *Diamond and Related Materials* 6.2-4 (1997), S. 494–500.
- [189] D. Saulys u. a. „An examination of the surface decomposition chemistry of lithium niobate precursors under high vacuum conditions“. In: *Journal of Crystal Growth* 217.3 (2000), S. 287–301.
- [190] J. D. Kahn, A. Haag und P. v. R. Schleyer. „Mass spectrometry of gas-phase lithium alkoxides“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92.1 (1988), S. 212–220.
- [191] L. Meda und E. E. Maxie. „Lipon thin films grown by plasma-enhanced metal-organic chemical vapor deposition in a N₂-H₂--Ar gas mixture“. In: *Thin Solid Films* 0 (2012).
- [192] H. T. Kim u. a. „Characteristics of lithium phosphorous oxynitride thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition technique“. In: *Journal of Power Sources* 0 (2013).
- [193] D. J. Comstock und J. W. Elam. „Mechanistic Study of Lithium Aluminum Oxide Atomic Layer Deposition“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.4 (2013), S. 1677–1683.
- [194] J. Hamalainen u. a. „Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition“. In: *Journal of The Electrochemical Society* 159.3 (2012), A259–A263.
- [195] A. Dabirian u. a. „Combinatorial High-Vacuum Chemical Vapor Deposition of Textured Hafnium-Doped Lithium Niobate Thin Films on Sapphire“. In: *Crystal Growth & Design* 11.1 (2010), S. 203–209.
- [196] H. Sternschulte u. a. „Control of Lithium-t-Butoxide Addition during Chemical Vapour Deposition of Li-Doped Diamond Films by Optical Emission Spectroscopy“. In: *physica status solidi (a)* 174.1 (1999), S. 65–72.

- [197] T. Aaltonen u. a. „Atomic Layer Deposition of $\text{Li}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3$ Thin Films“. In: *Chemistry of Materials* 23.21 (2011), S. 4669–4675.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Versuchsaufbau von Luigi Galvani: Froschschenkel wurden mit verschiedenen metallischen Elektroden berührt. (aus [3])	2
1.2. Darstellung der spezifischen und volumetrischen Energiedichte verschiedener Batteriesysteme. Deutlich zu sehen ist, dass lithiumbasierte Batterien höhere spezifische und volumetrische Energiedichten aufweisen. (nach [6])	3
1.3. Das Ultrahochvakuumssystem Daisy-Bat.	6
1.4. Schematische Darstellung einer Dünnschichtbatterie, sowie die daran bearbeiteten Themen im Rahmen der vorliegenden Arbeit. (nach [26]) . .	7
2.1. Schematisches Energiediagramm eines Metalls: Gezeigt ist das chemische Potential der Elektronen μ_e , das reale Potential α_e , das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_e$, das Voltapotentiale Ψ , das Galvanipotentiale ϕ , sowie das Oberflächenpotential χ (nach [28]). Eine mögliche Kontaktphase ist zur Vereinfachung nicht mitskizziert.	9
2.2. Schematisches Energiediagramm einer Redoxelektrode vor der Kontaktbildung (links). Im rechten Teilbild ist die Gleichgewichtssituation dargestellt. (nach [31])	10
2.3. Darstellung eines Halbleiter-Elektrolytkontakts (aus [28]).	11
2.4. Darstellung eines Halbleiter-Elektrolytkontakts in anodischer Polarisation. Die gestrichelten Linien stellen die Gleichgewichtssituation dar. (aus [28]).	12
2.5. Verknüpfung der elektronischen und ionischen Energieniveaus (aus [17]). .	13
2.6. Darstellung der kristallographischen Struktur der Interkalationskathode LiCoO_2 . Gezeigt sind die CoO_2 Schichten mit interkalierten Lithiumionen [40]. Das rechte Teilbild zeigt die zweidimensionale Projektion der Struktur.	14

2.7. Schematische Darstellung der elektronischen Struktur eines oktaedrisch aufgebauten Übergangsmetaldichalkogenid vor und nach der Interkalation von Lithium im Rahmen des Rigid-Band-Modells [41]. Zu erkennen ist, dass die elektronische Struktur intakt bleibt. Aufgrund der Elektronenabgabe des Alkaliatoms in ehemals unbesetzte Chalkogen d-Orbitale wird das Fermi-niveau angehoben.	15
2.8. Zeichnung einer typischen Lithiumionenzelle. Gezeigt ist von links nach rechts der Kupfer Stromsammel auf der Anodenseite, anschließend die Kohlenstoffanode, die von einem Flüssigelektrolyt von der LiCoO_2 Kathode getrennt wird. Auf der Kathodenseite dient Aluminium als Stromsammel. Innerhalb der Zelle tragen die Li-Ionen den Strom. Im äußeren Stromkreis fließen Elektronen. (aus [45]).	16
2.9. Elektrochemische Spannungsreihe mit Lithium als Nullpunkt. Eingezeichnet sind die Potentiale einiger typischer Batteriematerialien, wie beispielsweise das Kathodenmaterial LiCoO_2 .(nachgezeichnet aus [46])	17
2.10. Aufbau einer Dünnschichtbatterie [49].	18
2.11. Galvanostatisches Lade/Entladeprofil einer Dünnschichtbatterie (aus [50]).	19
2.12. Aufbau einer 3D-Dünnschichtbatterie (nach [51]).	20
2.13. Einheitszelle der HT- LiCoO_2 Struktur. Sichtbar ist, dass jeweils komplette Lithiumebenen zwischen die CoO_2 Ebenen eingeschoben sind. Die Strukturdaten wurden der Crystallography Open Database [56, 57] entnommen und mit dem Programm VESTA [58] visualisiert.	21
2.14. Diffraktogramm der HT-Phase (a) und der Tieftemperaturphase (b) von LiCoO_2 . Die Aufspaltung einzelner Reflexe der LT-Phase sind andeutungsweise im Diffraktogramm der Hochtemperaturphase zu erkennen (aus [59]).	22
2.15. Verknüpfung der elektrochemischen (a) mit den strukturellen (b) Daten. .	23
2.16. Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit über der reziproken Temperatur bekannter Feststoffionenleiter (aus [76]).	26
2.17. Tetraeder in Phosphatgläsern.	28
2.18. O1s Photoemissionsspektren, die das Verhältnis von brückenbildendem und nicht-brückenbildendem Sauerstoff als Funktion des Netzwerkmodifizierers Na_2O zeigen (aus [80]).	29
2.19. Zusammenhang des BO/NBO Verhältnisses als Funktion des Stickstoffanteils eines Alkali-Metaphosphats [81].	30

2.20. Typische N1s Photoemissionsspektren von oxynitridischen Alkali-Phosphatgläsern. Beide Abbildungen zeigen, dass die Stickstoffemission verbreitert ist und aus zwei Emissionen überlagert ist. Abbildung a wurde von [87] und Abbildung b von [81] entnommen.	32
2.21. Struktur eines nitridierten Phosphatglases. (aus [82])	33
3.1. Schematische Darstellung verschiedener Prozesse der Präkursoren während des Schichtwachstums (nach [97, 98]).	35
3.2. Entstehung der Randschicht (nach [97]).	35
3.3. Einfluss der Temperatur und des Drucks auf den Abscheidungsprozess (nach [100])	36
3.4. Darstellung einer RF-Gasentladung und der unterschiedlichen Potentialabfälle an den Elektroden (nach [97]). Die große Differenz zwischen Plasmapotential und dem Potential der kleinen Elektrode beschleunigt die positiven Ionen auf das Target und führt zum eigentlichen Zerstäubungsprozess.	37
3.5. Links: Schematische Darstellung einer Sputterkammer inklusive Substrat, Magnetron und Spannungsquelle. Rechts: Skizze eines planaren Magnetrons inkl. angedeuteter Magnetfeldlinien. (aus [105])	38
3.6. Schematischer Versuchsaufbau der Photoemission. Die Probe wird mit Strahlung der Energie $h\nu$ bestrahlt, wodurch ein Elektron emittiert wird. Die emittierten Elektronen durchlaufen den Analysator und werden von einem Detektor detektiert.	39
3.7. Darstellung des Photoemissionsprozesses: Im linken Teilbild ist der Grundzustand des Systems gezeigt. Im mittleren Teilbild wird der eigentliche Photoemissionsprozess dargestellt. Durch Einwirkung von Strahlung mit ausreichender Energie wird ein Photoelektron in das Vakuum emittiert. Im rechten Teilbild ist der ebenfalls mögliche Augerprozess gezeigt. Hierbei wird nachfolgend auf den Photoemissionsprozess ein Augerelektron in das Vakuum emittiert. (nach [107])	40
3.8. Darstellung der energetischen Verhältnisse des Photoemissionsprozesses. Da sowohl die Probe als auch das Spektrometer über die Erde miteinander elektrisch leitfähig verbunden sind, ist das Fermi-niveau zwischen Probe und Spektrometer angeglichen.	41

3.9. Darstellung der <i>Badewannenkurve</i> : Gezeigt ist die mittlere freie Weglänge λ , die die Elektronen im Festkörper bei einer bestimmten kinetischen Energie zurücklegen können, ohne inelastisch gestreut zu werden.	42
3.10. Vergleich der direkten Photoemission und der Autoionisation. Beide Prozesse liefern identische Endzustände, was zur Interferenz führt.	44
3.11. Darstellung des Fanoprofils aus Gleichung 3.6 für verschiedene Parameter q . 44	
3.12. Darstellung des Vektors $ Z $ in der komplexen Ebene, die aus Real- und Imaginärteil aufgespannt wird. Eingezeichnet ist des Weiteren die Phase ϕ . 45	
3.13. a : Einfaches RC-Glied. b : Serienschaltung zweier RC-Glieder.	47
3.14. links : Simulation eines RC Glieds analog zu Abbildung 3.13 mit einem Widerstand von $10\text{ k}\Omega$ und einer Kapazität von $1 \cdot 10^{-8}\text{ F}$. Die Auftragung des negativen Imaginärteil über dem Realteil wird als Nyquist-Plot bezeichnet. rechts : Nyquistdarstellung einer Simulation zweier in Serie geschalteter RC-Glieder ($10\text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-8}\text{ F}$ und $10\text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-10}\text{ F}$). Durch die Wahl der Kapazitäten und Widerstände unterscheiden sich die Relaxationszeiten um zwei Größenordnungen, weshalb zwei deutlich getrennte Halbkreise beobachtet werden.	47
3.15. Vergleich eines RC Glieds ($10\text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-8}\text{ F}$) und eines R-CPE-Glieds ($10\text{ k}\Omega$, $1 \cdot 10^{-8}\text{ s}^{0.8} \cdot \Omega$, $n = 0.8$).	49
3.16. a : Idealisertes Ersatzschaltbild eines Ionenleiters zwischen zwei blockierenden Elektroden. b : Erweitertes Ersatzschaltbild, das eine nicht-ideal blockierende Elektrode über einen Widerstand R_{int} berücksichtigt. c : Übergang von Kondensatoren auf Constant Phase Elemente zur Berücksichtigung weiterer Nichtidealitäten. d : Einführung eines parasitären R-CPE Glieds. Dieses berücksichtigt eventuell auftretende störende Reaktionsschichten.	50
3.17. Links : Simulation des Ersatzschaltbilds aus Abbildung 3.16a mit $C_{geo} = 1 \cdot 10^{-10}\text{ F}$, $R_{ion} = 1 \cdot 10^4\ \Omega$, $C_{int} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ F}$. Analog zu Abbildung 3.14 kann es auch hier zu einem Verschmelzen des Übergangs kommen. Rechts : Darstellung des zugehörigen Leitfähigkeitsspektrums.	51
3.18. Schematische Darstellung eines galvanostatischen Experiments an einer Batterie.	52
4.1. Skizze einer RF-Sputterkammer (nach [118]).	56

4.2. Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der benutzten GMEK Wafer: Abbildung a zeigt einen $10\ \mu\text{m} \cdot 10\ \mu\text{m}$ Scan über die Oberfläche. Abbildung b zeigt einen Scan über den in Abbildung a markierten Bereich. Es ist ersichtlich, dass vereinzelt Spitzen mit bis zu ca. 100 nm aus der Oberfläche ragen.	57
4.3. Depositionsreihenfolge zur Herstellung von vier kompletten Dünnschichtzellen auf einem Substrat.	58
4.4. Vergleich einer hergestellten Dünnschichtbatterie mit einem 1 Cent Stück.	58
4.5. Schematische Skizze des Ultrahochvakuum Systems Daisy-Bat.	60
4.6. Kalibration des Spektrometers am Daisy-Bat	61
4.7. Schematische Skizze der SoLiAS (nach [120]). Gezeigt sind die drei unterschiedlichen Ebenen Analyse, Präparation und Fest/Flüssig Präparation.	62
4.8. Schematische Skizze der Beamline U49-2-PGM2 [121].	63
4.9. Schematisches Vorgehen (oben) und Verlauf der Bindungsenergie (unten) eines Grenzflächenexperiments (aus [15]). Mit Sternchen * markierte Größen sind experimentell bestimmt. Sonstige Größen werden berechnet.	64
4.10. Schematische Darstellung der Probengeometrie zur Messung der Impedanz an dünnen Schichten.	66
4.11. Foto des Messaufbaus zur Messung der Impedanz als Funktion der Temperatur.	66
4.12. Foto des Probenhalters zur Charakterisierung der Dünnschichtbatterien.	67
5.1. In-situ XP-Übersichtsspektrum einer LiPON-Schicht. Die einzelnen Emissionen sind gekennzeichnet.	70
5.2. Typische Photoemissionsspektren einer LiPON-Schicht, die bei Raumtemperatur hergestellt wurde. Des Weiteren sind die energetischen Abstände der jeweiligen Emissionen zum Valenzbandmaximum eingezeichnet.	70
5.3. Chemische Zusammensetzung der LiPON-Schichten als Funktion der Depositionstemperatur.	72
5.4. Röntgendiffraktogramme, der bei Raumtemperatur, $175\ ^\circ\text{C}$ und $215\ ^\circ\text{C}$ gewachsenen Schichten. Im unteren Teil sind die Reflexe der Materialien Pt, Si und LiPt_2 gezeigt.	74
5.5. REM Aufnahmen der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten LiPON-Schichten. Die jeweilige Herstellungstemperatur ist vermerkt.	76
5.6. Photoemissionsspektren der hergestellten LiPON Dünnschichten. Der jeweilige Anteil an N_2 im Prozessgas ist am rechten Rand vermerkt.	78

5.7. Mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der LiPON-Schichten aus Abbildung 5.6.	79
5.8. Bindungsenergieunterschiede als Funktion des Stickstoffanteils der Schichten.	81
5.9. FTIR Spektren verschieden präparierter LiPON-Schichten.	82
5.10. Mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der in der Elektrolytkammer hergestellten LiPON-Schichten. Die Schichten wurden bei verschiedenen Stickstoffpartialdrücken hergestellt. Der absolute Druck betrug stets $2 \cdot 10^{-2}$ mbar, bei einer RF-Leistung von 40 W.	84
5.11. Nyquistdiagramme und doppellogarithmische Darstellung einer LiPON-Schicht.	85
5.12. Nyquistdiagramme dreier identische präparierter LiPON-Schichten. Die Elektrodenfläche ist jeweils oben rechts vermerkt. Weitere Details zu den Schichten inklusive der Fitparameter sind in Tabelle 5.3 und Tabelle 5.4 einzusehen.	88
5.13. Darstellung der logarithmierten Leitfähigkeit als Funktion der inversen Temperatur für verschieden präparierte LiPON Dünnschichten.	90
5.14. Aus der Steigung von Abbildung 5.13 berechnete Aktivierungsenergie der verschiedenen LiPON-Schichten.	91
5.15. Stromtransiente (a) bzw. daraus erstelltes Strom-Spannungs-Diagramm (b) einer 820 nm dicken LiPON-Schicht mit 0.09 cm^2 Elektroden, die in der Elektrolytkammer hergestellt wurde.	93
5.16. Zusammenfassung der LiPON Zusammensetzung. Die Daten wurden zusammengefasst aus [83, 84, 88, 89, 91, 124, 134, 137].	94
6.1. Molekülorbitalschema des PO_4^{3-} -Ions (a). Gezeigt sind auf der linken Seite die Atomorbitale des Phosphors, sowie auf der rechten Seite die symmetrieadaptierten Gruppenorbitale des Sauerstoffs. Die mittlere Spalte zeigt das eigentliche Molekülorbitalschema des Phosphatanions, das analog zu SO_4^{2-} ist (aus [143]). In (b) ist das gemessene Valenzbandspektrum von Li_3PO_4 ersichtlich. Angedeutet sind die atomaren Hauptbeiträge zum Valenzband.	97
6.2.	98

6.3.	SXPS Photoemissionsspektren des Valenzbandbereichs einer LiPON-Schicht bei variabler Anregungsenergie. Die Anregungsenergie ist jeweils rechts vermerkt. Zur Vergleichbarkeit wurde der Untergrund jeweils zwischen dem Bandlückenbereich und dem Minimum bei ca. 15 eV nach Shirley abgezogen.	100
6.4.	Fanoprofil der Resonanz im Valenzband bei 9 eV aus Abbildung 6.3. . . .	101
6.5.	Differenzspektren zur Gewinnung des O2p abgeleiteten Beitrags zum LiPON Valenzbandspektrum.	102
6.6.	Differenzspektren zur Gewinnung der Phosphor- und Stickstoffbeiträge zum Valenzband.	103
6.7.	Einfluss der Anregungsenergie auf den Wirkungsquerschnitt des Photoemissionsprozesses (nach [148]).	104
6.8.	Einfluss der Anregungsenergie auf die Valenzbandstruktur. Die benutzte Anregungsenergie ist jeweils rechts vermerkt. Ebenso sind die atomaren Hauptbeiträge eingezeichnet.	105
6.9.	Darstellung des Valenzbandbereichs bei verschiedenen Anregungsenergien. Der inelastische Untergrund wurde mittels Shirley Algorithmus abgezogen. Des Weiteren wurden die Spektren, analog zu Abbildung 6.3 anhand des charakteristischen Maximums bei circa 9 eV Bindungsenergie ausgerichtet.	106
6.10.	Auftragung der Intensität des in Abbildung 6.9 markierten Valenzbandbereichs.	107
6.11.	Einfluss der Depositionstemperatur auf das Valenzband von LiPON. Die Spektren wurden mit Al K_{α} Strahlung aufgenommen. Die jeweilige Depositionstemperatur ist rechts vermerkt.	108
6.12.	Schematische Darstellung der Beiträge zum Valenzband von LiPON am Beispiel eines mit 520 eV Anregungsenergie vermessenen Spektrums. . . .	109
7.1.	Photoemissionsspektren der schrittweisen Deposition von LiPON auf LiCoO ₂ . Die jeweilige Depositionszeit ist am rechten Rand vermerkt. Die Anregungsenergie ist ebenfalls bei den zugehörigen Spektren vermerkt.	114
7.2.	Sekundärelektronenkante der frisch präparierten LiCoO ₂ Schicht. Die Biasspannung von -6 eV wurde in dieser Auftragung bereits berücksichtigt.	115
7.3.	Vergleich der O1s (a) und Li1s (b) Emission bei verschiedenen Anregungsenergien. Alle Spektren wurden untergrundkorrigiert und normalisiert. . .	115
7.4.	Darstellung der integrierten Intensität der Co2p _{3/2} Emission als Funktion der Depositionszeit.	116

7.5. Aus den integrierten Intensitäten berechnetes Verhältnis von N_T/N_D . Der schraffierte Bereich ist aufgrund der geringen Intensität mit einem größeren Fehler behaftet.	117
7.6.	119
7.7. Anpassung der chemischen Potentiale an der Grenzfläche $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$.	120
7.8. Wirkung der Energiebarriere ΔE_{Li^+} auf den Transport der Lithium-Ionen über die Grenzfläche.	121
8.1. Photoemissionsspektren der schrittweisen Deposition von Lithium auf LiPON. Die jeweilige Depositionszeit ist am rechten Rand vermerkt. . . .	123
8.2. Vergleich der O1s, N1s und P2p Emission vor und nach der Abscheidung von 30 s Lithium. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das jeweilige Maximum normiert.	124
8.3. Strukturformeln der Basiseinheiten, die zur Angabe möglicher Reakti- onsmechanismen benutzt wurden. Diese und ähnliche Strukturen sind in LiPON enthalten [82, 90, 124, 133].	127
8.4. Schematische Zusammenfassung der chemischen Reaktionen an der Grenz- fläche LiPON/Li.	128
8.5. Vergleich der O1s und Li1s Emission aus dem Grenzflächenexperiment und aus dem Referenzexperiment. Die Spektren wurden auf das Maximum normiert. Die O1s Emission ist im Falle der Folie auf geringe Sauer- stoffverunreinigungen durch Li_2O zurückzuführen. Im Falle des Grenzflä- chenexperiments ist, gemäß Abschnitt 8.1, die Emission bei niedrigeren Bindungsenergien ebenfalls auf Li_2O zurückzuführen. Die schwächere Kom- ponente bei höheren Bindungsenergien hingegen ist die O1s Emission der darunterliegenden LiPON-Schicht.	129
8.6. Darstellung der energetischen Verhältnisse des Photoemissionsprozess beim Vermessen eines leitfähigen (links) und eines isolierenden (rechts) Substrats.	130
8.7.	131
9.1. Energiediagramm der Zelle $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$, das aus der Kombination von Abbildung 7.6b und Abbildung 8.7b erhalten wird.	133
10.1. Schematischer Schichtaufbau zur in-situ Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenseite.	137

10.2. Galvanostatische Lade-/Entladekurve einer Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Pt/Au Dünnschichtbatterie. In Abbildung (b) ist der Bereich von 3 V - 4.1 V vergrößert dargestellt.	138
10.3. Darstellung der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl für die in Abbildung 10.2 vermessene Batterie.	138
10.4.	140
10.5. Röntgendiffraktogramme einer Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Pt/Au Dünnschichtbatterie bei verschiedenen Ladezuständen. Die zu den Reflexen zugehörigen Phasen wurden beschriftet. Mit * markierte Reflexe sind auf Wolfram-Strahlung zurückzuführen.	141
10.6. SIMS Messungen an einer unzyklierten (a) und einer zyklierten (b) Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Pt/Au Dünnschichtbatterie.	142
10.7. Übersichtspektrum (oben) und Detailspektren (unten) einer zyklierten Zelle. Die Detailspektren wurden vor dem Sputtern aufgenommen und zeigen somit die Oberfläche der zyklierten Zelle. Aufgrund von Aufladungen durch das Glassubstrat musste der Neutralisator zur Messung benutzt werden. Die Bindungsenergien wurden auf den Wert der C1s Emission von 284.8 eV verschoben.	144
10.8. Zusammenfassung der Ergebnisse am Schichtsystem Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Pt/Au.	144
10.9. Galvanostatische Lade-/Entladekurve einer Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Pt/Au/LiPON Dünnschichtbatterie (a) und der zugehörige Verlauf der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl (b).	145
10.10 Galvanostatische Lade-/Entladekurve einer Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Cu/Au/ZrO ₂ Dünnschichtbatterie (a) und der zugehörige Verlauf der relativen Kapazität als Funktion der Zyklenzahl (b).	147
10.11 Ableitung der Ladung nach der Spannung der galvanostatischen Lade-/Entladekurve aus Abbildung 10.10a.	147
10.12 Relative Kapazität einer Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Cu/Au/ZrO ₂ Dünnschichtbatterie als Funktion der Zyklenzahl bei verschiedenen Stromstärken. Die jeweilige Stromstärke ist vermerkt.	148
10.13 Darstellung des Spannungsabfalls ΔU , der durch den Innenwiderstand der Zelle R_i verursacht wird (a) und dessen Abhängigkeit vom angelegten Strom (b).	149

10.14	Zyklovoltammogramm einer Glas/Au/LiCoO ₂ /LiPON/Cu/Au/ZrO ₂ Zelle (a) und der zugehörige Verlauf des Oxidationsstroms als Funktion von \sqrt{v} (b).	151
10.15	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer zyklierten Dünnschichtzelle mit ZrO ₂ Schutzschicht.	152
10.16	Kenndaten der verschiedenen Zellgenerationen. Gezeigt ist das Spannungsplateau, die relative Kapazität im 10. Zyklus, sowie die Energiedichte im 10. Zyklus.	154
11.1.	Skizze des aufgebauten MOCVD Reaktors.	158
11.2.	Aufnahme des MOCVD Reaktors.	159
11.3.	Aufnahme eines N ₂ Plasmas.	160
11.4.	Detailliertere Aufnahme der Plasmaspule.	160
12.1.	Chemische Strukturformel von Lithium-tert-buxid (a), Li(TMHD) (b), sowie n-Butyllithium (c). tBu steht abkürzend für eine tert-butyl C-(CH ₃) ₃ Gruppe.	161
12.2.	Chemische Strukturformel von Triethylphosphat (a) und Tridiethylaminophosphin (b).	162
12.3.	Thermogravimetrische Messungen des Präkursors Lithium-tert-butoxid. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.	164
12.4.	Thermogravimetrische Messungen des Präkursors Triethylphosphat. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.	165
12.5.	Thermogravimetrische Messungen von Tri-diethylaminophosphin. Die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 K/min.	166
13.1.	Photoemissionsspektrum einer Li ₂ O Schicht, die mittels Lithium-tert-butoxid hergestellt wurde. Der Reaktordruck betrug 0.3 mbar, die Depositionstemperatur betrug 425 °C. Zur Abscheidung wurde der Lithiumpräkursor auf 120 °C erhitzt und mit 50 sccm Argon in den Reaktor geleitet.	168

13.2. Photoemissionsspektrum einer Li_3PO_4 Schicht, die mittels Lithium-tert-butoxid und Triethylphosphat hergestellt wurde. Der Reaktordruck betrug 0.13 mbar, die Depositionstemperatur betrug 425°C . Es wurden 50 sccm Argon durch den Lithiumpräkursor, sowie 5 sccm Argon durch den Phosphorpräkursor geleitet.	169
13.3. Übersichtsspektren von hergestellten Schichten mit verschiedenen stickstoffhaltigen Plasmen.	169
13.4. Übersichtsspektrum einer LiPON-Schicht, die mittels Lithium-tert-butoxid und Tridiethylaminophosphin hergestellt wurde. Die Depositionstemperatur betrug 400°C bei einem Reaktordruck von 0.13 mbar. Die Lithiumquelle bzw. die Phosphorquelle wurden mit 5 sccm bzw. 23 sccm Ar betrieben. Als Reaktivgas wurde ein Gemisch von 8 sccm NH_3 und 0.8 sccm O_2 benutzt, wobei ein 15 W Plasma gezündet wurde.	171
13.5. Darstellung von LiPON Photoemissions-Detailspektren zur Verdeutlichung des Einflusses der Depositionstemperatur. Die jeweilige Temperatur ist am rechten Rand vermerkt. Die Prozessbedingungen waren ansonsten identisch zu Abbildung 13.4.	172
13.6. Aus Abbildung 13.5 berechnete atomare Konzentrationen in Abhängigkeit der Depositionstemperatur.	173
13.7. Photoemissionsspektren von MOCVD-LiPON-Schichten, die bei verschiedenen Anteilen an O_2 im Reaktivgas hergestellt wurden. Die Schichten wurden bei einer Depositionstemperatur von 300°C hergestellt, wobei die Lithiumquelle bzw. die Phosphorquelle stets mit 5 sccm bzw. 23 sccm Ar betrieben wurde. Die Plasmaleistung betrug stets 15 W.	174
13.8. Darstellung, der aus Abbildung 13.7 bestimmten Konzentrationen.	174
13.9. Temperaturabhängige Impedanzmessung einer MOCVD-LiPON-Schicht.	175
16.1. Darstellung der Depositionsrate als Funktion des Sauerstoffanteils (a), sowie von typischen Photoemissionsspektren der O1s (b) und der Zr3d Emission (c) von ZrO_2 Dünnschichten.	187

Tabellenverzeichnis

2.1. Kennwerte einiger bekannter Lithiumionenleiter (nach [66]).	27
4.1. Standard-Prozessparameter der per Kathodenzerstäubung deponierten Schichten. In der Spalte Kammer steht A für Anodenkammer, E für Elektrolytkammer, S für Sputtercoater. Flüsse und Leistung konnten am Sputtercoater (Quorum Q300T D) nicht abgelesen werden, so dass diese Werte mit einem - markiert sind.	55
5.1. Übersicht der Prozessparameter der hergestellten LiPON-Schichten. Alle Schichten wurden mit dem gleichen Li_3PO_4 Target hergestellt. p, P, d, Q_{N_2} und T bezeichnen Druck, Leistung, Abstand zwischen Probe und Target, Massefluss und Temperatur während der Deposition.	72
5.2. Vergleich der aus der Literatur berechneten Reflexe $2\theta_{lit}$ und der gemessenen Reflexe $2\theta_{exp}$, der bei 215 °C hergestellten Probe.	75
5.3. Parameter der mathematischen Anpassung dreier LiPON-Schichten mit unterschiedlichen Elektrodenrößen.	89
5.4. Parameter der mathematischen Anpassung dreier LiPON-Schichten mit unterschiedlichen Elektrodenrößen.	89
12.1. Auflistung der verschiedenen Präkursoren, inklusive deren Vor- und Nachteile. Es wird unterschieden zwischen der Verfügbarkeit von Literaturdaten, der Volatilität, der Toxizität, dem Kohlenstoffgehalt und der kommerziellen Verfügbarkeit.	163

18. Veröffentlichungen, Konferenzbeiträge und betreute Arbeiten

Veröffentlichungen

André Schwöbel, Ruben Precht, Markus Motzko, Mercedes A. Carrillo Solano, Wolfram Calvet, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann. „Determination of the valence band structure of an alkali phosphorus oxynitride glass: A synchrotron XPS study on LiPON“. In: *Applied Surface Science* 321 (2014), S. 55–60.

André Schwöbel, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann. „Interface reactions between LiPON and Lithium studied by in-situ X-ray photoemission“. In: *Solid State Ionics* 273 (2014), S.51-54.

René Hausbrand, André Schwöbel, Wolfram Jaegermann. „Surface and interface analysis of LiCoO₂ and LiPON thin films by photoemission: implications for Li-ion batteries“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 229 (2015), S. 1387–1414.

André Schwöbel, Wolfram Jaegermann, René Hausbrand. „Interfacial energy level alignment and energy level diagrams for all-solid Li-ion cells: Impact of Li-ion transfer and double layer formation“. In: *Solid State Ionics*, eingereicht

Stefan Flege, Ruriko Hatada, Timo Kaiser, Falk Muench, Gennady Cherkashinin, André Schwöbel, Wolfgang Ensinger, Koumei Baba. „Use of a nanostructured surface to achieve higher sputter rates“. In: *Materials Letters*, 164 (2016), S. 532–534.

Konferenzbeiträge

EuroCVD 19, Varna, Bulgarien, 2013, Poster

„Chemical Vapor Deposition of materials for thin film Li-Ion microbatteries“

André Schwöbel, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann

Spring Meeting of the European Materials Research Society, Lille, Frankreich, 2014, Vortrag

„Surface science investigations on the interface formation of thin film lithium ion conductors with electrode materials“

André Schwöbel, René Hausbrand, Wolfram Jaegermann

Solid-State Batteries from Fundamentals to Application, Frankfurt, Deutschland, 2014, Poster

„Properties of thin film model cells – Status & Issues“

André Schwöbel, René Hausbrand, Ruben Precht, Wolfram Jaegermann

ECF Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Schottland, 2015, Poster

„Analysis of All-Solid Li-Ion Batteries By Photoelectron Spectroscopy: Experimental Procedures, Interpretation and Results“

Matthias Fingerle, André Schwöbel, Ruben Precht, Wolfram Jaegermann, René Hausbrand

Betreute Arbeiten

Simon Wallenborn, Diplomarbeit, 2013, „Ionische und elektronische Leitfähigkeit von Lithiumphosphatphasen“, Fachgebiet Oberflächenforschung, Fachgebiet Materialwissenschaft, TU Darmstadt

19. Erklärung zur Dissertation

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

München, den 10. Dezember 2015.

André Schwöbel