Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathodenund Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien

Christian Dellen



Energie & Umwelt/ Energy & Environment Band/ Volume 363 ISBN 978-3-95806-214-6



Forschungszentrum Jülich GmbH Institut für Energie- und Klimaforschung Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1)

Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien

Christian Dellen

Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 363

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-214-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek. Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Herausgeber	Forschungszentrum Jülich GmbH		
und Vertrieb:	Zentralbibliothek, Verlag		
	52425 Jülich		
	Tel.:	+49 2461 61-5368	
	Fax:	+49 2461 61-6103	
	E-Mail:	zb-publikation@fz-juelich.de	
		www.fz-juelich.de/zb	

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 363

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2016)

ISSN 1866-1793 ISBN 978-3-95806-214-6

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER) unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the <u>Creative Commons Attribution License 4.0</u>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

Die Suche nach neuen leistungsfähigeren Energiespeichern für den digitalen Fortschritt und eine nachhaltige Energieversorgung hat in den letzten Jahren die Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie vorangetrieben. Als ein Ergebnis dieser Forschung kristallisieren sich sogenannte Festkörperbatterien als ein zukünftiger Energiespeicher heraus. In einer Festkörperbatterie wird der in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzte brennbare Flüssigelektrolyt durch einen Festkörperionenleiter ersetzt. Hierdurch lässt sich eine intrinsisch sichere und leistungsfähigere Batterie realisieren.

Mit der Analyse der quantitativen Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien wird in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Fragestellung aus der Batterieforschung aufgegriffen. Die Lithiumverteilung stellt sowohl bei der Herstellung der Dünnschichten als auch im Betrieb der Batterie eine essenzielle Kenngröße dar, die gar nicht oder nur eingeschränkt durch die etablierten Dünnschichtanalyseverfahren erfasst werden kann. Ausgehend von dieser Problemstellung wurde in der vorliegenden Arbeit der Einsatz der Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) für die quantitative Tiefenprofilierung lithiumhaltiger Dünnschichten erprobt.

Als Modellsysteme für die quantitative Analyse der Lithiumverteilung wurden Dünnschichten des Kathodenwerkstoffes LiCoO₂ und des Festkörperelektrolyten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ untersucht. Die Dünnschichten wurden mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt und anschließend mit unterschiedlichsten Verfahren charakterisiert. Neben der SIMS als zentraler Messmethode wurden weitere komplementäre Messverfahren wie die nukleare Reaktionsanalyse (NRA), die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) eingesetzt.

Im Falle der LiCoO₂-Dünnschichtkathoden wurde die Lithiumverteilung in Abhängigkeit des Ladungszustandes untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass sich bei der elektrochemischen Zyklierung zwischen 3,0 V und 4,1 V vs. Li/Li⁺ ein stufenförmiges Lithiumprofil in den geladenen Dünnschichten ausbildet. Dieses Profil unterteilt die dichten LiCoO₂-Schichten in einen oberflächennahen delithiierten Bereich und einen substratnahen Bereich, der weiterhin die gleiche Elementverteilung wie im entladenen Zustand aufweist. Ausgehend von dieser qualitativen Betrachtung der Elementverteilung wurden aus NRA-Referenzmessungen relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) für quantitative SIMS-Analysen ermittelt. Diese zeigten, dass im oberflächennahen Bereich der Kathoden eine wiederholte Delithiierung unter das für konventionelle LiCoO₂-Kathoden bekannte reversible Limit von Li_{0,5}CoO₂ stattfindet. Für Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂ wurde untersucht, welchen Einfluss die Depositionstemperatur auf die Elementverteilung innerhalb der Dünnschicht hat. Kombinierte SIMS- und NRA-Messungen an im Temperaturbereich von 150 °C bis 800 °C hergestellten Schichten zeigten hier, dass der Lithiumgehalt mit steigender Temperatur zunimmt. Darüber hinaus bildet sich bei erhöhter Depositionstemperatur auf dem eingesetzten FeCrAlY-Metallsubstrat eine Al_2O_3 -Zwischenschicht, die mit dem Lithium des $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ reagiert. Des Weiteren wurde für die lithiumreichen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schichten eine Oberflächenreaktion beobachtet, die sich ebenfalls auf die Lithiumverteilung auswirkt. Durch die quantitativen SIMS-Analysen konnten die hieraus resultierenden Li-Konzentrationsverläufe abgebildet werden. Im direkten Vergleich zur NRA zeigte sich aber, dass die SIMS den absoluten Lithiumgehalt systematisch überschätzt.

Abstract

When searching for new powerful energy storage systems for mobile consumer electronics and a sustainable energy supply, the development in the field of lithium ion batteries was highly pushed in last years. As part of this development the so called solid state batteries have recently attracted a lot of attention as a promising energy storage system for future applications. In a solid state battery the combustible liquid electrolyte, which is used in conventional lithium ion batteries, is replaced by a solid state li ion conductor. Hereby the safety and the performance of the battery system can be increased tremendously.

Within this work the quantitative analysis of the lithium distribution in cathode and electrolyte thin films for solid state batteries is addressed as one major issue of the current battery research. The lithium distribution can be regarded as a crucial parameter within the processing of battery materials as well as in the operation of the whole battery system. Unfortunately lithium cannot be quantified by the commonly used characterization techniques. Therefore secondary ion mass spectrometry (SIMS) was used in this work to derive depth resolved concentration profiles of lithium containing thin films.

As model systems for the quantitative analysis of lithium, thin films of the cathode material $LiCoO_2$ and the solid state electrolyte $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ were selected. These were prepared by magnetron sputtering and characterized with a variety of analytical techniques. In addition to the SIMS as the primary analytical method, further techniques like nuclear reaction analysis (NRA), Rutherford backscattering (RBS) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) were employed.

In case of the LiCoO₂ thin films, the lithium distribution was investigated as a function of the cathode's state of charge. Therefore the thin films were first cycled in the voltage range from 3.0 V to 4.1 V vs. Li/Li⁺ and afterwards the elemental composition was analyzed. These measurements revealed a stepwise lithium profile in the charged LiCoO₂ thin films, showing a delithiated area close to the electrolyte facing surface and a fully lithiated area in the proximity of the substrate. In addition, quantitative SIMS concentration profiles were calculated with relative sensitivity factors (RSF), derived from NRA reference measurements. These profiles showed that the surface area of the charged thin film cathodes is delithiated below the reversible limit of $Li_{0.5}CoO_2$, which is well known for bulk LiCoO₂ cathodes.

The elemental distribution within the $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ thin films was analysed as a function of the deposition temperature. The combined SIMS and NRA analysis of thin films deposited in the temperature range between 150 °C and 800 °C revealed an increasing lithium concentration with temperature. At elevated temperatures, the formation of an Al₂O₃ interlayer on top of the used FeCrAlY substrates was observed as well as the reaction of this interlayer with lithium from the Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂. The measured elemental distribution was also affected by a surface reaction of the lithium rich Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂ thin films. In principle, the quantitative SIMS analyses were able to visualize the depth resolved changes in the lithium concentration. But in comparison to the NRA results, the SIMS analyses systematically overestimated the absolute lithium content.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Lithium-Ionen-Technologie 2.1 Lithium-Festkörperbatterien 2.1.1 Funktionsprinzip 2.1.2 Relevante elektrochemische Kenngrößen 2.1.3 Stand der Technik 2.2 Betrachtung der untersuchten Werkstoffe 2.2.1 Der Kathodenwerkstoff LiCoO2 2.2.2 Li _{6,6} La ₃ Zr _{1,6} Ta _{0,4} O ₁₂ als keramischer Li-Ionenleiter	5 6 8 11 18 18 22
3	Analyseverfahren und Messparameter 3.1 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) 3.1.1 Messprinzip 3.1.2 Quantifizierungsansatz mittels relativer Sensitivitätsfaktoren 3.1.3 Messaufbau und Messparameter 3.2 Beschleuniger gestützte Verfahren 3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) 3.2.2 Nukleare Reaktionsanalyse (NRA) 3.2.3 Messaufbau und Messparameter 3.2.4 Weitere Charakterisierung	27 28 29 31 33 36 37 38 40 41 44
4	Herstellungsverfahren und Prozessparameter 4.1 Herstellungsverfahren 4.1.1 Ionenimplantation 4.1.2 Magnetron-Kathodenzerstäubung 4.2 Prozessparameter 4.2.1 Parameter für die Ionenimplantation 4.2.2 Beschichtungsanlagen und Depositionsparameter	47 47 49 51 51 53
5	Ergebnisse grundlegender SIMS-Analysen5.1 Chromnitrid als Interdiffusionsbarriere5.2 Einfluss der Substratrauheit auf die SIMS-Analyse	57 57 60
6	Analysen zur ladungszustandsabhängigen Elementverteilung in LiCoO2 6.1 Zyklierung und Charakterisierung der LiCoO2-Schichten 6.1.1 Elektrochemische Zyklierung 6.1.2 Qualitative SIMS-Analyse 6.1.3 Glimmentladungsspektroskopie 6.1.4 Rasterelektronenmikroskopie	67 67 67 70 77 80

	6.2	6.1.5 Röntgendiffraktometrie	84 86 88 92 95 100
7	Ana	alysen zur Dünnschichtabscheidung von Li $_{6,6}$ La $_3$ Zr $_{1,6}$ Ta $_{0,4}$ O $_{12}$	103
	7.1	Matrixangepasstes Referenz probensystem für ${\rm Li}_{6,6}{\rm La}_3{\rm Zr}_{1,6}{\rm Ta}_{0,4}{\rm O}_{12}$	103
		7.1.1 Qualitative SIMS-Analyse der Referenzproben	104
		7.1.2 Bestimmung von relativen Sensitivitätsfaktoren	108
	7.2	Einfluss der angelegten Substrattemperatur auf die Lithiumverteilung in	
		$Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten	111
		7.2.1 Qualitative SIMS-Analyse	111
		7.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	117
		7.2.3 Röntgendiffraktometrie	119
		7.2.4 Quantitativer Elementnachweis mittels RBS und NRA	121
		7.2.5 Quantitative SIMS-Analyse	125
		7.2.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	128
8	Zus	ammenfassung und Ausblick	131
	8.1	Zusammenfassung	131
	8.2	Ausblick	134
Literaturverzeichnis			
At	obile	dungsverzeichnis	155
Та	bel	lenverzeichnis	159

Abkürzungsverzeichnis

at.%	Atomprozent - atom percent				
a.u.	willkürliche Einheit - arbitrary unit				
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil - charge coupled device				
CV	Zyklovoltammetrie - cyclic voltammetry				
DSC	Doppelquellensäule - dual source column				
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie - energy dispersive X-ray spectroscopy				
GDOES	$\label{eq:Glimmentladungsspektroskopie-glow} Glimmentladungsspektroskopie-glow discharge optical emission spectroscopy$				
GI	streifender Einfall - grazing incedent				
ICP-OES	induktiv gekoppelte optische Emissionsspektroskopie - inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy				
ICP-MS	induktiv gekoppelte Massenspektrometrie - $inductively\ coupled\ plasma-mass$ $spectrometry$				
LCO	LiCoO ₂				
LLZ	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$				
LLZT	$\mathrm{Li}_{6,6}\mathrm{La}_3\mathrm{Zr}_{1,6}\mathrm{Ta}_{0,4}\mathrm{O}_{12}$				
LMIS	Flüssigmetallionenquelle - liquid metal ion source				
NDP	Neutronentiefenprofilierung- neutron depth profiling				
NRA	nukleare Reaktions analyse - nuclear reaction analysis				
PIGE	Partikel induzierte Gammaspektroskopie - particle induced gamma-ray emission				
PLD	gepulste Laserablation - pulsed laser deposition				
RBS	$Rutherford-R\"{u}ckstreu-Spektrometrie-Rutherford\ backscattering\ spectrometry$				
REM	$Rasterelektronenmikroskopie\ -\ scanning\ electron\ microscopy$				
RF	Radiofrequenz - radio frequency				
ROI	relevanter Bereich - region of interest				
RSF	relativer Sensitivitätsfaktor - relative sensitivity factor				
SEI	Fest-Elektrolyt-Grenzfläche - solid electrolyte interface				
SIMS	Sekundärionen massenspektrometrie - $secondary\ ion\ mass\ spectrometry$				
ToF-MS	$\label{eq:Flugzeitmassenspectrometer} Flugzeitmassenspektrometer \ -\ time-of-flight\ mass\ spectrometer$				
WDX	wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie - wavelength dispersive X-ray spectroscopy				
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie - X-ray photoelectron spectroscopy				
XRD	Röntgendiffraktometrie - X-ray diffraction				

Symbolverzeichnis

_		\mathbf{S}_n	nuklearer Energieverlust
Α	Fläche	\mathbf{S}_{e}	elektronischer Energieverlust
С	Konzentration	t	Zeit
\mathbf{C}_{grav}	gravimetrische Kapazität	\mathbf{T}_S	Substrattemperatur
\mathbf{C}_{spez}	spezifische Kapazität	U	Spannung
\mathbf{C}_{vol}	volumetrische Kapazität	\mathbf{U}_{oc}	offene Klemmenspannung
d	Probentiefe	v	Geschwindigkeit
$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\Omega$	differentieller Wirkungsquerschnitt	\mathbf{V}_i	Anfangspotential
е	Elementarladung	V_{u}	Umkehrpotential
E	Energie	\mathbf{Y}_E	Sputterausbeute
- Fa	Bandliicke	\mathbf{Y}_E^{\pm}	Sekundärionenausbeute
F	Faraday-Konstante	z	${\it Elektrodenreaktionswertigkeit}$
G	Cibbs Enorgia	Z	Kernladungszahl
U I	Sokundäriononintonsität	α_E^{\pm}	${\it Ionisierung swahrscheinlichkeit}$
		ϵ	Emissionsgrad
	Filmarionenstrom	ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ĸ	kinematischer Faktor	η_A	Transmission des
m 	Masse		Massenspektrometers
M_m	Molekülmasse	θ	Beugungswinkel
N_A	Avogadro-Konstante	Θ	Streuwinkel
Р	Leistung	λ	Wellenlänge
\mathbf{p}_B	Basisdruck	μ	chemisches Potential
q	Ladung	ρ	Massendichte
\mathbf{Q}_A	akkumulierte Ladung	$ ho_A$	Flächendichte
\mathbf{R}_M	Massenauflösung	$ ho_E$	Energiedichte
R	Reichweite Ionenimplantation	σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante
\mathbf{R}_p	mittlere projizierte Reichweite	ϕ	Implantationsdosis
$\Delta \mathbf{R}_p$	Streuung von R_p		

1 Einleitung

Seit Markteinführung der ersten Lithium-Ionen-Batterie Anfang der 1990er Jahre [1] ist die Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie eng mit den Innovationen in der portablen Unterhaltungs- und Informationselektronik verbunden. Aus der kontinuierlichen Leistungssteigerung der portablen Elektrogeräte ergaben sich immer höhere Anforderungen an die eingesetzten Energiespeicher, die letztendlich nur die Lithium-Ionen-Technologie erfüllen konnte. Dementsprechend hat die Lithium-Ionen-Batterie heute andere Batterietypen wie z. B. Nickel-Cadmium oder Nickel-Metallhydrid (Abbildung 1.1) nahezu vollständig aus dem Bereich der portablen Consumer-Elektronik verdrängt und ist ein wesentlicher Bestandteil unserer modernen digitalen Welt geworden. [2]



Abbildung 1.1: Volumetrische und gravimetrische Energiedichten unterschiedlicher Batterietypen im Vergleich. Die eingezeichneten Linien verdeutlichen die Reichweiten, die nach [3] mit einem Batteriesystemgewicht von 100 kg vollelektrisch erreicht werden können. Abgewandelt mit Genehmigung von Macmillan Publishers Ltd: Nature [2], Copyright 2001

Neben diesem etablierten Anwendungsgebiet rückt in den letzten Jahren vermehrt eine Anwendung in großskaligen stationären Energiespeichern oder in Lösungen für die Elektromobilität in den Fokus der Forschung und Entwicklung.

Im stationären Einsatz können Lithium-Ionen-Batterien als dezentrale Energiespeicher verwendet werden, die Schwankungen in einem Energienetz mit fluktuierenden, volatilen Stromerzeugern wie z. B. Wind- oder Solarkraftwerken kompensieren [4]. Im mobilen Einsatz dienen Lithium-Ionen-Batterien bereits heute als Energiespeicher für einen komplementären Elektroantrieb in Kraftfahrzeugen (Plug-in-Hybridfahrzeuge) oder ersetzen sogar vollständig den fossilen Kraftstoff in Elektrofahrzeugen [3]. Die Lithium-Ionen-Technologie nimmt dementsprechend eine der Schlüsselrollen ein bei der Dekarbonisierung und somit der Umsetzung der Energiewende [4,5].

In Anbetracht dieser neuen Anwendungsgebiete und durch die stetig fortschreitende Miniaturisierung portabler elektronischer Systeme stößt die Lithium-Ionen-Technologie zunehmend an natürliche Grenzen, die nicht nur durch eine entsprechende Skalierung der etablierten Zellchemie überwunden werden können [6–8]. Beispielhaft sind hier aus dem Bereich der Elektromobilität die begrenzten Reichweiten (vgl. Abbildung 1.1) anzuführen, die letztendlich durch die derzeit eingesetzten Elektrodenmaterialien limitiert werden und im Vergleich zu konventionellen Verbrennungsmotoren noch nicht konkurrenzfähig sind [3].

Ein weiterer kritischer Aspekt bei der Skalierung von Lithium-Ionen-Batterien ist zudem das zunehmende Gefahrenpotential, welches die unkontrollierte Freisetzung der gespeicherten Energie birgt. Die sicherheitskritische Komponente in herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien stellt hierbei der hoch entflammbare und toxische Flüssigelektrolyt dar, der bei einer Fehlfunktion oder Havarie der Batterie in Brand geraten kann.

Ein Ansatz diesem Sicherheitsrisiko entgegen zu treten, liegt im Austausch des herkömmlich eingesetzten Flüssigelektrolyten durch einen Festkörperionenleiter. Diese Festkörperelektrolyte sind nicht nur förderlich für die Sicherheit der Batterie, sondern ebnen auch den Weg für neue Zellkompositionen, die sich mit einem Flüssigelektrolyten nur eingeschränkt oder gar nicht realisieren lassen. Exemplarisch lässt sich hier der Aufbau einer Lithium-Festkörperbatterie anführen, in der durch den Einsatz von Lithiummetall auf Anodenseite die Energiedichte der Batterie gesteigert werden kann.

Ein Nachteil der Festkörperelektrolyte stellen zur Zeit noch die vergleichsweise geringen ionischen Leitfähigkeiten dar. Diese werden zum einen durch eine gezielte Materialentwicklung kontinuierlich verbessert. Zum anderen ist die Dünnschichtabscheidung der Elektrolytwerkstoffe ein prozesstechnischer Ansatz, um den Transportweg der Lithiumionen zu verkürzen und somit den ohmschen Widerstand der Elektrolytschicht zu reduzieren. Diese Dünnschichtelektrolyten lassen sich sowohl in großskaligen Festkörperbatterien als auch in sogenannten Dünnschichtbatterien einsetzen, in denen nicht nur der Elektrolyt, sondern auch die anderen Batteriekomponenten wie Elektroden und Stromsammler als Dünnschicht ausgelegt werden.

Mit der Fragestellung nach der Quantität des Lithiums in solchen Dünnschichtsystemen wird in der vorliegenden Arbeit eine zentrale Kenngröße der Batterieforschung untersucht. Die Quantifizierung von Lithium stellt hierbei eine komplexe Aufgabenstellung aus dem Bereich der Elementaranalytik dar, da Lithium mit vielen konventionellen Dünnschichtanalyseverfahren gar nicht oder nur eingeschränkt nachgewiesen werden kann.

Am Beispiel des bereits etablierten Kathodenwerkstoffes LiCoO₂ und des stark im Fokus der aktuellen Forschung stehenden Festkörperelektrolyten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ werden in der vorliegenden Arbeit daher verschiedene Analyseverfahren eingesetzt, die im Zusammenspiel eine quantitative Betrachtung des Lithiumgehaltes in den Dünnschichten ermöglichen sollen. Als zentrales Messverfahren wird hierbei die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) eingesetzt. Die SIMS zeichnet sich durch hohe Nachweisempfindlichkeiten sowie eine exzellente Tiefenauflösung für die Analyse von dünnen Batteriefunktionsschichten aus. Dementsprechend wird das Messverfahren zunehmend verwendet, um unterschiedlichste Fragestellungen aus dem Bereich der Lithium-Ionen-Technologie zu untersuchen [9–16]. Ergebnisse zur quantitativen SIMS-Analyse von Batteriefunktionsschichten wurden bisher aber noch nicht veröffentlicht.

Als Grundlage für die quantitative Auswertung von SIMS-Analysen müssen durch die Vermessung von Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung zuerst sogenannte relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) generiert werden. Die hierfür benötigten Referenzprobensysteme werden in der vorliegenden Arbeit zum einen mittels Ionenimplantation hergestellt und die Bestimmung der RSF erfolgt über die SIMS-Analyse dieser Implantationsstandards. Zum anderen werden die Konzentrationsverhältnisse in hergestellten Dünnschichten zunächst mithilfe nuklearer Reaktionsanalyse (NRA) sowie Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) ermittelt und anschließend als Referenz für die quantitative SIMS-Analyse eingesetzt.

Als komplementäres Analyseverfahren für die qualitative Tiefenprofilierung von Dünnschichten kommt außerdem die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) zum Einsatz und die Kristall- sowie die Mikrostruktur der Dünnschichten wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bzw. Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Die Herstellung der LiCoO₂und Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten erfolgt mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1).

Die durchgeführten Untersuchungen teilen sich gemäß der beiden betrachteten Werkstoffe in zwei Schwerpunktthemen auf. Im Falle der LiCoO₂-Dünnschichten wird die SIMS in Verknüpfung mit den anderen Messmethoden eingesetzt, um die Lithiumverteilung in Abhängigkeit des Ladungszustandes der Kathode zu untersuchen. Durch die Verknüpfung der Elektrochemie mit der Elementverteilung in der Probe soll hier der grundlegende Prozess der Lithium De-/Interkalation genauer beleuchtet werden.

Die Analysen zum Festkörperelektrolyten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ stellen die Elementverteilungen in einen Zusammenhang mit der Prozessierung der Dünnschichten. Hier wird der Einfluss der Depositionstemperatur als Schlüsselparameter bei der Dünnschichtabscheidung durch Kombination unterschiedlicher Analyseverfahren genauer betrachtet. Neben der Zusammensetzung der Dünnschichten wird zudem die Wechselwirkung zwischen Schicht und unterliegendem Substrat genauer betrachtet.

Die Unterteilung in diese zwei Themengebiete zieht sich durch die gesamte Gliederung der vorliegenden Arbeit. Dementsprechend ist in Kapitel 2 neben einer grundlegenden Einführung in die Lithium-Ionen-Technologie ebenfalls eine ausführliche Betrachtung der beiden untersuchten Werkstoffe zu finden. Daran anschließend wird in Kapitel 3 die Problematik des quantitativen Nachweises von Lithium genauer thematisiert und die eingesetzten Messmethoden werden vorgestellt. Eine Beschreibung der Herstellungsverfahren und der Prozessparameter für die unterschiedlichen Materialien folgt in Kapitel 4.

Die gewonnenen Erkenntnisse werden in den Kapiteln 5 bis 7 präsentiert und diskutiert. Hierbei fasst das Kapitel 5 die Ergebnisse grundlegender SIMS-Analysen zusammen, die zudem als Einstieg in die Interpretation von SIMS-Messungen dienen sollen. Die Ergebnisse zu den beiden Schwerpunktthemen sind in den Kapiteln 6 und 7 zu finden. Den Abschluss der Arbeit bildet das Kapitel 8 mit einer Zusammenfassung der gewonnenen Erkenntnisse und einem Ausblick auf mögliche weiterführende Untersuchungen zum Thema.

2 Grundlagen der Lithium-Ionen-Technologie

Für die Realisierung erster Batterien mit Lithium als Aktivmaterial Ende der 1960er Jahre legten die Forschungsarbeiten von Harris *et al.* zur Stabilität von Lithiummetall gegenüber nichtwässrigen Elektrolyten den Grundstein [17]. Bei diesen ersten Lithium-Batterien mit metallischem Lithium auf der Anodenseite handelte es sich zunächst aber lediglich um sogenannte Primärbatterien, die nur einmalig entladen werden konnten. Bis zur großflächigen Markteinführung erster wiederaufladbarer Batterien (Sekundärbatterien) vergingen noch mehrere Jahrzehnte, bedingt durch die Sicherheitsrisiken, die sich unter Verwendung einer Li-Metallanode beim Aufladen der Batterie ergeben. Als wesentlicher Punkt ist hier die Bildung nadelförmiger Lithiumdendriten ausgehend von der Anodenoberfläche zu nennen. Diese Dendriten können im Extremfall die Zelle kurzschließen, sodass eine thermische Kettenreaktion induziert wird, bei der die Batterie in Brand geraten kann [1,2,18].

Erst die Forschungsergebnisse von Goodenough *et al.* [19] sowie von Armand und Touzain [20] zur reversiblen Interkalation [21] von Lithiumionen in unterschiedliche Wirtsgitter ebneten den Weg für kommerzielle wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien ohne metallisches Lithium. Die erste Kommerzialisierung einer solchen sogenannten Interkalationsbatterie mit einer Graphitanode und Lithiumkobaltoxid als Kathodenmaterial erfolgte in den 1990er durch SONY [1,22].

Die Überlegenheit der Lithium-Ionen-Technologie gegenüber anderen Batteriekonzepten wie z. B. der Blei-Säure- oder Nickel-Metallhydrid-Batterie resultiert im Wesentlichen aus den grundlegenden physikalischen sowie chemischen Eigenschaften des Aktivmaterials Lithium. Zum einen besitzt Lithium mit -3,05 V das höchste negative Redoxpotential gegenüber der Standardwasserstoffelektrode und zum anderen stellt es das leichteste, bei Raumtemperatur feste Element ($M_m = 6,94$ g/mol) im Periodensystem dar [23].

Diese beiden Faktoren ermöglichen die Realisierung leichter Batterien mit hohen Energiedichten, was den Lithium-Ionen-Batterien ein breites Anwendungsgebiet eröffnet, welches von großskaligen stationären Energiespeichern [24] über den Einsatz in der Elektromobilität [3,25] oder in tragbarer Unterhaltungselektronik [26] bis hin zu miniaturisierten Dünnschichtbatterien [27,28] reicht.

2.1 Lithium-Festkörperbatterien

Im folgenden Abschnitt wird zunächst das grundlegende Funktionsprinzip einer Lithium-Batterie erläutert. Daran anschließend werden die für eine Bewertung der Eigenschaften einer Batterie relevanten elektrochemischen Kenngrößen diskutiert. Abschließend erfolgt ein Überblick über den aktuellen Entwicklungsstand von Festkörperbatterien.

2.1.1 Funktionsprinzip



Abbildung 2.1: Funktionsprinzip einer Lithiumbatteriezelle. Neben den wesentlichen Komponenten ist zudem der Ladungstransport (Li⁺, e⁻) skizziert, der sich beim Ent-/Laden unter Anschluss eines Verbrauchers (A) bzw. einer Spannungsquelle (U) einstellt.

Das Prinzip der Lithium-Ionen-Batterien beruht, wie auch bei Batterientypen mit anderer Chemie, auf der räumlichen Trennung zweier Elektroden, die über einen ionenleitenden, aber elektronisch isolierenden Elektrolyten und einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden sind (vgl. Abbildung 2.1).

Die beiden Elektroden zeichnen sich hierbei durch ein unterschiedliches chemisches Potential für Lithium aus. Das Bestreben diese Potentialdifferenz auszugleichen, wirkt beim Entladen der Zelle als Triebkraft für den Transport von Li⁺-Ionen von der einen Elektrode durch den Elektrolyten zur anderen Elektrode. Die Li⁺-Ionen werden dabei an der Elektrode mit dem höheren chemischen Potential, die als Anode oder negative Elektrode bezeichnet wird, durch einen Oxidationsprozess freigesetzt. Während der Ionentransport durch den Elektrolyten zur anderen Elektrolyten frei werdenden Elektronen über den Anoden-Stromsammler in den geschlossenen äußeren Stromkreise einen Verbraucher zu betreiben. An der Gegenelektrode mit dem niedrigeren chemischen Potential, der sogenannten Kathode oder positiven Elektrode, werden die Li⁺-Ionen unter Ablauf einer Reduktion in das Kathodenmaterial eingelagert. Die zum Ablauf der Reaktion und zur Bewahrung der Ladungsneutralität notwendigen Elektronen werden der Kathode über den Kathoden-Stromsammler aus dem äußeren Stromkreis zugeführt.

Beim Laden der Zelle wird eine äußere Spannung an die Zelle angelegt, sodass sich die Transportrichtung der Ladungsträger (Li^+ , e^-) und somit die Redoxreaktion umkehrt. Die Lithiumionen werden aus der Kathode ausgebaut und zur Anodenseite transportiert. Die Differenz der chemischen Potentiale für Lithium in den beiden Elektroden wird wieder auf das Niveau vor dem Entladeprozess angehoben.

Abhängig davon, ob auf der Anodenseite, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, metallisches Lithium verwendet wird, oder ein Material eingesetzt wird, in dessen Gitterstruktur das Lithium als Li⁺-Ion eingelagert wird, handelt es sich definitionsgemäß um eine Lithium-Batterie oder eine Lithium-Ionen-Batterie [17]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich metallisches Lithium als Anodenmaterial verwendet. Im Falle einer Lithium-Ionen-Batterie dient das Anodenmaterial (z. B. Graphit [20]) als Wirtsgitter, welches das reversible Einlagern und Auslagern von Li⁺-Ionen ermöglicht. Dieser Prozess wird auch als Interkalation bzw. Deinterkalation bezeichnet. Auf diesem Interkalationsprinzip basieren auch viele der gängigen Kathodenwerkstoffe. Hier werden z. B. Verbindungen aus Lithium und Metalloxiden (LiMeO₂) eingesetzt, bei denen die Li⁺-Ionen auf Gitterplätzen eingelagert werden können. Einer der bekanntesten Vertreter dieser Materialklasse, der auch in dieser Arbeit untersucht wird, ist Lithiumkobaltoxid (LiCoO₂) [19].

Am Beispiel der Aktivmaterialien Lithium und LiCoO₂ lassen sich die beschriebenen Halbreaktionen, die beim Entladen (\rightarrow) und Laden (\leftarrow) an der Anode bzw. Kathode ablaufen, sowie die gesamte Zellreaktion in folgenden Reaktionsgleichungen

Anode:
$$xLi \rightleftharpoons xLi^+ + xe^-$$
 (2.1)

$$Kathode: Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiCoO_2$$

$$(2.2)$$

$$Zellreaktion: Li_{1-x}CoO_2 + xLi \rightleftharpoons LiCoO_2$$

$$(2.3)$$

zusammenfassen. Hierbei ist zu beachten, dass das Lithium im LiCoO₂ in ionischer Form vorliegt. Demnach wird während der Aus- bzw. Einlagerung der Li⁺-Ionen das Kobalt im Wirtsgitter von Co³⁺ zu Co⁴⁺ oxidiert bzw. von Co⁴⁺ zu Co³⁺ reduziert [19, 29].

Neben den Aktivmaterialien stellt der Elektrolyt eine weitere wesentliche Komponente im Zellaufbau dar. In herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien wird meist ein Flüssigelektrolyt eingesetzt, der sich aus einem Leitsalz (z. B. LiPF₆ [6]) und organischen Lösungsmitteln zusammensetzt. Dieser Flüssigelektrolyt gewährleistet den Ionentransport durch einen ansonsten elektrisch isolierenden porösen Separator (z.B. Membran auf Polyolefinbasis [6]), der die Elektroden der Zelle räumlich voneinander trennt, um einen elektrischen Kurzschluss der Zelle zu vermeiden.

Im Falle einer Festkörperbatterie wird der flüssige Elektrolyt und der Separator durch einen lithiumionenleitenden Festkörper ersetzt. Durch die Verwendung eines Feststoffes anstelle des herkömmlichen Flüssigelektrolyten mit brennbaren organischen Lösungsmitteln lassen sich die Sicherheitsrisiken, die sich z. B. beim Kurzschluss der Zelle ergeben können, minimieren [2, 30]. Als Festkörper-Li-Ionenleiter lässt sich unter anderem das bereits in der kommerziellen Anwendung befindliche Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON) [31, 32] oder das zur Zeit besonders im Fokus der Entwicklung stehende Lithiumlanthanzirkonat (Li₇La₃Zr₂O₁₂) [33–35] verwenden.

Eine ausführlichere Beschreibung zum aktuellen Entwicklungsstand von Festkörperbatterien sowie ein Überblick über die in den Batteriesystemen verwendeten Werkstoffe ist in Abschnitt 2.1.3 zu finden.

2.1.2 Relevante elektrochemische Kenngrößen

In der Diskussion der relevanten Kenngrößen wird beschrieben, wie sich die Zellspannung aus dem chemischen Potential ableitet und wie selbige in Korrelation zur Stabilität des Elektrolyten steht. Darüber hinaus werden die Begriffe der Kapazität und Energiedichte definiert.

Zellspannung

Die offene Klemmenspannung, auch als elektromotorische Kraft bezeichnet, die sich im stromlosen Zustand zwischen den Elektroden einer Zelle einstellt, lässt sich über die Nernstsche Gleichung auf die Differenz der chemischen Potentiale für Lithium in der Kathode und in der Anode zurückführen [36,37]. In die Berechnung der offenen Klemmenspannung (U_{oc}) fließen dabei gemäß

$$U_{oc} = -\frac{\mu_{Li,K} - \mu_{Li,A}}{zF} \tag{2.4}$$

neben der Differenz der chemischen Potentiale von Kathode ($\mu_{Li,K}$) und Anode ($\mu_{Li,A}$) zudem die Elektrodenreaktionswertigkeit (z) und die Faraday-Konstante (F) ein [38]. Für Lithium-Ionen-Batterien gilt typischerweise z=1, da für jedes Li⁺-Ion ein Elektron durch den äußeren Stromkreis geleitet wird. Die Faraday-Konstante entspricht der Ladung eines Mols Elektronen und ergibt sich demnach aus dem Produkt der Elementarladung (e) und der Avogadro-Konstante (N_A).

Die in Gleichung 2.4 aufgeführten chemischen Potentiale sind ein Maß dafür, welche Energie aufgewendet werden muss, um ein Mol Lithium aus dem wechselwirkungsfreien Unendlichen in das Innere der Mischphase der Elektrode zu bringen [36]. Zudem ist das chemische Potential über die partielle Ableitung

$$\mu_{Li} = \frac{\delta G}{\delta c_{Li}} \tag{2.5}$$

mit der Änderung der Gibbs-Energie in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration in der Elektrode verknüpft [17,36]. Experimentell zugänglich ist das chemische Potential einer Elektrode über die Messung der Zellspannung in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration gegenüber einer Referenzelektrode aus metallischem Lithium [37].

Des Weiteren steht die abstrakte thermodynamische Größe der Gibbs-Energie über die Gleichungen 2.4 und 2.5 in direktem Zusammenhang mit der in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration gemessenen Zellspannung [37]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.2 grafisch dargestellt. Liegt das Elektrodenmaterial im gesamten Konzentrationsbereich in einer Phase vor, so variiert das chemische Potential (Gl.2.5) und somit die Spannung (Gl.2.4) in Abhängigkeit von der Konzentration (Abbildung 2.2c). Bilden sich im Elektrodenmaterial während der Interkalation eine lithiumarme (α) und eine lithiumreiche (β) Phase aus, so ist das chemische Potential zwischen den Minimalkonzentrationen der beiden Phasen konstant und wird durch eine gemeinsame Tangente (Abbildung 2.2b) gebildet [17, 37]. Dies hat zur Folge, dass auch bei der gemessenen Spannung in diesem Konzentrationsbereich ein Plateau vorliegt (Abbildung 2.2d). Nach diesem Schema lässt sich die Korrelation zwischen Gibbs-Energie und Spannung auch für Materialien mit weiteren Zwischenphasen konstru-



Abbildung 2.2: Auftragung der Gibbs Energie sowie Zellspannung gegenüber der Li-Konzentration in der Elektrode für ein (a) einphasiges und ein (b) zweiphasiges Elektrodenmaterial. Grafiken entnommen aus [37].

ieren. Eine formale Herleitung für den Verlauf der Zellspannung lässt sich auch aus der Gibbschen Phasenregel unter Betrachtung der Freiheitsgerade des Systems ableiten [17].

Spezifische Kapazität

Die Kapazität eines Elektrodenwerkstoffes ist ein Maß dafür, wie viel Lithium sich in dem Material speichern lässt. Beim Vergleich unterschiedlicher Werkstoffe hinsichtlich ihrer Kapazität werden zumeist gravimetrische Kapazitäten gegenübergestellt. Nach Gleichung 2.6 lässt sich die theoretisch erreichbare gravimetrische Kapazität (C_{grav}) eines Elektrodenmaterials aus der Elektrodenreaktionswertigkeit (z), der Faraday-Konstante (F) und der Molekülmasse des Materials (M_m) berechnen [36]:

$$C_{grav} = \frac{z \cdot F}{M_m}.$$
(2.6)

Für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kathodenwerkstoff LiCoO₂ ergibt sich mit z=1 (vgl.Gl.2.2) und der Molekülmasse $M_m = 97,87$ g/mol [23] eine theoretische, spezifische Kapazität von $C_{grav} = 274$ mA h/g. Die theoretische Kapazität einer Li-Metallanode ist mit $C_{grav} = 3862$ mA h/g deutlich größer, sodass im Falle einer Lithium-Batterie die Gesamtkapazität der Zelle durch die spezifische Kapazität der Kathode limitiert wird.

Im Falle von Dünnschichtelektroden wird die Kapazität meist als volumetrische Kapazität angegeben und nicht in gravimetrischer Form. Berechnen lässt sich die theoretische volumetrische Kapazität C_{vol} als Multiplikation der gravimetrischen Kapazität mit der Massendichte der Dünnschicht (ρ). Für eine LiCoO₂-Schicht mit einer Massendichte von $\rho = 5,06 \,\mathrm{g/cm^3}$ [39] ergibt sich demnach eine theoretisch erreichbare volumetrische Kapazität von $C_{vol} = 138 \,\mu\mathrm{A} \,\mathrm{h/(cm^2 \, \mu m)}$. Die Einheiten werden hier so gewählt, dass die Kapazität auf eine Elektrodenfläche von 1 cm² und eine Schichtdicke von 1 µm normiert ist.

Energiedichte

Die Energiedichte einer Zelle gibt an, welche Arbeit die fließenden Elektronen beim Entladen der Zelle im äußeren Stromkreis verrichten können. Die Berechnung der theoretischen Energiedichte (ρ_E) eines Elektrodenmaterials erfolgt über den Formelzusammenhang

$$\rho_E = C_{spez} \cdot U_{oc} \tag{2.7}$$

aus der spezifischen Kapazität (C_{spez}) und der Klemmenspannung der Zelle (U_{oc}) [36]. Wie bereits bei der spezifischen Kapazität diskutiert, wird auch die Energiedichte in gravimetrischer oder volumetrischer Normierung angegeben. Die Einheiten der gravimetrischen bzw. volumetrischen Energiedichte ergeben sich dementsprechend zu Wh/kg bzw. zu Wh/cm³. Als Messgröße lässt sich die Energiedichte aus der Entladekurve der Zelle ermitteln. Hierbei ist zu beachten, dass sowohl die erzielbare Kapazität der Elektroden als auch die real gemessene Klemmenspannung von den Entladebedingungen abhängig ist. So liegt beispielsweise die gemessene Klemmenspannung während des Entladevorganges unterhalb der offenen Klemmenspannung, was auf ohmsche Verluste, bedingt durch den Innenwiderstand der Zelle, sowie auf Polarisationseffekte zurückzuführen ist. Bei der Angabe der Energiedichte wird daher in der Regel auch der entsprechende Entladestrom mit angegeben [36]. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass eine vollständige Batterie auch inaktive Komponenten (z. B. Elektrolyt und Separator) beinhaltet, die bei der Gewichts- bzw. Volumenbestimmung des Gesamtsystems berücksichtigt werden müssen. Aufgrund dieser Komponenten ist die effektiv nutzbare Energiedichte eines Batteriesystems immer kleiner als die theoreti-

Stabilitätsfenster des Elektrolyten

sche Energiedichte der Elektrodenwerkstoffe.

Das Bestreben die Zellspannung und somit die Energiedichte einer Batterie zu maximieren, steht zunehmend im Konflikt mit der elektrochemischen Stabilität des verwendeten Elektrolyten.

Die Kompatibilität der Elektroden mit dem Elektrolyten lässt sich aus dem Energiediagramm und der Position der chemischen Potentiale in Relation zur Bandlücke des Elektrolyten ableiten (vgl. Abbildung 2.3). Die Bandlücke (E_G) eines Flüssigelektrolyten ergibt sich dabei aus der Energiedifferenz zwischen dem tiefsten unbesetzten (*LUMO - lowest un*occupied molecular orbital) und dem höchsten besetzten Molekülorbital (*HOMO - highest* occupied molecular orbital) des Lösungsmittels. Im Falle eines Festkörperelektrolyten wird die Bandlücke durch die Differenz zwischen Leitungs- und Valenzbandkante definiert. [40] Für typische organische Flüssigelektrolyten erstreckt sich das aus der Bandlücke resultierende elektrochemische Fenster je nach Werkstoff über einen Spannungsbereich zwischen 1,0 V und 4,7 V gegenüber Li/Li⁺ [41,42]. Solange also die chemischen Potentiale der Anode und Kathode innerhalb dieses Energiebereiches liegen, lässt sich die Zelle ohne Zersetzung des



Abbildung 2.3: Energiediagramm bei offener Klemmenspannung für eine elektrochemisch (a) stabile bzw. (b) instabile Kombination von Elektroden und Elektrolyt. In Anlehnung an [40,41].

Elektrolyten betreiben (vgl. Abbildung 2.3a). Dieses Stabilitätskriterium kann auch durch Gleichung 2.8 mit der offenen Klemmenspannung der Zelle verknüpft werden [41]:

$$e \cdot U_{oc} = \mu_{A,Li} - \mu_{K,Li} \le E_G. \tag{2.8}$$

Wenn das chemische Potential der Anode, wie in Abbildung 2.3b dargestellt, energetisch oberhalb des LUMO liegt, kann ein Elektronentransfer vom Leitungsband der Anode in das LUMO stattfinden und der Elektrolyt wird reduziert. Hierbei entsteht mitunter eine passivierende Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt (*SEI - Solid Electrolyte Inter-face*) [43,44], die die Reaktion limitiert. Die Bildung dieser SEI geht aber unweigerlich mit einem Kapazitätsverlust einher, da in der inaktiven Grenzfläche Lithiumionen gebunden werden. Auf der anderen Seite ist die Formierung und die Stabilität der SEI aber auch von essenzieller Bedeutung für die Lebensdauer der Zelle. [41]

Auf der Kathodenseite findet eine Oxidation des Elektrolyten statt, wenn das chemische Potential unter das Energieniveau des HOMO absinkt (vgl. Abbildung 2.3a). Auch hier kann es zur Ausbildung einer Grenzschicht zwischen Kathode und Elektrolyt kommen [45].

Durch die Verwendung eines Festkörperelektrolyten lässt sich die durch das Stabilitätskriterium in Gleichung 2.8 definierte maximale Zellspannung erheblich steigern. Aufgrund der größeren Bandlücken der Festkörperelektrolyte ergeben sich deutlich weitere elektrochemische Stabilitätsfenster, die einen Spannungsbereich von 0,0 V bis über 8,0 V gegenüber Li/Li⁺ ermöglichen [46–48]. Dementsprechend lassen sich Festkörperelektrolyte sowohl mit Lithiummetall auf der Anodenseite als auch mit Kathodenwerkstoffen, die eine Zellspannung von über 5 V liefern, kombinieren.

2.1.3 Stand der Technik

Im Folgenden werden in einem kurzem Materialüberblick unterschiedliche Elektroden- und Elektrolytwerkstoffe vorgestellt. Daran anschließend wird die Entwicklung und der Aufbau von Festkörperdünnschichtbatterien thematisiert. Dieser allgemeine Überblick über den aktuellen Stand der Technik dient als Grundlage für die detaillierte Betrachtung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Werkstoffe. Diese ist in Abschnitt 2.2 zu finden.

Elektrodenwerkstoffe

Die formelle Definition besagt, dass es sich bei einer Elektrode um eine Grenzschicht zwischen einem ionenleitenden Elektrolyten und einem elektronischen Leiter handelt [17]. Aus dieser Definition lässt sich bereits ableiten, dass ein idealer Elektrodenwerkstoff sowohl eine ionische als auch elektronische Leitfähigkeit aufweisen muss. Nur so ist eine schnelle Einbzw. Auslagerung der Lithiumionen mit einem simultanen Elektronenaustausch auf Seiten des Stromsammlers während des Ent-/Ladens realisierbar (vgl. Gl.2.1, 2.2). Im Hinblick auf die Maximierung der Kapazität der Elektrode sollte die Einheitszelle des Materials einen hohen Anteil an reversibel de-/interkalierbarem Lithium aufweisen bei einer gleichzeitig geringen molaren Masse bzw. einem geringen molaren Volumen. Des Weiteren sollte die Kombination von Anode und Kathode eine hohe, über einen breiten Li-Konzentrationsbereich konstante, offene Klemmenspannung liefern. Für einen wirtschaftlichen Einsatz des Werkstoffes ist es zudem wichtig, dass die Materialkosten gering, die Materialien umweltverträglich sind und die Prozessierbarkeit des Materials als Elektrode in einer Zelle gegeben ist. [17, 38]



Abbildung 2.4: Auftragung des Potentials unterschiedlicher Elektrodenwerkstoffe gegenüber der zugehörigen Kapazität. Abgewandelt mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature [2], Copyright 2001.

Die in Abbildung 2.4 aufgeführten Werkstoffe erfüllen diese Kriterien mehr oder minder gut. So wäre Lithiummetall in puncto Kapazität und chemischem Potential der ideale Anodenwerkstoff. Der Einsatz von Li-Metallanoden in herkömmlichen Batterien wird bisher aber durch die Inkompatibilität mit den verwendeten Elektrolyten auf wenige Anwendungen z. B. in Primärbatterien limitiert. Ohne die Formierung einer stabilen SEI-Schicht ergeben sich aus dem Wachstum von Li-Dendriten auf der Anode Sicherheitsrisiken, die bisher einer weiteren Verbreitung von Lithiumbatterien im Wege stehen. [2, 6, 49]

In den meisten Lithium-Ionen-Batterien werden daher zur Zeit Kohlenstoffe oder Graphit

auf der Anodenseite eingesetzt. Dies geht zwar mit Einbußen hinsichtlich Kapazität und Zellspannungen einher, die aber durch die hohe Zyklenfestigkeit sowie geringe Kosten ausgeglichen werden [6, 17]. Ein Ansatz zur Kapazitätsteigerung besteht im Austausch der Graphit-Interkalationsanode durch Anodenwerkstoffe, die mit Lithium legieren. Beispielhaft sind hier die Systeme Li-Si [50] und Li-Sn [51] zu nennen, die sich speziell im Falle von Silizium (4212 mA h/g [52]) durch ihre sehr hohe Kapazität auszeichnen. Nachteilig auf die Zyklenstabilität dieser Materialien wirkt sich aber die mit der Lithiierung einhergehende Volumenexpansion aus [53]. Für Siliziumanoden wird eine Zunahme des Volumens um einen Faktor 4 beobachtet [54], wohingegen sich das Volumen einer Graphitanode nur um etwa 10% ausdehnt [6].

Wie bereits in den ersten Lithium-Ionen-Batterien von SONY [22] wird auch heutzutage noch in den meisten Fällen das Material LiCoO₂ auf der Kathodenseite eingesetzt [6, 17]. Der Werkstoff besitzt ein Potential von etwa 3,9 V gegenüber Li/Li⁺ und eine reversibel nutzbare Kapazität von 137 mA h/g [29, 55]. Nachteilig ist die Verwendung von Kobalt im Hinblick auf Kosten und Umweltverträglichkeit des Materials [56]. Ein Kathodenwerkstoff, der angesichts dieser Gesichtspunkte stark im Fokus der Forschung steht, ist das Material LiFePO₄ [57, 58]. Die theoretische Kapazität von LiFePO₄ beträgt 170 mA h/g und das Material zeigt über einen breiten Li-Konzentrationsbereich ein konstantes Spannungsplateau bei 3,4 V gegenüber Li/Li⁺ [59]. Die tatsächlich praktikabel nutzbare Kapazität von LiFePO₄-Kathoden wird jedoch bei hohen Ent-/Ladeströmen durch die schlechte ionische und elektronische Leitfähigkeit des Materials limitiert [59]. Das Bestreben die Energiedichte von Lithium-Ionen-Batterie zu steigern, hat in den letzten Jahren zu einer Intensivierung der Entwicklung von Hochvoltkathodenmaterialien geführt. Mit diesen Kathodenwerkstoffen lassen sich Zellspannungen von über 5 V realisieren. Beispiele für Hochvoltkathodenmaterialien sind die polyanionische Verbindung LiNiPO₄ und das in einer Spinellstruktur kristallisierende LiCoMnO₄ [60]. Ein Faktor, der wesentlich den großflächigen technologischen Einsatz von Hochvoltkathoden limitiert, ist zur Zeit die elektrochemische Stabilität der eingesetzten Elektrolytwerkstoffe (vgl. Abschnitt 2.1.2). Einen essenziellen Fortschritt könnte hier die erfolgreiche Kombination von Hochvoltkathoden mit Festkörperelektrolyten bringen.

Festkörperelektrolyte

In Abbildung 2.5 ist für derzeit gängige Elektrolytwerkstoffe die ionische Leitfähigkeit, welche eine zentrale Eigenschaft eines Elektrolyten darstellt, logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Die Werkstoffe sind in der Auftragung farblich in Flüssig- und Festkörperelektrolyte unterteilt. Bei dieser Kategorisierung werden polymerbasierte Elektrolyte ebenfalls zu den Flüssigelektrolyten gezählt, auch wenn sie in der Literatur teilweise als Festkörperelektrolyt bezeichnet werden [27, 30]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Begriff Festkörperelektrolyt ausschließlich für anorganische, ionenleitende Feststoffe verwendet. Diese lassen sich wiederum gemäß ihrer Materialzusammensetzung in die drei Klassen sulfidische, phosphatische und oxidische Lithiumionenleiter einteilen.

Der Materialüberblick zeigt, dass die Leitfähigkeit der Festkörperelektrolyte im Temperaturbereich zwischen -20 °C und 80 °C teilweise um mehrere Größenordnungen geringer ausfällt als bei herkömmlichen Flüssigelektrolyten. Als Beispiel für einen herkömmlichen organi-



Abbildung 2.5: Auftragung der ionischen Leitfähigkeit gegenüber der inversen Temperatur für unterschiedliche Elektrolytwerkstoffe. Daten entnommen aus [48,61,62].

schen Flüssigelektrolyten lässt sich hier die Lösung des Leitsalzes LiPF₆ in einer Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) mit einer Raumtemperaturleitfähigkeit von 10^{-2} S/cm anführen [63].

Zur Kompensation der geringeren Leitfähigkeit von Festkörperelektrolyten werden mehrere Ansätze verfolgt. Einerseits wird durch die Minimierung der Dicke des Elektrolyten, z. B. über die Elektrolytherstellung in Dünnschichtprozessen, eine Reduzierung des Gesamtwiderstandes der Zelle angestrebt. Andererseits wird durch eine gezielte Werkstoffentwicklung die Leitfähigkeit als intrinsische Materialeigenschaft optimiert.

Im Bereich der sulfidischen Lithiumionenleiter hat dieser Optimierungsprozess mit dem Material $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ einen Werkstoff hervorgebracht, der bei Raumtemperatur eine mit Flüssigelektrolyten vergleichbare Leitfähigkeit $(1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm})$ aufweist. Im Temperaturbereich unterhalb von $-20 \,^{\circ}\text{C}$ ist die Leitfähigkeit sogar derer von Flüssigelektrolyten überlegen. Darüber hinaus besitzt der Werkstoff ein weites elektrochemisches Stabilitätsfenster $(0,5 \text{ V}-5 \text{ V} \text{ vs. Li/Li}^+)$ [61]. Ein Beispiel für einen sulfidischen Lithiumionenleiter aus der Gruppe der schwefelsubstituierten Thio-LISICON-Werkstoffe (*Li SuperIonic Conductor*) [64,65] ist das Material $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$. Die ionische Leitfähigkeit von $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ beträgt $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur und das Material ist auch bei hohen Temperaturen stabil [27]. Nachteilig wirkt sich bei allen sulfidischen Elektrolytwerkstoffen die hygroskopische Natur sowie die Luftempfindlichkeit der Materialien aus, was die Synthese und Prozessierung der Materialien zu vollständigen Zellen erschwert. Zudem wirkt sich die Verwendung von Germanium negativ auf die Materialkosten aus.

Die Klasse der phosphatischen Festkörperelektrolyte lässt sich nochmals in Materialien mit einer NASICON (*Na SuperIonic Conductor*) Struktur [66] und in lithiumionenleitende Gläser [31] untergliedern. Die Materialien der NASICON-Gruppe setzen sich nach der generellen Strukturformel LiM₂(PO₄)₃ (M=Ti⁴⁺,Ge⁴⁺,Hf⁴⁺) zusammen [35]. Ausgehend von dieser Grundstruktur lässt sich der Lithiumgehalt des Materials und einhergehend die Lithiumionenleitfähigkeit durch eine aliovalente Substitution mit einem dreiwertigen Kation (z. B. Al³⁺, Fe³⁺, Sc³⁺) steigern [67]. So wird z. B. durch eine teilweise Substitution von Ti⁴⁺ durch Al³⁺ (Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃) im Volumen eine Ionenleitfähigkeit von $3,4 \cdot 10^{-3}$ S/cm bei Raumtemperatur erreicht [68]. Die totalen Li-Ionen-Leitfähigkeiten für NASICON-Materialien fallen jedoch deutlich geringer aus, was auf die schlechtere Leitfähigkeit der Korngrenzen zurückzuführen ist [69]. Ein weiterer Nachteil der titanhaltigen NASICON-Elektrolyte ist die Inkompatibilität mit Lithiummetallanoden. In Kontakt mit metallischem Lithium wird das Titan reduziert und es bildet sich eine Grenzflächenschicht, die sowohl eine elektronische als auch ionische Leitfähigkeit aufweist. [70]

Der bekannteste Vertreter aus der Gruppe der phosphatischen lithiumionenleitenden Gläser ist Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON). LiPON ist stabil gegenüber metallischem Lithium und hat ein elektrochemisches Stabilitätsfenster von 0V bis 5,5V gegenüber Li/Li⁺. Aufgrund seiner geringen ionischen Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm hat LiPON aber lediglich für die Anwendung in Dünnschichtbatterien eine technologische Relevanz [71–73].

Der Fokus bei der Entwicklung oxidischer Lithiumionenleiter lag in den letzten Jahren auf Materialien, die als Perowskit (ABO₃) oder Granat (A₃B₂C₃O₁₂) kristallisieren. Die Werkstoffe dieser Klasse zeichnen sich unter anderem durch ihr inertes Verhalten gegenüber Luft sowie durch ein weites elektrochemisches Stabilitätsfenster aus. Die bisher erzielten ionischen Leitfähigkeiten liegen aber unter denen der phosphatischen und sulfidischen Festkörperelektrolyten. So liegt die maximale ionische Volumenleitfähigkeit des Perowskites Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ für x = 0,11 bei etwa 1 · 10⁻³ S/cm. Wie bereits bei den NASICON-Materialien diskutiert, fällt die totale Li-Ionen-Leitfähigkeit aufgrund blockierender Korngrenzen mit 1,6 · 10⁻⁴ S/cm aber deutlich geringer aus [74, 75]. Des Weiteren kann Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ wegen des enthaltenen Titans nicht mit stark reduzierenden Anoden wie z. B. metallischem Lithium kombiniert werden [76].

Auf Seiten der granatartigen Lithiumionenleiter konzentriert sich die Forschung in den letzten Jahren auf ein Materialsystem mit einer lithiumangereicherten Granatstruktur, das sich aus Substitutionen (z. B. mit Al [34, 48] oder Ta [77, 78]) innerhalb der grundlegenden Summenformel $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ ableitet. Für eine ausführliche Betrachtung dieses Werkstoffsystems, dessen Analyse ein zentraler Punkt der vorliegenden Arbeit ist, wird an dieser Stelle auf Abschnitt 2.2 verwiesen.

Festkörperbatterien

Abhängig von der Dimensionierung der Zelle werden Festkörperbatterien untergliedert in sogenannte Bulk-Batterien und Dünnschichtbatterien. Bei einer Dünnsichtbatterie misst die Elektrolytschicht nur wenige Mikrometer und der gesamte Querschnitt der Zelle liegt im Bereich von 10 µm bis 20 µm (vgl. Abbildung 2.6). Im Falle der nach dem gegenwärtigen Stand der Technik hergestellten Bulk-Batterien nimmt hingegen alleine der Festkörperelektrolyt noch Dicken von mehreren 100 µm ein. Aber auch hier wird durch den Einsatz innovativer Herstellungsverfahren an einer Reduzierung der Elektrolytdicke und somit des Innenwiderstandes der Batterie gearbeitet.

Neben der Leitfähigkeit des Elektrolytwerkstoffes wirken sich zudem erhöhte Übergangs-



Abbildung 2.6: Planarer Aufbau einer Dünnschichtbatterie. Nachdruck aus [73] mit Genehmigung von Elsevier.

widerstände an den Fest-Fest-Grenzflächen zwischen dem Festkörperelektrolyten und den Elektroden negativ auf die Leistungsfähigkeit aktueller Festkörperbatterien aus (s.a. Abschnitt 2.1.2). Insbesondere im Falle von Dünnschichtbatterien, bei denen die verminderte Leitfähigkeit des Festkörperelektrolyten durch die Minimierung der Schichtdicke kompensiert werden kann, stellt der Grenzflächenwiderstand mitunter den stärker limitierenden Faktor für die Leistungsfähigkeit dar. [79]

Unabhängig von der Zelldimensionierung werden unter dem Aspekt der Forschung verschiedenste Elektrolyt-Elektroden-Kombinationen erprobt. Der Schritt in die Kommerzialisierung blieb aber bis jetzt in erster Linie Dünnschichtbatterien vorbehalten.

Die Entwicklung von wiederaufladbaren Dünnschichtbatterien wurde in den 1990er Jahren durch Forschungsarbeiten von J.B. Bates und N.J. Dudney am Oak Ridge National Laboratory entscheidend vorangetrieben [80–82]. Der in ihren Arbeiten entwickelte Zellaufbau (vgl. Abbildung 2.6) wird auch heute noch häufig als Standard für planare Dünnschichtbatterien angeführt. Die Grundlage für diese Zellarchitektur bildet typischerweise ein isolierendes Substrat, wie z. B. polykristallines Al_2O_3 oder Quarzglas [71]. Auf diesem Substrat werden die einzelnen Batteriekomponenten in sequenzieller Schichtabfolge mittels physikalischer Gasphasenabscheidung deponiert [72]. Die laterale Strukturierung der einzelnen Schichten erfolgt hierbei typischerweise durch den Einsatz verschiedener Sputtermasken, die während der einzelnen Depositionschritte unterschiedliche Bereiche der Probe abschatten [83]. Als erste Komponente wird auf dem Substrat zunächst der Kathodenstromsammler abgeschieden, der üblicherweise aus einer dünnen Gold- oder Platinschicht besteht [71]. Anschließend wird die Dünnschichtkathode aufgebracht. Hierbei kommen vorzugsweise die vier Kathodenwerkstoffe LiCoO₂ [71,84], LiMn₂O₄ [72,85], LiNiO₂ [86] oder V₂O₅ [82,87] zum Einsatz [27]. Ein kritischer Parameter bei der Herstellung der Kathode sind die zur Kristallisation der Materialien erforderlichen Temperaturen. Beispielsweise sind im Falle von $LiCoO_2$ Kristallisationstemperaturen von mehreren 100 °C erforderlich [39,88]. Diese hohen Temperaturen können zu einer gesteigerten Diffusion von Lithium aus der Kathodenschicht in den darunterliegenden Stromsammler bzw. in das Substrat führen. Die damit einhergehende Lithiumverarmung der Kathode ist gleichbedeutend mit einem Kapazitätsverlust und kann im schlimmsten Fall die Zerstörung der Kathode zur Folge haben. Zur Minimierung der Lithiumdiffusion während der Temperaturbehandlung wird daher häufig eine dünne Interdiffusionsbarriere an der Grenzfläche zum Substrat in den Zellaufbau eingefügt oder der Kathodenstromsammler (z.B. leitfähige Nitride) übernimmt diese Funktion [12, 13].

Hompositionen der Zenen sind die Spannangen (C), die Stromatenten (J) and						
die Kapazitäten (C) aufgelistet. Tabelle auszugsweise entnommen aus [27].						
Elektrolyt	Kathode	U[V]	j $[\mu A/cm^2]$	C [$\mu Ah/cm^2$]	Referenz	
$Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$	TiS_2	2,5	16	45-150	[90]	
LiPON	$\rm LiMn_2O_4$	2,5-4,5	2-40	11-81	[85]	
LiPON	$LiCoO_2$	2,0-4,2	50-400	35	[89]	
LiPON	$LiCoO_2$	3,5-4,2	1-5	130	[71]	
LiPON	V_2O_5	$3,\!5-\!3,\!6$	10	6	[87]	
LiPON	$\rm LiMn_2O_4$	1-3,5	>2	18	[91]	
${\rm Li}_{6,1}{\rm V}_{0,61}{\rm Si}_{0,39}{\rm O}_{5,36}$	$LiCoO_2$	1,5-2,7	10-200	4-10	[92]	
	$\begin{array}{c} \text{die Kapazitäten (C}\\ \text{Elektrolyt}\\ \hline\\ \text{LiPON}\\ \hline\\ \text{LiPON}\\ \hline\\ \text{LiPON}\\ \hline\\ \text{LiPON}\\ \hline\\ \text{LiPON}\\ \hline\\ \text{LiPON}\\ \hline\\ \hline\\ \end{array}$	Homportonion der Leich om die Kapazitäten (C) aufgelisteElektrolytKathode $Li_{3,6}Si_{0,6}P_{0,4}O_4$ TiS_2 LiPONLiMn_2O_4LiPONLiCoO_2LiPONLiCoO_2LiPONLiCoO_2LiPONLiCoO_2LiPONLiCoO_2LiPONLiCoO_2LiPONLiCoO_2	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	

Tabelle 2.1: Verschiedene Kompositionen für Dünnschichtbatterien nach [27]. Neben den Kompositionen der Zellen sind die Spannungen (U), die Stromdichten (j) und die Kapazitäten (C) aufgelietet. Tabelle auszugsweise entnommen aus [27]

Im nächsten Depositionsschritt wird die gesamte Oberfläche der Kathode mit einer etwa 1 µm bis 2 µm dünnen Elektrolytschicht bedeckt, die den direkten Elektronenfluss zwischen den beiden Elektroden unterbindet [71, 72]. Aufgrund der geringen Schichtdicken können in Dünnschichtbatterien auch Festkörperelektrolyte eingesetzt werden, deren ionische Leitfähigkeit eher gering ausfällt. In den häufigsten Fällen wird hier auf das Material LiPON zurückgegriffen [71, 85, 87, 89]. Für die Verwendung von LiPON sprechen zum einen die guten elektrochemischen Eigenschaften im Hinblick auf das weite Stabilitätsfenster und die Ausbildung einer stabilen Grenzflächenschicht in Kontakt mit Lithiummetall. Zum anderen lässt sich der Werkstoff verhältnismäßig einfach bei niedrigen Temperaturen als Dünnschicht prozessieren. Zumeist erfolgt die Herstellung mittels Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung unter Einsatz eines Li₃PO₄-Targets in einer N₂-Atmosphäre [31, 72, 73]. Wie der Vergleich unterschiedlicher Zellkompositionen in Tabelle 2.1 zeigt, werden aber auch andere Festkörperelektrolyte in Dünnschichtbatterien eingesetzt.

Auf der Anodenseite findet in erster Linie metallisches Lithium Verwendung [28]. Dieses wird entweder als Dünnschicht mittels thermischer Evaporation aufgebracht [73] oder die Li-Anode wird erst in den ersten Ent-/Ladezyklen zwischen Elektrolyt und Stromsammler geformt. Hierzu muss auf der Kathodenseite ein lithiumhaltiges Material verwendet werden, welches während des Ladeprozesses das Lithium für die Formierung der Anode bereitstellt. Der elektrische Kontakt zur Anode erfolgt gängigerweise über einen dünnen Stromsammler aus Kupfer [71].

Zum Schutz vor äußeren Einflüssen, die in Verbindung mit Lithiummetall heftige chemische Reaktionen auslösen können, wird die Zelle abschließend mit einer passivierenden Schutzschicht bedeckt. Lediglich kleine Bereiche der Stromsammler werden hierbei für die spätere elektrische Kontaktierung der Zelle ausgespart. Als Schutzschicht kommt beispielsweise ein Mehrschichtsystem aus dem Polymer Parylene-C und Titan zum Einsatz [71,72].

Eine klassische technische Anwendung für Dünnschichtbatterien ist der Einsatz in medizinischen Implantaten wie z. B. Herzschrittmachern [28]. Gegenüber der Verwendung herkömmlicher Batterien bietet der Einsatz eines Festkörperelektrolyten hier gleich mehrere Vorteile. Erstens besteht keine Gefahr, dass bei der mechanischen Beanspruchung der Zelle ein Leck entsteht, aus dem der toxische Flüssigelektrolyt austreten könnte. Des Weiteren haben Festkörperbatterien eine höhere Zyklenstabilität, da Degradationsmechanismen, die in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien auf die Lösungsmittel des flüssigen Elektrolyten zurückzuführen sind, außer Kraft gesetzt werden [83].

Weitere Einsatzgebiete für Dünnschichtbatterien ergeben sich aus der stetig fortschreitenden Miniaturisierung portabler elektronischer Systeme, die eine Energiequelle benötigen, die auf einem möglichst kleinen Fußabdruck eine maximale Energiedichte erreichen. Für eine solche Anwendung lassen sich Dünnschichtbatterien wesentlich besser skalieren als konventionelle Batterien, da auf inaktive Komponenten wie den Separator sowie auf die Beimengung von Binder und Additiven verzichtet werden kann [30, 83].

2.2 Betrachtung der untersuchten Werkstoffe

In den folgenden Abschnitten werden die Werkstoffeigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Materialien diskutiert. Im Hinblick auf die Ausrichtung der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt der Diskussion auf der Dünnschichtprozessierung der Werkstoffe mit der Möglichkeit des Einsatzes in einer Dünnschichtbatterie.

2.2.1 Der Kathodenwerkstoff LiCoO₂

Das Material Lithiumkobaltoxid (LiCoO₂), dessen Einsatz als Interkaltionskathode bereits 1981 in einer Publikation von Mizushima *et al.* [19] diskutiert wurde, gilt heute als Prototyp für die Entwicklung von oxidischen Kathoden mit Schichtstruktur [17].

Grundlegende Werkstoffeigenschaften

Lithiumkobaltoxid gehört zu den lithiierten Metalloxiden (LiMeO₂) und kristallisiert in einer α -NaFeO₂-Struktur, die der Raumgruppe R $\bar{3}$ m zugeordnet wird. Die Grundlage dieser Struktur bildet eine dichte Packung von Sauerstoffebenen. Die durch dieses Grundgerüst aufgespannten Ebenen mit Sauerstoffoktaederlücken werden in alternierender Abfolge entlang der [111]-Richtung mit Lithiumatomen und Kobaltatomen besetzt [17, 29, 93]. Somit entsteht eine Schichtstruktur aus einem CoO₂-Wirtsgitter mit Zwischenebenen, in die Lithium ein- bzw. ausgelagert werden kann (vgl. Abbildung 2.7). Werden beim Ladevorgang Lithiumionen aus der Struktur ausgebaut, wird die Ladungsneutralität des Gitters durch die Oxidation von Co³⁺ zu Co⁴⁺ gewahrt. Beim Entladevorgang findet entsprechend eine Reduktion von Co⁴⁺ zu Co³⁺ statt. Das Redoxpaar Co⁴⁺/Co³⁺ liefert hierbei ein Potential von etwa 4,0 V gegenüber Li/Li⁺ [6].

Die Deinterkalation von Lithium hat ebenfalls einen Einfluss auf die Stapelfolge der Sauerstoffoktaeder, sodass sich in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration unterschiedliche Unterstrukturen im Material ausbilden. In Abbildung 2.7b sind die Stapelfolgen von drei dieser Unterstrukturen schematisch dargestellt. In der ersten Struktur, die sich für einen Lithiumgehalt zwischen x=0,3 und 1,0 einstellt und als O3 bezeichnet wird, ordnen sich die Sauerstoffebenen in der Abfolge ABC an. Bei einer vollständigen Lithiumextraktion ist die Stapelfolge der Sauerstoffebenen ABAB, und die Struktur O1 bildet sich im Material aus. Die dritte Unterstruktur, die als H1-3 bezeichnet wird, ist eine Hybridstruktur aus O3 und



Abbildung 2.7: (a) LiCoO₂-Schichtstruktur und (b) unterschiedliche Stapelfolgen der Sauerstoffoktaeder. Nachdruck aus [93], Copyright 1998, American Physical Society.

O1. Hier gibt es Bereiche, die der O3 und andere Bereiche, die der O1 Sauerstoffabfolge zugewiesen werden können. In der H1-3-Anordnung wird angenommen, dass die Li-Ionen lediglich die Oktaederlücken in der O3-Struktur besetzen, da diese energetisch günstiger sind als die entsprechenden Lücken der O1-Struktur. [93]

Neben dieser strukturellen Veränderung der Sauerstoffstapelfolge zeigt LiCoO₂ auch Phasenumwandlungen z. B. im Hinblick auf seine elektronische Natur. Vollständig lithiiertes LiCoO₂ verhält sich wie ein Halbleiter, wohingegen bei Konzentrationen unter x=0,75 in Li_xCoO₂ ein metallisches Leitungsverhalten mit delokalisierten Ladungsträgern einsetzt [93, 94]. Dementsprechend findet innerhalb dieses Konzentrationsbereiches ein Metall-Isolator-Übergang statt, der zu einer gesteigerten elektronischen Leitfähigkeit führt. Hinsichtlich der Verwendung des Materials in einer Lithium-Ionen-Batterie wirkt sich die erhöhte elektronische Leitfähigkeit positiv auf den Elektronentransport zwischen Kathode und Stromsammler aus.

Gemäß der Gibbschen Phasenregel (vgl. Abschnitt 2.1.2) zeichnen sich die Übergänge zwischen den beschriebenen Unterstrukturen des LiCoO₂, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, in der Ent-/Ladekurve des Materials ab. Beginnend bei vollständig lithiiertem LiCoO₂ ist die erste Phasenumwandlung auf den Metall-Isolator-Übergang des Materials (O3(I) \rightarrow O3(II)) zurückzuführen. Hier liegt ein Konzentrationsbereich vor, in dem zwei Phasen koexistieren, was sich im Spannungsprofil durch das für LiCoO₂ charakteristische Plateau bei etwa 3,9 V abzeichnet. Die kristallographische Anordnung bleibt von diesem Übergang unberührt. Als nächstes findet bei einer Lithiumkonzentration von x=0,5 eine weitere Phasenumwandlung statt. Hier vollzieht sich ein Übergang von einer ungeordneten Lithiumverteilung in den Ebenen hin zu einer geordneten Aufreihung der Lithiumatome. Hierdurch kommt es zu einer Ver-



Abbildung 2.8: Auftragung des in Referenz zu Li/Li^+ gemessenen Potentials gegen die Lithiumkonzentraion x(Li) in $\text{Li}_x \text{CoO}_2$. Abbildung entnommen aus [17].

zerrung des Kristallgitters, sodass die hexagonale in eine monokline Einheitszelle verformt wird. Bei fortschreitender Lithiumextraktion stellt sich wieder eine hexagonale Symmetrie ein, die zunächst eine O3- und anschließend eine H1-3-Unterstruktur aufweist. [17, 29, 93] Bei einer vollständigen Delithiierung beträgt die theoretische Kapazität von LiCoO₂ 274 mA h/g. Die tatsächlich nutzbare Kapazität des Materials beschränkt sich aber auf nur 50% dieses Wertes (137 mA h/g). Das Limit für die reversible Ein-/Auslagerung von Lithium liegt bei x=0,5 in Li_{1-x}CoO₂, was einer oberen Spannungsgrenze von etwa 4,2 V entspricht. Innerhalb dieses reversiblen Limits zeigen LiCoO₂-Kathoden eine sehr gute Zyklenstabilität und die Gitterparameter der LiCoO₂-Struktur verändern sich nur geringfügig. Entlang der c-Achse dehnt sich die Kristallstruktur um etwa 3 % aus, was auf eine gesteigerte Abstoßung zwischen den Sauerstoffebenen durch den teilweisen Ausbau des Lithiums zurückzuführen ist. Aufgrund der Oxidation von Co³⁺ zu Co⁴⁺ zeigt demgegenüber der Gitterparameter a bei der teilweisen Auslagerung des Lithiums eine Kontraktion von nahezu einem Prozent. [29,95]

Findet eine Lithiumextraktion jenseits dieser Grenze statt, so wird die Struktur instabil und die Kapazität des Materials nimmt rapide ab. Als Ursache für diesen irreversiblen Kapazitätsverlust werden unterschiedliche Faktoren angeführt, die letztendlich eine mechanische Zerstörung des Kobaltgitters zur Folge haben. So wird z. B. das von Reimers *et al.* [29] beobachtete Ordnen der Lithiumatome bei x=0,5 und die damit verbundene gesteigerte Volumenexpansion des Kobaltgitters als limitierender Faktor diskutiert [17]. Als weitere Ursache für den irreversiblen Kapazitätsverlust wird angeführt, dass die mit der Lithiumextraktion ansteigende Co⁴⁺-Konzentration die Kristallinität der Kathode zerstört [19, 29]. Neben der hier ausführlich diskutierten Schichtstruktur kann Lithiumkobaltoxid auch in einer Spinellstruktur kristallisieren. Diese Spinellstruktur wird bereits bei Temperaturen von etwa 400 °C gebildet [96], wohingegen die Synthese der Schichtstruktur deutlich höhere Temperaturen erfordert. Entsprechend der notwendigen Synthesetemperaturen werden diese

beiden Kristallstrukturen auch als Hochtemperatur- bzw. Tieftemperatur-Phase bezeichnet. Für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien hat sich die Hochtemperatur-Phase aufgrund ihrer besseren elektrochemischen Eigenschaften durchgesetzt [6,96].

Dünnschichtprozessierung

In der Dünnschichtprozessierung kommen unterschiedlichste Herstellungsverfahren zum Einsatz. So werden LiCoO₂-Dünnschichten unter anderem mittels gepulster Laserablation (*pulsed laser deposition, PLD*) [97–99], Magnetron-Kathodenzerstäubung [39,88,100,101], Atomlagenabscheidung [102] oder im Sol-Gel-Verfahren [103,104] hergestellt. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Schichtabscheidung durch die in Kapitel 4 ausführlicher beschriebene Magnetron-Kathodenzerstäubung.



Abbildung 2.9: Schematische Darstellung einer (a) konventionellen Kathode und einer (b) Dünnschichtkathode.

Unabhängig vom Herstellungsverfahren ist zu beachten, dass sich der Aufbau und die Mikrostruktur einer Dünnschichtkathode wesentlich von Kathoden, wie sie in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden, unterscheidet.

Wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt, besteht eine konventionelle Kathode aus einzelnen Partikeln bzw. Agglomeraten des aktiven Kathodenmaterials, die durch einen elektrochemisch inaktiven Binder zusammengehalten werden. Ein typischerweise verwendeter Binder ist das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF). Zusätzlich können der Kathode auch noch weitere Additive zugesetzt sein wie z. B. Leitruß, um einen elektronischen Leitungspfad zwischen aktiven Partikeln und Stromsammler sicherzustellen. Zur Auftragung des Gemisches aus Aktivmaterial, Binder und Leitruß wird unter Verwendung eines Lösemittels ein Schlicker hergestellt, der mittels Rakel-, Schlitzdüsen- oder Rasterwalzenverfahren auf einen metallischen Stromsammler aufgebracht wird. Durch einen anschließenden Trocknungsschritt wird das Lösemittel wieder ausgetrieben und die Kathode wird in einem Kalander verdichtet [6, 17]

In einer Dünnschichtkathode kann auf die Beimengung von Additiven im Allgemeinen verzichtet werden, da eine geringe Leitfähigkeit meist durch die Reduzierung der Schichtdicke $(<10 \,\mu\text{m})$ kompensiert wird. Dudney *et al.* konnten beispielsweise zeigen, dass die Leitfähigkeit des LiCoO₂ ausreicht, um auch bei Dünnschichtkathoden bis zu einer Schichtdicke von 4 µm nahezu die vollständige Kapazität innerhalb des reversiblen Limits auszunutzen [84,105]. In kommerziellen Dünnschichtbatterien werden teilweise sogar Kathoden mit Schichtdicken deutlich über $4\,\mu$ m eingesetzt [105]. Auch der Einsatz von Bindern ist bei einer Dünnschichtkathode ebenfalls nicht erforderlich [30,83]. Darüber hinaus ergibt sich für Dünnschichtkathoden mit relativen Dichten von über 90 % [55,106] ein anderes Benetzungsverhalten mit dem Elektrolyten als bei konventionellen Kathoden mit Porositäten von 30 % bis 50 % [107].

Insgesamt haben diese Unterschiede wiederum zur Folge, dass eine Dünnschichtkathode sich mitunter anders verhält als eine konventionelle Kathode. So wird z. B. beobachtet, dass eine Texturierung der LiCoO₂-Dünnschicht (vgl. Abbildung 2.10) und die damit verbundene Ausrichtung der Lithiumkanäle gegenüber dem Festkörperelektrolyten einen signifikanten Einfluss auf den Lithiumtransport zwischen Kathode und Elektrolyt hat. Dementsprechend ist eine senkrechte Ausrichtung der Lithiumkanäle gegenüber dem Festkörperelektrolyten förderlich für den Transport der Li-Ionen. Dies ist in erster Linie bei einer (110)- und mit leichtem Versatz noch bei einer (101)-Texturierung der Schicht gegeben. Eine parallele Ausrichtung der Lithiumebenen, wie im Falle einer (003)-Orientierung, hat hingegen einen negativen Einfluss auf den Li⁺-Transport. [55, 101]



Abbildung 2.10: Darstellung des Lithiumtransportes zwischen Festkörperelektrolyt und LiCoO₂-Kathode für unterschiedliche Kristallorientierung der Dünnschichten. Grafik abgewandelt aus [101].

Welche Kristallorientierung in der Dünnschicht ausgebildet wird, hängt hierbei zum einen von der Schichtdicke des LiCoO₂ ab. Demnach stellt sich in gesputterten LiCoO₂-Schichten unterhalb einer Dicke von 1 µm bevorzugt eine (003)-Orientierung ein. Oberhalb einer Schichtdicke von 1 µm dominiert hingegen die (110)-Orientierung [39,84]. Zum anderen wirkt sich außerdem die Depositionstemperatur auf die Texturierung der LiCoO₂-Schicht aus. So zeigten Yoon *et al.* [101], dass bei Raumtemperatur gesputterte Schichten eine bevorzugte (003)-Orientierung ausbilden. Die (101)- und (110)-Vorzugsrichtungen bilden sich erst ab Depositionstemperaturen zwischen 300 °C und 400 °C aus. Des Weiteren kann die Texturierung der LiCoO₂-Dünnschicht auch durch die Gitterstruktur des unterliegenden Stromsammlers beeinflusst werden [99].

2.2.2 $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ als keramischer Li-Ionenleiter

Der Werkstoff Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ leitet sich gemäß Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ aus der Tantalsubstitution der lithiumreichen Granatstruktur Li₇La₃Zr₂O₁₂ ab und gehört somit zur Klasse der granatartigen Lithiumionenleiter. In der vorliegenden Arbeit wurde für die untersuchten Dünnschichten ein Tantalgehalt von x=0.4 in Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ ausgewählt, da vorangegangene Untersuchungen am IEK-1¹ von C.-L. Tsai gezeigt haben, dass mit dieser Materialkomposition hohe ionische Leitfähigkeiten bei guter elektrochemischer Stabilität erzielt werden können [78]. Ausgehend von der Grundstruktur Li₇La₃Zr₂O₁₂ werden im Folgenden die grundlegenden Werkstoffeigenschaften dieser Materialklasse und der Einfluss der Substitution diskutiert.



Grundlegende Werkstoffeigenschaften

Abbildung 2.11: (a) Kubische und (c) tetragonale Kristallstruktur für Li₇La₃Zr₂O₁₂, sowie (b) die drei unterschiedlichen Positionierungen der Li-Atome. Grafiken entnommen aus [108, 109].

Erste Publikationen, die den Einsatz von Oxiden mit granatartiger Struktur als mögliche Festkörperelektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien thematisieren, entstanden in den 2000er Jahren in einer Arbeitsgruppe um W. Weppner an der Uni Kiel [33,110,111]. In ihren Arbeiten konnten sie unter anderem zeigen, dass die ionische Leitfähigkeit dieser Materialien durch einen gegenüber der Grundstruktur ($A_3B_2C_3O_{12}$) angereicherten Lithiumgehalt gesteigert werden kann [112]. Für Lithiumlanthanzirkonat mit einem Li-Anteil von 7 in der Summenformel Li₇La₃Zr₂O₁₂ erhielten sie bei Raumtemperatur maximale ionische Leitfähigkeiten um $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm [111]. Seit diesen ersten Veröffentlichungen wurden die Materialeigenschaften von Li₇La₃Zr₂O₁₂ durch eine gezielte Werkstoffentwicklung stetig optimiert, sodass das Material heute zu den vielversprechendsten Elektrolyten für zukünftige Festkörperbatterien zählt [108].

Wie in Abbildung 2.11 dargestellt, setzt sich die Granatstruktur aus unterschiedlichen Sauerstoffpolyedern zusammen. Diese können sich beim $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ sowohl in einer kubischen als auch in einer verzerrten tetragonalen Kristallstruktur anordnen. In der kubischen Struktur, die eine Hochtemperaturmodifikation darstellt und der Raumgruppe Ia $\bar{3}$ d zugeordnet

 $^{^1\}mathrm{IEK}$ -1: Institut für Energie- und Klimaforschung - Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren, Forschungszentrum Jülich GmbH



Abbildung 2.12: Leitungspfad f
ür den Lithiumtransport in tetragonalem Li₇La₃Zr₂O₁₂. Nachdruck mit Genehmigung von [115], Copyright 2014, American Chemical Society.

wird, besetzen die Lithiumionen eine Tetra- und eine Oktaederlücke. Diese beiden Positionen werden als Li(1) und Li(2) bezeichnet. In der tetragonalen Anordnung (Raumgruppe: I4₁acd) ergibt sich zusätzlich noch eine weitere verzerrte Oktaederlücke für die Li-Ionen, die als Li(3) bezeichnet wird (vgl. Abbildung 2.11b). Ein kontinuierlicher Leitungspfad für den Transport von Lithiumionen ergibt sich in den beiden Strukturen aus der Verbindung der mit Lithium besetzten Tetraeder und Oktaeder über gemeinsame Flächen (vgl. Abbildung 2.12) [108,109]. Über diesen Leitungspfad lassen sich in der tetragonalen Struktur, die die bei Raumtemperatur stabile Phase darstellt, relativ geringe ionische Leitfähigkeiten von etwa 10^{-6} S/cm erzielen. In der kubischen Kristallstruktur fällt die Leitfähigkeit um etwa zwei Größenordnungen höher aus [108, 109]. Bisher konnte noch nicht abschließend geklärt werden, woraus die Unterschiede in der Leitfähigkeit der beiden Strukturen resultieren. Darüber hinaus wird zur Zeit auch noch kontrovers diskutiert, ob ausschließlich die Ausbildung der kubischen Phase ausschlaggebend für eine gute Leitfähigkeit ist, oder ob ein variierender Lithiumgehalt im Material einen stärkeren Einfluss hat [48, 113-115]. Beispielsweise konnten Tsai et al. mit ihren Experimenten zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der ionischen Leitfähigkeit und dem Lithiumgehalt im Li₇La₃Zr₂O₁₂, der über die Temperaturbehandlung des Werkstoffes variiert wurde, besteht [48].

Ein Ansatz, um sowohl die kubische Kristallstruktur bei Raumtemperatur zu stabilisieren als auch gezielt den Lithiumgehalt im Material zu variieren, ist die aliovalente Substitution der grundlegenden Summenformel Li₇La₃Zr₂O₁₂ mit z. B. Al³⁺ [34, 48, 116] oder Ta⁵⁺ [77, 78, 116]. Im Falle einer Substitution mit Aluminium erfolgt eine trivalente Substitution auf dem Lithiumplatz gemäß $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12})$ [34]. Bei Einsatz von Tantal geht eine teilweise Substitution des Zirkons gemäß $2r^{4+} \rightarrow Ta^{5+}$ mit einer Verringerung der Lithiumkonzentration einher. In Bulk-Proben dieses Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂-Systems konnten mit einem Tantalanteil von x=0,4 bereits ionische Leitfähigkeiten von bis zu 1,18 · 10⁻³ S/cm bei Raumtemperatur erreicht werden [78].

Ein weiterer Vorteil von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ gegenüber anderen Festkörperelektrolyten ist die gute elektrochemische Stabilität des Materials, die auch bei Substitution mit hohen Tantalgehalten weiterhin bestehen bleibt [117, 118]. Der Werkstoff ist zum einen in Verbindung mit extrem reduzierenden Anoden wie Lithiummetall stabil [119]. Zum anderen birgt das breite elektrochemische Stabilitätsfenster bis 8 V gegenüber Li/Li⁺ ein großes Potential für den Einsatz von Hochvoltkathodenmaterialien [48].

Hinsichtlich der Kombination mit Kathodenwerkstoffen stellt aber die chemische Stabilität der Elektrolyt-Kathoden-Grenzfläche mitunter eine Herausforderung dar. So berichten z. B. Kim *et al.* [120], dass Li₇La₃Zr₂O₁₂ bei einer Temperatur von 700 °C mit dem Kathodenwerkstoff LiCoO₂, unter Bildung einer etwa 50 nm dicken La₂CoO₄-Grenzschicht, reagiert. Die Ausbildung dieser La₂CoO₄-Schicht wirkt sich negativ auf die De-/Interkalation von Lithium an der Grenzfläche aus und kann vor allem im planaren Aufbau einer Dünnschichtbatterie zur vollständigen Zerstörung der dünnen Kathode führen. Im Bereich der Bulk-Batterien gibt es bereits einige Veröffentlichungen, die den erfolgreichen Aufbau einer Festkörperbatterie mit granatartigem Festkörperelektrolyten beschreiben [121–123].

Synthesewege für Li₇La₃Zr₂O₁₂

Eine gängige Syntheseroute für Li₇La₃Zr₂O₁₂-Pulver stellt die sogenannte Festkörperreaktion dar. In diesem Verfahren werden zunächst im Verhältnis der angestrebten Stöchiometrie Oxide der Einzelkomponenten vermischt. Anschließend durchläuft dieses Ausgangspulver mehrere Kalzinierungsschritte, in denen sich aus den Mischoxiden die Li₇La₃Zr₂O₁₂-Phase formt. Die Kalzinierung des Pulvers erfolgt je nach gewähltem Substituenten bei Temperaturen zwischen 850 °C und 1000 °C. In einem abschließenden Sinterprozess bei etwa 1000 °C bis 1200 °C lässt sich aus dem kalzinierten Pulver eine ionenleitende Keramik mit relativen Dichten von über 90 % herstellen [48, 78].

Während der beschriebenen Hochtemperaturbehandlungen können leicht flüchtige Lithiumverbindungen freigesetzt werden, sodass die Einstellung eines exakten Lithiumgehaltes eine kritische Größe bei der Herstellung von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ -Pulver darstellt. Zur Kompensation eines etwaigen Lithiumverlustes wird daher bei der Einwaage der Startpulver meist ein Überschuss an Lithium beigegeben [34, 48, 77, 118].

Für die Dünnschichtprozessierung von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2O_{12}$ wird der Einsatz von unterschiedlichsten Techniken erprobt. Aus dem Bereich der physikalischen Gasphasenabscheidung gibt es z. B. Publikationen, die die Herstellung mittels gepulster Laserablation (PLD) [124, 125] oder mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung [126, 127] thematisieren. Des Weiteren gibt es auch chemische Syntheserouten wie z. B. Sol-Gel-Verfahren [16, 128] oder metallorganische Gasphasenepitaxie [129].

Mit den aufgelisteten Verfahren war es bereits möglich, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Dünnschichten mit der kubischen Kristallstruktur herzustellen, aber bisher liegen die ionischen Leitfähigkeiten der Schichten deutlich unter den Werten, die mit gesinterten $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Tabletten erreicht wurden. So wurden z. B. für kristalline $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Dünnschichten, die bei 700 °C mittels PLD epitaktisch abgeschieden wurden, nur Leitfähigkeiten von etwa $1,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm erreicht [125].

Wie bereits bei der Pulversynthese erwähnt, stellen auch bei der Dünnschichtabscheidung die hohen Temperaturen, die zur Kristallisation erforderlich sind, einen kritischen Prozessparameter dar. Der hiermit einhergehende Lithiumverlust führt häufig zur Ausbildung einer La₂Zr₂O₇-Nebenphase [16, 128].
Im Falle der Dünnschichtprozessierung ist die Abstimmung des exakten Lithiumgehaltes aufgrund der geringen Absolutmengen mitunter als noch diffiziler einzuschätzen als bei der $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -Pulverherstellung. Hinzu kommt, dass ein quantitativer Nachweis von Lithium, der für eine gezielte Prozessoptimierung im Hinblick auf den Lithiumgehalt erforderlich wäre, in Dünnschichten deutlich aufwendiger ist.

Im 3. Kapitel wird genauer beleuchtet, was die Schwierigkeiten bei der Quantifizierung von Lithium sind und wie die Sekundärionenmassenspektrometrie eingesetzt werden kann, um den Lithiumgehalt in Dünnschichten zu bestimmen.

3 Analyseverfahren und Messparameter

Die Detektion und insbesondere der quantitative Nachweis von Lithium in dünnen Schichten stellt eine besondere Herausforderung in der Dünnschichtanalytik dar. Der tabellarische Vergleich gängiger Analyseverfahren (Tabelle 3.1) verdeutlicht, dass einige Techniken gar nicht oder nur mit Einschränkungen hinsichtlich Nachweisempfindlichkeit oder Ortsauflösung für den Lithiumnachweis geeignet sind.

Tabelle 3.1: Vergleich unterschiedlicher Methoden zur Elementanalyse. Daten entnommen aus [130–132].

	EDX	XPS	ICP-MS	NRA	GDOES	SIMS
Detektierbare Elemente	ab B	ab Li	Diverse	H-P	Alle	Alle
Laterale Auflösung [µm]	~ 1	3	N/A*	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$	~ 1
Tiefenauflösung [nm]	$\sim 10^3$	~ 1	N/A*	~ 10	$< \! 10$	1
Nachweisgrenze [at.%]	$_{0,1}$	$_{0,1}$	10^{-9}	10^{-3}	10^{-4}	$< 10^{-4}$
Quantitativ	ja	ja	ja	ja	ja**	ja ^{**}

* nicht anwendbar

 ** mit bekannten Referenz
proben

Bedingt durch die niedrige Ordnungszahl von Lithium (Z=3), ist z. B. die Detektion mit Verfahren, die Röntgen- oder Elektronenstrahlen zur Materialanregung verwenden und auf der Wechselwirkung mit der Elektronenhülle beruhen, nicht oder nur eingeschränkt möglich. So zählen beispielsweise die energie- bzw. wellenlängendispersive Röntgenspektroskopien (EDX/WDX), die in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) häufig zur Dünnschichtanalytik eingesetzt werden, zu den Techniken, mit denen Lithium nicht nachweisbar ist¹. Ebenfalls nachteilig wirkt sich bei diesen Methoden die schlechte Tiefenauflösung aus, die durch die charakteristische Anregungsbirne des Elektronenstrahls auf typischerweise etwa 1 µm limitiert ist. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) ist der Nachweis von Lithium möglich, aber nur mit geringer Sensitivität. Insbesondere in Verbindung mit Übergangsmetallen wirkt sich zusätzlich die Überlappung der entsprechenden Emissionslinien negativ auf die Nachweisempfindlichkeit von Lithium aus [133].

Im Hinblick auf die Nachweisempfindlichkeit lassen sich mit Techniken aus dem Bereich der Massenspektrometrie deutlich bessere Ergebnisse erzielen. Beispielhaft ist hier die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) mit Nachweisgrenzen von 10^{-9} at.% anzuführen. Dieser Methode mangelt es aber an jeglicher Tiefen- oder Ortsauflösung, sodass nur mittlere Konzentrationswerte über ein bestimmtes Probenvolumen bestimmt werden können. Ein massenspektrometrisches Analyseverfahren, das sich sowohl

¹Prinzipiell ist Lithium mit fensterlosen EDX/WDX-Detektoren detektierbar, aber der geringe Wirkungsquerschnitt wirkt sich negativ auf die Nachweisqualität und -sensitivität aus.

hinsichtlich einer guten Nachweisgrenze als auch durch eine entsprechende laterale Auflösung wie auch Tiefenauflösung für den Nachweis von Lithium in Dünnschichten auszeichnet, ist die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS). Mit der SIMS lassen sich bei einer Tiefenauflösung von 1 nm und Nachweisgrenzen von unter 10^{-4} at.% Tiefenprofile von Dünnschichtsystemen aufnehmen, deren Schichtdicken im Mikrometerbereich liegen. Eine zur SIMS komplementäre Technik, die aber eine geringere laterale Auflösung sowie Tiefenauflösung aufweist, ist die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES). Beide Techniken haben aber den Nachteil, dass der quantitative Elementnachweis nur über zusätzliche Messungen an Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung geführt werden kann.

Einen direkten quantitativen Lithiumnachweis ermöglichen Beschleuniger gestützte Analyseverfahren wie z. B. die nukleare Reaktionsanalyse (NRA). Der Einsatz eines Teilchenbeschleunigers stellt aber eine deutlich höhere Anforderung im Hinblick auf die notwendige Messinfrastruktur dar, sodass sich diese Techniken eher für einzelne Referenzmessungen eignen als für kontinuierliche Analysen im Zuge der Materialentwicklung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stellen die SIMS und die NRA die zentralen Analyseverfahren dar. Die Beschreibung dieser Messmethoden erfolgt daher in ausführlicherer Form in den ersten zwei Abschnitten des 3. Kapitels. Die Methodik zur elektrochemischen Charakterisierung der Dünnschichten, die neben den Analyseverfahren zum Elementnachweis einen wichtigen Stellenwert im Rahmen dieser Arbeit hat, wird in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Die zusätzlich zu diesen Verfahren eingesetzten Techniken z. B. zur Kristall- (XRD) oder Mikrostrukturanalyse (REM) werden in Kürze im letzten Abschnitt des Kapitels vorgestellt. Dieser Abschnitt beschränkt sich aber im Wesentlichen auf die Beschreibung der verwendeten Gerätschaften und Messparameter ohne eine detaillierte Erläuterung der jeweiligen Messprinzipien.

3.1 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Mit der Eigenschaftskombination aus hoher Nachweisempfindlichkeit und guter Ortsauflösung liefert die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ideale Grundvoraussetzungen für die Analyse von lithiumhaltigen Dünnschichten. Dementsprechend gibt es bereits eine Vielzahl von Publikationen, in denen die SIMS eingesetzt wird, meist in Kombination mit anderen analytischen Methoden wie z. B. XPS, um unterschiedlichste Fragestellungen aus dem Bereich der Lithium-Ionen-Technologie zu untersuchen.

Die Einsatzgebiete der SIMS erstrecken sich hierbei von grundlegenden Untersuchungen bei der Entwicklung neuer Batteriewerkstoffe bis hin zur post mortem Analyse von Komponenten aus zyklierten Zellen. So setzen z. B. Tadanaga *et al.* die Technik ein, um die qualitative Lithiumverteilung in Li₇La₃Zr₂O₁₂-Dünnschichten bei unterschiedlichen Syntheseparametern zu veranschaulichen [16]. Ferner wird die Methode bei der Prozessierung von Dünnschichtelektroden verwendet, um die Lithium-Interdiffusion zwischen Elektrodenschicht und unterliegendem Substratmaterial zu untersuchen [12, 13].

Ein Beispiel für den Einsatz der SIMS auf dem Gebiet der post mortem Analyse von zyklierten Lithium-Ionen-Batterien ist die Untersuchung der Grenzflächenschicht zwischen Flüssigelektrolyt und Elektrode [134, 135]. Des Weiteren gibt es diverse Veröffentlichungen, in denen mittels SIMS die ladezustandsabhängige qualitative Lithiumverteilung in unterschiedlichsten Dünnschichtelektroden charakterisiert wird [9–11, 14, 15]. Arbeiten, in denen der Lithiumgehalt von Batteriefunktionsschichten mittels SIMS quantifiziert wird, wurden aber bisher noch nicht veröffentlicht.

In den folgenden Abschnitten wird, nach einer einleitenden Beschreibung des grundlegenden Messprinzips, die in der vorliegenden Arbeit verfolgte Methode für die Quantifizierung von Lithium diskutiert. Die Beschreibung der theoretischen Grundlagen stellt hierbei aber nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, sondern konzentriert sich auf die wesentlichen Aspekte, die für diese Arbeit relevant sind. Die getroffenen Aussagen sind in erster Linie den Quellen [130, 131, 136] entnommen, auf die hier für ein tiefer greifendes Verständnis verwiesen sei.

3.1.1 Messprinzip



Abbildung 3.1: Generierung von Sekundärteilchen aus dem Festkörper unter Ionenbeschuss. Das auftreffende Primärion induziert eine lineare Stoßkaskade, an deren Ende die Emission von Sekundärteilchen steht. Grafik abgewandelt aus [137].

Die SIMS wird zu den Verfahren der Ionenstrahlanalytik gezählt und basiert auf der Wechselwirkung einer Probe mit einem fokussierten Ionenstrahl.

Beim Auftreffen des Ionenstrahls werden die kinetische Energie und der Impuls der Primärionen über elastische sowie inelastische Stoßprozesse auf die Atome in der Probe übertragen. Die hierbei in Bewegung versetzten Festkörperatome stoßen wiederum weitere Atome an, sodass sich eine Stoßkaskade im Festkörper ausbildet (vgl. Abbildung 3.1). Innerhalb dieser Stoßkaskade kann es zur Desorption von Teilchen aus den ersten zwei Monolagen des Festkörpers kommen, wenn die induzierte Energie die Oberflächenbindungsenergie übersteigt und der übertragene Impuls zumindest teilweise senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet ist. Das Herausschlagen der Sekundärteilchen aus dem Festkörper wird auch als Sputtern bezeichnet. [130, 131]

Als weitere Folge der Stoßkaskade kommt es außerdem zu einer ionenstrahlinduzierten Umverteilung der Festkörperatome, die sich näherungsweise bis zur Eindringtiefe des Primärions erstreckt. In Abhängigkeit der Energie, des Einfallswinkels sowie der Masse des Primärions liegt die Eindringtiefe und somit die Dicke dieses veränderten Probenbereiches, der letztendlich die Tiefenauflösung der SIMS limitiert, in der Größenordnung einiger Nanometer [138].

Die Vielfalt der gesputterten Sekundärteilchen reicht von Elektronen über neutrale sowie ionisierte Atome bis hin zu geladenen und ungeladenen Molekülfragmenten. Für die SIMS-Analyse zugänglich sind aber nur die ionisierten Spezies, die auch als Sekundärionen bezeichnet werden und nur etwa 1% aller Sekundärteilchen ausmachen [136]. Diese werden über eine Extraktionsspannung einem Massenspektrometer zugeführt, in dem dann eine isotopengenaue Zuordnung der unterschiedlichen Sekundärionen gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/q) erfolgt [130]. Mit welcher Polarität die Sekundärionen emittiert werden, ist hierbei unabhängig vom Ladungszustand der Atome im Festkörper [138]. Prinzipiell gilt, dass Elemente mit einer hohen Elektronenaffinität vorzugsweise als negative Ionen austreten, wohingegen die Emission von positiven Ionen für Elemente mit geringer Ionisierungsenergie wahrscheinlicher ist [131].



Abbildung 3.2: (a)Oberflächenanalyse und (b)Tiefenprofilierung im Dual-Beam-Modus eines Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometers. In abgewandelter Form aus [139].

Neben der Oberflächenanalyse (Abbildung 3.2a) kann die SIMS auch eingesetzt werden, um die Elementzusammensetzung in Abhängigkeit der Probentiefe zu untersuchen. Für die Aufnahme eines solchen Tiefenprofils wird mit dem Ionenstrahl das Probenmaterial kontinuierlich abgetragen und die erzeugten Sekundärionen werden im Massenspektrometer analysiert.

In einem Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometer, wie es auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt wird, erfolgt die Messung von Tiefenprofilen durch den kombinierten Einsatz zweier unabhängiger Ionenstrahlen (Abbildung 3.2b). In diesem sogenannten Dual-Beam-Modus sind die Analyse und der Abtrag der Probenoberfläche zeitlich getrennt, sodass der jeweilige Ionenstrahl unter optimalen Arbeitsbedingungen für die jeweilige Aufgabe betrieben werden kann. Der gepulste Analysestrahl ist auf eine optimale räumliche wie auch zeitliche Fokussierbarkeit und eine Maximierung der Sekundärionenausbeute ausgelegt [140]. Zu den Primärionen, die typischerweise für die Analyse anorganischer Feststoffe eingesetzt werden, gehören Gallium, Gold und Bismut. Im Falle von Gold und Bismut kommen neben Au⁺ bzw. Bi⁺ auch polyatomare Ionenstrahlen (Au_n^+, Bi_n^+) zur Anwendung. Die Energie der Primärionen liegt im Bereich einiger 10 keV [130, 138].

Für den Materialabtrag wird in den meisten Fällen ein Cs⁺- oder O_2^+ -Ionenstrahl mit deutlich geringeren Energien im Bereich zwischen 0,25 keV und 2 keV eingesetzt [130, 138]. Im Vergleich zum gepulsten Analysestrahl arbeitet der Sputterstrahl aber mit deutlich höheren Stromdichten, sodass insgesamt ein hundert- bis tausendmal größerer Materialabtrag erreicht wird als bei der Analyse [141].

Neben der Materialerosion wird der Sputterstrahl außerdem noch genutzt, um durch eine Oberflächenkonditionierung die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Sekundärteilchen zu erhöhen [140]. So geht z. B. der Einsatz von Cäsium als Sputterion mit einer erhöhten Emission von negativen Sekundärionen einher und die Ausbeute positiver Sekundärionen kann durch Sauerstoffbeschuss gesteigert werden [142].

Die Abhängigkeit der Sekundärionenausbeute von der chemischen Umgebung sowie die polaritätsabhängige, bevorzugte Emission unterschiedlicher Elemente hat drastische Auswirkungen auf die bei der SIMS gemessenen Intensitäten. Durch welche Faktoren die Sekundärionenintensität beeinflusst wird und wie aus der gemessenen Intensität die Konzentration einzelner Elemente bestimmt werden kann, wird im folgenden Abschnitt genauer thematisiert.

3.1.2 Quantifizierungsansatz mittels relativer Sensitivitätsfaktoren

Matrixeffekt

Die gemessene Sekundärionen
intensität eines Elementes (I_E^{\pm}) lässt sich durch die SIMS-Gleichung über den Formel
zusammenhang

$$I_E^{\pm} = i_P \cdot Y_E \cdot \alpha_E^{\pm} \cdot \eta_A \cdot c_E \tag{3.1}$$

mit der Konzentration des entsprechenden Elementes (c_E) verknüpfen. Neben der Konzentration fließen in die Berechnung außerdem noch der Primärionenstrom (i_P) , die elementspezifische Sputterausbeute (Y_E) sowie die Ionisierungswahrscheinlichkeit (α_E^{\pm}) und die Transmission des Massenspektrometers (η_A) ein. Der Primärionenstrom sowie die Transmission des Massenspektrometers, die ein Maß dafür ist, welcher Anteil der generierten Sekundärteilchen letztendlich den Detektor des Massenspektrometers erreicht, sind unabhängig von der untersuchten Probe. Im Gegensatz dazu zeigen die Sputterrate und die Ionisierungswahrscheinlichkeit, die sich zur Sekundärionenausbeute (Y_E^{\pm})

$$Y_E^{\pm} = Y_E \cdot \alpha_E^{\pm} \tag{3.2}$$

zusammenfassen lassen, eine drastische Abhängigkeit sowohl vom detektierten Element als auch von der chemischen Umgebung des Elementes. [131]

Im Falle der Sputterrate kann es bei Mischkristallen mit Elementen unterschiedlicher Masse zu einem präferenziellen Sputtern innerhalb der Verbindung kommen. Dies hat zur Folge, dass das Targetmaterial nicht gemäß seiner Stöchiometrie abgetragen wird, was sich nach Gleichung 3.1 auf die gemessene Intensitätsverteilung bei der SIMS auswirkt. [136]

Für den Ionisierungsprozess der Sekundärteilchen gibt es keine universelle Beschreibung, sondern unterschiedliche Modelle, deren Gültigkeit durch die zugrundeliegenden Annahmen auf bestimmte Probenbeschaffenheiten limitiert ist. Es gibt Theorien, bei denen die Ionisation innerhalb der Stoßkaskade durch das Aufbrechen ionischer Bindungen stattfindet, sodass die Sekundärteilchen bereits als Ionen herausgeschlagen werden (*bond breaking model*). In anderen Modellen treten die Teilchen elektrisch neutral aus dem Festkörper aus und die Anregung erfolgt im oberflächennahen Bereich durch den Elektronenaustausch mit Oberflächenatomen (*surface excitation model*). Beiden Modellen ist zu Eigen, dass die Ionisierungswahrscheinlichkeit eines Elements (α_E^{\pm}) in gravierender Form von der chemischen Umgebung, der sogenannten Matrix, des Elementes abhängig ist [131,143].

Die Abhängigkeiten der Sekundärionenausbeute, auch als Matrixeffekt [144] bezeichnet, haben zur Folge, dass sich bei der Interpretation von SIMS-Daten kein linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Elementkonzentration herstellen lässt. Getrieben durch Matrixeffekte kann die Sekundärionenintensität eines Elementes gleicher Konzentration in unterschiedlichen Matrixumgebungen um mehrere Größenordnungen variieren. Diese Variation beschränkt sich dabei nicht nur auf unterschiedliche Proben, sondern auch bei ein und derselben Probe kann beispielsweise der Übergang von einer sauerstoffreichen Oberfläche hin zu tieferen Schichten bereits mit deutlichen Intensitätsänderungen einhergehen.

Relative Sensitivitätsfaktoren

Die Konvertierung einer SIMS-Messung in ein tiefenaufgelöstes Konzentrationsprofil $(c_E(z))$ lässt sich im Wesentlichen in zwei Schritte unterteilen.

Im ersten Schritt wird der Intensitätsverlauf, der zunächst nur als Funktion der Sputterzeit (I(t)) gemessen wird, in eine Auftragung der Intensität gegenüber der Probentiefe (I(z)) umgerechnet. Diese Tiefenkalibration erfordert die nachträgliche Vermessung des SIMS-Kraters, der durch den Ionenbeschuss im Probenmaterial entstanden ist. Unter Annahme eines über die Sputterzeit (t_s) konstanten Materialabtrages lässt sich dann aus der Kratertiefe (d_c) gemäß

$$\dot{z}(t) = \frac{d_c}{t_s} \tag{3.3}$$

eine Erosionsrate bestimmen, mit der die Zeitskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden kann. Im Falle eines Mehrschichtsystems verliert die Annahme einer konstanten Erosionsrate ihre Gültigkeit, da die Sputterrate eine materialabhängige Größe darstellt. Dementsprechend muss dann für jede einzelne Schicht eine separate Erosionsrate ermittelt werden. [131]

Im zweiten Schritt der Konzentrationsbestimmung wird die gemessene Sekundärionenintensität in eine Elementkonzentration umgerechnet. Einen Ansatz für diese Umrechnung liefert die Methode der relativen Sensitivitätsfaktoren, die beispielsweise eingesetzt wird, um Implantationsprofile zu quantifizieren [145,146]. Der relative Sensitivitätsfaktor (RSF_M^E) verknüpft gemäß

$$\frac{I_M}{c_M} = RSF_M^E \cdot \frac{I_E}{c_E} \tag{3.4}$$

das Verhältnis aus der gemessenen Intensität (I_M) und der Konzentration (c_M) eines Matrixelementes mit dem entsprechenden Verhältnis eines nachzuweisenden Elementes (I_E/c_E) . Im Falle des angeführten Beispiels eines Implantationsprofils ist der Dotierstoff das entsprechend zu quantifizierende Element und als Matrixelement wird ein Element, das Hauptbestandteil des Substrates ist, herangezogen. Unter der Annahme, dass die Konzentration des Matrixelementes über die Sputtertiefe konstant ist, lässt sich Gleichung 3.4 zu

$$c_E = RSF_M^{\prime E} \cdot \frac{I_E}{I_M} \tag{3.5}$$

vereinfachen, sodass die Elementkonzentration c_E bei bekanntem RSF aus dem Intensitätsverhältnis des Elementes zur Matrixreferenz bestimmt werden kann. Die Zusammenführung mehrerer Konzentrationen (c_i , mit i=1 bis j), die auf Basis von RSF bestimmt wurden, erfolgt letztendlich durch Gleichung 3.6. [130, 147]

$$c_i = \frac{I_i \cdot RSF_M^{\prime i}}{\sum \left(I_j \cdot RSF_M^{\prime j}\right)}, \text{ mit } i \in j.$$

$$(3.6)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Sekundärionenausbeute sowohl elementspezifisch als auch matrixabhängig ist, muss die experimentelle Bestimmung eines RSF für jede relevante Element-Matrix-Kombination separat durchgeführt werden. Hierfür werden typischerweise Referenzproben vermessen, deren Elementzusammensetzung bekannt ist und deren chemische Komposition der zu untersuchenden Probe möglichst nahe kommt. Herstellen lassen sich solche Referenzprobensysteme z. B. über Ionenimplantation bekannter Elementkonzentrationen in unterschiedliche Matrixumgebungen oder durch eine komplementäre Messung mit einem quantitativen Analyseverfahren (z. B. NRA oder ICP-MS).

3.1.3 Messaufbau und Messparameter

Die SIMS-Messungen in dieser Arbeit wurden am ToF-SIMS IV (ION-TOF GmbH) des ZEA-3¹ durchgeführt. Wie der schematischen Skizze in Abbildung 3.3 zu entnehmen ist, bildet eine Probenkammer mit Ultrahochvakuum die Grundlage des Messaufbaus. Der Druck in der Probenkammer liegt im Bereich von 10^{-9} mbar und die Beladung selbiger erfolgt über eine Transferkammer, sodass das Vakuum zum Probeneinbau nicht gebrochen werden muss. Durch das Ultrahochvakuum wird die Oberflächenkontamination der Probe mit Restgas und somit eine mögliche Verfälschung der Messergebnisse auf ein Minimum reduziert.

An die Probenkammer schließen sich weitere Vakuumsäulen an, die die Ionenquellen (LMIS, DSC) sowie das Flugzeitmassenspektrometer (ToF-MS) beinhalten. In



Abbildung 3.3: Messaufbau [148].

¹ZEA-3: Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik, Forschungszentrum Jülich GmbH

der Messanordnung treffen die Ionenstrahlen unter einem Winkel von 45° auf die Probenoberfläche auf und die Sekundärionenextraktion erfolgt senkrecht zur Oberfläche. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Elektronenkanone in der Abbildung nicht eingezeichnet. Mit dieser lassen sich niederenergetische Elektronen (20 eV) auf die Probe lenken, um so einer möglichen Aufladung der Probenoberfläche während des Sputterprozesses entgegenwirken zu können.

Primärionen

In der vorliegenden Konfiguration ist das TOF-SIMS IV mit drei unterschiedlichen Ionenquellen ausgestattet. In einer Flüssigmetallionenquelle (*liquid metal ion source, LMIS*) werden über Feldemission Bismut-Clusterionen $(Bi_1^+, Bi_3^+, Bi_3^{++})$ erzeugt. Hierzu wird zunächst ein kleines Reservoir mit Bismut aufgeschmolzen, welches sich dann über eine dünne Metallspitze legt. Durch Anlegen einer hohen Extraktionsspannung ($U_e \sim 10 \, \text{kV}$) bildet das flüssige Metall einen sogenannten Taylor-Konus [149] aus, an dessen Spitze durch die hohe elektrische Feldstärke Ionen austreten. Eine anschließende Ionenoptik selektiert die für die Messung gewählte Spezies der Bi-Clusterionen und rastert den Ionenstrahl über die Probe. In einer zusätzlichen Vakuumsäule sind zwei weitere Ionenquellen (*dual source column,* DSC) installiert, die für die Probenerosion eingesetzt werden. Zum einen befindet sich hier eine Cäsiumquelle, in der durch thermische Ionisation Cs-Ionen erzeugt werden. Zum anderen können in einer zweiten Quelle Gasatome (z. B. O₂ oder Xe) über Elektronenstöße ionisiert werden (*electron impact source, EI*).

Sofern nicht anders angeben, wurde für die Tiefenprofile in der vorliegenden Arbeit ein gepulster Bi_3^+ -Analysestrahl (25 keV, 1 ns-Pulsbreite) mit einem Strahldurchmesser von etwa 1 µm eingesetzt und als Sputterion wurde Cs^+ (2 keV) verwendet. Die analysierte Fläche beträgt typischerweise 82 µm x 82 µm bei einem Cs⁺-Sputterkrater von 300 µm x 300 µm. Durch die Überdimensionierung des Sputterkraters und die Zentrierung des Analysebereiches in selbigem wird garantiert, dass das Tiefenprofil nicht fälschlicherweise den Kraterrand abbildet. In der zeitlichen Abfolge der Ionenstrahlen rastert der gepulste Bi_3^+ -Strahl zunächst den Analysebereich ab, der in Array von 128 x 128 Pixeln unterteilt ist. Die einzelnen Pulse des Bi_3^+ -Strahl werden in einem zeitlichen Abstand von 100 µs auf die Probe gegeben, sodass die generierten Sekundärionen in dem Zeitfenster zwischen den Pulsen im ToF-MS analysiert werden können. In Anbetracht der Pixelzahl dauert ein gesamter Analysezyklus demnach etwa 1,6 s. Danach wird der Sputterstrahl für 4 s auf die Probe gerichtet und die Elektronenkanone zugeschaltet, um eine Aufladung der Probenoberfläche zu kompensieren. Dieser Operationsmodus mit zeitlich klar getrennter Abfolge von Analyse und Probenerosion wird als *non interlaced mode* bezeichnet [136, 150].

Flugzeitmassenspektrometer

Für die Trennung der Sekundärionen gemäß ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses wird beim ToF-SIMS IV ein Flugzeitmassenspektrometer (*time-of-flight*, *ToF-MS*) mit integriertem Reflektron eingesetzt.

Im TOF-MS werden die Sekundärionen zunächst in einem homogenen elektrischen Feld mit der Beschleunigungsspannung U_0 beschleunigt (vgl. Abbildung 3.4a). Über die Polarität der



Abbildung 3.4: (a) Schematischer Aufbau eines TOF-MS mit linearer Driftstrecke. (b) Massenfokussierung in einem TOF-MS mit Reflektron.

Extraktionsspannung wird dabei bereits geregelt, ob der Analyse negative oder positive Ionen zugeführt werden. Nach der Beschleunigung folgt eine feldfreie Driftstrecke, in die die Sekundärionen alle mit der selben kinetischen Energie

$$E_{kin} = q \cdot U_0 = \frac{1}{2}m \cdot v^2 \tag{3.7}$$

eintreten. Die Zeit, die ein Sekundärion bei vorgegebener kinetischer Energie für die Passierung der Driftstrecke (s) benötigt, ist gemäß

$$t = s \sqrt{\frac{m}{2qU_0}} \propto \sqrt{\frac{m}{q}} \tag{3.8}$$

mit dem Verhältnis aus Masse und Ladung (m/q) des Teilchens verknüpft. Durch die zeitabhängige Detektion der Ionen am Ende der Driftstrecke und unter der Annahme, dass der Anteil der mehrfach geladenen Ionen vernachlässigbar ist, können die Teilchen gemäß ihrer Flugzeit einer Masse zugeordnet werden. [130]

Die Massenauflösung (R_M) des Spektrometers ist abhängig davon, wie genau sich die Flugzeit von der Entstehung der Sekundärionen bis zum Auftreffen auf dem Detektor bestimmen lässt. Zum Erreichen hoher Massenauflösungen wird der Analysestrahl daher in einem gepulsten Modus betrieben, um Ionenpakete mit zeitlich genau definiertem Startpunkt zu generieren. Zeitliche Variationen, die sich aus geringen Unterschieden in der kinetischen Energie von Sekundärionen gleicher Masse ergeben, werden im hier eingesetzten TOF-MS durch einen Ionenspiegel kompensiert. In diesem sogenannten Reflektron werden die Sekundärionen am Ende der linearen Driftstrecke durch ein elektrisches Feld umgelenkt. Die Energiedifferenz der Sekundärionen gleicher Masse wird hierbei durch die unterschiedliche Eindringtiefe in den Ionenspiegel ausgeglichen, sodass die Ionen nach erneutem Durchlaufen einer feldfreien Driftstrecke den Detektor zeitgleich erreichen (vgl. Abbildung 3.4b). [151] Im Falle des hier verwendeten ToF-SIMS IV ist auf diesem Weg eine Massenauflösung von $R_M > 10000$ erreichbar, sodass beispielsweise Schwefel (³²S) und molekularer Sauerstoff $({}^{16}O_2)$ im Massenspektrum getrennt werden können. Ein weiterer essenzieller Vorteil des Flugzeitmassenspektrometers gegenüber Sektorfeld- oder Quadrupol-Massenspektrometern liegt in der simultanen Detektion aller Massen.

Tiefenkalibration

Für die Tiefenkalibration der SIMS-Profile wurden die Sputterkrater mit dem konfokalen Laser-Scanning Mikroskop VK-9700 (Keyence Corporation) vermessen. Mit dem Lasermikroskop lässt sich ein dreidimensionales Abbild der SIMS-Krater erzeugen, aus dem die Kratertiefe für die Kalibration der SIMS-Profile bestimmt werden kann. Zur Erstellung des dreidimensionalen Höhenbildes wird die Probe mit einem violetten Laser (λ =408 nm) abgerastert, während die Fokusebene des Laserstrahls variiert wird. Hierdurch wird ein sogenanntes omnifokales Bild generiert, das das Höhenprofil der Probe widerspiegelt. Die dabei erzielbare Tiefenauflösung wird vom Hersteller mit 1 nm angegeben. Über eine zweite Lichtquelle lässt sich zudem noch ein bis zu 4000-fach vergrößertes Bild in Echtfarben aufnehmen.

Datenauswertung

Aufgrund der parallelen Detektion aller Elemente kann das ToF-SIMS IV für eine retrospektive Analvse unbekannter Probenzusammensetzungen eingesetzt werden. In der gemessenen Datenmatrix ist jedem Analysepunkt mit x- und v-Koordinate ein Massenspektrum zugewiesen. Die Probentiefe (z(t)) ist bei den Rohdaten über die Sputterzeit dargestellt und lässt sich durch eine anschließende Kalibration in eine Tiefenskala umrechnen. Bei den SIMS-Messungen sowie zur Auswertung der Daten wurde die Software SurfaceLab 6 (ION-TOF GmbH) eingesetzt. Mit der Software lassen sich die sequenziell gemessenen Massenspektren zu Tiefenprofilen zusammensetzen. Des Weiteren kann die räumliche Verteilung unterschiedlicher Ionen in 2D-Ionenbildern sowie in einer 3D-Rekonstruktion des Messvolumens visualisiert werden.



Abbildung 3.5: Datenanalyse [139].

3.2 Beschleuniger gestützte Verfahren

Neben der Sekundärionenmassenspektrometrie gibt es noch weitere Verfahren aus dem Bereich der Ionenstrahlanalytik, die zur Detektion von Lithium eingesetzt werden können. Für diese Analysemethoden sind aber zumeist Primärionenenergien im MeV-Bereich erforderlich, sodass für die Durchführung der Messungen ein Teilchenbeschleuniger erforderlich ist. In einer Veröffentlichung von 1992 kommt J. Räisänen zu dem Schluss, dass sich ein praktikabler, quantitativer Lithiumnachweis am besten mit der nuklearen Reaktionsanalyse (NRA) und der Protonen induzierten Gammaspektroskopie (PIGE) führen lässt [152]. Damals noch gar nicht von Räsäinen als mögliches Anwendungsgebiet in Betracht gezogen, nehmen diese Techniken heutzutage einen immer größeren Stellenwert in der Batterieforschung ein [153–157]. Die Kombination dieser Techniken mit weiteren Analyseverfahren wie EDX oder Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) ermöglicht beispielsweise eine detaillierte Charakterisierung der vollständigen elementaren Zusammensetzung von Batteriefunktionsschichten [157].

In der vorliegenden Arbeit wurde die Nukleare Reaktionsanalyse eingesetzt, um den Lithiumgehalt von dünnen Kathoden- und Elektrolytschichten zu quantifizieren. Die Analyse der neben Lithium außerdem enthaltenen schwereren Elemente erfolgte über die parallele Detektion der zurückgestreuten Ionen (Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie, RBS). Im Folgenden werden in Kürze die Messprinzipien der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie und der nuklearen Reaktionsanalyse erläutert. Daran anschließend wird der eingesetzte Tandem-Beschleuniger beschrieben und die gewählten Messparameter werden diskutiert.

3.2.1 Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) basiert, wie in Abbildung 3.6a schematisch dargestellt, auf der elastischen Streuung hochenergetischer Ionen (u.a. H, He) an oberflächennahen Atomen ($d \sim \mu m$) der zu untersuchenden Probe.

Die Energie (E_1) der Ionen nach der elastischen Streuung an den Oberflächenatomen des Festkörpers ist über den sogenannten kinematischen Faktor (K) gemäß

$$E_1 = K \cdot E_0 \tag{3.9}$$

mit der Energie (E_0) vor dem Stoßprozess verknüpft. Unter der Annahme eines elastischen Wechselwirkungsprozesses zwischen einfallendem Ion und Atomkern lässt sich der kinematische Faktor nach den Grundsätzen der Energie- und Impulserhaltung zu

$$K(\Theta, M_1, M_2) = \left(\frac{M_1}{M_2 + M_1}\right)^2 \cdot \left(\cos\Theta + \sqrt{\left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 - \sin^2\Theta}\right)^2 \tag{3.10}$$

berechnen. Demnach hängt die Energie der zurückgestreuten Ionen neben der Masse der beiden Streupartner (M_1, M_2) außerdem noch vom Winkel (Θ) ab, unter dem die Ionen ge-



Abbildung 3.6: (a) Messprinzip der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und (b) RBS-Spektrum für eine Dünnschicht mit unterliegendem Substrat.

streut werden. Gemäß Gleichung 3.10 erreicht der K-Faktor und somit die Energie- bzw. Massenauflösung für einen Rückstreuwinkel von 180° seinen Maximalwert. [131]

Für Streuprozesse, die direkt an der Probenoberfläche stattfinden, lässt sich die Energie der gestreuten Ionen alleine durch Gleichung 3.9 bestimmen. Findet der Streuprozess aber in einer gewissen Tiefe (d) unterhalb der Oberfläche statt, muss zusätzlich noch der Energieverlust des Ions auf seinem Weg im Festkörper berücksichtigt werden. Dieser Energieverlust lässt sich in einen nuklearen Anteil, der auf elastischen Stößen mit Atomkernen beruht, sowie einen elektronischen Anteil, der aus Elektronenanregungs- oder Ionisationsprozessen resultiert, unterteilen. Im Falle von RBS-Messungen stellt der elektronische Energieverlust den dominierenden Anteil beim Durchtritt durch den Festkörper dar und der nukleare Anteil beschränkt sich auf den eigentlichen Streuprozess. Die Berechnung der Rückstreuenergie (E_1) lässt sich unter Berücksichtigung des Energieverlustes (dE/dx) erweitern zu

$$E_1(d) = K \left(E_0 - \frac{d}{\cos\alpha} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{in} \right) - \frac{d}{\cos\beta} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{out}, \qquad (3.11)$$

wobei α und β die Winkel darstellen, unter denen das Ion in den Festkörper ein- bzw. austritt. [131]

Neben der Rückstreuenergie, die Aufschluss darüber gibt, welche Elemente in welcher Probentiefe vorliegen, ist für RBS-Messungen zudem noch die Rückstreuwahrscheinlichkeit von entscheidener Bedeutung. Diese ermöglicht eine quantitative Umrechnung der gemessenen Intensität in eine Elementkonzentration. Beruht die elastische Streuung der Ionen nur auf der Wechselwirkung mit dem Coulombpotential der Atomkerne, ergibt sich die Rückstreuwahrscheinlichkeit aus dem Rutherford-Wirkungsquerschnitt. In vereinfachter Form lässt sich der differentielle Wirkungsquerschnitt ($d\sigma/d\Omega$) für die Rutherford-Streuung durch

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{16\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{E_0}\right)^2 \left(\frac{1}{\sin^4\left(\Theta/2\right)}\right) \tag{3.12}$$

berechnen und hängt somit neben der Kernladungszahl der Streupartner (Z_1, Z_2) außerdem vom Streuwinkel (Θ) sowie von der Einfallsenergie (E_0) ab. Die Gültigkeit des Rutherford-Wirkungsquerschnittes ist typischerweise auf Einfallsenergien unter 2 MeV beschränkt. Oberhalb dieser Energie durchbricht ein signifikanter Teil der Ionen die Coulombbarriere der Atomkerne, sodass die elastische Streuung nicht alleine durch die Coulombwechselwirkung beschrieben werden kann. [131]

Aus den Formelzusammenhängen der Gleichungen 3.10 und 3.12 lässt sich insgesamt ableiten, dass die Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie in erster Linie für den Nachweis schwerer Elemente in einer leichten Matrix geeignet ist. Für die hierbei erzielbare Massenauflösung gilt prinzipiell, dass diese mit zunehmender Massenzahl abnimmt. Dementsprechend können schwere Elemente im RBS schlechter von einander getrennt werden als leichtere. [131]

3.2.2 Nukleare Reaktionsanalyse (NRA)

Wenn die Primärionenenergie ausreicht, um die Coulombabstoßung eines Atomkerns zu überwinden, kann durch das einfallende Ion eine Kernreaktion induziert werden. Im Zuge



Abbildung 3.7: (a) Schematische Darstellung der ⁷Li(p,α)⁴He-Kernreaktion sowie zugehörige Wirkungsquerschnitte nach Dieumegard *et al.* [158] und nach Paneta *et al.* [159]. (b) Beispielhaftes NRA-Spektrum für einen LiAlO₂-Einkristall.

dieser Kernreaktion zerfällt der angeregte Atomkern in charakteristische Reaktionsprodukte, die in anschließenden Relaxationsprozessen zusätzlich noch γ -Quanten emittieren können. In der Nuklearen Reaktionsanalyse (NRA) werden diese γ -Quanten oder die als Reaktionsprodukte entstehenden Teilchen detektiert, um das ursprüngliche Element im Festkörper nachzuweisen. Da die Coulombabstoßung und somit die erforderliche Primärionenenergie mit steigender Kernladungszahl zunimmt, wird die Nukleare Reaktionsanalyse typischerweise eingesetzt, um tiefenaufgelöste Konzentrationsprofile leichter Elemente (u.a. H, Li, N, oder F) abzubilden. Die Tiefenauflösung ergibt sich hier wie bei der RBS aus dem Energieverlust der einfallenden Ionen und dem Energieverlust der austretenden charakteristischen Reaktionsprodukte auf dem Weg durch den Festkörper. Die maximal analysierbare Probentiefe ist typischerweise auf einige Mikrometer beschränkt. [131]

Eine mögliche Kernreaktion für den quantitativen Nachweis von Lithium ergibt sich aus dem Beschuss der zu untersuchenden Probe mit hochenergetischen Protonen. Treffen diese Protonen in der Probe auf den Atomkern eines ⁷Li-Isotopes, so wird eine Kernreaktion induziert, bei der der angeregte ⁷Li-Kern in ein α -Teilchen und ein Heliumatom zerfällt (vgl. Abbildung 3.7a). Entsprechend der beteiligten Teilchen lässt sich diese Kernreaktion auch durch die Formel ⁷Li(p, α)⁴He ausdrücken [158]. Die Energie sowie der Impuls des einfallenden Protons wird gemäß den Grundsätzen der Energie- und Impulserhaltung auf die Reaktionsprodukte übertragen. Darüber hinaus wird bei der ⁷Li(p, α)⁴He-Reaktion gemäß der Differenz der beteiligten Gesamtruhemassen eine Energie von 17,3 MeV freigesetzt, die sich ebenfalls auf die Reaktionsprodukte aufteilt. Die bei der Reaktion freigesetzte Energie wird auch als Q-Wert der Reaktion bezeichnet.

Die resultierende Gesamtenergie der detektierten Alphateilchen liegt damit deutlich oberhalb des RBS-Spektrums, sodass auf Basis des NRA-Spektrums (Abbildung 3.7b) eine untergrundfreie Quantifizierung des Li-Gehaltes möglich ist. Die hierfür benötigten Wirkungsquerschnitte (vgl. Abbildung 3.7a) werden bei der NRA experimentell bestimmt und können für die ⁷Li(p, α)⁴He-Reaktion der Literatur entnommen werden [158, 159]. In der Regel fallen die Wirkungsquerschnitte für die Kernreaktionen aber kleiner aus als für die elastische Streuung von Ionen (RBS), sodass die Aufnahme eines NRA-Spektrums deutlich höhere Strahlströme bzw. Messzeiten erfordert.

3.2.3 Messaufbau und Messparameter

Tandem-Beschleuniger

Die NRA- und RBS-Messungen wurden am Tandetron-Beschleuniger T-Shape 4117 (General Ion-x) des PGI-9¹ durchgeführt. Der Tandetron ist ein zweistufiger Tandem-Beschleuniger, der nach dem in Abbildung 3.8 skizzierten Prinzip funktioniert. Am Anfang steht eine negative Ionenquelle, von der aus die negativen Ionen in den Beschleuniger eingeleitet und in der ersten Stufe vom Erdpotential auf eine positive Hochspannung beschleunigt werden. Auf der Hälfte der Beschleunigungsstrecke passieren die Ionen einen Ladungstauscher, der Elektronen von den negativen Ionen abzieht, sodass diese danach als einfach oder mehrfach positiv geladene Ionen vorliegen. In der zweiten Stufe werden diese positiven Ionen dann wieder auf das Erdpotential zu beschleunigt. Nach dem Durchlaufen der gesamten Beschleunigungsstrecke ist die Energie der Ionen gegeben durch

$$E = (1+q)e \cdot U, \tag{3.13}$$

wobei U die angelegte Hochspannung ist, e die Elementarladung und q der Ladungszustand der positiven Ionen. Am Ende des Beschleunigers können positive Ionen mit unterschiedlichen Ladungszuständen austreten. Daher wird der Ionenstrahl hinter dem Beschleuniger noch durch einen Magneten geleitet, der die beschleunigten Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/q) trennt, sodass am Experiment nur Ionen eines m/q-Verhältnisses ankommen. [131]

Für die in dieser Arbeit erfolgten kombinierten NRA- und RBS-Messungen wurden beschleunigte Protonen mit Strahlenergien von 2 MeV bis 3 MeV eingesetzt. Der Streuwinkel, unter dem der Detektor ausgerichtet war, betrug für alle Experimente $\Theta = 165^{\circ}$ und der Ionenstrahldurchmesser wurde zwischen 1 mm und 3 mm variiert. Zur parallelen Detektion der zurückgestreuten Ionen (RBS) bzw. der Reaktionsprodukte (NRA) wurde ein Silizium-Oberflächenbarrieren-Detektor eingesetzt.

Datenauswertung

Die Auswertung der NRA- und RBS-Spektren erfolgte mit dem Programm SIMNRA [160] und dem auf dieser Software aufbauenden Programm MultiSIMNRA [161].

Im Wesentlichen basieren die beiden Auswertungsprogramme darauf, dass die untersuchte Probe in ein diskretes Modell aus unterschiedlichen Schichtkomponenten aufgeteilt wird.

¹PGI-9: Peter Grünberg Institut - Halbleiter-Nanoelektronik, Forschungszentrum Jülich GmbH



Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau eines Tandem-Beschleunigers mit (1) Ionenquelle, (2) Hochvoltgenerator, (3) Hochvoltelektrode, (4) Ladungsabstreifer, (5) negativer Ionenstrahl und (6) positiver Ionenstrahl. Grafik aus [131].

Das Schichtmodell kann dabei unterschiedliche Materialien wie z. B. Kathode und Stromsammler widerspiegeln oder genutzt werden, um einen Konzentrationsgradienten innerhalb einer Schicht zu modellieren. Auf Basis dieses modellierten Schichtsystems wird dann unter Berücksichtigung der relevanten Wirkungsquerschnitte ein Spektrum simuliert und mit den Messdaten abgeglichen. Durch eine kontinuierliche Anpassung des Modells hinsichtlich z. B. der Zusammensetzung und der Dicke der einzelnen Schichten lässt sich so anhand der NRAund RBS-Daten eine quantitative Beschreibung der untersuchten Probe ableiten.

Die hierfür erforderlichen Wirkungsquerschnitte wurden, sofern vorhanden, der Datenbank Ion Beam Analysis Nuclear Data Library entnommen. Im Falle der ⁷Li(p,α)⁴He-Reaktion erfolgte die Datenauswertung auf Basis der Wirkungsquerschnitte nach Dieumegard *et al.* [158] und Paneta *et al.* [159] (vgl. Abbildung 3.7a). Zur Verifizierung dieser Wirkungsquerschnitte für den hier betrachteten Streuwinkel wurden zusätzliche Referenzmessungen an einem LiAlO₂-Einkristall durchgeführt.

3.3 Elektrochemische Charakterisierung

Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen der Zyklovoltammetrie, die zur elektrochemischen Charakterisierung der untersuchten LiCoO₂-Dünnschichtkathoden eingesetzt wurde, beschrieben. Im anschließenden Abschnitt ist eine Beschreibung des Zellaufbaus und der wesentlichen Messparameter zu finden.

Zyklovoltammetrie

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie (Cyclic voltammetry, CV) lassen sich die elektrochemischen Eigenschaften von Redoxsystemen untersuchen [162].

Hierfür wird eine Arbeitselektrode über einen Elektrolyten mit einer Gegenelektrode in Kontakt gebracht und zwischen den Elektroden wird eine periodische Dreieckspannung angelegt (vgl. Abbildung 3.9a). Ausgehend von einem Anfangspotential (V_i) wird die Spannung zunächst mit einer konstanten zeitlichen Änderung, die auch als Vorschubgeschwindigkeit (v) bezeichnet wird, bis auf ein vordefiniertes Umkehrpotential (V_u) gesteigert. Danach wird die Polarität der Vorschubgeschwindigkeit umgekehrt und die Spannung wird wieder auf das Anfangspotential abgesenkt. Bei Erreichen des Anfangspotentials ist der erste Zyklus



Abbildung 3.9: (a) Angelegtes Dreieckspannungsprofil und (b) Zyklovoltammogramm einer LiCoO₂-Dünnschicht nach dem ersten Zyklus.

der Messung beendet und die Polarität der Vorschubgeschwindigkeit wird erneut umgekehrt. Für den Fall, dass die Elektroden im gewählten Spannungsbereich zwischen Anfangs- und Umkehrpotential elektrochemisch aktiv sind, wird durch die angelegte Spannung ein Stromfluss induziert. Dieser Stromfluss lässt sich in einer Strom-Spannungskurve auftragen, die auch als Zyklovoltammogramm bezeichnet wird. Das Zyklovoltammogramm weist eine für das jeweils untersuchte Material charakteristische Form (vgl. Abbildung 3.9b) auf und gibt Aufschluss über die elektrochemischen Prozesse, die beim Durchlaufen des Spannungsbereiches an der Elektrode ablaufen.

Der in der Zyklovoltammetrie gemessene elektrische Strom resultiert aus dem mit den elektrochemischen Reaktionen verbundenen Ladungsaustausch. Im Falle von Batteriewerkstoffen lässt sich dieser Austauschprozess idealisiert durch einen einfachen Elektronentransfer beschreiben, der mit der Redoxreaktion

$$Red. \Rightarrow Ox. \pm e^-$$
 (3.14)

einhergeht. Demnach fließt zu Beginn der CV-Messung bei einem Anfangspotential, das deutlich unterhalb des Redoxpotentials liegt, zunächst kein Strom.

Erst wenn die kontinuierlich gesteigerte Spannung das Oxidationspotential erreicht, beginnt das Material an der Oberfläche in Kontakt zum Elektrolyten zu oxidieren. Hierbei werden nach Gleichung 3.14 Elektronen freigesetzt, die als elektrischer Strom messbar sind. Des Weiteren entsteht an der Oberfläche ein Konzentrationsgradient zwischen oxidierter und reduzierter Spezies. Wird die angelegte Spannung weiter erhöht, nimmt dieser Konzentrationsgradient und somit auch der Ladungstransport weiter zu, was sich im Zyklovoltammogramm durch einen Anstieg im gemessenen Strom abzeichnet. Das Maximum des Stromflusses wird erreicht, wenn die Elektrodenoberfläche nahezu vollständig oxidiert ist. Wird die Spannung über diesen Punkt hinaus gesteigert, nimmt der gemessene Strom wieder ab, sodass sich insgesamt ein Peak im Stromverlauf des Zyklovoltammograms abbildet. Wird die angelegte Spannung nach Erreichen des Umkehrpunktes wieder verringert, ergibt sich in analoger Weise ein Minimum im Strom, wenn beim Reduktionspotential die Elektrodenoberfläche wieder reduziert wird. [162]

Zusätzlich zu der relativen Lage des Redoxpotentials gegenüber der verwendeten Referenzelektrode lassen sich aus der Position und Lage der Stromextrema im Zyklovoltammogramm noch weitere elektrochemische Kenngrößen bestimmen. Der ohmsche Innenwiderstand der Zelle kann z. B. aus der Spannungsdifferenz zwischen Strommaximum und -minimum oder aus der Steigung der Peakflanken abgeleitet werden. Darüber hinaus lässt sich durch das Verhältnis des maximalen zu minimalen Stroms die Reversibilität des Redoxprozesses bewerten und die Kapazität der Elektrode kann über die Peakflächen abgeschätzt werden.

Zellaufbau und Messparameter

Abbildung 3.10 zeigt schematisch den Zellaufbau, der für die elektrochemische Charakterisierung von LiCoO₂-Dünnschichtkathoden eingesetzt wurde. Als Grundlage dient ein 2,5 cm x 2,5 cm großes Quarzglassubstrat, auf das in einer Abfolge von Dünnschichtprozessen nacheinander ein CrN-Stromsammler, eine LiCoO₂-Kathode sowie ein Rückkontakt aus Gold aufgebracht werden. Eine genaue Beschreibung der jeweiligen Depositionsparameter sowie eine Diskussion zur Substratauswahl ist im Kapitel 4 zu finden.

Nach der Dünnschichtprozessierung folgt im Zellaufbau als nächstes ein mit Flüssigelektrolyt getränkter kommerzieller Separator aus Borosilikat-Mikroglasfasern (Whatman, Grade GF/C), der mittig auf der LiCoO₂-Schicht positioniert wurde. Als Flüssigelektrolyt wurde hier das Leitsalz 1M LiPF₆, gelöst in einer äquivalenten Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), eingesetzt. Die Anode wurde aus einer Lithiummetallfolie herausgestanzt und zuoberst auf den elektrolytgetränkten Separator platziert.

Aufgrund der starken Reaktivität von Lithium erfolgte der gesamte Zellaufbau, der sich nach der



Abbildung 3.10: Zellaufbau.

LiCoO₂-Deposition anschließt, in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox. Für eine weitere Charakterisierung außerhalb der Handschuhbox wurden die Zellen in einem abschließenden Arbeitsschritt in einer Pouchbag-Folie unter Schutzgas luftdicht eingeschweißt. Hierbei wurde die äußerliche Kontaktierung der Zelle durch einen Aluminium- und einen Nickelkontaktstreifen gewährleistet. Der Aluminiumkontaktstreifen ist über den Au-Rückkontakt mit der Kathode elektrisch verbunden und der Nickelkontaktstreifen steht über eine zusätzliche Nickelscheibe mit der Lithiumanode in Kontakt.

Über diese Stromableiter erfolgte letztendlich die Verbindung zwischen der Zelle und dem für die Zyklovoltammetrie-Experimente eingesetzten Multipotentiostaten (Biologic VMP-300, BioLogic Science Instruments). Sofern nicht anders erwähnt, wurden die LiCoO₂-Dünnschichten mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,04 mV/s im Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,1 V gegenüber Lithiummetall zykliert. Ausgehend von den Beobachtungen für konventionelle $LiCoO_2$ -Kathoden findet innerhalb dieses Spannungsbereiches keine Delithiierung über das reversible Limit heraus statt, sodass die eigentliche Analyse der Elementverteilung nicht durch Degradationseffekte überlagert wird (vgl. Abschnitt 2.2.1).

3.4 Weitere Charakterisierungsmethoden

Glimmentladungsspektroskopie (GDOES)

Bei der Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) wird durch eine Plasmaquelle die zu untersuchende Probe erodiert und die herausgeschlagenen Atome werden in dem selbem Plasma durch Stoßprozesse in einen ionisierten Zustand versetzt. Durch den Einfang freier Elektronen im Plasma können die ionisierten Atome, unter Emission eines Photons mit elementspezifischer Wellenlänge, wieder in ihren Grundzustand relaxieren. Durch die Detektion dieser Photonen bei kontinuierlicher Probenerosion lassen sich so mit der GDOES qualitative Tiefenprofile im Schichtdickenbereich von wenigen Nanometern bis zu 100 µm aufzeichnen. Für eine quantitative Bestimmung von Konzentrationsprofilen ist auch bei der GDOES eine matrixabhängige Kalibration erforderlich. [163]

Die GDOES-Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Spektrometer GDA 750 HR der Firma Spectrum Analytik GmbH durchgeführt [164]. Zur Detektion der charakteristischen Photonen verfügt das GDA 750 HR sowohl über Photomultiplier, die auf eine spezielle Wellenlänge eingestellt sind, als auch über eine CCD-Optik, welche es ermöglicht, Photonen beliebiger Wellenlänge zu detektieren. Die Aufspaltung des von der Probe emittierten Lichtes in die jeweiligen Wellenlängen erfolgt hierbei durch ein holographisches Gitter im Spektrometer.

Das Gerät hat eine relative Tiefenauflösung von 5% der absolut erreichten Tiefe bei Nachweisgrenzen zwischen 0,1 und 10 ppm. Zur Anregung des Plasmas steht ein Hochfrequenz-Generator (RF) zur Verfügung, sodass das Gerät, je nach Leitfähigkeit der zu untersuchenden Probe, sowohl im RF- als auch DC-Modus betrieben werden kann. Für die hier analysierten Proben wurde ausschließlich der RF-Modus verwendet.

Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur einer Probe lässt sich über die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter des Festkörpers untersuchen. Die Messung des winkelabhängigen Beugungsmusters gibt Aufschluss über die Kristallinität des Festkörpers sowie über eine eventuell auftretende Vorzugsorientierung im Kristallwachstum. [165]

Die Kristallstrukturanalysen in der vorliegenden Arbeit wurden mit dem Röntgendiffraktometer Bruker D4 Endeavour (Bruker AXS) durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit monochromatischer Kupfer- K_{α} -Strahlung und der standardmäßig abgedeckte Beugungswinkelbereich lag zwischen $2\Theta=10^{\circ}$ und $2\Theta=80^{\circ}$ bei einer Schrittweite von 0,02°. Die Dünnschichten wurden in Bragg-Brentano-Geometrie [165] und unter streifendem Einfallwinkel (1°-3°) [166] vermessen. Durch den streifenden Einfall (grazing incident, GI) lässt sich das vom Röntgenstrahl durchtretene Volumen innerhalb der Dünnschicht steigern, sodass die Überlagerung der Beugungsmuster von Schicht und unterliegendem Substrat reduziert werden kann.

Rasterelektronenmiskroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probenoberfläche gerastert und die zurückgestreuten Elektronen sowie Sekundärelektronen, die durch Wechselwirkungsprozesse mit dem Festkörper entstehen, werden detektiert. Auf Basis der detektierten Sekundärelektronen lässt sich ein hochaufgelöstes Abbild der Probenoberfläche rekonstruieren. Die zurückgestreuten Elektronen spiegeln hingegen mit geringerer Auflösung im sogenannten Rückstreuelektronenbild den Materialkontrast der Oberfläche wider, wobei die Helligkeit mit der mittleren Ordnungszahl zunimmt. Durch die Kombination des REM mit einem EDX/WDX-Detektor lässt sich zudem noch die elementare Zusammensetzung (Z \geq 5) der Probe untersuchen. [167]

Für die Mikrostrukturanalytik wurde am IEK-1 das Rasterelektronenmikrokop Zeiss Ultra 55 (Carl Zeiss NTS GmbH) eingesetzt. Darüber hinaus wurden ebenfalls Messungen am IEK-2¹ durchgeführt, bei denen ein Zeiss Merlin (Carl Zeiss NTS GmbH) zum Einsatz kam. Für die Aufnahme von Querschnitten wurden die Proben entweder gebrochen oder im Falle eines metallischen Substrates zunächst zurecht geschnitten und anschließend mit einem Ar-Ionenstrahl poliert (Ionenpolieranlage, Hitachi IM3000).

 $^{^{1}\}mathrm{IEK}\mbox{-}2\mathrm{:}$ Institut für Energie- und Klimaforschung - Werkstoffstruktur und -
eigenschaften, Forschungszentrum Jülich GmbH

4 Herstellungsverfahren und Prozessparameter

Im ersten Teil des 4. Kapitels werden die Grundlagen der eingesetzten Herstellungsverfahren thematisiert. Daran anschließend erfolgt im zweiten Teil eine kurze Beschreibung der verwendeten Anlagen und eine Auflistung der Depositionsparameter.

4.1 Herstellungsverfahren

Im Folgenden werden die Grundlagen der Ionenimplantation und der Magnetron-Kathodenzerstäubung erläutert. Mit Hilfe der Ionenimplantation wurden Standardproben für die Quantifizierung der SIMS-Messungen hergestellt. Die Deposition der untersuchten Dünnschichten erfolgte mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung.

4.1.1 Ionenimplantation

Die Ionenimplantation ist ein Verfahren, das typischerweise in der Halbleiterindustrie eingesetzt wird, um kontrolliert Dotierstoffe in einen Festkörper einzubringen. Durch die genaue Abstimmung von Implantationsenergie und -dosis auf die jeweilige Dotierstoff-Substrat-Kombination lassen sich mit dieser Technik wohldefinierte Implantationsprofile mit bekannter Konzentrationsverteilung generieren. [131]

Das implantierte Ion bewegt sich auf einem zufälligen Pfad durch den Festkörper, auf dem es ständig durch elektronische und nukleare Wechselwirkungsprozesse Energie verliert, bis es letztendlich im Festkörper zum Stillstand kommt. Die Strecke (R), die ein Ion mit der Einfallsenergie E_0 , dabei im Festkörper zurücklegt, lässt sich durch das Integral

$$R = \frac{1}{c} \int_{0}^{E_0} \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)}$$
(4.1)

darstellen. Der nukleare bzw. elektronische Energieverlust des Ions fließt in die Gleichung durch die Funktionen $S_n(E)$ und $S_e(E)$ ein. Des Weiteren wird die angestrebte Konzentration des Dotierstoffes (c) in die Berechnung der Reichweite einbezogen. In Abhängigkeit vom Dotierstoff, vom Substratmaterial und von der gewünschten Implantationstiefe sind typischerweise Einfallsenergien im Bereich von etwa 100 eV bis zu einigen MeV für die Implantation erforderlich. [131, 168]

Die durchschnittliche Reichweite eines Ions im Festkörper ist definiert als die Projektion der gesamten Strecke (R) entlang der Richtung des einfallenden Ionenstrahls. Die Einfallsrichtung kann hierbei gegenüber der Oberflächennormalen verkippt sein, um beispielsweise bei Einkristallsubstraten einen Gitterführungseffekt (*channeling*) zu vermeiden. Mit der mittleren projizierten Reichweite (R_p) , die Werte von wenigen Nanometern bis hin zu etwa 10 µm

annehmen kann, lässt sich die Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit der Implantationstiefe (c(x)) durch die Gauß-Funktion

$$c(x) = c_{max} \cdot exp\left(-\frac{(x-R_p)^2}{2 \cdot \Delta R_p^2}\right)$$
(4.2)

annähern. Die Standardabweichung dieser Gauß-Funktion (ΔR_p) spiegelt die Streuung der implantierten Ionen um den Mittelwert wider und kann näherungsweise als halbe Schichtdicke des Implantationsprofils interpretiert werden. Die maximale Dotierstoffkonzentration (c_{max}) , die bei $x = R_p$ erreicht wird, kann gemäß

$$c_{max} = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi} \cdot \Delta R_p} \tag{4.3}$$

aus der vorgegeben Implantationsdosis (ϕ) und der Standardabweichung berechnet werden. Gängige Implantationsdosen liegen in der Größenordnung von 10^{11} cm^{-2} bis 10^{18} cm^{-2} . [131, 168]

Wie Abbildung 4.1 schematisch zeigt, ist die Konzentrationsverteilung eines schweren Ions in einem leichten Substrat (Abbildung 4.1a) gut durch eine genäherte Gauß-Funktion darstellbar. Wenn das implantierte Ion aber leichter ist als die gemittelte Masse des Substratmaterials, kann das resultierende Konzentrationsprofil (Abbildung 4.1b) deutlich von der approximierten Gauß-Funktion abweichen. Diese Abweichung, die sich vor allem durch eine erhöhte Konzentration zwischen Oberfläche und R_p abzeichnet, ergibt sich aus der Rückstreuung der leichten Ionen zur Oberfläche hin. Die Asymmetrie des Konzentrationsprofils lässt sich durch die Anpassung mit einer Pearson-IV-Verteilung anstelle der Gauß-Funktion abbilden. Aus der angepassten Pearson-IV-Funktion lassen sich in analoger Weise Parameter wie mittlere projizierte Reichweite und Standardabweichung bestimmen. [169]



Abbildung 4.1: Schematisches Implantationsprofil für (a) $M_1 > M_2$ und (b) $M_1 < M_2$. Grafik abgewandelt aus [168].

Simulation von Implantationsprofilen mit SRIM

Das 1985 von J.F. Ziegler und J.P. Biersack entwickelte Software Paket SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) ist ein weitverbreitetes Programm für die Simulation von Implantationsprofilen [170]. Im Wesentlichen beruht SRIM auf der Monte-Carlo-Simulation einer zufälligen Abfolge von binären Stoßprozessen zwischen einem einfallenden Ion und den Festkörperatomen. Aus der Simulation dieser Kollisionskaskade für eine statistisch relevante Anzahl an Ionen wird ein Datensatz generiert, aus dem sich letztendlich das Implantationsprofil und andere Parameter ableiten lassen.

Als Ausgangspunkt für die Berechnungen wird in SRIM ein Substrat definiert, das aus einem Schichtsystem mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bestehen kann. Hierbei werden alle Schichten als amorph angenommen, sodass ein eventueller Einfluss der Kristallorientierung auf das Implantationsprofil bei der Simulation nicht berücksichtigt wird. Die wesentlichen Parameter, die auf Seiten des implantierten Ions variiert werden können, sind die Implantationsenergie und der Einfallswinkel des Ionenstrahls.

Neben der Berechnung des Implantationsprofils mit den zugehörigen diskutierten Kenngröken kann SRIM außerdem noch genutzt werden, um z. B. den Materialabtrag unter Ionenbeschuss (Sputterprozess) oder den Energieverlust eines Ions im Festkörper zu simulieren.

4.1.2 Magnetron-Kathodenzerstäubung

Bei der Dünnschichtherstellung mittels Kathodenzerstäubung werden Atome eines Ausgangsmaterials durch die Wechselwirkung mit ionisierten Atomen zunächst in die Gasphase überführt. Die eigentliche Bildung der Dünnschicht ergibt sich anschließend, wenn die evaporisierten Atome wieder auf einem Substrat kondensieren. In Anbetracht dieser Wechselwirkungsprozesse wird die Kathodenzerstäubung, die auch als Sputterdeposition bezeichnet wird, zu den Techniken der physikalischen Gasphasenabscheidung gezählt. [171]

Eine Zerstäubungsanlage besteht im Wesentlichen aus einer Hochvakuumkammer, innerhalb derer das Target mit dem Ausgangsmaterial und das Substrat gegenüberliegend angeord-



Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau einer Zerstäubungsanlage mit Magnetron.

net sind (vgl. Abbildung 4.2). Zwischen dem Target und dem Substrat ist eine Spannung von typischerweise einigen hundert Volt angelegt, wobei das Target auf einem negativen Potential liegt (Kathode) und der Rest der Anlage normalerweise geerdet ist. Die angelegte Spannungsdifferenz erzeugt ein elektrisches Feld, in dem freie Elektronen beschleunigt werden, die bei Einlass eines Prozessgases (i.d.R. Ar) ein Plasma zünden. In diesem insgesamt elektrisch neutralen Plasma bewegen sich ungeladene sowie ionisierte Prozessgasatome und freie Elektronen. [171]

Durch das gegenüber dem Plasma negativere Potential der Kathode werden die ionisierten Prozessgasatome auf das Sputtertarget zu beschleunigt, wo diese beim Auftreffen durch eine Stoßkaskade einzelne Atome sowie Atomcluster aus dem Target herausschlagen können (s.a. Abschnitt 3.1). Dieser Prozess wird als Zerstäuben oder auch als Sputtern bezeichnet. Sofern die mittlere freie Weglänge der herausgeschlagenen Targetatome größer ist als der Abstand bis zum Substrat, können die Targetatome auf dem Substrat kondensieren. Hierdurch bildet sich auf dem Substrat sowie auch auf den anderen Oberflächen, die innerhalb der mittleren freien Weglänge erreicht werden, ein dünner Film des Targetmaterials. Die mittlere freie Weglänge hängt unter anderem vom Druck bzw. von der Teilchenzahl in einem Volumen ab und beschreibt die Strecke, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen im Mittel zurücklegt. [171] Die strukturellen Eigenschaften und das Wachstum dieser Dünnschicht hängen stark von den jeweilig gewählten Prozessparametern ab. Ein zentraler Einflussfaktor ist beispielsweise die Depositionstemperatur, die sowohl gezielt durch einen Heizer gesteuert als auch durch die Wechselwirkung mit dem Plasma beeinflusst werden kann. Der korrelierte Einfluss von Depositionstemperatur und Prozessgasdruck auf die strukturellen Eigenschaften des Schichtwachstums wird z. B. im Strukturzonenmodell nach Thornton beschrieben. [172]

Die Magnetron-Kathodenzerstäubung stellt eine Erweiterung der herkömmlichen Kathodenzerstäubung dar, bei der unterhalb des Targets zusätzliche Magnete angeordnet werden. Die magnetischen Feldlinien dieses sogenannten Magnetrons schränken die Bewegung der Elektronen im Plasma auf einen Bereich in der Nähe der Targetoberfläche ein. Hierdurch lässt sich die Ionisierungsrate der Prozessgasatome in diesem Bereich erhöhen, was wiederum zu einer gesteigerten Zerstäubung des Targets führt. Durch diese lokal gesteigerte Sputterrate bilden sich bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung charakteristische Sputtergräben im Target aus. Als weiteren Effekt lässt sich das Plasma bei



Abbildung 4.3: Magnetronanordnungen [173].

Einsatz eines Magnetrons durch die lokale Verdichtung bereits bei einem geringerem Prozessgasdruck zünden. Durch die Anordnung und die Gewichtung der einzelnen Permanentmagnete im Magnetron ist es zudem möglich, die Plasmaausdehnung zu beeinflussen (s. Abbildung 4.3). Bei einem konventionellen Magnetron (*engl. balanced*) sind die Magnetfeldlinien zwischen den Polen geschlossen und das Plasma ist auf einen Bereich in der Nähe des Targets beschränkt (Abbildung 4.3a). Im Falle eines unausgeglichenen (engl. unbalanced) Magnetrons werden durch eine stärkere Gewichtung der äußeren Pole die Feldlinien aufgeweitet. Diese Aufweitung der Feldlinien lenkt einen Teil der freien Elektronen in Richtung Substrat ab, sodass diese das Prozessgas ionisieren können und somit die Ausdehnung des Plasmas vergrößern. Hierdurch treffen vermehrt ionisierte Prozessgasatome auf das Substrat und das Schichtwachstum kann durch den zusätzlichen Energieeintrag gezielt beeinflusst werden. [171, 173] Des Weiteren vergrößert die Ausdehnung des Plasmas das Volumen, in dem sich Atome eines Reaktivgases (z. B. N_2 , O_2), das zusätzlich eingelassen werden kann, aktivieren lassen. Diese aktivierten Atome gehen Verbindungen mit den gesputterten Targetatomen ein und werden so in die abgeschiedene Dünnschicht mit eingebaut. [171] Als weitere Modifikation lässt sich an der Kathode anstelle der beschriebenen Gleichspannung (DC) auch eine Wechselspannung anlegen. Durch die wechselnde Polarität wird eine elektrische Aufladung bei der Zerstäubung des Targets vermieden, sodass auch nicht leitende Ausgangsmaterialien abgeschieden werden können. Die Frequenz der angelegten Wechselspannung liegt mit typischerweise 13,56 MHz im Radiofrequenzbereich (RF), weshalb sich die Bezeichnung RF-Magnetron-Kathodenzerstäubung für dieses Verfahren etabliert hat. Neben der Abscheidung von einem einzelnen Sputtertarget können bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung außerdem auch mehrere Targets gleichzeitig eingesetzt werden, um komplexe Materialbibliotheken für eine kombinatorische Materialforschung herzustellen. Für Batteriematerialien wird dieser Ansatz beispielsweise an der Ruhr-Universität Bochum am Lehrstuhl von A. Ludwig für Werkstoffe der Mikrotechnik verfolgt [157].

4.2 Prozessparameter

In den folgenden Abschnitten werden der eingesetzte Ionenimplanter und die für die Dünnschichtabscheidung verwendeten Beschichtungsanlagen beschrieben. Darüber hinaus sind die Parameter für Ionenimplantation sowie die Beschichtungsparameter für die untersuchten Dünnschichten aufgelistet.

4.2.1 Parameter für die Ionenimplantation

Ionenimplanter

Die Ionenimplantationen wurden am PGI-9¹ durchgeführt. Hierbei kam der Mittelstrom-Implanter EATON NV 3204 zum Einsatz. Mit dem Implanter können Implantationsenergien von 20 keV bis 200 keV erreicht werden, wobei der Strahlstrom typischerweise zwischen 10 μA und 1000 μA liegt.

Einkristallsubstrate und Implantate

Die Ionenimplantation wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um matrixangepasste Referenzproben mit bekannter Zusammensetzung herzustellen. Diese Referenzproben kamen für die Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren zum Einsatz, auf Basis derer

 $^{^1\}mathrm{PGI}\mbox{-9}$ Peter Grünberg Institut - Halbleiter-Nanoelektronik, Forschungszentrum Jülich GmbH

Tabelle 4.1: Auflistung der Implantationstiefe (R_p) und der berechneten Implantationsdosis $(\Phi_{1\%})$ für eine Peakkonzentration von 1at.%. Als weiterer Parameter ist für jedes Isotop die erforderliche Implantationsenergie (E_0) angegeben.

	3			1		0) - 0.0	
Finkristelle		$^{7}{\rm Li}$ - ${\rm E}_{0}{=}30~{\rm keV}$		⁹⁰ Zr - E	$_0=200 \text{ keV}$	$\frac{139}{\text{La} - \text{E}_0 = 200 \text{ keV}}$	
	Istane	$R_p [\mathrm{nm}]$	$\Phi_{1\%}\left[\frac{at.}{cm^2}\right]$	$R_p \; [nm]$	$\Phi_{1\%} \left[\frac{at.}{cm^2} \right]$	$R_p [\mathrm{nm}]$	$\Phi_{1\%}\left[\frac{at.}{cm^2}\right]$
LaAlO ₃	(100)	107,2	$1,4 \cdot 10^{16}$	55,7	$5,2 \cdot 10^{15}$		
LiAlO ₂	(100)			95,1	$4,8 \cdot 10^{15}$	75,4	$3,3.10^{15}$
$LiTaO_3$	(x-cut)			57,1	$6,6 \cdot 10^{15}$	43,7	$4,6 \cdot 10^{15}$
YSZ^*	(110)	108,0	$1,4 \cdot 10^{16}$			45,8	$3,4 \cdot 10^{15}$

^{*} Yttrium stabilisiertes ZrO₂ mit 8 mol% Y₂O₃

die quantitative SIMS-Analysen der $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten durchgeführt wurden (s.a. Abschnitt 3.1.2).

Tabelle 4.1 zeigt einen Überblick über die implantierten Ionen und die jeweils eingesetzten Substrate. Durch die Implantation der Isotope ⁷Li, ⁹⁰Zr und ¹³⁹La in unterschiedliche oxidische Einkristallsubstrate soll die chemische Umgebung dieser Elemente, wie sie in der Li₇La₃Zr₂O₁₂-Matrix vorliegt, nachempfunden werden. Die Einkristallsubstrate (Alineason Materials Technology GmbH) haben eine Fläche von 1 cm² und eine Dicke von 0,5 mm. Bei der Implantation wurde der Ionenstahl über die polierte Oberfläche der Substrate gerastert, wobei der Einfallswinkel um 7° gegenüber der Oberflächennormalen verkippt war.

Zur vorangegangen Bestimmung der Implantationsparameter wurde zunächst mittels SRIM ermittelt, welche Implantationsenergien für die einzelnen Ionen erforderlich sind, um eine angestrebte mittlere projizierte Reichweite (R_p) von 100 nm in den unterschiedlichen Einkristallen zu erreichen. Hierbei zeigte sich, dass für Lithium bereits eine Implantationsenergie von 30 keV für die gewünschte Implantationstiefe ausreicht. Im Falle der schweren Ionen (Zr, La) liegt die mittlere Reichweite hingegen auch bei der maximalen Energie des Implanters unterhalb der angestrebten 100 nm (vgl. Tabelle 4.1). Dementsprechend wurde die Implantationsenergie hier auf den Maximalwert von 200 keV festgesetzt.

Mit den so bestimmten Implantationsenergien wurden als nächstes die Implantationsprofile für die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Kombinationen aus Ion und Einkristallsubstrat in SRIM simuliert. Ausgehend von diesen Simulationen konnte dann nach Gleichung 4.3 die erforderlichen individuellen Implantationsdosen für Maximalkonzentrationen von 1 at.% bzw. 10 at.% berechnet werden. Durch die Herstellung der Referenzproben mit unterschiedlichen Maximalkonzentrationen lässt sich bei der späteren SIMS-Analyse überprüfen, ob sich die Konzentration des implantierten Ions auf die Sekundärionenausbeute der Elemente des Einkristalls auswirkt.

Auf Basis der individuellen Dosiswerte wurde letztendlich für jedes Ion eine mittlere Dosis (vgl. Tabelle 4.2) ausgewählt, mit der die entsprechenden Substrate in einem Implantationsvorgang bestrahlt wurden. Die Einstellung der Implantationsdosis erfolgt hierbei über den gewählten Strahlstrom und die Implantationsdauer. Tabelle 4.2: Mittlere Implantationsdosen für die Isotope ⁷Li, ⁹⁰Zr und ¹³⁹La. Die Ionendosis für eine Maximalkonzentration von 10 at.% ergibt sich aus der Multiplikation $\Phi_{10\%} = 10 \cdot \Phi_{1\%}$.

	$^7\mathrm{Li}$ - $\mathrm{E}_0{=}30\mathrm{keV}$	$^{90}\mathrm{Zr}$ - $\mathrm{E}_{0}{=}200\mathrm{keV}$	$^{139}\mathrm{La}$ - $\mathrm{E}_{0}{=}200\mathrm{keV}$
$\Phi_{1\%} \left[\frac{at.}{cm^2} \right]$	$1,4 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$

4.2.2 Beschichtungsanlagen und Depositionsparameter

Beschichtungsanlagen

Die untersuchten Dünnschichten wurden mit den beiden Clustersystemen CS 400 ES und CS 800 ES (Von Ardenne Anlagentechnik GmbH) hergestellt. In der Anlage CS 400 ES sind eine Ätz-, eine Bedampfungs- und eine Sputterkammer über ein Vakuumtransfersystem miteinander verbunden. Hierdurch ist es möglich, die Substrate zwischen den Prozesskammern zu transferieren, ohne das Vakuum zu brechen. Die Sputterkammer ist mit einem unausgeglichenen Magnetron ausgestattet und kann im DC- und RF-Modus betrieben werden. Die externe Beladung der Anlage erfolgt bei belüfteter Vakuumtransferkammer über eine offene Flow Box, wobei das Vakuum in den Prozesskammern aufrecht gehalten wird. In der vorliegenden Arbeit kam die CS 400 ES für die Abscheidung der CrN-Dünnschichten zum Einsatz. Für die Abscheidung lithiumhaltiger Schichten ist die Anlage weniger geeignet, da die Beladung an Umgebungsluft erfolgt.



Abbildung 4.4: (a) Kammeranordnung für die Beschichtungsanalage CS 800 ES. (b) Positionierung des rotierenden Substrathalters gegenüber dem Substratheizer.

Die Deposition der LiCoO₂- und Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten erfolgte mit dem in Abbildung 4.4 skizzierten Clustersystem CS 800 ES. Bei diesem System sind insgesamt vier Prozesskammern über ein Vakuumtransfersystem verbunden. Die Beladung des Transfersystems mit Substraten und die Entnahme der Probe erfolgen hier über eine mit Argon gefüllte Glovebox, da die lithiumhaltigen Dünnschichten an Luft nicht stabil sind. Auf der Vakuumseite sind an die Transferkammer eine Ätz-, zwei Sputter- und eine Elektronenstrahlverdampferkammer angeschlossen. Die Sputterkammern sind mit einem unausgeglichenen Magnetron ausgestattet und können mit einem DC- oder RF-Generator betrieben werden. Bei einem Targetdurchmesser von 25 cm lassen sich Substrate mit einer maximalen Fläche von 15 x 15 cm² beschichten. Die am Substrat anliegende Temperatur kann über einen Heizer auf maximal 900 °C reguliert werden (s.a. Abbildung 4.4b). Die Temperaturmessung erfolgt hierbei durch ein Thermoelement am Heizer und die eigentliche Substrattemperatur ergibt sich aus vorliegenden Kalibrationskurven.

Substratauswahl und Vorbehandlung

Für die Dünnschichtabscheidungen fanden unterschiedliche Substrate mit einer typischen Fläche von $2.5 \ge 2.5 \text{ cm}^2$ Verwendung. Die Substrate wurden für die Abscheidungen in vorgefertigte Substrathalter mit unterschiedlichen Sputtermasken eingesetzt, sodass die letztendlich beschichtete Fläche kleiner ausfiel.

Im Falle der CrN- bzw. LiCoO₂-Dünnschichten kamen Quarzglas- und Siliziumsubstrate zum Einsatz. Die Siliziumsubstrate wurden in erster Linie bei Voruntersuchungen zur Funktionalität von CrN als Interdiffusionsbarriere verwendet, da die glatte, wohldefinierte Oberfläche des Siliziums einen optimalen Ausgangspunkt für die SIMS-Analyse der Grenzfläche liefert. Das Quarzglas wurde als bevorzugtes Substrat in den Zellen für die elektrochemischen Tests (vgl. Abschnitt 3.3) eingesetzt, da es sich im Gegensatz zum Silizium bei einem eventuellen Kontakt mit dem eingesetzten Flüssigelektrolyten inert verhält.

Zur Reinigung wurden die Substrate als erstes in stark verdünnte Salpetersäure eingelegt und anschließend mit destilliertem Wasser abgespült. Danach erfolgte nacheinander eine Behandlung im Ultraschallbad, erst mit Aceton und dann mit Isopropanol. Abschließend wurden die Substrate mit Argon trocken geblasen.

Bei den Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Beschichtungen kamen in den meisten Fällen Aluchrom YHf-Metallfolien (EN 1.4767, VDM Metals) als Substrat zum Einsatz. In vorangegangenen Untersuchungen am IEK-1 zur Sputterdeposition von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ auf unterschiedlichen Substratmaterialien (u.a. Silizium und MgO-Einkristalle) konnte S. Lobe zeigen, dass sich nur auf dem Aluchrom YHf phasenreines Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ mit der angestrebten kubischen Kristallstruktur ausbildet [174]. Aluchrom YHf ist ein hochtemperaturbeständiger FeCrAlY-Stahl mit den Hauptlegierungselementen Eisen, Chrom und Aluminium. Zur Vorbehandlung wurden die FeCrAlY-Folien ebenfalls mit Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend mit Argon getrocknet.

Unabhängig vom deponierten Schichtsystem wurden alle Substrate unmittelbar vor der Abscheidung der ersten Dünnschicht in einem Plasmaätzer vorbehandelt, um kleinste Oberflächenverunreinigungen zu entfernen.

CrN-Deposition

Die Abscheidung der Chromnitrid-Dünnschicht-Stromsammler erfolgte in reaktiven RF-Sputterprozessen unter Verwendung eines metallischen Chrom-Targets und N_2 als Reaktivgas. Die verwendeten Abscheideparameter wurden von M. Krott am IEK-1 ermittelt und

Sputterart	Substrattemperatur [°C]	Heizrate [°C/min]	Kühlrate [°C/min]	Prozessdruck [mbar]	N_2 -Fluss [sccm]
RF	500	5	5	$6 \cdot 10^{-3}$	50

Taballa 4.2. Deposition group other für CrN Düppschichter

sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der eingesetzte Substrathalter fasst 16 Substrate in einer quadratischen Anordnung.

Als Adhäsionsschicht wurden auf den CrN-Stromsammler vor der Deposition der LiCoO₂-Kathode zusätzlich noch etwa 5 nm metallisches Chrom aufgebracht. Hierfür kamen die Bedampfungskammern beider Clustersysteme zum Einsatz.

LiCoO₂-Deposition

Die Parameter für die Dünnschichtprozessierung von LiCoO₂ mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung basieren auf vorangegangenen Arbeiten von H.-G. Gehrke am IEK-1. Für die Abscheidungen wurde ein kommerzielles LiCoO₂-Target (Evochem GmbH) verwendet, das auf eine Kupferplatte gebondet ist. Gemäß der ICP-OES-Analyse (ThermoScientific iCAP 6300) weist das Targetmaterial mit einem Li/Co-Verhältnis von 1,1 einen geringen Lithiumüberschuss auf.

Der Überblick in Tabelle 4.4 fasst die in dieser Arbeit standardmäßig eingesetzten Depositionsparameter für die elektrochemisch getesteten LiCoO₂-Schichten zusammen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Schichten bei einer Temperatur von 600 °C abgeschieden. Das Aufheizen der Substrate vor Beginn des Beschichtungsprozesses erfolgte hierbei bis 550 °C zunächst mit eine Heizrate von 10 °C/min. Ab 550 °C bis 600 °C wurde die Heizrate dann auf 5°C/min abgesenkt, um das Überschwingen der Temperatur beim Erreichen des Zielwertes zu reduzieren.

Für jeden Depositionsvorgang wurden 6 Substrate kreisförmig auf einem Halter angeordnet, sodass bei der Abscheidung alle Substrate in gleicher Ausrichtung zum Sputtergraben positioniert sind. Diese Substratanordnung reflektiert den Verlauf des Sputtergrabens und minimiert die Dickenvariation zwischen den Schichten des selben Herstellungsvorgangs.

Tabelle 4.4. Depositionsparameter fur Lieboo2-Dumisementen.						
Sputterart	Substrattemperatur	Heizrate	Kühlrate	Prozessdruck	Ar-Fluss	
	$[^{\circ}C]$	$[^{\circ}C/min]$	$[^{\circ}C/min]$	[mbar]	[sccm]	
RF	600	5 bzw. 10	5	$5 \cdot 10^{-3}$	20	

Tabelle 4.4. Depositionsparameter für LiCoO₂-Dünnschichten

Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Deposition

Die Herstellungsparameter für die untersuchten Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschichten wurden von S. Lobe am IEK-1 ermittelt und in der Publikation [175] bereits veröffentlicht.

Tabelle 4.5: Depositionsparameter für $L_{16,6}L_{3}Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dunnschichten [175].						
Sputterart	Substrattemperatur	Heizrate	Kühlrate	Prozessdruck	Ar-Fluss	
	$[^{\circ}C]$	[°C/min]	$[^{\circ}C/min]$	[mbar]	[sccm]	
RF	150 bis 800	7	3	$5 \cdot 10^{-3}$	30	

[----]

Für den Depositionsprozess wird ein über Festkörperreaktion präpariertes Pulvertarget mit der stöchiometrischen Zusammensetzung Li_{7.9}Al_{0.2}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12.9} eingesetzt [175]. Gemäß dieser Stöchiometrie weist das Ausgangsmaterial einen Überschuss an Lithium auf und zudem ist eine Aufnahme von Aluminium nachweisbar. Der Aluminiumgehalt wird durch die Pulversynthese in Al₂O₃-Tiegeln aufgenommen und nicht gezielt als Ausgangsstoff beigegeben.

Die standardmäßig für die RF-Sputterdepositionen von Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Schichten gewählten Parameter sind in Tabelle 4.5 zu finden. Die für die einzelnen Depositionsvorgänge gewählten Substrattemperaturen wurden zwischen 150 °C und 800 °C variiert, um anschließend den Einfluss der Temperatur auf die Elementverteilung innerhalb der Schicht untersuchen zu können. Das Aufheizen der Substrate erfolgte innerhalb der Sputterkammer ohne geregelten Gasfluss bei einem Basisdruck (p_B) im Bereich von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die verwendeten Probenhalter haben die gleiche Substratanordnung, wie bei der LiCoO₂-Abscheidung bereits beschrieben.

5 Ergebnisse grundlegender SIMS-Analysen

Das übergeordnete Ziel des 5. Kapitels ist die Einführung in die grundlegende Diskussion von SIMS-Messungen. Daher wird im Folgenden vorgestellt, wie die Elementverteilungen in LiCoO₂- bzw. Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten durch SIMS-Profile dargestellt werden können. Hierfür wurden konkrete Beispiele gewählt, die zudem für die nachfolgenden Interpretationen in Kapitel 6 und 7 relevant sind.

Im ersten Abschnitt sind typische SIMS-Profile für LiCoO₂-Dünnschichtkathoden auf Chromnitrid-Stromsammlern zusammengefasst, anhand derer die SIMS-Analyse von Grenzflächen und die Einsatzmöglichkeit von Chromnitrid als Interdiffusionsbarriere diskutiert werden. Im zweiten Abschnitt wird am Beispiel von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schichten veranschaulicht, welchen Einfluss die Substratrauheit auf die Tiefenauflösung in der SIMS hat.

5.1 Chromnitrid als Interdiffusionsbarriere

Bedingt durch die hohe Mobilität sowie Reaktivität von Lithium, muss das Substrat bei der Dünnschichtprozessierung von lithiumhaltigen Schichten häufig durch eine Zwischenschicht geschützt werden. Diese Zwischenschicht soll die Dünnschicht gegenüber etwaigen Reaktionen mit dem unterliegenden Substrat passivieren und die Interdiffusion der Elemente hemmen. Ein Beispiel für einen solchen Reaktionsprozess wäre die Legierung von Lithium und Silizium bei der Abscheidung auf Siliziumsubstraten. [12]

In der Literatur sind bereits mehrere Veröffentlichungen zu finden, die zeigen, dass Dünnschichten aus Metallnitriden wie z. B. TiN [12, 13, 176] oder TaN [12, 176] als effektive Diffusionsbarrieren eingesetzt werden können. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde am IEK-1 durch H.-G. Gehrke der Einsatz von Chromnitrid als mögliche Barriereschicht für die LiCoO₂-Abscheidung erprobt. Im Zuge dieser Untersuchungen wurden grundlegende SIMS-Messungen durchgeführt, die im Folgenden als Beispiel für die Wechselwirkung zwischen LiCoO₂ und CrN diskutiert werden. Dementsprechend konzentrieren sich die weiteren SIMS-Auswertungen in Kapitel 6 auf die LiCoO₂-Kathode und die Elementverteilung nach der elektrochemischen Zyklierung der Schichten.

Die grundlegende Notwendigkeit für eine Passivierungsschicht zwischen LiCoO₂ und unterliegendem Substrat wird aus den in Abbildung 5.1 dargestellten SIMS-Profilen ersichtlich. Die beiden Profile zeigen LiCoO₂-Dünnschichten, die bei einer angelegten Substrattemperatur von 100 °C bzw. 550 °C über zwei Stunden auf Siliziumsubstraten abgeschieden wurden. Die resultierende LiCoO₂-Schichtdicke beträgt etwa 1,8 µm.

Im SIMS-Profil wird die Lithiumverteilung über den Intensitätsverlauf der positiven ${}^{7}Li^{+}$ -Sekundärionen wiedergegeben. Als Referenz für die Sauerstoff- und Kobaltverteilung sind



Abbildung 5.1: SIMS-Profil von LiCoO₂-Dünnschichten, die bei einer angelegten Substrattemperatur von (a) 100 °C und (b) 550 °C über 2 Stunden auf Si-Substraten abgeschieden wurden. Die Schicht-Substrat-Grenzfläche ist durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben und die Intensitäten sind auf eine konstante Si-Intensität normiert.

Cäsium
clusterionen ($^{133}Cs^{59}Co^+$, $^{133}Cs_2^{16}O^+$) dargestellt, da diese eine höhere Intensität als
 die einzelnen Sekundärionen ($^{59}Co^+$, $^{16}O^+$) aufweisen. Die Cäsium
clusterionen entstehen bei der SIMS-Analyse durch die Kombination von Sekundärteil
chen mit Cäsiumionen, die durch den Cs-Sputterstrahl in die Probe eingebaut werden. Das Silizium
substrat wird durch den Intensitätsverlauf der $^{28}Si^+$ -Ionen abgebildet. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen untereinander wurden die gemessenen Intensitäten auf ein konstantes $^{28}Si^+$ -Signal im Substrat
beratbereich normiert.

Die bei einer Substrattemperatur von 100 °C abgeschiedene LiCoO₂-Schicht zeigt im Profil (Abbildung 5.1a) bei einer Sputterzeit von 3500 s eine scharfe Grenzfläche zum Substrat. Die Referenzelemente der LiCoO₂-Schicht erreichen innerhalb von ca. 150 s ihre Minimalwerte, wobei die $^{7}Li^{+}$ -Intensität um vier Größenordnungen abfällt. Ausgehend von den 150 s Sputterzeit, in der die Elemente an der Grenzfläche variieren, kann die Breite der Grenzfläche auf unter 100 nm abgeschätzt werden. Eine genaue Tiefenkalibration ist an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien nicht realisierbar, da die Erosionsrate eine materialabhängige Größe darstellt.

Das SIMS-Profil für die bei 550 °C abgeschiedene LiCoO₂-Schicht ist in Abbildung 5.1b dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die gesteigerte Temperatur in einer Aufweitung der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat resultiert. Die kontinuierlich abfallende



Abbildung 5.2: SIMS-Profil von LiCoO₂-Dünnschichten, die bei einer angelegten Substrattemperatur von (a) 550 °C und (b) 600 °C über 2 Stunden auf CrN-Stromsammlern mit unterliegenden Si-Substraten abgeschieden wurden. Die jeweiligen Grenzflächen sind durch gestrichelte Linien hervorgehoben und die Intensitäten sind auf eine konstante Si-Intensität normiert.

 $^{7}Li^{+}$ -Intensität reicht deutlich weiter in das Si-Substrat hinein und die gleiche dynamische Änderung wie im vorherigen Fall erstreckt sich hier über eine Sputterzeit von über 600 s. Dies zeigt, dass die erhöhte Substrattemperatur zu einer gesteigerten Interdiffusion führt. Der erhöhte Nachweis von $^{28}Si^{7}Li^{+}$ -Sekundärionen an der Grenzfläche ist ein weiteres Indiz für die Ausbildung einer lithium- und siliziumhaltigen Zwischenschicht.

Inwieweit die Grenzfläche bei erhöhten Substrattemperaturen durch eine Chromnitrid-Zwischenschicht stabilisiert werden kann, zeigen die SIMS-Profile in Abbildung 5.2. Der in den SIMS-Profilen dargestellte Schichtaufbau beginnt mit einer 1,8 µm dicken LiCoO₂-Dünnschichtkathode, die bei 550 °C (Abbildung 5.2a) bzw. 600 °C (Abbildung 5.2b) abgeschieden wurde. An die LiCoO₂-Schicht schließt sich bei einer Sputterzeit von etwa 3700 s eine 0,3 µm dicke CrN-Zwischenschicht an, die in den SIMS-Profilen durch die Cäsiumclusterionen ${}^{133}Cs^{52}Cr^+$ und ${}^{133}Cs_2^{12}N^+$ abgebildet ist. Der ab einer Sputterzeit von 4150 s angrenzende konstante ${}^{28}Si^+$ -Intensitätsverlauf spiegelt das Si-Substrat wider und schließt das SIMS-Profil ab.

Der Vergleich der beiden Abscheidungen bei 550 °C (Abbildung 5.1b und Abbildung 5.2a) zeigt, dass die CrN-Zwischenschicht die Lithiumdiffusion in das Si-Substrat hemmt. Die in der LiCoO₂-Schicht gemessene ⁷Li⁺-Intensität fällt größtenteils innerhalb der CrN-Schicht

ab, sodass im Substratbereich kaum noch Lithium nachweisbar ist. In Übereinstimmung damit lassen sich hier auch keine ${}^{28}Si^7Li^+$ -Molekülionen detektieren. Bei genauerer Betrachtung der ${}^7Li^+$ - und ${}^{16}O^+$ -Intensitäten zeigen diese einen stufenförmigen Abfall innerhalb der CrN-Schicht.

Dieser stufenförmige Intensitätsverlauf innerhalb der CrN-Schicht ist nach der LiCoO₂-Abscheidung bei 600 °C für die ${}^{7}Li^{+}$ -Ionen noch stärker ausgeprägt, wie in Abbildung 5.2b zu sehen ist. Während die ${}^{16}O^{+}$ -Intensität innerhalb der CrN-Schicht auf einem nahezu gleichen Niveau bleibt, nimmt die ${}^{7}Li^{+}$ -Intensität innerhalb der CrN-Schicht um etwa eine Größenordnung zu und es bildet sich ein deutlicher Bereich mit konstantem ${}^{7}Li^{+}$ -Verlauf aus. Kurz nach der CrN-Schicht fallen die ${}^{7}Li^{+}$ - und ${}^{16}O^{+}$ -Intensitäten im Substratbereich auf ihr Minimum ab und es sind wiederum keine ${}^{28}Si^{7}Li^{+}$ -Molekülionen detektierbar.

Insgesamt lässt sich somit auf Basis der SIMS-Analysen der Schluss ziehen, dass die Wechselwirkung zwischen LiCoO₂ und Si durch eine CrN-Zwischenschicht gehemmt werden kann. Das Chromnitrid kann die Lithiumdiffusion aber nicht vollständig stoppen, sodass mit steigender Temperatur während der LiCoO₂ -Abscheidung der Lithiumgehalt in der CrN-Schicht zunimmt. Die SIMS-Analysen alleine können an dieser Stelle aber keinen Aufschluss darüber geben, ob das diffundierende Li mit dem CrN reagiert, wie es in grundlegenden Untersuchungen des ternären Systems Li-Cr-N beobachtet wurde [177, 178].

Die Gesamtheit aller SIMS-Profile aus den Abbildungen 5.1 und 5.2 gibt zusätzlich noch einen Einblick in die temperaturabhängige Elementverteilung innerhalb der LiCoO₂-Dünnschichten. Die normierten Intensitäten der LiCoO₂-Referenzelemente zeigen in allen Profilen vergleichbare Absolutwerte und stehen in einem gleichen relativen Verhältnis zueinander. Dieser qualitative Vergleich zeigt, dass die Zusammensetzung der LiCoO₂-Dünnschichten nahezu unabhängig von der Substratemperatur und dem gewählten Substrat ist. Wie sich die Elementverteilung in den LiCoO₂-Schichten nach der elektrochemischen Zyklierung verändert, wird im 6. Kapitel eingehend diskutiert.

5.2 Einfluss der Substratrauheit auf die SIMS-Analyse



Abbildung 5.3: Einfluss eines (a) glatten und (b) rauen Substrates auf die Abbildung der Schichtgrenzfläche im SIMS-Profil.

Neben den in Kapitel 3 diskutierten instrumentellen Limitierungen wirkt sich auch die Probenbeschaffenheit auf die in der SIMS-Analyse erreichbare Tiefen- und Massenauflösung aus. Beispielsweise kann die Rauheit des unterliegenden Substrates, wie in Abbildung 5.3 vereinfacht dargestellt, die Auflösungsmöglichkeiten der Grenzfläche zwischen Dünnschicht und Substrat signifikant einschränken. Im Falle eines glatten Substrates zeichnet sich die Grenzfläche durch einen abrupten Anstieg im Substratsignal und einen entsprechenden Abfall im Schichtsignal im SIMS-Profil ab (Abbildung 5.3a). Im Vergleich dazu ist bei einem rauen Substrat die Grenzfläche im SIMS-Profil deutlich aufgeweitet (Abbildung 5.3b). Dies kann auf eine ungleichförmige Bedeckung des Substrates durch die Schicht zurückzuführen sein, sodass der Materialabtrag im analysierten Bereich teilweise bereits in das Substrat reicht, aber an anderer Stelle noch in der Schicht erfolgt. Des Weiteren kann die Rauheit des Substrates dazu führen, dass die unter 45° einfallenden Primärionenstrahlen durch die Morphologie teilweise abgeschattet werden [179].

Als Basis für die Analyse eines möglichen Einflusses der Depositionsparameter auf die Beschaffenheit der Dünnschicht-Substrat-Grenzfläche wurden zunächst SIMS-Profile von $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Schichten aus einem Depositionsvorgang qualitativ verglichen. Die Dünnschichten wurden bei eingeschaltetem Heizer und einer Substrattemperatur von 150 °C abgeschieden. Die geringe Substrattemperatur minimiert einerseits den Einfluss einer thermisch aktivierten Interdiffusion auf die Grenzfläche, wobei andererseits durch den eingeschalteten Heizer die Substrattemperatur konstant geregelt wird. Als Substrattmaterial wurde neben der FeCrAlY-Metallfolie ein polierter Magnesiumoxid-Einkristall (Alineason Materials und Technology) eingesetzt.

In Abbildung 5.4 sind Lasermikroskopaufnahmen der beiden unbeschichteten Substrate gegenüber gestellt. Die Darstellung zeigt die eine Hälfte der Substrate im Laser-Intensitätbild



Abbildung 5.4: Lasermikroskopaufnahmen zur Oberflächenbeschaffenheit eines unbeschichteten (a) MgO-Einkristalls und einer unbeschichteten (b) FeCrAlY-Metallfolie. Es ist jeweils zur Hälfte das Laserintensitätsbild und zur Hälfte das ermittelte Höhenprofil, das in Falschfarbendarstellung die Topographie der Substrate wiedergibt, dargestellt.
bei 400-facher Vergrößerung und die andere Hälfte als Höhenprofil in Falschfarbendarstellung. Die Laser-Intensitätsbilder zeigen bereits im qualitativen Vergleich, dass der polierte Einkristall nahezu keine Unebenheiten aufweist, wohingegen im FeCrAlY deutliche Walzspuren zu erkennen sind. Die Höhenprofile bestätigen diesen Eindruck und weisen für den MgO-Einkristall Maxima zu Minima Höhenunterschiede im Bereich von 100 nm aus. Die anisotrope Walzstruktur der FeCrAlY-Folie führt hingegen zu deutlich ausgeprägteren Maxima zu Minima Höhenunterschieden, die im Mikrometerbereich liegen.

Abbildung 5.5 zeigt die SIMS-Profile von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten, die auf den beiden Substratmaterialien abgeschieden wurden. In den Profilen sind die Intensitäten von ausgewählten positiven Sekundärionen gegenüber der Sputterzeit aufgetragen. Die Verteilung von Lithium und Sauerstoff innerhalb der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht wird durch die Verteilung der positiven Ionen der jeweiligen Hauptisotope dargestellt (⁷Li⁺, ¹⁶O⁺). Für den Verlauf von Zirkon und Lanthan erfolgt die Darstellung über die positiven Molekülionen der jeweiligen Hauptisotope in Verbindung mit dem ¹⁶O-Isotop (⁹⁰Zr¹⁶O⁺, ¹³⁹La¹⁶O⁺), da die Molekülionen eine höhere Sekundärionenintensität aufweisen als die einzelnen Ionen (⁹⁰Zr⁺, ¹³⁹La⁺). Die Verteilung von Aluminium in der Schicht, das im Targetmaterial aufgrund der Pulversynthese in Al₂O₃-Tiegeln vorliegt (vgl. Abschnitt 4.2.2), wird durch die ²⁷Al⁺-Sekundärionen abgebildet.

Die Grenzfläche zwischen der Dünnschicht und dem darunterliegenden Substrat zeichnet sich in den Profilen durch das Absinken der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Intensitäten und den Anstieg des jeweiligen Substratsignals (²⁴Mg⁺ bzw. ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺) ab. Das FeCrAlY-Substrat wird durch das ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺-Molekülion dargestellt, da dieses eine deutlich höhere Intensität im positiven Sekundärionenspektrum hat als das einzelne ⁵⁶Fe⁺-Ion alleine. Im Falle der FeCrAlY-Folie lässt sich außerdem noch Aluminium als Legierungselement im Substratbereich nachweisen. Zur besseren Vergleichbarkeit der beiden Profile wurden die gemessenen Intensitäten auf ein jeweils gemitteltes ¹³⁹La¹⁶O⁺-Signal normiert. Hierdurch können Intensitätsunterschiede zwischen den Messungen kompensiert werden, die aus einem unterschied-lichen Primärionenstrom resultieren.

Das SIMS-Profil mit unterliegendem MgO-Einkristall (Abbildung 5.5a) zeigt einen scharfen Übergang zwischen Schicht und Substrat. Die Intensität der $^{24}Mg^+$ -Ionen nimmt in 100 s um mehr als drei Größenordnungen zu. Im gleichen Bereich fallen die Intensitäten der dargestellten Elemente der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht drastisch ab, wobei der Abfall zwei unterschiedliche negative Steigungen aufweist. Die abgeflachte Steigung zwischen 4500 s und 4550 s hängt mit der Veränderung der Sauerstoffumgebung zusammen (Matrixeffekt). Erst mit konstantem ¹⁶O⁺-Verlauf bei 4550 s ändert sich die Steigung im Verlauf der anderen Elemente und die Intensitäten fallen auf ein Minimum ab.

Im Gegensatz zum MgO-Einkristall ist bei der FeCrAlY-Folie ein breiter Übergang zwischen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht und Substrat im SIMS-Profil zu erkennen (Abbildung 5.5b). Im Elementverlauf wird dies durch den kontinuierlichen statt sprunghaften Anstieg des ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺-Intensitätsverlaufes bzw. durch das langsame Absinken der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Elemente deutlich. Die Dynamik im ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺-Verlauf erstreckt sich über einen Intensitätsunterschied von gut drei Größenordnungen und über eine Sputter-



(a) Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht auf MgO-Einkristall



(b) Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht auf FeCrAlY-Metallfolie

Abbildung 5.5: SIMS-Profile von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schichten (LLZT) auf (a) MgO-Einkristall und (b) FeCrAlY-Metallfolie. Die Schichten wurden bei 150 °C für 4 Stunden abgeschieden. Die Intensitäten sind auf einen konstanten Bereich des jeweiligen LaO-Signals normiert und die Grenzfläche ist zusätzlich mit aufgezogener Zeitachse dargestellt. Die Symbole der Substratsignale (²⁴Mg⁺, ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺) reflektieren die zeitliche Abfolge der Analyseschritte. zeit von etwa 1000 s. Im gleichen Zeitfenster fallen die Elemente der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht kontinuierlich ab, wobei das Lithiumsignal am weitesten in den Substratbereich hineinreicht, was auf eine geringfügige Lithiumdiffusion schließen lässt. An der Grenzfläche zwischen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht und FeCrAlY-Substrat zeichnet sich außerdem durch eine erhöhte ²⁷Al⁺-Sekundärionenintensität eine aluminiumreiche Zwischenschicht ab. Der direkte Vergleich der beiden SIMS-Profile zeigt somit, dass bei gleichen Depositionsbedingungen die Rauheit des verwendeten Substrates und die Ausbildung einer Zwischenschicht einen gravierenden Einfluss auf die Abbildung der Grenzfläche haben kann. Dementsprechend müssen diese Faktoren bei der Bewertung eines etwaigen Einflusses der Depositionsparameter auf die Grenzflächenbeschaffenheit zwischen Schicht und Substrat mit berücksichtigt werden.



Abbildung 5.6: Verschiebung der Grenzfläche zwischen $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Schicht und FeCrAlY-Susbtrat in Abhängigkeit der gewählten *region of interest* (ROI). Die ROIs umfassen Bereiche, in denen die Intensitäten kleiner (ROI 1) oder größer (ROI 2) als 50 % der maximal gemessenen¹³³ $Cs^{56}Fe^+$ -Intensität sind.

Eine Möglichkeit, die Substratrauheit in die Auswertung von SIMS-Messungen einfließen zu lassen, ergibt sich aus dem zweidimensionalen Sekundärionenbild der Substratreferenz. In diesem ist die zeitlich aufsummierte ${}^{133}Cs^{56}Fe^+$ -Intensität in Abhängigkeit der x- und y-Koordinate des Analysebereiches abgebildet. Auf Basis des Sekundärionenbildes lässt sich die Datenrekonstruktion auf eine sogenannte *region of interest* (ROI) beschränken, die über einen maximalen oder minimalen Intensitätswert definiert ist.

In Abbildung 5.6 ist dargestellt, wie sich die Grenzfläche verschiebt, wenn der Analysebereich auf Intensitäten kleiner (ROI 1) oder größer (ROI 2) als 50% der maximal gemessenen $^{133}Cs^{56}Fe^+$ -Intensität beschränkt wird. Als Referenzelement für die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht sind die positiven $^7Li^+$ -Sekundärionen dargestellt und das FeCrAlY-Substrat wird durch den $^{133}Cs^{56}Fe^+$ -Intensitätsverlauf abgebildet. Im Vergleich der $^{133}Cs^{56}Fe^+$ -Intensitäten für ROI 1 und ROI 2 liegt die zeitliche Verschiebung der Grenzfläche bei 160 s, was bei einer Erosionsrate von 0,7 nm/s einer Verschiebung von etwa 100 nm entspräche. Die laterale Auflösung der SIMS ermöglicht zwar keine direkte Abbildung der Substratrauheit im Sekundärionenbild, aber durch die ROIs lassen sich dennoch klare Bereiche definieren, in denen der Materialabtrag das Substrat früher (ROI 2) oder später (ROI 1) erreicht. Hierdurch können Unebenheiten in der Schicht in einem gewissen Maß korrigiert werden, sodass unterschiedliche Messungen besser miteinander vergleichbar sind.

Neben der unmittelbaren Auswirkung auf die Messung wirkt sich das raue Substrat außerdem auf die Genauigkeit bei der Bestimmung der Kratertiefe aus. Die Grundlage für die



(b) FeCrAlY-Metallfolie

Abbildung 5.7: SIMS-Krater für Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schichten auf (a) MgO-Einkristall und auf (b) FeCrAlY-Metallfolie. In (a) sind außerdem beispielhaft die Referenzflächen (grün: Oberfläche, rot: Kraterboden) für die Ermittlung der Kratertiefe eingezeichnet.

Bestimmung der Kratertiefe bilden Lasermikroskopaufnahmen, aus denen die in Abbildung 5.7 gezeigten Höhenprofile rekonstruiert werden können. Anhand der Lasermikroskopaufnahmen wird die Kratertiefe durch zwei Referenzebenen bestimmt, über die die mittlere Tiefe des Kraterbodens in Differenz zur mittleren Höhe der ursprünglichen Probenoberfläche abseits des Kraters gesetzt wird.

Im Falle des SIMS-Kraters für die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschicht auf MgO-Einkristall ist im Höhenprofil (Abbildung 5.7a) ein glatter Kraterboden und eine glatte Probenoberfläche zu erkennen, sodass die mittleren Höhenwerte durch die Referenzebenen mit einer Standardabweichung von 0,03 µm gut definierbar sind. Im Gegensatz dazu sind mit unterliegendem FeCrAlY-Substrat (Abbildung 5.7b) deutliche Unebenheiten an der Probenoberfläche sowie am Kraterboden zu sehen. Dies führt bei der Mittelwertbildung zu einer Standardabweichung von 0,38 µm und limitiert somit die Genauigkeit der Tiefenkalibration in weitaus stärkerem Maße, als es durch die Definition von ROIs korrigierbar ist.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich des polierten MgO-Einkristalls mit dem rauen FeCrAlY-Substrat anschaulich, dass die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates einen direkten sowie indirekten Einfluss auf die SIMS-Analyse hat. Sowohl auf die Abbildung der Grenzfläche im SIMS-Profil als auch auf die anschließende Bestimmung der Kratertiefe wirkt sich die glatte Oberfläche des MgO-Einkristalls positiv aus. Dennoch wurde im weiteren Verlauf der Arbeit standardmäßig das FeCrAlY-Substrat für die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Abscheidung eingesetzt, da S. Lobe in ihren Untersuchungen am IEK-1 zeigen konnte, dass nur auf diesem Substratmaterial phasenreine Schichten mit der gewünschten kubischen Kristallstruktur hergestellt werden können [174]. Der hier beobachtete Einfluss der Substratrauheit zeigt somit die Randbedingung für die in Kapitel 7 detailliert diskutierte Betrachtung der Grenzfläche zwischen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht und FeCrAlY-Substrat in Abhängigkeit der Substrattemperatur auf.

6 Analysen zur ladungszustandsabhängigen Elementverteilung in LiCoO₂

Bei den Analysen zum Kathodenwerkstoff LiCoO₂ lag der Fokus darauf, die quantitative Elementverteilung in den LiCoO₂-Dünnschichten mit dem Ladungszustand der Kathode zu verknüpfen. Hierzu wurden LiCoO₂-Dünnschichten, die alle nach den in Tabelle 4.4 aufgeführten Parametern hergestellt wurden, zunächst elektrochemisch zykliert und abschließend auf unterschiedliche Zellpotentiale geladen.

Anschließend wurde zuerst die qualitative Zusammensetzung der zyklierten LiCoO₂-Schichten mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) untersucht, um einen direkten Zusammenhang zwischen Elementverteilung und Ladungszustand herzustellen (Abschnitt 6.1). Die aus diesen Messungen gewonnenen Informationen wurden durch REM- und XRD-Messungen ergänzt, um so die Elementverteilung mit der Kristall- und Mikrostruktur der Schichten zu verknüpfen. Die im Rahmen dieser Arbeit im Fokus stehende quantitative Betrachtung der Lithium De-/Interkalation in LiCoO₂-Dünnschichtkathoden erfolgte durch eine kombinierte Elementaranalyse mittels SIMS und nuklearer Reaktionsanalyse (NRA) (Abschnitt 6.2).

Die hier präsentierten Ergebnisse zur Analyse von zyklierten $LiCoO_2$ -Dünnschichten wurden bereits auszugsweise in der Publikation [180] veröffentlicht.

6.1 Zyklierung und Charakterisierung der LiCoO₂-Schichten

6.1.1 Elektrochemische Zyklierung

Die elektrochemische Aktivität der untersuchten $LiCoO_2$ -Dünnschichten wurde durch Zyklovoltammerie-Messungen mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Zellaufbau getestet. Alle Dünnschichten wurden im Spannungsbereich zwischen 3,0 V und 4,1 V mit Flüssigelektrolyt gegenüber Li/Li⁺ zykliert. Die Vorschubgeschwindigkeit wurde auf 0,04 mV/s gesetzt, sodass sich beim gewählten Spannungsbereich eine Durchlaufzeit von etwa 7,5 h pro Halbzyklus ergibt.

Der Ladungszustand der Schichten wurde über die Schlussspannung des letzten Halbzyklus definiert. Die im Folgenden als entladen bezeichneten Schichten wurden nach Abschluss des letzten CV-Zyklus für mehrere Stunden bei einer Spannung von 3,0 V vs. Li/Li⁺ gehalten. Bei diesem Zellpotential sollte die LiCoO₂-Struktur vollständig lithiiert sein (vgl. Abbildung 2.8). Für den geladenen Zustand wurden die Schichten abschließend erneut auf eine Spannung von 4,1 V gebracht, was einer Lithiumextraktion von $x\approx0,5$ in Li_xCoO₂ entspricht. Auch hier wurde das Zellpotential für mehrere Stunden gehalten, sodass sich ein Gleichgewicht in der Li-Verteilung einstellen kann.



Abbildung 6.1: Zyklovoltammogramme für LiCoO₂-Schichten, die abschließend bei einer Spannung von (a) 3,0 V (entladener Zustand) bzw. 4,1 V (geladener Zustand) gehalten wurden. Neben dem charakteristischen Redoxpaar für LiCoO₂ um 3,9 V ist zudem ein irreversibler anodischer Stromfluss (Pfeile) zu erkennen.

In Abbildung 6.1 sind exemplarisch zwei Zyklovoltammogramme für eine entladene (Abbildung 6.1a) und geladene (Abbildung 6.1b) LiCoO_2 -Schicht gegenübergestellt. Beide Proben haben einen vollständigen CV-Zyklus durchlaufen, an dessen Ende die entladene Probe bei 3,0 V gehalten wurde. Die geladene Probe wurde in einem letzten Halbzyklus erneut auf 4,1 V gebracht.

In Übereinstimmung zur Literatur [29] zeigen die Zyklovoltammogramme um 3,9 V deutlich die für elektrochemisch aktives LiCoO₂ erwarteten Maxima bzw. Minima im gemessenen Stromfluss. Für die entladene Probe liegt das Strommaximum bei 3,96 V und das Stromminimum bei 3,86 V. Im Falle der geladenen Probe zeigen sich mit 3,99 V bzw. 3,84 V nahezu identische Spannungen für das Redoxpaar und die Position des Strommaximums bleibt im zweiten Ladevorgang mit 3,98 V stabil.

Neben den Stromausschlägen, die aus der elektrochemischen Aktivität des LiCoO₂ resultieren, zeichnet sich in beiden Zyklovoltammogrammen zudem ein irreversibler anodischer Stromfluss bei einer Spannung von etwa 3,8 V bis 3,9 V ab. Nach Yoon *et al.* kann diese Nebenreaktion darauf hindeuten, dass neben der Hochtemperaturphase ebenfalls partiell die Tieftemperaturphase des LiCoO₂ ausgebildet wird [181]. In einer weiteren Erklärung führen Takeushi *et al.* diesen Stromfluss auf eine irreversible Oxidation der Lösungsmittel des Flüssigelektrolyten zurück [182].

Abbildung 6.2a zeigt ein weiteres Zyklovoltammogramm für eine LiCoO₂-Dünnschicht, die 20 Zyklen durchlaufen hat und abschließend auf 4,1 V vs. Li/Li⁺ geladen wurde. Im ersten CV-Zyklus zeichnet sich hier das Redoxpaar durch ein Strommaximum und -minimum bei einer Spannung 3,96 V bzw. 3,86 V ab. In den darauf folgenden Zyklen verschiebt sich die Position des maximalen Stroms zu einer Spannung von 3,94 V und das kathodische Strommi-



Abbildung 6.2: (a) Zyklovoltammogramm und daraus ermittelte spezifische Kapazität (b) für eine geladene LiCoO₂-Schicht [180]. Die CV-Messung zeigt 20 Zyklen und einen letzten Halbzyklus bis zu einer Schlussspannung von 4,1 V. In (b) ist neben der spezifischen Kapazität zudem die Coulomb-Effizienz der Kathode aufgetragen. [180]

nimum wird bei einer Spannung von 3,86 V erreicht, sodass die Spannungsdifferenz zwischen den Extrema insgesamt verringert wird. Dies zeigt, dass der ohmsche Widerstand der Zelle mit steigender Zyklenzahl abnimmt. Erst nach dem fünften Zyklus bleiben die Positionen der Stromausschläge stabil und bis auf die bereits beschriebene Nebenreaktion bei 3,8 V sind keine weiteren Degradationseffekte im Zyklovoltammogramm zu erkennen.

Die spezifischen Kapazitäten, die aus der zeitlichen Integration des im Zyklovoltammogramm gemessenen Stromflusses berechnet wurden, bestätigen dieses Bild (vgl. Abbildung 6.2b). Die Kapazität beträgt im ersten Ladezyklus 61 µA h/(cm² µm) und fällt nach 21 Ladevorgängen auf 51 µA h/(cm² µm) ab. Die leicht erhöhte Kapazität in den ersten Ladezyklen ist auf eine Oxidation von Verunreinigungen im Flüssigelektrolyten zurückzuführen. Die Kapazität beim Entladen der Zelle steigt in den ersten beiden Zyklen zunächst von 50 µAh/cm²/µm auf 52 µA h/(cm² µm) an und sinkt danach kontinuierlich auf einen Endwert von 48 µA h/(cm² µm). Insgesamt nimmt die Kapazitätsdifferenz zwischen Lade- und Entladevorgang mit zunehmender Zyklenzahl ab, sodass die Coulomb-Effizienz der Zelle ein stabiles Niveau von etwa 95 % erreicht. Dies zeigt, dass die Lithium De-/Interkalation nach den ersten zwei Zyklen mit einer hohen Reversibilität abläuft.

Im Vergleich zur theoretischen spezifischen Kapazität, die für eine Lithiumextraktion auf Li_{0,5}CoO₂ 69 μ A h/(cm² μ m) beträgt, erreicht die getestete Zelle mit 48-52 μ A h/(cm² μ m) relative Entladekapazitäten von 70-75 %. Bei der Bewertung dieser relativen Kapazitäten ist zu beachten, dass die verminderte Entladekapazität auf mehrere mögliche Ursachen zurückgeführt werden kann.

Zum einen ist hier zu berücksichtigen, dass für die Berechnung der theoretischen Kapazität eine vollständig dichte LiCoO₂-Schicht angenommen wird. Bei einer angelegten Substrattemperatur von 600 °C während der LiCoO₂-Abscheidungen kann aber nicht gänzlich aus-

geschlossen werden, dass sich in den Schichten eine gewisse Mikroporosität [183] ausbildet. Eine weitere mögliche Ursache, die durch die SIMS-Analysen im folgenden Abschnitt genauer beleuchtet wird, ist eine nur teilweise Delithiierung der Kathoden auf die elektrochemisch angestrebte Stöchiometrie von $Li_{0.5}CoO_2$.

6.1.2 Qualitative SIMS-Analyse

Im Folgenden werden SIMS-Analysen zur ladungszustandsabhängigen Elementverteilung in zyklierten LiCoO₂-Schichten diskutiert. Die untersuchten Schichten entstammen unterschiedlichen Depositionsvorgängen, die aber alle mit den gleichen Prozessparametern durchgeführt wurden, um so einen vergleichbaren Ausgangszustand zu schaffen. Die Depositionszeit lag bei einer Stunden, sodass sich bei einer Sputterrate von 0,26 nm/s Schichtdicken von etwa 950 nm nach der Deposition ergaben.

Im Rahmen der SIMS-Analysen wurden LiCoO₂-Schichten untersucht, die nach dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Prinzip in einen entladenen oder geladenen Zustand gebracht wurden. Hierbei wurden die Zyklenzahlen der CV-Messungen variiert, um die Reversibilität der beobachteten Elementverteilungen zu untersuchen. Des Weiteren wurden zusätzliche nicht zyklierte Proben untersucht, die als ursprüngliche Referenz ohne Kontakt zum Flüssigelektrolyten angesehen werden können.

Die zyklierten Zellen wurden direkt nach der Trennung vom Potentiostaten in einer mit Argon gefüllten Handschuhbox zerlegt und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Durch den Trocknungsvorgang werden die flüchtigen Bestandteile des Flüssigelektrolyten entfernt, sodass lediglich Feststoffe wie beispielsweise Rückstände des Leitsalzes auf der Oberfläche verbleiben. Zur Vermeidung einer Oberflächenreaktion wurden die Schichten für den Probentransfer anschließend erneut luftdicht eingeschweißt und erst kurz vor dem Einbau in die Messanlage aus der Versiegelung entnommen.

Die SIMS-Analysen, die unmittelbar nach dem Zerlegen der Zellen durchgeführt wurden, bilden je nach gewähltem Kraterprofil entweder den gesamten Schichtaufbau aus LiCoO₂-Kathode, CrN-Stromsammler und unterliegendem SiO₂-Substrat ab oder be-



Abbildung 6.3: Anordnung der SIMS-Krater auf den $LiCoO_2$ -Proben.

schränken sich nur auf die LiCoO₂-Schicht (vgl. Abbildung 6.3a). Aus den Tiefenprofilen, welche nur die LiCoO₂-Schicht darstellen, lässt sich so die Schichtdicke des LiCoO₂ bestimmen. Darüber hinaus lässt sich im Anschluss eine genauere Tiefenkalibration der SIMS-Profile durchführen, da aus der Vermessung des Kraters eine separate Sputterrate für LiCoO₂ berechnet werden kann. In den anderen Fällen ergibt sich lediglich eine gemittelte Sputterrate, sodass die Tiefenskala hier nur näherungsweise die einzelnen Schichtdicken wiedergibt. Zur Untersuchung einer möglichen örtlichen Variation der Elementverteilung wurden die Proben an unterschiedlichen Positionen vermessen. Die Oberfläche der LiCoO₂-Schicht wurde hierbei in einen aktiven Bereich, der während der Zyklierung vom Separator bedeckt war, und in einen inaktiven Bereich abseits des Separators unterteilt (s.a. Abbildung 6.3b).



Ursprüngliche LiCoO₂-Schicht nach der Deposition

Abbildung 6.4: Qualitative SIMS-Profile der (a) positiven und (b) negativen Sekundärionen für eine ursprüngliche, vollständig lithiierte LiCoO₂-Schicht. Beide Polaritäten zeigen nach einem leicht abweichenden Verlauf der Sekundärionen in den ersten 50 nm insgesamt eine homogene Elementverteilung innerhalb der LiCoO₂-Schicht.

Abbildung 6.4 zeigt die Tiefenprofile der positiven (Abbildung 6.4a) und negativen Sekundärionen (Abbildung 6.4b) einer ursprünglichen LiCoO₂-Schicht, die den vollständig lithiierten Zustand nach der Deposition widerspiegelt. Insgesamt zeichnet sich in beiden Polaritäten eine nahezu konstante Elementverteilung innerhalb der LiCoO₂-Schicht ab. Lediglich in den ersten 50 nm der Profile ist ein abweichender Verlauf in den Sekundärionenintensitäten für Lithium und Kobalt zu erkennen. Die dem Kobalt zuzuordnenden Sekundärionen zeigen in diesem Bereich einen kontinuierlichen Anstieg, wohingegen die negativen Lithium-Sekundärionen an gleicher Stelle eine deutlich höhere Intensität aufweisen als im Rest der Schicht. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass sich bei der Deposition der Schichten eine lithiumreiche Deckschicht ausbildet, die zugleich an Kobalt verarmt ist. Im oberflächennahen Bereich wird in der negativen Sekundärionenpolarität zudem eine leicht erhöhte ²⁸Si⁻-Intensität nachgewiesen. Aufgrund der hohen Sensitivität für Silizium können im negativen Sekundärionenspektrum bereits kleinste Mengen des Elementes nachgewiesen werden. Als mögliche Quelle für die erhöhte Intensität lässt sich hier feiner Siliziumstaub anführen, der beim Brechen der Proben entsteht und sich an der Oberfläche niederschlägt. Wie bereits in Kapitel 5 ausführlich diskutiert, bestätigen auch die Tiefenprofile aus Abbildung 6.4, dass der CrN-Stromsammler sich nicht vollständig inert gegenüber der LiCoO₂-Schicht verhält. Im Profil der negativen Sekundärionen zeigt sich für die ⁷Li⁻-Intensität ein deutliches Plateau im Bereich der CrN-Schicht. Im Falle der positiven Sekundärionen wird dieses Plateau durch ein lokales Maximum der Li-Intensitäten überlagert. Diese lokal gesteigerten positiven Sekundärionenausbeuten können durch die drastische Änderung des Sauerstoffgehaltes an der Grenzfläche zwischen CrN-Schicht und SiO₂-Substrat erklärt werden [142] und spiegeln hier keine angereicherte Lithiumkonzentration wider.



Entladene LiCoO₂-Schicht

Abbildung 6.5: Qualitative SIMS-Profile der (a) positiven und (b) negativen Sekundärionen für eine entladene LiCoO₂-Schicht nach einem CV-Zyklus.

In Abbildung 6.5 ist die Elementverteilung einer entladenen, vollständig lithiierten LiCoO₂-Dünnschichtkathode nach einem CV-Zyklus dargestellt. Das zugehörige Zyklovoltammogramm aus Abbildung 6.1a weist die Schicht als elektrochemisch aktiv aus und zeigt deutlich, dass eine Lithium De-/Interkalation stattgefunden hat. Im direkten Vergleich zur ursprünglichen LiCoO₂-Schicht aus Abbildung 6.4 kann somit festgehalten werden, dass sich im entladenen Zustand wieder eine konstante Lithiumverteilung ausbildet, die die gleichen Charakteristika wie im Ausgangszustand aufweist. Im Tiefenprofil der negativen Sekundärionen zeichnet sich wieder eine lithiumreiche Deckschicht ab, die gegenüber dem Ursprungszustand aber eine geringere ⁷Li⁻-Intenstität und Ausdehnung zeigt. Im Volumen der LiCoO₂-Schicht nehmen die normierten Lithium-Sekundärionenintensitäten nahezu die gleichen Werte ein wie in der unzyklierten Schicht. Somit belegt der qualitative Vergleich der Tiefenprofile bereits, dass die Lithiumkonzentration in der LiCoO₂-Schicht nach dem Entladen wieder nahezu das gleiche Niveau erreicht wie nach der Deposition.



Geladene LiCoO₂-Schicht

Abbildung 6.6: Qualitative SIMS-Profile der (a) positiven und (b) negativen Sekundärionen für eine geladene LiCoO₂-Schicht nach 1,5 CV-Zyklen. Beide Polaritäten zeigen ein Stufenprofil in den Verläufen der Lithium-Sekundärionen mit einer geringeren Intensität im oberflächennahen Bereich.

Die SIMS-Profile einer geladenen Schicht (Abbildung 6.6) zeigen gegenüber den vorangegangenen Profilen eine deutliche Veränderung in der Elementverteilung, die sich nicht ausschließlich auf die Li-Sekundärionen beschränkt.

Die Lithiumextraktion, die sich durch das Zyklovoltammogramm in Abbildung 6.1b elektrochemisch belegen lässt, zeichnet sich durch stufenförmige Intensitätsverläufe für die positiven (Abbildung 6.6a) und negativen (Abbildung 6.6b) Lithium-Sekundärionen im Tiefenprofil ab. Zwei Bereiche konstanter Intensität sind in beiden Profilen zu erkennen, wobei der Bereich geringerer Intensität der Oberfläche, die während der Zyklierung mit dem Elektrolyten in Kontakt war, zugewendet ist. Der Übergang zum Bereich mit höherer Intensität erfolgt durch einen scharfen Anstieg bei einer Tiefe von etwa 250 nm. Ab diesem Punkt ergeben sich für beide Sekundärionenpolaritäten Li-Intensitätsverläufe, die mit der entladenen und ursprünglichen LiCoO₂-Schicht vergleichbar sind.

Der qualitative Vergleich der Lithiumverteilungen zeigt somit eine inhomogene Lithiumextraktion im geladenen Zustand der LiCoO₂-Schicht mit einem delithiierten Bereich, der weniger als die Hälfte der LiCoO₂-Schicht einnimmt.

Parallel zur Variation der Li-Sekundärionen bildet sich in den Intensitätsverläufen für ${}^{59}Co^+$, ${}^{133}Cs^{59}Co^+$ und ${}^{16}O^+$ ein gegenläufiges Stufenprofil mit einer erhöhten Intensität im oberflächennahen Bereich aus. Eine Konzentrationsänderung dieser Elemente ist aus elektrochemischer Sichtweise nicht zu erwarten, da lediglich die Lithiumionen beim Ent-/Ladevorgang bewegt werden. Die erhöhten Sekundärionenintensitäten für ${}^{59}Co^+$, ${}^{133}Cs^{59}Co^+$ und ${}^{16}O^+$ sind daher eher auf einen Matrixeffekt zurückzuführen als auf eine tatsächliche Konzentrationsveränderung. Hierfür spricht zum einen das gegenläufige Intensitätsverhältnis der ${}^{59}Co^{+/-}$ -Sekundärionen. Würde sich die Kobaltkonzentration tatsächlich ändern, so sollte diese Änderung in beiden Polaritäten eine Intensitätsabweichung in die gleiche Richtung bewirken. Ein weiteres Argument für einen Matrixeffekt ist die geringere Intensitätsvariation bei den Cäsiummolekülionen ${}^{133}Cs^{59}Co^+$ und ${}^{133}Cs_2^{16}O^+$. Trotz einer insgesamt höheren Intensität im Vergleich zu ${}^{16}O^+$ zeigen die ${}^{133}Cs_2^{16}O^+$ -Sekundärionen einen nahezu konstanten Verlauf. Dies steht in guter Übereinstimmung zu Beobachtungen aus der Literatur, nach denen Cäsiummolekülionen generell weniger sensitiv auf Matrixeffekte reagieren [184, 185].

Eine denkbare Erklärung für den auftretenden Matrixeffekt lässt sich aus der Veränderung des Lithium-zu-Sauerstoff-Verhältnisses während der Lithiumextraktion ableiten. Beim Laden werden die Lithiumionen aus der Schichtstruktur mit alternierenden Sauerstoffebenen herausgezogen, sodass sich im delithiierten Bereich relativ gesehen ein höherer Sauerstoffanteil ergibt. Dieser erhöhte Sauerstoffanteil führt wiederum zu einer gesteigerten positiven Sekundärionenausbeute und kann somit die erhöhte Intensität im oberflächennahen Bereich erklären.

Zeit- und Ortsabhängigkeit der Elementverteilung

Die SIMS-Profile in Abbildung 6.7 setzten die Elementverteilungen in der geladenen LiCoO₂-Schicht in einen zeitlichen Zusammenhang. Zwischen den beiden SIMS-Messungen sind 25 Stunden vergangen, in denen die Probe im Ultrahochvakuum der Messanlage gelagert wurde. Im direkten Vergleich zeigen beide Profile qualitativ gleichwertige Intensitätsverläufe für die dargestellten Sekundärionen mit einem über die Lagerung konstanten Intensitätsverhältnis zwischen delithiiertem und lithiiertem Bereich der Schicht. Des Weiteren erfolgt der Übergang zwischen den Intensitätsniveaus der ⁷Li⁺-Sekundärionen in beiden Tiefenprofilen bei nahezu der selben Position. Auf Basis dieser SIMS-Ergebnisse lässt sich demnach festhalten, dass die Lithiumverteilung in der LiCoO₂-Schicht nach dem Zerlegen der Zelle einen zeitlich stabilen Zustand einnimmt.



Abbildung 6.7: Qualitative SIMS-Profile für eine geladene LiCoO₂-Schicht, die in einem zeitlichen Abstand von 25 Stunden vermessen wurden. Während dieses Zeitraums war die Probe im Ultrahochvakuum der Messanlage gelagert.

Neben der zeitlichen Stabilität der Lithiumverteilung wurde außerdem untersucht, inwiefern eine örtliche Variation in der Elementverteilung nachweisbar ist. Abbildung 6.8 stellt zwei SIMS-Profile der selben Schicht gegenüber, die einmal im aktiven Bereich der Probe (Abbildung 6.8a) und einmal im inaktiven Bereich der Probe (Abbildung 6.8b) vermessen wurde.

Das Profil im aktiven Bereich zeigt deutlich die beschriebene stufenförmige Lithiumverteilung mit einer geringeren ${}^{7}Li^{+}$ -Intensität im oberflächennahen Bereich und einer nahezu unveränderten ${}^{7}Li^{+}$ -Intensität im restlichen Teil der Schicht.

Das SIMS-Profil im inaktiven Bereich unterscheidet sich dagegen deutlich vom aktiven Bereich unterhalb des Separators. Der $^7Li^+$ -Intensitätsverlauf weist hier keine zwei deutlich voneinander getrennten Intensitätsniveaus auf, sondern lediglich einen geringfügigen, flachen Anstieg über die Probentiefe. Dies zeigt, dass nahezu ausschließlich Lithiumionen im Volumen unterhalb des Separators während des Ent-/Ladevorgangs bewegt werden.

Zudem zeigen die Tiefenprofile bis zur CrN-Grenzfläche einen Schichtdickenunterschied innerhalb der Probe an. Dies ist vermutlich auf den Schattenwurf der bei der Deposition der Schichten eingesetzten Sputtermasken zurückzuführen. Der aktive Bereich befindet sich in der Mitte der Probe und der inaktive Bereich am Rand, wo durch den Schattenwurf eine geringere Schichtdicke zu erwarten ist.



Abbildung 6.8: Qualitative SIMS-Profile im (a) aktiven und (b) inaktiven Bereich einer geladenen LiCoO₂-Schicht.

Einfluss des Flüssigelektrolyten

Abbildung 6.9 stellt die Elementverteilung von LiCoO₂-Schichten im delithiierten und lithiierten Zustand in einen direkten Vergleich mit der ¹⁹ F^- -Sekundärionenintenstiät in der jeweiligen Dünnschicht. Als wesentlicher Bestandteil des Leitsalzes LiPF₆ soll die Fluorverteilung darüber Aufschluss geben, ob das Li-Stufenprofil auf eine unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Flüssigelektrolyten zurückzuführen ist.

Aufgrund der hohen Nachweisempfindlichkeit im negativen Sekundärionenspektrum ist bereits für die ursprüngliche LiCoO₂-Schicht ein ¹⁹F⁻-Intensitätsverlauf im Tiefenprofil zu sehen. Beginnend mit einem breit auslaufenden Maximum an der Probenoberfläche nimmt die ¹⁹F⁻-Intensität kontinuierlich ab, bis sich bei etwa 300 nm ein konstanter Wert einstellt. Das nachgewiesene Fluor ist hier ausschließlich auf Oberflächenkontaminationen zurückzuführen [186], da die ursprüngliche Schicht nicht mit dem Flüssigelektrolyten in Kontakt gewesen ist.

Im direkten Vergleich zur ursprünglichen Schicht weisen die zyklierten LiCoO_2 -Schichten über die gesamte Tiefe eine insgesamt erhöhte ${}^{19}F^-$ -Intensität auf. Für die entladene, vollständig lithiierte LiCoO_2 -Struktur ergibt sich ein vergleichbarer Intensitätsverlauf wie für die ursprüngliche Schicht. An der Oberfläche ist ein breites Maximum zu erkennen mit einer danach kontinuierlich abfallenden Intensität.

Im Falle der geladenen Schicht zeigt sich lediglich innerhalb der ersten 100 nm eine abweichende Fluorverteilung. An der Oberfläche bildet sich ein scharfes Maximum ab, an das sich ein etwa 75 nm breiter Bereich anschließt, in dem weniger Fluor nachgewiesen wird als in



Abbildung 6.9: Gegenüberstellung der (a) Fluorverteilung mit der (b) Elementverteilung in zyklierten LiCoO₂-Schichten. Neben einer entladenen und einer geladenen Schicht ist außerdem noch eine ursprüngliche Schicht abgebildet, die keinen Kontakt zum Flüssigelektrolyten hatte.

der entladenen Schicht. Das scharfe Maximum der ¹⁹ F^- -Sekundärionen könnte auf Reaktionsprodukte des Flüssigelektrolyten hindeuten, die nach dem Zerlegen der Zelle auf der LiCoO₂-Oberfläche verbleiben [134]. Nach den ersten 100 nm gleicht sich der Verlauf der ¹⁹ F^- -Sekundärionen aus der geladenen Schicht an den Intensitätsverlauf in der entladenen Schicht an. Es werden vergleichbare Intensitäten bis weit in das Innere der LiCoO₂-Schicht hinein gemessen und es ist keine signifikante Veränderung beim Übergang vom delithiierten zum lithiierten Bereich zu sehen, der das Stufenprofil der ⁷ Li^- -Sekundärionen erklären könnte.

Insgesamt zeigen die im Vergleich zur ursprünglichen LiCoO₂-Schicht erhöhten ¹⁹F⁻-Sekundärionenintensitäten der zyklierten Schichten somit, dass eine Wechselwirkung mit dem Elektrolyten stattfindet, die sich über die Eindringtiefe des delithiierten Bereiches der geladenen LiCoO₂-Kathoden hinaus erstreckt. Dementsprechend ist es auf Basis dieser Ergebnisse als unwahrscheinlich anzusehen, dass die Ausbildung des Stufenprofils im ⁷Li⁻-Sekundärionenverlauf auf die Eindringtiefe des Flüssigelektrolyten zurückzuführen ist.

6.1.3 Glimmentladungsspektroskopie

Als zur SIMS komplementäres Analyseverfahren wurde die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) eingesetzt, um die qualitative Elementverteilung in zyklierten LiCoO₂-Dünnschichtkathoden zu untersuchen. Für diesen Vergleich wurden zwei LiCoO₂-Schichten aus demselben Depositionsprozess zweimal zykliert und in einem letzten Halbzyklus mit anschließender Haltezeit auf 4,1 V geladen. Die zugehörigen Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 6.10 gegenübergestellt mit den berechneten spezifischen Kapazitäten der Schichten. Die Zyklovoltammogramme (Abbildung 6.10a) zeigen ein einheitliches Bild und das für LiCoO₂ charakteristische Redoxpaar bei einem Potential um 3,9 V ist deutlich zu erkennen. In beiden Fällen werden zudem leicht erhöhte Maximalströme im ersten CV-Zyklus gemessen, die auf die Oxidation von Verunreinigungen im Flüssigelektrolyten zurückzuführen sind. Des Weiteren zeichnet sich in den ersten Ladevorgängen eine Nebenreaktion bei 3,88 V bzw. 3,86 V ab, die in den darauf folgenden zwei Durchläufen nur noch als minimale Überhöhung im anodischen Stromfluss bei 3,85 V nachweisbar ist. Insgesamt ist außerdem noch zu erkennen, dass die GDOES-Probe während der Entladeprozesse nicht die gleichen Minimalströme erreicht wie die SIMS-Probe.

Dementsprechend wird durch die Entladung der GDOES-Probe im Mittel eine etwas geringere spezifische Kapazität (Abbildung 6.10b) erzielt, die aus der zeitlichen Integration der Stromflüsse berechnet wurde. Im direkten Vergleich erreicht die GDOES-Probe 79 % und die SIMS-Probe 82 % der theoretischen Kapazität für Li_{0,5}CoO₂. Die spezifischen Kapazitäten während des Ladevorgangs zeigen für beide Proben einen nahezu identischen Verlauf mit Werten, die im ersten Zyklus über der theoretischen Kapazität liegen. Diese überhöhte Kapazität resultiert aus der bereits beschriebenen Oxidation von Verunreinigungen und aus der irreversiblen Nebenreaktion.

Abbildung 6.11 stellt die elektrochemisch nahezu gleichwertigen Proben im SIMS- und GDOES-Tiefenprofil dar. Das SIMS-Profil (Abbildung 6.11a) zeigt die negativen Sekundärionenverläufe der relevanten Elemente bis zur Grenzfläche zwischen $LiCoO_2$ -Schicht und



Abbildung 6.10: (a) Zyklovoltammogramme und (b) spezifische Kapazitäten für LiCoO₂-Schichten, deren Elementverteilung mittels SIMS bzw. GDOES analysiert wurden.



Abbildung 6.11: (a) SIMS- und (b) GDOES-Tiefenprofil für geladene LiCoO₂-Schichten nach 2,5 CV-Zyklen. Beide Analyseverfahren zeigen ein Stufenprofil in der Lithiumverteilung mit einer geringeren Intensität im oberflächennahen Bereich.

CrN-Stromsammler, an der die Messung gestoppt wurde. Dementsprechend spiegelt die gesamte Tiefenskala mit 700 nm die Schichtdicke des LiCoO₂ wider. Der Übergang vom delithiierten zum vollständig lithiierten LiCoO₂ liegt bei 270 nm, sodass der lithiierte Bereich weniger als die Hälfte der Schichtdicke einnimmt. Zwischen den beiden ⁷Li⁻-Niveaus nimmt die gemessene Sekundärionenintensität um etwa den Faktor 10 zu. Neben der Variation in der ⁷Li⁻-Intensität ist im selben Bereich des SIMS-Profils wieder eine Änderung im ⁵⁹Co⁻-Verlauf zu erkennen.

Im GDOES-Tiefenprofil (Abbildung 6.11b) ist eine qualitativ gleichwertige Lithiumverteilung zu sehen, die hier durch die Lithum-Spektrallinie der Wellenlänge $\lambda = 610$ nm wiedergegeben wird. Es sind zwei deutliche Lithium-Niveaus mit einer Intensitätsdifferenz von mehr als einer Größenordnung zu erkennen. Der Übergang zwischen den Niveaus erfolgt bei einer Tiefe von 275 nm. Hinsichtlich der Lithiumverteilung bestätigt die GDOES somit das in der SIMS-Analyse beobachtete Li-Stufenprofil. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass sich in den geladenen LiCoO₂-Dünnschichtkathoden tatsächlich ein Lithiumkonzentrationsgradient ausbildet, der die Schicht mit einem scharfen Übergang in einen delithiierten und einen annähernd vollständig lithiierten Bereich unterteilt.

Des Weiteren zeigt die GDOES-Messung im Gegensatz zum SIMS-Profil einen konstanten Co-Intensitätsverlauf über die gesamte LiCoO₂-Schicht. Dies stützt die These, dass die diskutierten Variationen der ${}^{59}Co^-$ -, ${}^{59}Co^+$ -, ${}^{133}Cs^{59}Co^+$ - sowie ${}^{16}O^+$ -Sekundärionen aus einem

Matrixeffekt resultieren und keine absolute Konzentrationsänderung darstellen (vgl. Abbildung 6.6). Entsprechend ist auch die im GDOES gemessene Sauerstoffverteilung nahezu konstant über die gesamte Schicht und zeigt keine Änderung beim Übergang vom delithiierten zum lithiierten Bereich. Lediglich an der Oberfläche der Probe ist eine geringfügig höhere Intensität nachweisbar, was vermutlich auf eine Oberflächenreaktion während des Probeneinbaus zurückzuführen ist.

6.1.4 Rasterelektronenmikroskopie

Im Folgenden werden Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen (REM) einer ursprünglichen und einer zyklierten $LiCoO_2$ -Dünnschichtkathode diskutiert und mit den Ergebnissen aus der Tiefenprofilierung sowie der Zyklovoltammetrie in Zusammenhang gesetzt. Zur Minimierung einer möglichen Oberflächenreaktion an Luft wurden die Proben unter Schutzgasatmosphäre in der Glovebox eingeschweißt und erst unmittelbar vor den Messungen wurde die Versiegelung geöffnet.

Aufnahmen nach der Deposition

In Abbildung 6.12 sind das Sekundärelektronen- und das Rückstreuelektronenbild einer ursprünglichen LiCoO₂-Schicht gegenübergestellt. Die Schicht wurde nach den in Tabelle 4.4 gelisteten Parametern mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung auf einen CrN-Stromsammler mit unterliegendem SiO₂-Substrat abgeschieden.



(a) Sekundärelektronenbild

(b) Rückstreuelektronenbild

Abbildung 6.12: REM-Oberflächenaufnahmen einer ursprünglichen LiCoO₂-Schicht nach der Deposition. Im (a) Sekundärelektronenbild ist eine partikelförmige Oberfläche mit LiCoO₂-Partikeln (grün), die stellenweise mit einer Deckschicht (rot) überzogen sind, zu sehen. Die Deckschicht zeigt im (b) Rückstreuelektronenbild nahezu keinen Kontrast und besteht somit aus vorwiegend leichten Elementen.

Im Sekundärelektronenbild (Abbildung 6.12a) sind partikelförmige Strukturen mit Partikeldurchmessern von bis zu 500 nm an der Oberfläche der LiCoO₂-Schicht zu erkennen. Die Oberfläche ist zudem stellenweise von einer dünnen Deckschicht überzogen, die eine feinere Mikrostruktur als die eigentlichen LiCoO₂-Partikel aufweist. Der deutliche Helligkeitskontrast im Sekundärelektronenbild zeigt, dass die Partikelstruktur zu einem deutlichen Höhenunterschied in der Topographie der Oberfläche führt. Hinsichtlich einer möglichen Anwendung in einer Dünnschichtbatterie mit Festkörperelektrolyt ist diese Oberflächenmorphologie als unzureichend zu bewerten. Die sequenzielle Abscheidung der einzelnen Schichten erfordert eine planare Oberfläche, sodass sichergestellt werden kann, dass die Elektrolytschicht die Kathode vollständig flächig kontaktiert und elektronisch gegenüber der Anode isoliert. Im direkten Vergleich zum Sekundärelektronenbild zeigt die beobachtete Deckschicht im Rückstreuelektronenbild (Abbildung 6.12b) nahezu keinen Kontrast. Beispielhaft sind in beiden Aufnahmen drei übereinstimmende Positionen hervorgehoben. Im Sekundärelektronenbild ist an diesen Stellen deutlich eine Deckschicht zu sehen, die im Rückstreuelektronenbild nahezu kein Signal zeigt. Die unterliegenden Partikelstrukturen sind hingegen in beiden Bildern zu erkennen.

Dementsprechend ist davon auszugehen, dass sich die Deckschicht aus vorwiegend leichten Elementen zusammensetzt. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den SIMS-Profilen einer ursprünglichen LiCoO₂-Schicht in Abbildung 6.4, in denen eine mit Lithium angereicherte Oberflächenschicht abgebildet wird. Aufgrund der unzureichenden lateralen Auflösung ist es aber nicht möglich, die in den REM-Aufnahmen beobachteten Partikel im zweidimensionalen Sekundärionenbild der SIMS-Analyse aufzulösen. Insgesamt zeigt die Kombination aus REM und SIMS somit, dass sich eine partikelförmige Oberflächenstruktur ausbildet, die stellenweise mit einer lithiumreichen Deckschicht überzogen ist. Das Partikelwachstum ist wahrscheinlich auf die bereits bei der Abscheidung angelegte Substrattemperatur von 600 °C zurückzuführen. Bei der erhöhten Temperatur haben die aus der Gasphase abgeschiedenen Atome eine erhöhte Mobilität, sodass das Material bereits während der Deposition kristallisiert und die beobachtete Struktur ausbildet [100].

Zyklierte LiCoO₂-Schicht

Zur Untersuchung einer möglichen Veränderung der Oberflächenmorphologie beim Zyklieren der LiCoO₂-Dünnschichtkathoden wurde ebenfalls eine Probe nach einer CV-Messung mittels REM analysiert. Zum einen gibt dieser Vergleich Aufschluss darüber, ob die Oberflächenmorphologie durch die Zyklierung verändert wird. Zum anderen wird in einer Bruchflächenaufnahme die im REM beobachtete Schichtstruktur mit der Lithiumverteilung aus den SIMS-Messungen verglichen. Für eine saubere Präparation der Bruchfläche wurde die hier untersuchte Probe nicht auf Quarzglas, sondern auf einem Siliziumwaferstück abgeschieden. Ansonsten wurden die gleichen Depositionsparameter wie bei den anderen Schichten verwendet.

Das zugehörige Zyklovoltammogramm der geladenen LiCoO₂-Dünnschicht auf Si-Substrat ist in Abbildung 6.13 dargestellt. Es zeigt die gleichen Charakteristika wie die Dünnschichten mit unterliegendem SiO₂-Substrat. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass das Si-Substrat keine Auswirkungen auf die elektrochemische Aktivität der LiCoO₂-



Abbildung 6.13: Zyklovoltammogramm einer geladenen LiCoO₂-Dünnschichtkathode auf CrN-Strommsammler und Si-Substrat. Im anodischen Stromfluss zeichnen sich zusätzliche irreversible Nebenreaktionen ab (Pfeile).

Dünnschichtkathode hat. Die Positionen des maximalen sowie minimalen Stroms liegen wieder um 3,9 V und die Fläche unter den gemessenen Stromkurven ist vergleichbar mit zuvor diskutierten Zyklovoltammogrammen. Außerdem ist erneut eine breite Flanke bei 3,87 V im Stromfluss des ersten Ladevorgangs zu sehen. In den Folge-Zyklen zeichnet sich hingegen nur noch eine leichte Überhöhung bei 3,85 V ab.

Im Sekundärelektronenbild der zyklierten LiCoO₂-Dünnschicht in Abbildung 6.14a ist erneut eine partikelförmige Oberflächenstruktur zu erkennen. Der maximale Durchmesser der Strukturen liegt mit etwa 500 nm wieder unter dem lateralen Auflösungsvermögen der SIMS. Ein deutlich unterschiedliches Bild zeigt die zyklierte Probe im Hinblick auf die in Abbildung 6.12 beobachtete Deckschicht. Die Partikel sind nicht – wie bei der ursprünglichen



(a) Sekundärelektronenbild

(b) Rückstreuelektronenbild

Abbildung 6.14: REM-Oberflächenaufnahmen im (a) Sekundärelektronenbild und (b) Rückstreuelektronenbild für eine geladene LiCoO₂-Schicht nach 2,5 CV-Zyklen. Probe beobachtet – stellenweise von einer geschlossenen Schicht bedeckt, sondern es sind nur noch punktuelle Ablagerungen zu erkennen. Diese Ablagerungen zeigen im Rückstreuelektronenbild ebenfalls einen geringen Materialkontrast und könnten entweder Überreste der auf der ursprünglichen Probe beobachteten Deckschicht darstellen, oder es handelt sich hier um Rückstände aus dem Flüssigelektrolyten.

Der direkte Vergleich der ursprünglichen Probe aus Abbildung 6.12 mit der zyklierten Probe aus Abbildung 6.14 zeigt somit, dass die gemäß den SIMS-Analysen lithiumreiche Oberflächenschicht während der Zyklierung der Zelle aufgelöst wird. Dies wird zum einen durch die bereits diskutierten SIMS- und GDOES-Tiefenprofile aus Abbildung 6.11 bestätigt. Beide Profile zeigen eine gegenüber der ursprünglichen LiCoO₂-Schicht deutlich verringerte Lithiumanreicherung an der Probenoberfläche. Zum anderen erklärt die Auflösung der Deckschicht auch die im Zyklovoltammogramm (Abbildung 6.13) bei 3,87 V beobachtete irreversible Nebenreaktion beim ersten Laden der Zelle. Die in den folgenden Zyklen verbleibende leichte Überhöhung bei 3,85 V ist dann vermutlich der von Takeuchi *et al.* postulierten irreversiblen Oxidation der Lösungsmittel des Flüssigelektrolyten zuzuschreiben [182]. Im Hinblick auf den Aufbau einer Dünnschichtbatterie ist die Ausbildung und die beobachtete Auflösung der lithiumreichen Deckschicht als kritisch zu betrachten. Durch die Auflösung der Deckschicht würde in einer Dünnschichtbatterie punktuell der direkte Kontakt zwischen Kathode und Festkörperelektrolyt zerstört, was einen erhöhten Grenzflächenwiderstand zur

In Abbildung 6.15 ist eine Bruchflächenaufnahme der geladenen LiCoO₂-Dünnschicht in Überlagerung mit der Lithiumverteilung, die aus der SIMS-Analyse einer vergleichbaren Dünnschicht ermittelt wurde, dargestellt.

Folge hätte und sich somit negativ auf die Leistungsfähigkeit der Batterie auswirken würde.

Die Bruchflächenaufnahme zeigt nach der beschriebenen Partikelstruktur an der Oberfläche eine etwa 700 nm dicke und dichte LiCoO_2 -Dünnschicht. Die Schicht wächst in einer kolumnaren Struktur mit einzelnen facettierten Körnern auf [100]. An die Kathodenschicht schließt sich als nächstes der unterliegende CrN-Stromsammler an, mit einer Schichtdicke von etwa



Abbildung 6.15: REM-Bruchflächenaufnahme in Überlagerung mit dem SIMS-Profil einer vergleichbar geladenen LiCoO₂-Dünnschicht.

370 nm. Am Übergang zwischen den beiden Schichten ist ein schmaler Spalt zu erkennen, der in Anbetracht des aus dem Zyklovoltammogramm abschätzbaren Zellwiderstandes eher aus der Bruchflächenpräparation entstanden ist und nicht auf die Adhäsion zwischen den beiden Schichten zurückzuführen ist. Insgesamt zeigt auch die CrN-Dünnschicht ein dichtes kolumnares Wachstum auf dem unterliegenden Si-Substrat.

Am rechten Bildrand ist die Bruchfläche mit einer Lithiumverteilung überlagert, die sich aus der SIMS-Analyse einer geladenen LiCoO₂-Schicht des gleichen Depositionsvorganges ergibt. Die LiCoO₂-Schicht der SIMS-Messung hat ebenfalls 2,5 Zyklen durchlaufen und wurde abschließend auf 4,1 V vs. Li/Li⁺ geladen. Die Messung wurde an der Grenzfläche zwischen LiCoO₂ und CrN gestoppt, was im Tiefenprofil durch die langsam ansteigende ${}^{52}Cr^{-}$ - und die abfallende ${}^{7}Li^{-}$ -Intensität ersichtlich ist. Die anschließende Tiefenkalibration des Profils erfolgte über die Vermessung des entsprechenden SIMS-Kraters mit dem konfokalen Lasermikroskop. Die hier gemessene Kratertiefe beträgt 705 nm, was in guter Übereinstimmung zur Dicke der dichten LiCoO₂-Schicht aus der REM-Aufnahme steht. Dementsprechend legt das überlagerte Bild beider Messmethoden nahe, dass die SIMS-Analyse im Wesentlichen die Elementverteilung in der dichten LiCoO₂-Kathode abbildet und nicht die Elementverteilung innerhalb der Oberflächenpartikel.

In Anbetracht der erzielten spezifischen Kapazitäten, die bei der Zyklierung der Schichten erreicht werden, ist es ebenfalls als eher unwahrscheinlich anzusehen, dass nur die Partikel an der Oberfläche der Probe de-/lithiieren und somit das Stufenprofil in der SIMS-Analyse verursachen. So kann beispielsweise die aus dem Zyklovoltammogramm in Abbildung 6.13 bestimmte Entladekapazität von etwa 51 μ A h nicht alleine durch eine De-/Lithiierung der Partikel an der Oberfläche erzielt werden. Selbst wenn die Partikelstruktur näherungsweise als eine vollständig dichte Schicht mit einer Dicke von 300 nm, was gemäß der Bruchflächenaufnahme der maximalen Höhe der Partikel entspricht, angenommen würde, wäre die Kapazität von 51 μ A h nur bei einer nahezu vollständigen Delithiierung der dichten Schicht auf x=0 in Li_xCoO₂ zu erreichen. Dieser Vergleich zeigt anschaulich, dass alleine der Lithiumgehalt in den Oberflächenpartikeln nicht ausreicht, um die gemessenen Kapazitäten und somit das stufenförmige Lithiumprofil in den SIMS-Messungen zu erklären.

6.1.5 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallstruktur der LiCoO $_2$ -Dünnschichten wurde durch Röntgendiffraktometrie-Messungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Folgenden diskutiert.

Abbildung 6.16 stellt den vollständig lithiierten (6.16a) und delithiierten (6.16b) Zustand durch Röntgendiffraktogramme einer ursprünglichen und einer entladenen Schicht gegenüber. Als Referenz sind zudem die Reflexposition für die Hochtemperatur-Phase von LiCoO₂ (ICDD#: 00-050-0653) und für den CrN-Stromsammler (ICDD#: 03-065-2899) eingezeichnet.

Grundsätzlich belegen die XRD-Messungen die kristalline Struktur der Dünnschichten mit scharfen Reflexen, die der hexagonalen LiCoO₂-Schichtstruktur zugewiesen werden können. Für beide Proben zeigt sich ein gegenüber der LiCoO₂-Referenz deutlich überhöhter



Abbildung 6.16: Röntgendiffraktogramme in Bragg-Brentano-Geometrie für eine (a) lithiierte und eine (b) delithiierte LiCoO₂-Schicht. Die Referenzpositionen für die Hochtemperatur-Phase von LiCoO₂ (ICDD#: 00-050-0653) und für CrN (ICDD#: 03-065-2899) sind in (c,d) aufgetragen. Im Winkelbereich nach der Unterbrechung der X-Achse erfolgte die Messung mit einer um einen Faktor 8 gesteigerten Röntgenleistung.

(003)-Reflex bei einem Winkel von $2\Theta = 19,0^{\circ}$ für die lithiierte und bei $2\Theta = 18,8^{\circ}$ für die delithiierte LiCoO₂-Schicht. Die Verschiebung der Reflexposition zu einem kleineren Winkel im delithiierten Zustand wird auch in der Literatur beobachtet und ist auf die Zunahme des c-Gitterparameters während der Delithiierung der Struktur zurückzuführen [29]. Die im Vergleich zur Referenz signifikant erhöhte Intensität der (003)-Reflexe zeigt, dass die LiCoO₂-Dünnschicht bei der Abscheidung mit einer entsprechenden Vorzugsorientierung wächst. Diese Vorzugsorientierung der Schichten wird durch eine weitere Messung der delithiierten Probe unter streifendem Einfall gestützt. Im zugehörigen Diffraktogramm in Abbildung 6.17 ist ausschließlich der (003)-Reflex bei einem Winkel von $2\Theta = 18,8^{\circ}$ zu erkennen. Nach Hart *et al.* [187] und Bates *et al.* [39] ist die Ausbildung der (003)-Vorzugsorientierung auf eine Minimierung der Verzerrungsenergie innerhalb der Dünnschicht zurückzuführen.

Aufgrund der überhöhten Intensitäten der (003)-Reflexe wurde in den Messungen mit Bragg-Brentano-Geometrie die Leistung der Röntgenröhre für den Winkelbereich oberhalb von 22° um einen Faktor 8 erhöht. Durch diese Anpassung der Röntgenleistung zeichnen sich in den Diffraktogrammen auch oberhalb von 30° weitere Reflexe ab, die zum einen der LiCoO₂-Struktur und zum anderen dem CrN-Stromsammler zugeordnet werden können. Für beide Proben sind zwei deutliche Reflexe des Stromsammlers bei etwa 37,5° und 43,6° zu erkennen, wobei ersterer sich mit dem (101)-Reflex des LiCoO₂ überschneidet. Weitere Beugungsreflexe der LiCoO₂-Struktur sind unter anderem bei etwa 38° und 39° sowie 45°



Abbildung 6.17: (a) Röntgendiffraktogramme unter streifendem Einfall sowie Referenzpositionen für (b) LiCoO₂ (ICDD#: 00-050-0653) und (c) CrN (ICDD#: 03-065-2899).

zu sehen. Die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der (104)-Reflexe bei 45° sind hier auf die Delithiierung der Struktur und die damit einhergehende Veränderung des a- und c-Gitterparameters zurückzuführen [29]. Die klare Trennung des (006)- und (012)-Reflexes bei 38° bzw. 39° zeigt, dass die LiCoO₂-Dünnschichten während der Deposition die angestrebte hexagonale Hochtemperatur-Phase ausbilden und nicht in der Spinellstruktur der Tieftemperatur-Phase kristallisieren [96, 157]. Dementsprechend lassen die XRD-Messungen ebenfalls darauf schließen, dass die im Zyklovoltammogramm verbleibende Nebenreaktion bei 3,85 V gegenüber Li/Li⁺ auf die irreversible Oxidation der Lösungsmittel des Flüssigelektrolyten [182] zurückzuführen ist und nicht auf eine Mischung aus Tief- und Hochtemperatur-Phase [181].

6.1.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassend lassen sich auf Basis der qualitativen Ergebnisse folgende Aussagen über die Lithium De-/Interkalation in LiCoO₂-Dünnschichtkathoden treffen:

Die elektrochemischen Tests weisen die untersuchten LiCoO₂-Schichten als elektrochemisch aktiv aus und die Zyklovoltammogramme zeigen das für LiCoO₂ charakteristische Redoxpaar um 3,9 V. Für die spezifischen Kapazitäten der Schichten werden Werte zwischen 70 % und 80 % der theoretischen Kapazität für eine Lithiumextraktion auf x=0,5 Li_xCoO₂ erzielt. In Anbetracht der bei der Zyklierung gewählten oberen Spannungsgrenze von 4,1 V vs. Li/Li⁺ zeigt das elektrochemische Bild somit eine Delithiierung der geladenen Dünnschichtkathoden auf Li_{0,5}CoO₂ (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Die SIMS-Analysen der zyklierten Schichten zeigen sowohl für die ursprüngliche als auch für die entladene LiCoO₂-Dünnschichtkathode eine homogene Elementverteilung mit einer insgesamt konstanten Lithiumkonzentration. Im Falle der geladenen LiCoO₂ -Dünnschichtkathoden ist hingegen ein deutliches Stufenprofil in den Lithiumverteilungen zu erkennen, das eine nahezu ausschließliche Lithiumextraktion aus dem oberflächennahen Bereich nahelegt. Der delithiierte Bereich nimmt etwa 250 nm und somit weniger als die Hälfte der Gesamtschichtdicke ein. Im qualitativen Vergleich zur ursprünglichen Probe zeigt der dem CrN-Stromsammler zugewandte Bereich des Li-Stufenprofils vergleichbare Lithiumintensitäten, sodass dieser Teil der geladenen Schicht als nahezu vollständig lithiiert angesehen werden kann. Die GDOES-Messungen bestätigen diese inhomogene Extraktion der Lithiumionen aus der geladenen LiCoO₂-Dünnschichtkathode und stehen in guter Übereinstimmung zu den SIMS-Analysen.

Aus den Röntgendiffraktometrie-Messungen geht im wesentlichen hervor, dass die LiCoO₂-Dünnschichten während der Deposition in der angestrebten hexagonalen Schichtstruktur mit einer (003)-Vorzugsorientierung kristallisieren. Gemäß Abbildung 2.10 aus Kapitel 2 sind die mit Lithium gefüllten Ebenen der LiCoO₂-Schichtstruktur bei dieser Orientierung parallel zur Oberfläche und somit zur Grenzfläche mit dem Elektrolyten ausgerichtet. Diese Anordnung der Lithiumebenen gegenüber dem Elektrolyten wirkt sich prinzipiell hinderlich auf den Li⁺-Transport aus, sodass der Diffusionskoeffizient für Lithium in Schichten mit (003)-Orientierung geringer ausfällt als in Schichten mit (104)-Orientierung. Auf Basis von Diffusionskoeffizienten, die von Xia et al. [99] für (003) orientierte LiCoO₂-Schichten ermittelt wurden, lässt sich aber abschätzen, dass die geringere Lithiumdiffussion bei den hier verwendeten Schichtdicken keinen limitierenden Faktor darstellen sollte. Bei der in den Zyklovoltammogrammen gewählten obereren Spannungsgrenze von 4.1V beträgt der Diffusionskoeffizient $7 \cdot 10^{-12} \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{s}$ [99], sodass ein Lithiumion etwa 355 s benötigt, um durch eine 700 nm dicke LiCoO₂-Schicht (vgl. Abbildung 6.15) zu diffundieren. In Anbetracht dieser Diffusionszeit und aufgrund der Tatsache, dass die geladenen Schichten über mehrere Stunden bei einer Spannung von 4,1 V gehalten wurden, ist es als unwahrscheinlich anzusehen, dass das stufenförmige Lithiumprofil auf eine limitierte Diffusion der Lithiumionen zurückzuführen ist.

Aus der Beobachtung, dass über die Hälfte der geladenen Schicht vollständig lithiiert ist, lässt sich unter Einbeziehung der CV-Messungen folgern, dass im übrigen Teil eine partielle Delithiierung unter eine Stöchiometrie von Li_{0,5}CoO₂ erfolgt. Eine Lithiumextraktion auf lediglich x=0,5 in Li_xCoO₂ würde in Anbetracht der erzielten Kapazitäten von über 80% bedeuten, dass bei einer Delithiierung der gesamten Schicht Kapazitäten erzielbar wären, die weit oberhalb der theoretischen Kapazität für x=0,5 in Li_xCoO₂ lägen.

Aus den in Abschnitt 2.2.1 bereits diskutierten Gründen wird eine Lithiumextraktion unter x=0,5 aber prinzipiell als irreversibel für konventionelle LiCoO₂-Kathoden angesehen. Dennoch haben Untersuchungen von z. B. Jang *et al.* [188] bereits gezeigt, dass LiCoO₂-Dünnschichtkathoden mit (003)-Vorzugsorientierung auch bis zu einer Spannung von 4,4 V und somit über eine Lithiumextraktion von x=0,5 stabil zykliert werden können. Auch für die hier untersuchten Schichten zeigt das Zyklovoltammogramm in Abbildung 6.2 eine stabile De-/Interkalation über 20 Zyklen.

Grundsätzlich wird eine partielle Delithiierung unter das reversible Limit zudem durch Veröffentlichungen von Kikkawa *et al.* sowie Oudenhoven *et al.* [189] gestützt. Die angeführten Erklärungen können aber nicht auf das hier untersuchte System übertragen werden. Kikkawa *et al.* beobachten bei LiCoO₂-Partikeln eine Oberflächenschicht von etwa 100 nm, in der die Lithiumkonzentration unter eine angestrebte Stöchiometrie von Li_{0,4}CoO₂ fällt. Sie führen diese erhöhte Lithiumextraktion im oberflächennahen Bereich auf eine Reaktion mit dem Flüssigelektrolyten zurück, bei der Co₃O₄ und CoO unter Freisetzung von Sauerstoff gebildet wird [190]. Im Falle von Oudenhoven *et al.* zeigt sich in Neutronentiefenprofilierungsexperimenten (NDP) einer geladenen Dünnschichtbatterie ein ähnliches Stufenprofil in der Lithiumverteilung einer mit ⁶Li angereicherten LiCoO₂-Dünnschichtkathode. Die beobachtete partielle Lithiumextraktion wird aber bei der NDP, die nur für ⁶Li sensitiv ist, auf eine Variation im ⁶Li/⁷Li-Verhältnis zurückgeführt.

Eine mögliche Hypothese, die im vorliegenden Falle die partielle Lithiumextraktion unter das reversible Limit erklären könnte, lässt sich aus der Kristallstruktur der LiCoO₂-Schichten ableiten. In der vorliegenden (003)-Orientierung bewirkt die parallele Ausrichtung der Lithiumebenen gegenüber dem Elektrolyten eine bevorzugte Lithiumextraktion aus den oberflächennahen Ebenen. Durch die Lithiumextraktion wird hierbei der interne Stress in der Dünnschicht abgebaut, sodass eine Delithiierung unter das reversible Limit von $Li_{0,5}CoO_2$ energetisch begünstigt wird. Die hierbei in konventionellen Kathoden beobachteten strukturellen Umwandlungen und mechanischen Zerstörungen werden im Falle der Dünnschicht möglicherweise durch die strukturelle Einschränkung der Schicht durch das unterliegende Substrat gehemmt. [180]

6.2 Quantifizierung der Lithiumverteilung in zyklierten LiCoO₂-Schichten

6.2.1 Bestimmung von relativen Sensitivitätsfaktoren

Als Grundlage für die quantitative SIMS-Analyse erfolgte zunächst die Bestimmung relativer Sensitivitätsfaktoren für die LiCoO₂-Matrix. Hierzu wurden zwei Proben, die auf Si-Substraten über zwei Stunden bei 100 °C abgeschieden wurden, mittels SIMS und NRA bzw. RBS vermessen. Die aus der NRA und RBS bestimmten Konzentrationswerte dienten im Anschluss als Referenz für die Quantifizierung der SIMS-Profile.

Abbildung 6.18 zeigt zunächst die qualitativen Tiefenprofile der positiven (Abbildung 6.18a) und negativen (Abbildung 6.18b) Sekundärionen der LiCoO₂-Dünnschichten auf Si-Substraten. In beiden Polaritäten zeigt sich eine homogene Elementverteilung über die gesamte LiCoO₂-Schicht und ein klarer Übergang zum darunterliegenden Substrat. Aus den Tiefenkalibrationen der SIMS-Messungen ergibt sich eine Schichtdicke von 1,79 µm für die Probe in Abbildung 6.18a und eine Schichtdicke von 1,88 µm für die Probe in Abbildung 6.18b. In der positiven Sekundärionenpolarität erfolgt die Quantifizierung von Lithium und Kobalt auf Basis der gemessenen $^{7}Li^{+}$ - bzw. $^{59}Co^{+}$ -Intensität. Die Quantifizierung in der negativen Polarität erfolgt über die Sekundärionen $^{7}Li^{-}$ und $^{59}Co^{16}O^{-}$. In beiden Fällen wurde Sauerstoff als Matrixreferenzelement gewählt, das im positiven durch die $^{16}O^{+}$ - und im negativen durch die $^{18}O^{-}$ -Sekundärionen vertreten wird.

Das RBS- sowie NRA-Spektrum, das als quantitative Referenz für die Elementbestimmung herangezogen wurde, ist in Abbildung 6.19 zu sehen. Neben den Messdaten ist zudem die mit SIMNRA durchgeführte Anpassung der Spektren dargestellt.



Abbildung 6.18: Qualitatives SIMS-Profil der (a) positiven und (b) negativen Sekundärionen für zwei ursprüngliche LiCoO₂-Schichten, die auf Si-Substraten abgeschieden wurden.



Abbildung 6.19: (a) RBS- und (b) NRA-Spektrum einer ursprünglichen LiCoO₂-Schicht auf Si-Substrat. Neben den Messdaten ist außerdem die SIMNRA-Anpassung eingezeichnet, die für das RBS-Spektrum nochmals in die einzelnen Elemente aufgeschlüsselt ist.

Tabelle 6.1: Atomare Dichten (ρ) , die sich aus der SIMNRA-Anpassung für die gesamte LiCoO₂-Schicht sowie für die Elemente Li, Co und O ergeben.

$\rho_{LCO}\left[\frac{at.}{cm^3}\right]$	$\rho_{Li} \left[\frac{at.}{cm^3} \right]$	$\rho_{Co} \left[\frac{at.}{cm^3} \right]$	$\rho_O\left[\frac{at.}{cm^3}\right]$
$1,03 \cdot 10^{23}$	$2,44 \cdot 10^{22}$	$2,\!62\cdot 10^{22}$	$5,\!19\cdot 10^{22}$

Für das RBS-Spektrum (Abbildung 6.19a) ist die Anpassung nochmals für die Elemente separat aufgeschlüsselt, um die jeweiligen RBS-Kanten zuweisen zu können. Demnach zeichnet sich von rechts nach links gehend zunächst das Kobalt der LiCoO_2 -Dünnschicht durch ein breites Plateau zwischen Kanalnummer 652 und 584 ab. Als nächstes ist bei Kanalnummer 554 die Siliziumkante des Substrates zu erkennen, auf die zwischen Kanal 538 und 475 das Sauerstoffplateau der LiCoO_2 -Schicht aufgesetzt ist. Der Nachweis des Siliziumsubstrates im Spektrum zeigt an dieser Stelle, dass die gesamte Dünnschicht durch die RBS-Messung erfasst wurde. Das Lithiumsignal (Kanal 388-321) fällt aufgrund des niedrigen Streuquerschnittes vergleichsweise gering aus und wird somit vom parallelen Siliziumsignal überlagert. Dementsprechend ist eine Quantifizierung des Lithiumgehaltes auf Basis des RBS-Spektrums nicht praktikabel.

Das NRA-Spektrum der ${}^{7}\text{Li}(\mathbf{p},\alpha)^{4}$ He-Kernreaktion ermöglicht aufgrund des hohen Q-Wertes der Reaktion hingegen eine untergrundfreie Bestimmung der Lithiumkonzentration. Für die untersuchte Schicht zeichnet sich in den NRA-Messdaten aus Abbildung 6.19b eine konstante Lithiumverteilung ab, was in guter Übereinstimmung zu den qualitativen SIMS-Profilen aus Abbildung 6.18 steht.

Insgesamt ergeben sich aus der SIMNRA-Anpassung die in Tabelle 6.1 zusammengefassten atomaren Dichten für die gesamte LiCoO₂-Schicht bzw. die einzelnen Elemente. Die atomaren Dichten wurden aus den Flächendichten, die sich aus dem mit SIMNRA simulierten Spektrum ergeben, und der LiCoO₂-Schichtdicke, die aus der SIMS-Messung (Abbildung 6.18a) bestimmt wurde, berechnet. Die atomare Dichte der gesamten Schicht kann in ein Verhältnis zur theoretischen atomaren Dichte von LiCoO₂ $(1,25 \cdot 10^{23} \text{ at./cm}^3 \text{ bei} 5,06 \text{ g/cm}^3 [39])$ gesetzt werden, um so die relative Dichte des Films abzuschätzen. Die hier untersuchte Dünnschicht weist demnach eine relative Dichte von 82 % auf, was in guter Übereinstimmung zu Literaturwerten von Ziebert *et al.* steht, die bei ähnlichen Abscheideparametern eine relative Dichte von 85 % erhalten [106].

Aus dem Dichteverhältnis der einzelnen Elemente kann die Stöchiometrie der Schicht berechnet werden. Bei Normierung auf einen Sauerstoffanteil von zwei ergibt sich die Stöchiometrie dementsprechend zu $\text{Li}_{0,9}\text{Co}_{1,0}\text{O}_2$. Demzufolge weist die Schicht nach der Abscheidung bei 100 °C ein geringes Lithiumdefizit auf, was bei einem Li/Co-Verhältnis von 1,1 für das Targetmaterial (vgl. Abschnitt 4.2.2) nicht auf ein Lithiumdefizit im Ausgangsmaterial zurückgeführt werden kann.

Auf Basis der isotopenkorrigierten atomaren Dichten wurden im nächsten Schritt nach Gleichung 3.5 aus den SIMS-Profilen in Abbildung 6.18 relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) bestimmt. Ausgehend von diesen RSF, die in den Tabellen 6.2a und 6.2b zusammengefasst sind, wurden die SIMS-Profile nach Gleichung 3.6 in Konzentrationsprofile umgerechnet. Für das

Tabelle 6.2: Relative Sensitivitätsfaktoren für die quantitative SIMS-Analyse von LiCoO₂-Schichten im (a) positiven und (b) negativen Sekundärionenspektrum.

$RSF_{^{16}O^{+}}^{^{7}Li^{+}}\left[\frac{at.}{cm^{3}}\right] RSF_{^{16}O^{+}}^{^{59}Co^{+}}\left[\frac{at.}{cm^{3}}\right]$	$RSF_{18O^{-}}^{7} \left[\frac{at.}{cm^{3}}\right] RSF_{18O^{-}}^{59}Co^{16}O^{-} \left[\frac{at.}{cm^{3}}\right]$
$1,33 \cdot 10^{19} \qquad 1,03 \cdot 10^{22}$	$9,23 \cdot 10^{21} \qquad 4,68 \cdot 10^{20}$
(a) Positive Sekundärionen	(b) Negative Sekundärionen

Referenzelement Sauerstoff wurde der RSF hierbei gleich gesetzt mit der isotopenkorrigierten atomaren Dichte, die sich für Sauerstoff aus den RBS-Spektren ergibt (vgl. Tabelle 6.1).

Abbildung 6.20 stellt die aus den positiven bzw. negativen Sekundärionenintensitäten gewonnenen Konzentrationsprofile dar. Im direkten Vergleich ist deutlich zu erkennen, dass das Konzentrationsprofil der positiven Sekundärionen (Abbildung 6.20a) deutlich breitere Schwankungen aufweist als das Profil der negativen Sekundärionen. Diese Schwankungen reflektieren keine realen Konzentrationsänderungen sondern sind auf die geringen Intensität der ¹⁶O⁺-Sekundärionen zurückzuführen. Das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis wird durch die Multiplikation mit dem RSF verstärkt und wirkt sich zudem über die Summation in Gleichung 3.6 auf die Konzentrationsverläufe der anderen Elemente aus. Das Konzentrationsprofil auf Grundlage der negativen Sekundärionen (Abbildung 6.20b) zeigt, bedingt durch



Abbildung 6.20: Quantitative SIMS-Profile, die sich auf Basis der RSF aus Tabelle 6.2 für die (a) positiven bzw. (b) negativen Sekundärionenintensitätsverläufe aus Abbildung 6.18 ergeben.

die besseren Intensitätsverhältnisse, einen deutlich stabileren Verlauf. Insgesamt ergibt sich aber aus beiden Profilen im Mittel die durch NRA bzw. RBS bestimmte Stöchiometrie von $Li_{0,9}Co_{1,0}O_2$.

6.2.2 Quantitative SIMS-Analyse des Lithiumgehaltes

Aufgrund der verstärkt auftretenden Matrixeffekte im positiven Sekundärionenspektrum wurden für die zyklierten LiCoO₂-Dünnschichten ausschließlich die SIMS-Profile der negativen Sekundärionen quantifiziert (vgl. Abschnitt 6.1.2). Für die Quantifizierung wurden die im vorangegangenen Abschnitt ermittelten relativen Sensitivitätsfaktoren verwendet und die hier beschriebenen LiCoO₂-Schichten wurden alle nach den in Tabelle 4.4 zusammengefassten Parametern für eine Stunde bei 600 °C abgeschieden. Anschließend wurden die Dünnschichtkathoden nach dem in Abschnitt 6.1.1 beschriebenen Prinzip in einen entladenen bzw. geladenen Zustand gebracht.

Abbildung 6.21 fasst die quantitativen SIMS-Profile von fünf unterschiedlichen $LiCoO_2$ -Dünnschichtkathoden zusammen. Die Kathoden unterscheiden sich hinsichtlich ihres finalen Ladungszustandes und in der Anzahl der durchlaufenden CV-Zyklen.

Angefangen bei Abbildung 6.21a ist zuerst das Konzentrationsprofil einer ursprünglichen Schicht als Referenz ohne Zyklierung zu sehen. An der Oberfläche ist zunächst die lithiumreiche Deckschicht zu erkennen, deren Zusammensetzung durch die veränderte Matrixumgebung nicht eindeutig wiedergegeben werden kann. Erst ab einer Tiefe von 100 nm gibt das Konzentrationsprofil die Elementverteilung in der eigentlichen LiCoO₂-Schicht wieder. Über die gesamte Schicht zeigt sich eine leicht abfallende Sauerstoffkonzentration und der Kobaltgehalt ist im Vergleich zum Lithium geringfügig erhöht. Dies spiegelt sich auch in der Stöchiometrie der Schicht wider, die gemittelt über die Probentiefe von 100 nm bis etwa 750 nm Li_{0,9}Co_{1,1}O₂ beträgt.

Für die LiCoO₂-Dünnschichtkathode, die einen vollständigen CV-Zyklus durchlaufen hat, ergibt sich im entladenen Zustand ein vergleichbares Konzentrationsprofil (Abbildung 6.21b). Die Elementverteilungen stehen in einem gleichen Verhältnis zueinander, sodass sich insgesamt dieselbe mittlere Stöchiometrie ergibt. Im direkten Vergleich zur ursprünglichen Schicht ist zudem zu erkennen, dass die Ausdehnung der lithiumreichen Oberflächenschicht nach dem ersten Zyklus geringer ausfällt. Dieser Trend setzt sich in den anderen Profilen der Abbildung fort, so zeigt z. B. die Probe nach 2 CV-Zyklen (Abbildung 6.21d) nahezu keine verbleibende Lithiumanreicherung an der Oberfläche. Dies bestätigt erneut die These, dass die Deckschicht während der Deposition ausgebildet wird und sich bei der anschließenden Zyklierung der Probe zersetzt (vgl. Abschnitt 6.1.4).

In Abbildung 6.21c ist die Elementkonzentration für eine geladene Probe nach 1,5 CV-Zyklen dargestellt. Das in der qualitativen Analyse beobachtete Stufenprofil für Lithium schlägt sich hier deutlich in den bestimmten Konzentrationsverhältnissen nieder. Dementsprechend ergeben sich für den delithiierten und den lithiierten Bereich zwei grundsätzlich verschiedene stöchiometrische Verhältnisse. Im oberflächennahen delithiierten Bereich fällt der stöchiometrische Lithiumanteil mit $\text{Li}_{0,2}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ deutlich unter das reversible Limit von $\mathbf{x} = 0,5$ in Li_xCoO_2 , wohingegen der Rest der Schicht mit einer mittleren Stöchiometrie



Abbildung 6.21: Quantitative SIMS-Profile zur Elementverteilung in LiCoO₂ -Dünnschichten. In (a) ist als Ausgangspunkt das Konzentrationsprofil einer ursprünglichen Schicht nach der Deposition zu sehen. Daran anschließend (b-e) sind LiCoO₂-Dünnschichtkathoden dargestellt, die eine unterschiedliche Anzahl von CV-Zyklen durchlaufen haben. Die Schichten in (b und d) geben den entladenen und die Schichten in (c und e) den geladenen Zustand der Kathode wieder. Die angegebenen Stöchiometrien sind auf einen Sauerstoffanteil von zwei normiert.



Abbildung 6.22: Auf Basis der quantitativen SIMS-Analysen bestimmtes Li/Co-Verhältnis in zyklierten LiCoO₂-Dünnschichten. Der Ladungszustand ist farblich und die Zyklenzahl symbolisch repräsentiert. Die Fehlerbalken spiegeln eine Abweichung von $\pm 10\%$ wider.

von $\operatorname{Li}_{0,8}\operatorname{Co}_{1,1}\operatorname{O}_2$ kaum eine Veränderung gegenüber der entladenen Schicht zeigt. Für die gesamte Schicht ergibt sich bei der Mittlung über eine Probentiefe von 35 nm bis 600 nm eine Stöchiometrie von $\operatorname{Li}_{0,5}\operatorname{Co}_{1,1}\operatorname{O}_2$. Hinsichtlich der Lithiumextraktion entspricht dies genau dem aus elektrochemischer Sicht erwarteten Wert (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Bei der Erhöhung der Zyklenzahl um einen weiteren Halbzyklus befindet sich die LiCoO₂-Dünnschichtkathode wieder im entladenen Zustand, der hier durch das Profil in Abbildung 6.21d veranschaulicht ist. Im Wesentlichen zeigt dieses Profil eine homogene Lithiumverteilung mit dem selben stöchiometrischen Verhältnis wie in den zuvor beschriebenen lithiierten Proben.

Erst nach einem weiteren Ladevorgang entsteht wieder eine stufenförmige Lithiumverteilung in der LiCoO₂-Dünnschichtkathode. Nach dem quantitativen SIMS-Profil in Abbildung 6.21e fällt die Lithiumkonzentration hierbei im delithiierten Bereich auf etwa 3 at.% ab, was einem stöchiometrischen Verhältnis von Li_{0,1}Co_{0,9}O₂ gleich kommt. Im verbleibenden lithiierten Bereich der Probe ist wiederum nahezu keine Veränderung der Lithiumkonzentration nachzuweisen und die gemittelte Stöchiometrie der gesamten Schicht steht mit Li_{0,5}Co_{0,9}O₂ wieder in guter Übereinstimmung zum elektrochemisch erwarteten Verhältnis.

Zusammenfassend lässt sich aus der Gegenüberstellung der quantitativen SIMS-Profile in Abbildung 6.21 folgern, dass die inhomogene Delithiierung der LiCoO₂ -Dünnschichtkathode einen reversiblen Prozess darstellt. Die Variation der Zyklenzahl zeigt, dass nur im geladenen Zustand der Kathode zwei Bereiche ausgebildet werden, von denen der oberflächennahe deutlich unter das in der Literatur beschriebene reversible Limit von Li_{0,5}CoO₂ delithiiert wird. Im entladenen Zustand stellt sich danach wieder eine homogene Lithiumverteilung mit Konzentrationswerten wie in der ursprünglichen LiCoO₂-Schicht ein (s.a. Abbildung 6.22). Des Weiteren zeigt die Gegenüberstellung der unterschiedlichen Ladungszustände, dass die geladenen LiCoO₂-Dünnschichtkathoden in der SIMS-Analyse eine geringere Schichtdicke aufweisen als die vollständig lithiierten Schichten. Dieser Trend zeigt sich sowohl in den mit dem konfokalen Lasermikroskop gemessenen Kratertiefen als auch bei den Sputterzeiten der entsprechenden SIMS-Messungen.

6.2.3 Quantitativer Elementnachweis mittels RBS und NRA

Zur Schaffung einer quantitativen Referenz für die aus der SIMS-Analyse bestimmten Konzentrationsprofile wurden der geladene bzw. entladene Zustand in weiteren LiCoO_2 -Dünnschichtkathoden ebenfalls mittels Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS) und nuklearer Reaktionsanalyse (NRA) untersucht.



Abbildung 6.23: SIMNRA-Simulation einer stufenförmigen Li-Verteilung mit variierenden (a) Konzentrations- und (b) Schichtdickenverhältnissen.

Für die Anpassung der beobachteten stufenförmigen Lithiumverteilung wurde die LiCoO₂-Schicht in der SIMNRA-Simulation der Spektren in zwei Ebenen mit unterschiedlicher Lithiumkonzentration unterteilt. Abbildung 6.23 veranschaulicht, in welcher Form sich bei dieser Anpassung das zu erwartende Lithiumsignal bei unterschiedlichen Konzentrationsgradienten sowie bei variierenden Schichtdickenverhältnissen im NRA-Spektrum abzeichnen sollte. Für die Berechnungen wurde eine Gesamtschichtdicke von etwa 700 nm angenommen und die Energieauflösung des Detektors wurde bei einer Protonenenergie von 2940 keV auf 25 keV festgesetzt.

Im Falle eines konstanten Schichtdickenverhältnisses von 50:50 zwischen oberflächennahem delithiierten und substratnahem lithiierten Bereich zeigt die Simulation die Ausbildung von zwei klar getrennten Konzentrationsbereichen (vgl. Abbildung 6.23a). Wird der Konzentrationsgradient hingegen konstant gehalten und das Schichtdickenverhältnis variiert, so weicht das lithiierte Plateau zunehmend einem kontinuierlich ansteigenden Signalverlauf.

Abbildung 6.23b zeigt diesen Fall für das nach der SIMS-Analyse in etwa zu erwartende stöchiometrische Verhältnis von $Li_{0,2}CoO_2$ im delithiierten und $Li_{0,8}CoO_2$ im lithiierten Bereich. Bei einem Schichtdickenverhältnis von 75:25 zugunsten des lithiierten Bereiches lassen sich hier keine klar voneinander getrennten Plateaus mehr erkennen. Von rechts nach links gehend zeichnet sich der oberflächennahe delithiierte Bereich lediglich noch durch eine Aufweichung der Li-Kante im Spektrum ab.

Abbildung 6.24 stellt die NRA-Spektren einer entladenen LiCoO₂-Dünnschichtkathode nach 2 CV-Zyklen mit den Spektren einer geladenen Kathode nach 2,5 CV-Zyklen gegenüber. Die Messungen wurden jeweils zu unterschiedlichen Zeitpunkten unterbrochen und die Spektren wurden zwischengespeichert, um so eine eventuelle Veränderung der Probe im Protonenstrahl beobachten zu können. Als Maß für die Messzeit dient hier die während der Messung auf der Probe akkumulierte Ladung (Q_A), die in den Spektren aus Abbildung 6.24 jeweils mit aufgeführt ist. Die zudem eingezeichnete Tiefenskala ergibt sich als Näherung aus der linearen Umrechnung der Kanalnummern auf Basis der in den SIMS-Analysen bestimmten Schichtdicken. Für die SIMNRA-Simulation wurde das für die LiCoO₂-Kathode diskutierte Schichtsystem um eine unterliegende CrN-Schicht und eine weitere Schicht für das SiO₂-Substrat ergänzt.

In den Spektren der entladenen Kathode wurde die LiCoO₂-Dünnschicht für alle Messzeiten mit zwei Ebenen in SIMNRA angepasst, die hinsichtlich Elementkonzentration und Schichtdicke identisch sind. In guter Übereinstimmung zu den quantitativen SIMS-Analysen ergibt sich hier bei einer konstanten Lithiumkonzentration von 20 at.% ein Li/Co-Verhältnis von 0,8. Der Vergleich der unterschiedlichen Messzeiten zeigt, dass die Lithiumverteilung in der LiCoO₂-Schicht durch diese Anpassung bei allen akkumulierten Ladungen gut beschrieben wird.

Für die geladene Probe wurde die LiCoO₂-Kathode in zwei Ebenen unterteilt, die in einem Schichtdickenverhältnis von 48:52 einen geringfügig dünneren delithiierten Bereich darstellen. Bei einer akkumulierten Ladung von 3μ C wurde der oberflächennahe Bereich mit einer Lithiumkonzentration von 9 at.% und der substratnahe Bereich mit einer Lithiumkonzentration von 14 at.% angepasst. Die entsprechenden Lithium-zu-Kobalt-Verhältnisse ergeben sich hier zu 0,4 bzw. 0,6. Somit zeigt die NRA-Analyse zwar ebenfalls einen stärker delithiierten oberflächennahen Bereich, aber der Konzentrationsgradient fällt wesentlich geringer aus als in der quantitativen SIMS-Analyse. Hinsichtlich der SIMNRA-Anpassung ist an dieser Stelle zu beachten, dass die geringere Signalintensität die Qualität der Konzentrationsbestimmung limitiert. Auf Grundlage der integrierten Zählrate lässt sich ein Fehler für die ermittelte Konzentration von mindestens 10% abschätzen.

Die Spektren bei einer akkumulierten Ladung von $20\,\mu\text{C}$ und $50\,\mu\text{C}$ wurden mit dem gleichen Schichtdickenverhältnis wie bei $3\,\mu\text{C}$ in SIMNRA angepasst. Die Lithiumkonzentration wurde jedoch in beiden Fällen im delithiierten Bereich auf $10,5\,\text{at.\%}$ heraufgesetzt und im lithiierten Bereich auf $13\,\text{at.\%}$ abgesenkt. Dementsprechend ergibt sich ein Lithiumzu-Kobalt-Verhältnis von 0,4 für den oberflächennahen und von 0,5 für den substratnahen Bereich. Insgesamt zeigt sich in den beiden Spektren, dass deutliche Abweichungen zwischen einigen Messpunkten und der Anpassung bestehen, die nicht alleine durch die statistischen Schwankungen erklärt werden können. Für die Messung bei einer akkumulierten Ladung





Kanal

(a) Entladene LiCoO₂-Schicht, $Q_A = 3 \mu C$



(b) Geladene LiCoO₂-Schicht, $Q_A = 3 \mu C$



(c) Entladene LiCoO₂-Schicht, $Q_A = 20 \,\mu C$



(d) Geladene LiCoO₂-Schicht, $Q_A = 20 \,\mu\text{C}$

Tiefe [nm] 400

200

1760

600

1780

Akkumulierte Ladung Q_A= 50 µC

250

200

150

100

50

ſ

1720

Zählrate [a.u.]



(e) Entladene LiCoO₂-Schicht, $Q_A = 50 \,\mu\text{C}$



Kanal

1740

Abbildung 6.24: NRA-Spektren für eine (a,c,e) entladene und (b,d,f) geladene LiCoO₂-Dünnschichtkathode nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten. Als Maß für die Bestrahlungszeit ist die während der Messung auf der Probe akkumulierte Ladung (Q_A) angegeben. Beim Vergleich der Spektren ist die unterschiedliche Skalierung der y-Achse zu beachten.
von 50 µC zeigen sich beispielsweise gehäuft Messpunkte im delithiierten Bereich, die systematisch über der SIMNRA-Anpassung liegen.

Zur Verbesserung der Messstatistik wurden die zvklierten LiCoO₂-Dünnschichtkathoden ebenfalls über längere Zeiträume mit erhöhtem Strahlstrom gemessen. Abbildung 6.25 stellt beispielhaft die Ergebnisse für eine entladene und geladene Probe gegenüber. Die gezeigten RBS- und NRA-Spektren wurden mit einer akkumulierten Ladung von etwa $300\,\mu\text{C}$ aufgenommen. In den beiden RBS-Spektren (Abbildung 6.25a-b) ist die SIMNRA-Anpassung wieder in die Beiträge der einzelnen Elemente aufgeschlüsselt, um den Schichtaufbau der Proben aus LiCoO₂-Kathode, CrN-Stromsammler und unterliegendem SiO₂-Substrat zu veranschaulichen.



(a) RBS-Spektrum entladene LiCoO₂-Schicht



Messdater
 SIMNRA

600

2780







Abbildung 6.25: (a,b) RBS- und (c,d) NRA-Spektren für (a,c) eine entladene und (b,d) geladene LiCoO₂-Schicht auf CrN-Stromsammler und SiO₂-Substrat bei einer akkumulierten Ladung von etwa 300 µC.

2000

Zählrate [a.u.]

In den Spektren zeichnet sich von rechts nach links gehend zunächst das Kobalt aus der LiCoO₂-Schicht ab. Die Diskrepanz zwischen der Co-Element-Linie und dem gesamten Fit ist darauf zurückzuführen, dass die Totzeit des Detektors nur beim gesamten Fit aber nicht bei den einzelnen Element-Linien berücksichtigt wird. Die unterschiedliche Breite des Co-Plateaus im entladenen und geladenen Zustand zeigt in Übereinstimmung zur SIMS-Analyse, dass die geladene Schicht dünner ist als die entladene Schicht. Direkt im Anschluss an das Kobalt ist ein schmales Cr-Signal zu erkennen, dass dem dünnen CrN-Stromsammler zuzuordnen ist. Die Si-Kante des unterliegenden SiO_2 -Substrates, die hier wieder zeigt, dass das gesamte Schichtsystem durch die Messung erfasst wird, ist ab Kanalnummer 570 zu sehen. Auf das Si-Signal aufgesetzt ist als nächstes ein Plateau für den Sauerstoff aus der LiCoO₂-Schicht zu erkennen, das nach einem schmalen Minimum in das kontinuierliche O-Signal des Substrates übergeht. Der Stickstoff aus der CrN-Schicht wird durch eine schmales Signal um die Kanalnummer 490 in den Spektren wiedergegeben. Als letztes ist wieder der Beitrag der Lithiumatome eingezeichnet. Der Vergleich der RBS-Spektren im entladenen und geladenen Zustand lässt hier bereits einen Unterschied in der Lithiumkonzentration erahnen.

Diese unterschiedliche Lithiumkonzentration wird durch die NRA-Spektren in den Abbildungen 6.25c und 6.25d bestätigt. In beiden Fällen lässt sich die Lithiumverteilung durch eine $LiCoO_2$ -Schicht mit konstanten Konzentrationsverhältnissen in SIMNRA anpassen. Eine stufenförmige Lithiumverteilung, wie in der SIMS-Analyse beobachtet, ist somit bei der erhöhten akkumulierten Ladung im NRA-Spektrum nicht nachweisbar. Insgesamt ergeben sich Lithiumgehalte von 23 at.% in der entladenen Schicht gegenüber 15 at.% in der geladenen Schicht. Im Verhältnis zur Kobaltkonzentration resultieren hieraus Li/Co-Verhältnisse von 0,9 und 0,5 für die entladene bzw. geladene Kathode.

Hinsichtlich der entladenen Schicht steht dieses Verhältnis in guter Übereinstimmung mit der NRA-Messung der Referenzprobe, die bei 100 °C abgeschieden wurde (Abbildung 6.19). Somit werden die Beobachtungen der qualitativen SIMS-Analysen aus Abschnitt 5.1 bestätigt, nach denen die Depositionstemperatur nahezu keinen Einfluss auf die qualitative Elementverteilung hat. Im selben Abschnitt wurde zudem diskutiert, dass im Bereich des CrN-Stromsammlers ebenfalls Lithium nachweisbar ist. Auch dies kann durch die hier vorliegenden NRA-Spektren bestätigt werden. Das flach auslaufende Lithiumsignal kann durch eine Lithiumkonzentration von 1 bis 2 at.% innerhalb der CrN-Schicht beschrieben werden.

Für die entladene LiCoO₂-Dünnschichtkathode gibt das Li/Co-Verhältnis von 0,5 die elektrochemisch erwartete Delithiierung der Kathode wieder. Die in den elektrochemischen Tests ermittelten spezifischen Kapazitäten resultieren somit nicht aus einer nur teilweisen Delithiierung der Schichten, sondern sind eher auf die relativen Dichten der LiCoO₂-Schichten, die sich aus dem Vergleich mit der theoretischen Massen- bzw. atomaren Dichte ergeben, zurückzuführen. Insgesamt ist das aus der NRA-Messung ermittelte Li/Co-Verhältnis außerdem vergleichbar mit den quantitativen SIMS-Analysen, wenn die Konzentration über die gesamte Schichtdicke gemittelt wird.

6.2.4 Vergleichende Diskussion der quantitativen Ergebnisse

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die quantitativen SIMS-Tiefenprofile die qualitative Beobachtung einer partiellen Delithiierung der LiCoO₂-Dünnschichten im oberflächennahen Bereich der Kathode bestätigen. Mit Li/Co-Verhältnissen von etwa 0,2 im delithiierten Bereich gegenüber 0,8 im lithiierten Bereich bildet sich ein deutlicher Konzentrationsgradient aus. Im oberflächennahen Bereich erfolgt demnach eine Lithiumextraktion bis weit unter das reversible Limit von $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$. Für die entladenen LiCoO_2 -Dünnschichtkathoden zeigen die quantitativen SIMS-Analysen eine homogene Verteilung mit einem Li/Co-Verhältnis von 0,8, was in guter Übereinstimmung zu den durchgeführten nuklearen Reaktionsanalysen (NRA) steht.

Im Vergleich der geladenen Schichten zeigt die nukleare Reaktionsanalyse aber einen geringeren Konzentrationsgradienten mit Li/Co-Verhältnissen von 0,4 bzw. 0,6 im delithiierten bzw. lithiierten Teil der Schicht. Zudem ist zu beobachten, dass das Li-Stufenprofil bei der NRA mit zunehmender Messzeit in eine homogenen Verteilung innerhalb der Schicht übergeht. Dementsprechend wird nach einer Bestrahlung mit einer akkumulierten Ladung von $300 \,\mu$ C eine konstante Lithiumkonzentration in der geladenen LiCoO₂-Kathode nachgewiesen mit einem Li/Co-Verhältnis von 0,5. Dies entspricht zum einen der elektrochemisch angestrebten Delithiierung der Schichten und zum anderen ergeben sich diese Verhältnisse auch aus den quantitativen SIMS-Analysen, wenn die gemittelte Stöchiometrie über die gesamte Schicht bestimmt wird.

Die Diskrepanz zwischen den beiden Messverfahren ist unter Umständen auf eine bestrahlungsinduzierte Veränderung der Probe durch den hochenergetischen Protonenbeschuss zurückzuführen. Die Bestrahlung mit erhöhter akkumulierter Ladung könnte beispielsweise eine strahlinduzierte Lithiumdiffusion bewirken [153, 191], die wiederum zu einem Ausgleich des Konzentrationsgradienten in der Schicht führt.

Des Weiteren könnte eine lokale Erwärmung der Probe durch den Protonenbeschuss zu einer gesteigerten Diffusion führen [166]. Zur Abschätzung einer Obergrenze für die maximale Probenerwärmung kann der vereinfachte Fall betrachtet werden, dass die Probe die gesamte durch den Ionenstrahl induzierte Leistung nur über Strahlungswärme abgeben kann. In dieser Näherung lässt sich die maximale Temperatur dann nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetzt gemäß

$$T = \left(\frac{P}{A \cdot \sigma_{SB} \cdot \epsilon}\right)^{1/4} \tag{6.1}$$

aus der eingestrahlten Leistung P, der bestrahlten Fläche A, der Stefan-Boltzmann-Konstanten σ_{SB} und dem Emissionsgrad ϵ der Probe bestimmen. Bei den Parametern, die für die in Abbildung 6.24 gezeigten Messungen gewählt wurden, ergibt sich aus dieser Abschätzung eine maximale Temperatur von über 300 °C. Da die induzierte Wärme aber ebenfalls durch Wärmeleitung in der Probe zum Probenhalter abgeleitet wird, fällt die tatsächliche Temperatur geringer aus. Die oberere Abschätzung der maximalen Temperatur zeigt aber, dass die lokale Erwärmung durchaus einen Einfluss auf die Lithiumverteilung haben kann. Neben einer bestrahlungsinduzierten Veränderung der Probe kann auch die Oberflächenbeschaffenheit der LiCoO₂-Schichten dazu beitragen, dass die Stufe in der Lithiumkonzentration in den NRA-Messungen nicht aufgelöst werden kann. Die in den REM-Aufnahmen beobachtete Partikelstruktur an der Oberfläche der LiCoO₂-Schichten (vgl. Abschnitt 6.1.4) kann sowohl eine Aufweitung der niederenergetischen als auch hochenergetischen Kante im NRA-Spektrum bewirken. Im Falle der niederenergetischen Kante ist dies auf eine durch die Oberflächenrauheit bedingte Variation der Schichtdicke zurückzuführen. Die Aufweitung der hochenergetischen Kante resultiert aus detektierten Ionen, die zunächst aus dem Festkörper austreten und dann auf dem Weg zum Detektor erneut an Oberflächenpartikeln gestreut werden [192]. Dies könnte den Effekt des Stufenprofils in der Lithiumkonzentration überlagern.

7 Analysen zur Dünnschichtabscheidung von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂

Neben der Betrachtung der Elementverteilung in elektrochemisch zyklierten LiCoO₂ -Dünnschichtkathoden wurden außerdem Dünnschichten Festkörperelektrolyten des $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ untersucht. Im Fokus dieser Analysen stand die Visualisierung eines möglichen Einflusses der Beschichtungsparameter – insbesondere der Substrattemperatur – auf die Elementverteilung innerhalb der Dünnschichten. Für eine quantitative Auswertung der Ergebnisse wurden auf Basis eines matrixangepassten Referenzprobensystems zunächst relative Sensitivitätsfaktoren für die SIMS-Analyse ermittelt (Abschnitt 7.1). Diese Faktoren wurden im Anschluss eingesetzt, um die Lithiumverteilung in Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschichten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei der Beschichtung mittels SIMS zu quantifizieren und die gewonnenen Ergebnisse wiederum im Vergleich zur nuklearen Reaktionsanalyse zu bewerten (Abschnitt 7.2).

7.1 Matrixangepasstes Referenzprobensystem für $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$

Die folgenden Abschnitte fassen die SIMS-Analysen des matrixangepassten Referenzprobensystems zusammen (vgl. Abschnitt 4.2.1), auf das bei der quantitativen SIMS-Analyse von $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten zurückgegriffen wurde. Anders als bei den LiCoO₂-Dünnschichten war es hier nicht möglich, eine einzelne Referenzprobe mit idealer Komposition für die Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren zu vermessen.

Die matrixangepassten Proben setzen sich nach dem in Abbildung 7.1 skizzierten Aufbau zusammen. Die Grundlage bilden oxidische Einkristalle, in die die Elemente Li, La oder Zr mit den in Tabelle 4.2 zusammengefassten Parametern implantiert wurden. Anschließend wurde



Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau der matrixangepassten Referenzproben, dargestellt durch die dreidimensionale Rekonstruktion einer SIMS-Messung.

auf die Probenoberfläche eine dünne Goldschicht aufgesputtert, die einer elektrischen Aufladung der Proben während der SIMS-Messung entgegenwirkt. In den nachfolgend gezeigten SIMS-Profilen wird diese Goldschicht aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt und die Tiefenskala wurde dementsprechend angepasst.

In Abschnitt 7.1.1 werden zunächst die qualitativen SIMS-Analysen des Referenzprobensystems unter unterschiedlichen Gesichtspunkten diskutiert. Ausgehend von diesen SIMS-Analysen wurden zunächst relative Sensitivitätsfaktoren für die implantierten Elemente in den jeweiligen Einkristallen bestimmt. Anschließend mussten die relativen Sensitivitätsfaktoren des Referenzprobensystems für die quantitative SIMS-Analysen der einzelnen Elemente in den Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten geeignet kombiniert werden (Abschnitt 7.1.2).

7.1.1 Qualitative SIMS-Analyse der Referenzproben

Im Folgenden werden auszugsweise qualitative SIMS-Profile präsentiert, um wesentliche Aspekte zu beleuchten, die für die anschließende Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren von Relevanz sind.

Abbildung 7.2 stellt die Implantationsprofile für Lithium (Implantationsenergie: 30 keV) und Lanthan (Implantationsenergie: 200 keV) in YSZ durch die gemessenen positiven Sekundärionenintensitäten dar. Für beide Implantate ist sowohl die niedrige (durchgezogene Linie) als auch die erhöhte (punktierte Linie) Implantationsdosis dargestellt, die jeweils einer



Abbildung 7.2: SIMS-Profil zur Sensitivität unterschiedlicher Implantate am Beispiel von (a) ⁷Li und (b) ¹³⁹La, implantiert mit 30 keV bzw. 200 keV in YSZ. Neben der unterschiedlichen Sensitivität der Elemente Li und La ist zudem zu erkennen, dass die Intensitätsverläufe der Matrixelemente durch die hohe Implantationsdosis (durchgezogene Linien) beeinflusst werden. Die Profile wurden jeweils auf eine konstante ⁹⁰Zr⁺-Intensität normiert.

angestrebten Maximalkonzentration von 1 bzw. 10 at.% entspricht. Der direkte Vergleich der Profile zeigt anschaulich, dass die in der SIMS-Analyse gemessene Sekundärionenintensität keine direkte Aussage über die jeweilige Konzentration von unterschiedlichen Elementen ermöglicht. Bei gleicher angestrebter Maximalkonzentration fällt die Sekundärionenausbeute für Lithium deutlich höher aus als für Lanthan. Weitere Aspekte, die aus den SIMS-Profilen ersichtlich werden, sind unter anderem die nach der SRIM-Kalkulation erwarteten deutlich geringeren Implantationstiefen des Lanthans im Vergleich zum wesentlich leichteren Lithium. Das Lithiumprofil zeigt außerdem deutlich die in Abschnitt 4.1.1 für leichte Elemente diskutierte Abweichung von einer gaußförmigen Verteilung.

Abschließend veranschaulichen die dargestellten Profile exemplarisch, dass bei erhöhten Implantationsdosen eine Veränderung im Verlauf der Elemente des Einkristalls zu beobachten ist. Diese Variation in den gemessenen Sekundärionenintensitäten der Referenzelemente kann zum einen durch Matrixeffekte hervorgerufen werden. Dies wird in der Literatur z. B. für hohe Implantationsdosen von As in Silizium beobachtet und dort zurückgeführt auf eine Variation der Leitfähigkeit des Substrates, verursacht durch die Zerstörung der Kristallstruktur bei der Ionenimplantation [193]. Für die schweren Elemente Zr und La ist außerdem denkbar, dass die Variation bei erhöhter Dosis auch in einem gewissen Maße die reale Verschiebung der Matrixelemente bei der hochenergetischen Implantation wiedergibt.

Die Beobachtung, dass die hochenergetische Implantation zu einer Schädigung der Kristallstruktur führt, ist am Beispiel der Implantation von ${}^{90}Zr$ und ${}^{139}La$ in LiAlO₂ bei Implantationsenergien von 200 keV in Abbildung 7.3 dargestellt. Die SIMS-Profile bilden deutlich ab, dass die Elementverteilung im Einkristall bei der Implantation verändert wird.





(b) ^{139}La -Implantat in LiAlO₂-Einkristall

Abbildung 7.3: SIMS-Profile zur Schädigung des Einkristalls und zur Sensitivität von Sauerstoff-Molekülionen am Beispiel von (a) ${}^{90}Zr$ und (b) ${}^{139}La$, implantiert mit 200 keV in LiAlO₂. Die Profile wurden jeweils auf eine konstante ${}^{27}Al^+$ -Intensität normiert.

Die hier beobachteten Intensitätsverläufe, die insbesondere für das vergleichsweise leichte Lithium signifikante Abweichungen im Bereich des Implantationsprofils aufweisen, können nicht alleine durch das Auftreten von Matrixeffekten erklärt werden. In beiden Profilen ist zum einen eine lithiumreiche Schicht an der Oberfläche zu erkennen, in der zunächst keine ${}^{27}Al^+$ -Sekundärionen nachgewiesen werden. Zum anderen weisen die starken Variationen der Matrixelemente ebenfalls darauf hin, dass im Bereich der Implantationsmaximums Strahlenschäden entstehen.

Das SIMS-Profil in Abbildung 7.3b zeigt außerdem, dass die Sekundärionenausbeute für ¹³⁹ $La^{16}O^+$ höher ausfällt als für ¹³⁹ La^+ . Die erhöhte Detektion der ¹³⁹ $La^{16}O^+$ -Molekülionen sagt nicht zwangsläufig etwas über die Bindung des Lanthans im Festkörper aus, sondern weist lediglich auf unterschiedliche Sputter- und Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Sekundärionen hin. Für den Nachweis von Lanthan bedeutet dies, dass das Element mit einer erhöhten Sensitivität über die ¹³⁹ $La^{16}O^+$ -Sekundärionen detektiert werden kann. Für Zirkonium fällt der Unterschied in den Intensitätsverläufen für ⁹⁰ $Zr^{16}O^+$ und ⁹⁰ Zr^+ (vgl. Abbildung 7.3a) deutlich geringer aus als im Falle von Lanthan.

Die Nachweisempfindlichkeiten für Lithium in Abhängigkeit von der Polarität der Sekundärionen werden durch die SIMS-Profile in Abbildung 7.4 veranschaulicht. Im Vergleich zu den vorangegangenen Profilen mit Zr- und La-Implantat ist ersichtlich, dass sowohl im positiven als auch im negativen Sekundärionenspektrum die gemessenen Intensitäten für ⁷Li⁺ bzw. ⁷Li⁻ über denen der entsprechenden Sauerstoffmolekülionen liegen. Bei den positiven Sekundärionen erstreckt sich die Intensitätsdifferenz sogar über mehrere Größenordnungen. Die Gegenüberstellung der beiden Polaritäten zeigt zudem, dass die Sekundärionenintensität für ⁷Li⁺ bei gleicher Konzentration um etwa einen Faktor 10 höher ausfällt als die gemesse-



Abbildung 7.4: SIMS-Profile zur Nachweisempfindlichkeit für Lithium im (a) positiven und (b) negativen Sekundärionenspektrum am Beispiel von ^{7}Li , implantiert in YSZ-Einkristallen.

ne ${}^{7}Li^{-}$ -Intensität. Dementsprechend lässt sich Lithium in den oxidischen Einkristallen mit der besseren Sensitivität über das ${}^{7}Li^{+}$ -Sekundärion nachweisen.

Ein weiterer Aspekt, der in die Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren einfließt, wird durch die SIMS-Profile in Abbildung 7.5 hervorgehoben. Die hier ersichtlichen SIMS-Messungen zeigen die Implantationsprofile für ⁷Li und ⁹⁰Zr, die sich bei einer angestrebten Maximalkonzentration von 10 at.% in LaAlO₃-Einkristallen ergeben. In beiden Fällen wurde beim Implantationsprozess eine ausschließliche Dotierung mit dem jeweiligen Hauptisotop ⁷Li bzw. ⁹⁰Zr angestrebt. Im Falle des Lithiumimplantates (Abbildung 7.5a) ist zu erkennen, dass dementsprechend nahezu ausschließlich ⁷Li⁺-Sekundärionen nachgewiesen werden. Im SIMS-Profil des Zirkonium-Implantates können hingegen auch die Nebenisotope ⁹¹Zr und ⁹²Zr detektiert werden. Wie der Auflistung in Tabelle 7.1 zu entnehmen ist, werden die Isotopenverhältnisse der Elemente zwar deutlich zugunsten des Hauptisotopes verschoben, eine Implantation der Nebenisotope kann im Falle von Zirkonium aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Dementsprechend muss die bei der Implantation insgesamt gemessene Dosis für die Berechnung der relativen Sensitivitätsfaktoren um das jeweils bestimmte Isotopenverhältnis korrigiert werden.

Bei den hier betrachteten Elementen Li, Zr und La fällt die Implantation der Nebenisotope lediglich für Zirkonium ins Gewicht. Zum einen resultiert dies aus der geringeren relativen Massendifferenz zwischen den einzelnen Isotopen im Vergleich zum Lithium. Zum anderen





(b) ${}^{90}Zr$ -Implantat in LaAlO₃-Einkristall

Abbildung 7.5: SIMS-Profil zur Isotopenkorrektur der unterschiedlichen Implantate am Beispiel von (a) ⁷Li und (b) ⁹⁰Zr, implantiert in LaAlO₃. Für Lithium ist nahezu ausschließlich das Hauptisotop ⁷Li nachweisbar. Bei Zirkonium können hingegen auch die Isotope ⁹¹Zr und ⁹²Zr detektiert werden. Die Profile wurden jeweils auf eine konstante ¹³⁹La⁺-Intensität normiert.

Tabelle 7.1: Auflistung der Isotopenverhältnisse für Lithium und Zirkonium nach der Massenzahl (A), Masse (m) und der natürlichen (NA) Häufigkeit der Isotope [194]. Zusätzlich sind die gemessenen Isotopenverteilungen (MA) der Implantationsprofile aus Abbildung 7.5 aufgeführt.

Li in $LaAlO_3$			Zr in LaAlO ₃				
А	m [u]	NA [%]	MA [%]	Α	m [u]	NA [%]	MA [%]
6	6,0151	7,6	0,003	90	89,905	$51,\!45$	74,49
7	7,0160	92,4	99,997	91	90,906	11,22	$15,\!36$
				92	$91,\!905$	$17,\!15$	9,94
				94	93,906	$17,\!38$	0,17
				96	$95,\!908$	2,80	$0,\!04$

nehmen bei Li und La die Hauptisotope mit 92,4% bzw. 99,91% bereits in der natürlichen Verteilung einen wesentlich größeren Anteil ein als beim Zr (51,45%) [194].

7.1.2 Bestimmung von relativen Sensitivitätsfaktoren

Aus den vorangegangenen qualitativen SIMS-Analysen der Implantationsprofile ergeben sich folgende Schlussfolgerungen für die Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren:

Hinsichtlich der Sekundärionenpolarität konnte eindeutig gezeigt werden, dass die Sekundärionenausbeute für Lithium im positiven Spektrum deutlich höher ist als im negativen Spektrum. Dementsprechend werden im Folgenden ausschließlich die positiven Sekundärionen für die quantitativen SIMS-Analysen betrachtet, da sich hier deutlich bessere Nachweisempfindlichkeiten für Lithium erzielen lassen.

Für die quantitative Analyse der Elemente Zr und La haben die SIMS-Messungen der Implantationsprofile gezeigt, dass die Sensitivität vor allem für Lanthan erheblich gesteigert werden kann, wenn der Nachweis über die Sauerstoffmolekülionen im positiven Sekundärionenspektrum erfolgt. Daher wird die Quantifizierung von Zirkonium und Lanthan hier über die positiven Sauerstoffmolekülionen dieser beiden Elemente durchgeführt.

Durch die unterschiedlichen Implantationsdosen konnte zudem gezeigt werden, dass bei der erhöhten Dosis mit einer angestrebten maximalen Konzentration von 10 at.% die Sekundärionenverläufe der Referenzelemente durch auftretende Matrixeffekte beeinflusst werden. Zusammenfassend wurden somit nur die Messungen, die im positiven Sekundärionenspektrum an den Referenzproben mit einer maximalen Konzentration von 10 at.% durchgeführt wurden, für die weitere Bestimmung der relativen Sensitivitätsfaktoren in Betracht gezogen. Hinsichtlich der ausgewählten Polarität wird so eine höchst mögliche Nachweisempfindlichkeit erreicht. Darüber hinaus reflektieren die Proben mit erhöhter Implantationsdosis in Anbetracht der beobachteten Matrixeffekte zudem eher die in der eigentlichen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Matrix zu erwartenden Konzentrationsverhältnisse. Exemplarisch für die Quantifizierung dieser SIMS-Analysen sind in Abbildung 7.6 Konzentrationsprofile für die ${}^{7}Li$ - und ${}^{90}Zr$ -Implantation in LaAlO₃ dargestellt. Für die Berechnung der Konzentrationsprofile wurden zunächst auf Basis der Implantationsdosen aus Tabelle 4.2 nach Gleichung 3.5 relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) bestimmt. Im Falle der ${}^{90}Zr$ -Implantate wurde die Implantationsdosis hierbei entsprechend der beobachteten Isotopenverhältnisse korrigiert (vgl.Abschnitt 7.1.1).

Als Matrixreferenz wurde die gemessene ${}^{16}O^+$ -Sekundärionenintensität für die Ermittlung der relativen Sensitivitätsfaktoren herangezogen und die Quantifizierung der Implantate erfolgte über die Sekundärionen ${}^{7}Li^{+}$, ${}^{90}Zr^{16}O^{+}$ bzw. ${}^{139}La^{16}O^{+}$. In den Konzentrationsprofilen aus Abbildung 7.6 sind dementsprechend neben den eigentlichen Implantationsverläufen zudem die gemessenen Intensitäten der ${}^{16}O^{+}$ -Sekundärionen aufgetragen. Die Normierung auf die Matrixreferenz im Rahmen der RSF-Bestimmung ergibt sich aus einer Mittlung über einen Bereich konstanter ${}^{16}O^{+}$ -Intensität abseits des Implantationsprofils.

Die Gegenüberstellung der quantitativen Implantationsprofile aus Abbildung 7.6 zeigt anschaulich, dass sich im Falle der Lithiumimplantation die angestrebte Maximalkonzentration von 10 at.% ergibt. Im Falle des ${}^{90}Zr$ -Implantats wird entsprechend der beobachteten Isotopenverhältnisse die angestrebte Maximalkonzentration hingegen nur zu 75% erreicht.

Die relativen Sensitivitätsfaktoren, die für die Konzentrationsbestimmung in Abbildung 7.6 eingesetzt wurden, sind zusammen mit den Faktoren der übrigen Implantat-Einkristall-Kombinationen in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Zur Gewichtung des variierenden Sauerstoffgehaltes wurden die Faktoren auf die atomare Dichte des Sauerstoffes in der jeweiligen Einkristallmatrix normiert.



Abbildung 7.6: Konzentrationsprofile für (a) ${}^{7}Li$ und (b) ${}^{90}Zr$ implantiert in LaAlO₃. Neben den Konzentrationsprofilen werden zudem die ${}^{16}O^{+}$ -Sekundärionenintensitäten, die als Matrixreferenz herangezogen wurden, durch die rechte Y-Achse wiedergegeben. Im Falle des ${}^{90}Zr$ -Implantats wird die angestrebte Maximalkonzentration (gepunktete Linie) aufgrund der teilweisen Implantation der Nebenisotope (vgl. Tabellen 7.1) nicht ganz erreicht.

Tabelle 7.2: Relative Sensitivitätsfaktoren für ${}^{7}Li^{+}$, ${}^{90}Zr^{16}O^{+}$ sowie ${}^{139}La^{16}O^{+}$, die auf Basis des matrixangepassten Referenzprobensystems bestimmt wurden. Die Faktoren sind sowohl in der Einheit $\frac{at.}{cm^3}$ angegeben, als auch normiert auf den Sauerstoffgehalt in der jeweiligen Einkristall-Matrix.

0 J0								
Einkristall	$RSF_{{}^{16}O^+}^{^{7}Li^+}$	$RSF_{^{16}O^+}^{^{90}Zr^{16}O^+}$	$RSF_{^{16}O^+}^{^{139}La^{16}O^+}$					
$LaAlO_3$	$2,7 \cdot 10^{19} \frac{at.}{cm^3} / 4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{20} \frac{at.}{cm^3} / 5,3 \cdot 10^{-3}$						
$LiAlO_2$		$2.8 \cdot 10^{20} \frac{at.}{cm^3} / 5.9 \cdot 10^{-3}$	$2,0\cdot 10^{19} \frac{at.}{cm^3} / 4,2\cdot 10^{-4}$					
$LiTaO_3$		$3,0\cdot 10^{20} \frac{at.}{cm^3} / 5,3\cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{19} \frac{at.}{cm^3} / 6.7 \cdot 10^{-4}$					
YSZ	$2,9 \cdot 10^{19} \frac{at.}{cm^3} / 5,1 \cdot 10^{-4}$		$6,4\cdot 10^{19} \frac{at.}{cm^3} / 1,1\cdot 10^{-3}$					

Im direkten tabellarischen Vergleich schlägt sich die vergleichsweise geringere Sekundärionenausbeute von ${}^{90}Zr^{16}O^+$ im Vergleich zu ${}^{7}Li^+$ bzw. ${}^{139}La^{16}O^+$ in den RSF-Werten nieder, die für ${}^{90}Zr^{16}O^+$ um bis zu eine Größenordnung höher ausfallen als die RSF-Werte für die anderen beiden Elemente. Zudem ist zu erkennen, dass die RSF für ${}^{139}La^{16}O^+$ eine stärkere Matrixabhängigkeit aufweisen als die anderen RSF.

Für die eigentliche quantitative SIMS-Analyse von $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Dünnschichten wurden die normierten relativen Sensitivitätsfaktoren aus Tabelle 7.2 zu jeweils einem RSF für Li, Zr, und La in der $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Matrix kombiniert. Für die Kombination wurde in dieser Arbeit ein Ansatz aufgestellt und erprobt, der die RSF eines Elementes (E) in den Referenzmatrices (M_i) gemäß

$$RSF_{^{16}O^+}^{E,LLZT} = \frac{\sum \left(a_i \cdot RSF_{^{16}O^+}^{E,M_i}\right)}{\sum a_i}$$
(7.1)

zusammenführt. Hierbei werden die einzelnen $\text{RSF}_{16O^+}^{E,M_i}$ über die Vorfaktoren a_i gemäß des elementaren Anteils der Elemente aus der Referenzmatrix an der angestrebten Stöchiometrie des Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Systems gewichtet. Die nach Gleichung 7.1 kombinierten RSF für die Elemente Li, Zr und La in der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Matrix sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Der relative Sensitivitätsfaktor für Sauerstoff wird hierbei entsprechend der Normierung auf eins gesetzt. Auf Basis dieser RSF werden die in den folgenden Abschnitten diskutierten SIMS-Analysen in Konzentrationsprofile überführt und die Ergebnisse werden mit weiteren Analyseverfahren in Verbindung gesetzt.

Tabelle 7.3: Kombinierte relative Sensitivitätsfaktoren für die Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}-Matrix, die nach Gl.7.1 aus den RSF des Referenzprobensystems bestimmt wurden.

$RSF_{^{16}O^{+}}^{^{7}Li^{+}}$	$RSF_{^{16}O^+}^{^{90}Zr^{16}O^+}$	$RSF_{^{16}O^+}^{^{139}La^{16}O^+}$	$RSF_{^{16}O^+}$
$5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	1

7.2 Einfluss der angelegten Substratemperatur auf die Lithiumverteilung in Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten

Im Folgenden wird diskutiert, welchen Einfluss die bei der Deposition angelegte Substratemperatur auf die Elementverteilung in $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Dünnschichten hat. Für diese Untersuchungen wurden in einer Reihe von Depositionsprozessen $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Dünnschichten nach den in Tabelle 4.5 aufgelisteten Parametern mittels Magnetron-



Abbildung 7.7: Schichtaufbau

Kathodenzerstäubung auf FeCrAlY-Metallfolien abgeschieden. Die während eines Depositionsprozesses am Substrat anliegende Temperatur wurde über den Heizer der Sputterkammer auf 150 °C, 600 °C, 700 °C oder 800 °C reguliert. Die Depositionszeit betrug jeweils vier Stunden und die angestrebte Schichtdicke lag im Bereich von 2 µm.

Aufbauend auf einer qualitativen SIMS-Analyse in Abschnitt 7.2.1 werden die beobachteten Elementverteilungen in den anschließenden Abschnitten zunächst mit der Mikro- und Kristallstruktur der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten in Verbindung gebracht (Abschnitt 7.2.2 und 7.2.3). Hierbei wurde neben der Elementverteilung innerhalb der Dünnschicht zudem die Veränderung der Grenzfläche zum unterliegenden Substrat untersucht (vgl. Abbildung 7.7). Die auf Basis dieser qualitativen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse werden im Anschluss um eine quantitative Analyse der Lithiumverteilung ergänzt. Hierfür wurden die Dünnschichten zum einen mit NRA bzw. RBS untersucht (Abschnitt 7.2.4) und zum anderen erfolgte auf Basis der kombinierten relativen Sensitivitätsfaktoren eine quantitative SIMS-Analyse der Schichten (Abschnitt 7.2.5). Eine zusammenfassende Diskussion der gewonnenen Ergebnisse schließt in Abschnitt 7.2.6 das 7. Kapitel ab.

7.2.1 Qualitative SIMS-Analyse

In Abbildung 7.8 sind qualitative SIMS-Profile von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten zusammengefasst, die bei Substrattemperaturen zwischen 150 °C und 800 °C auf FeCrAlY-Metallfolien abgeschieden wurden. Die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schichten werden in den Profilen durch die Sekundärionen ⁷Li⁺, ¹⁶O⁺, ⁹⁰Zr¹⁶O⁺ sowie ¹³⁹La¹⁶O⁺ abgebildet. Der Substituent Tantal ist von der Darstellung in den Profilen ausgeschlossen, da aufgrund der geringen Konzentration und schlechten Sekundärionenausbeute keine aussagekräftigen Intensitätsverläufe nachgewiesen werden konnten. Das darunterliegende Substrat wird durch die Molekülionen ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺ abgebildet.

Im direkten Vergleich der SIMS-Profile ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl die Elementverteilung in der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht als auch die Grenzfläche zum darunterliegenden FeCrAlY-Substrat mit steigender Substrattemperatur verändert.

Mit Blick auf die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschicht zeichnet sich – beginnend mit einer Substrattemperatur von 150 °C – zunächst eine homogene Elementverteilung im SIMS-Profil aus Abbildung 7.8a ab. Die Sekundärionen, die dem Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ zugeordnet werden



Abbildung 7.8: Qualitative SIMS-Profile zur Elementverteilung in Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten, die bei Substrattemperaturen (a) 150 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C und (d) 800 °C auf FeCrAlY-Metallfolien abgeschieden wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Profile auf eine konstante ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺-Intensität im Substratbereich normiert.

können, zeigen einen homogenen Verlauf über die gesamte Schicht und es ist ein scharfer Übergang zur FeCrAlY-Metallfolie zu erkennen. Des Weiteren sind über das gesamte Profil $^{27}Al^+$ -Sekundärionen nachweisbar. Innerhalb der Schicht sind diese auf die Aluminiumverunreinigung aus der Pulversynthese des Sputtertargets zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.2.2) und im FeCrAlY-Substrat liegt das Aluminium als Legierungselement vor.

Nach der Erhöhung der Substrattemperatur auf 600 °C zeigt sich weiterhin eine nahezu homogene Elementverteilung in der Dünnschicht. Im Vergleich zum vorangegangenen SIMS- Profil ist aber eine deutlich höhere ${}^{7}Li^{+}$ -Intensität messbar, was bei annähernd gleichbleibenden Intensitätsverhältnissen für die Sekundärionen ${}^{16}O^{+}$, ${}^{90}Zr^{16}O^{+}$ und ${}^{139}La^{16}O^{+}$ auf eine gesteigerte Lithiumkonzentration hindeutet. Auch bei der weiteren Erhöhung der Substrattemperatur auf 700 °C bzw. 800 °C liegt die Sekundärionenintensität für ${}^{7}Li^{+}$ deutlich über den Werten, die für die bei 150 °C abgeschiedene Dünnschicht nachgewiesen werden. Hinsichtlich des Lithiumgehaltes deuten die qualitativen SIMS-Analysen somit auf einen zunehmenden Lithiumgehalt mit steigender Depositionstemperatur hin.

Des Weiteren ist in der direkten Gegenüberstellung der SIMS-Messungen ersichtlich, dass die Schichtdicke mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Dies schlägt sich bei gleichbleibenden Messparametern für die SIMS-Analyse in einer längeren Sputterzeit nieder. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass im Falle der 700 °C- und 800 °C-Probe nicht über die gesamte Sputterzeit bis zum Erreichen des Substrates konstante Intensitätsverhältnisse für die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ relevanten Sekundärionen nachgewiesen werden. Die Intensitätsverläufe lassen erkennen, dass sich einzelne Zwischenschichten mit unterschiedlicher Elementzusammensetzung bilden.

Eine dieser Zwischenschichten entsteht ab einer Substrattemperatur von 600 °C an der Grenzfläche zwischen Dünnschicht und unterliegendem FeCrAlY-Substrat. Bei einer Sputterzeit von etwa 3000 s ist hier eine lokale Überhöhung im ²⁷Al⁺-Intensitätverlauf zu erkennen. Mit steigender Subtrattemperatur nimmt die zeitliche Ausdehnung dieses erhöhten ²⁷Al⁺-Intensitätsverlaufs zu, was auf das Wachstum einer aluminiumreichen Schicht an der Grenzfläche schließen lässt. Das Oxidationsverhalten von FeCrAlY-Stahl legt nahe, dass es sich bei dieser Zwischenschicht um eine Al₂O₃-Passivierungsschicht handelt [195, 196]. Diese Al₂O₃-Schicht wird durch die Reaktion des Aluminiums aus dem FeCrAlY-Substrat mit dem Restsauerstoff, der bei einem Basisdruck von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ mbar in der Sputterkammer verbleibt, während des Aufheizens der Substrate gebildet [175].

Die in den SIMS-Profilen parallel nachgewiesenen ${}^{7}Li^{+}$ -Sekundärionen sowie die zunehmend nachweisbaren ${}^{7}Li^{27}Al^{16}O^{+}$ -Molekülionen zeigen zudem, dass das Al₂O₃ der Zwischenschicht mit dem Lithium aus dem Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ reagiert. Darüber hinaus verändert sich ab 700 °C auch der Verlauf der ${}^{27}Al^{+}$ -Sekundärionen innerhalb der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht, was auf eine Diffusion des Aluminiums in die Dünnschicht hindeutet. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen von Park *et al.*, nach denen in Li₇La₃Zr₂O₁₂-Dünnschichten ebenfalls bei 700 °C eine Aluminiummigration aus dem unterliegenden Aluminiumoxidsubstrat beobachtet wird [197].

In den zweidimensionalen Sekundärionenbildern aus Abbildung 7.9 ist außerdem zu erkennen, dass die Elementverteilungen nicht nur in Abhängigkeit der Tiefe sondern auch über die analysierte Fläche hinweg variieren. Die Sekundärionenbilder stellen hier für jeden Pixel des analysierten Bereiches die über die gesamte Sputterzeit aufsummierte ${}^{7}Li^{+}$ - und ${}^{139}La^{16}O^{+}$ -Sekundärionenintensität der SIMS-Profile aus Abbildung 7.8 dar.

Bei einer Substrattemperatur von 150 °C zeigen die ⁷Li⁺- und ¹³⁹La¹⁶O⁺-Sekundärionen zunächst eine homogene Verteilung. Im darauf folgenden Temperaturschritt auf 600 °C sind im ⁷Li⁺-Bild deutliche Variationen zu erkennen, die ab 700 °C einen anti-korrelierten Verlauf im Vergleich zur gemessenen ¹³⁹La¹⁶O⁺-Intensität aufweisen. Die zweidimensionalen Sekundärionenbilder zeigen also, dass sich mit zunehmender Depositionstemperatur lithium- bzw. lanthanreiche Bereiche in den Schichten ausbilden. Für eine zukünftige Verwendung des



Abbildung 7.9: 2D-Sekundärionenbilder für Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 800 °C. (a-d) stellt die temperaturabhängige Verteilung für die ⁷Li⁺- und (e-h) für die ¹³⁹La¹⁶O⁺-Sekundärionen dar.

 $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ als Festkörperelektrolyt in einer Dünnschichtbatterie ist eine solche inhomogene Elementverteilung als kritisch zu bewerten. Aus den lokalen Unterschieden in der Schichtzusammensetzung können sich Unregelmäßigkeiten in der Kontaktierung zu den Elektroden ergeben, die sich negativ auf die Leistungsfähigkeit der Batterie auswirken.

Zeitliche Stabilität der Elementverteilung

Abbildung 7.10 zeigt die SIMS-Profile von zwei weiteren Proben, die denselben Depositionsvorgängen bei einer Substrattemperatur von 600 °C bzw. 700 °C entstammen wie die entsprechenden Proben aus Abbildung 7.8. Die Messungen aus Abbildung 7.8 und 7.10 erfolgten in einem zeitlichen Abstand von 10 Monaten. Während dieses Zeitraums wurden die Proben zu den SIMS-Profilen aus Abbildung 7.10 bei Raumtemperatur in der Schutzgasatmosphäre einer Glovebox gelagert. Einem direkten Kontakt mit Umgebungsatmosphäre wurden die Schichten nur kurzzeitig während des Einbaus in die SIMS ausgesetzt.

Die Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 600 °C abgeschieden wurde, zeigt in Abbildung 7.10a nahezu die gleichen Intensitätsverhältnisse wie in Abbildung 7.8b. Die für Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ relevanten Sekundärionen weisen weiterhin einen homogenen Verlauf innerhalb der Schicht auf und die geringfügige Überhöhung des ²⁷Al⁺-Sekundärionenverlaufs an der Grenzfläche zum Substrat deutet auf die Entstehung der aluminiumreichen Zwischenschicht hin.



Abbildung 7.10: SIMS-Profile von zwei weiteren Proben aus den Depositionsvorgängen bei (a) 600 °C bzw. (b) 700 °C. Die Profile wurden 10 Monate nach den Profilen aus Abbildung 7.8 aufgezeichnet. Für die 600 °C-Probe zeigt sich ein nahezu gleiches SIMS-Profil wie in Abbildung 7.8b. Die 700 °C-Probe zeigt hingegen eine deutlich veränderte Elementverteilung im Vergleich zur Probe aus Abbildung 7.8c.

Im Falle der 700 °C-Probe (Abbildung 7.10b) zeichnet sich im Vergleich zu Abbildung 7.8c eine über die Lagerzeit drastisch veränderte Elementverteilung in der SIMS-Analyse ab. An der Oberfläche bildet sich demnach eine Deckschicht aus, in der das Profil zunächst nur eine erhöhte ⁷Li⁺-Sekundärionenintensität aufweist. Die übrigen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ relevanten Sekundärionen werden erst nach einer Sputterzeit von etwa 400 s nachgewiesen.

In der Literatur wird beobachtet, dass $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2O_{12}$ sowohl in Kontakt mit Feuchtigkeit als auch mit CO₂ gemäß den Reaktionsgleichungen

$$Li_7La_3Zr_2O_{12} + x \cdot H_2O \leftrightarrow Li_{7-x}H_xLa_3Zr_2O_{12} + x \cdot LiOH$$

$$(7.2)$$

$$Li_7La_3Zr_2O_{12} + x \cdot CO_2 \leftrightarrow Li_{7-2x}La_3Zr_2O_{12-x} + x \cdot Li_2CO_3 \tag{7.3}$$

unter Verlust von Lithium reagiert [198]. Dieser Lithiumverlust schlägt sich auch für die hier untersuchte $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Schicht durch eine verminderte ${}^7Li^+$ -Intensität im oberflächennahen Bereich des SIMS-Profils nieder. Die erneute Messung der Schicht im negativen Sekundärionenspektrum weist ebenfalls auf eine Oberflächenreaktion hin und zeigt entsprechend sowohl deutlich erhöhte ${}^1\text{H}^-$ - als auch ${}^{12}\text{C}^-$ -Intensitätsverläufe in den ersten 400 s der Messung (vgl. Abbildung 7.11). Auch innerhalb der $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Schicht ist eine hohe ${}^1\text{H}^-$ -Intensität nachweisbar, was möglicherweise auf den Protonenaustausch gemäß Gleichung 7.2 zurückzuführen ist.



Abbildung 7.11: SIMS-Profil zur Deckschichtbildung für Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂. Im negativen Sekundärionenspektrum werden deutlich erhöhte Intensitäten für ¹H⁻ und ¹²C⁻ nachgewiesen.

Die trotz der Lagerung in der Glovebox nachgewiesene Oberflächenreaktion der Schicht zeigt somit, dass bereits kleinste Verunreinigungen in der Atmosphäre über einen längeren Zeitraum ausreichen, um die Elementverteilung in den lithiumreichen Schichten zu verändern. Als mögliche Quellen für die Verunreinigungen lassen sich beispielsweise kleinste Leckagen in der Gloveboxversiegelung anführen oder die Verunreinigungen können während eines Schleusevorgangs in die Glovebox eingebracht werden.

Insgesamt lässt sich auf Basis der qualitativen SIMS-Messungen festhalten, dass zum einen die Elementverteilung im Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂– anders als bei den LiCoO₂ -Dünnschichten beobachtet (vgl. Abschnitt 5.1) – deutliche Variationen in Abhängigkeit der Depositionstemperatur aufweist. Neben den diskutierten Schwankungen im Lithiumgehalt lassen auch die übrigen Sekundärionen der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Matrix Temperaturabhängigkeiten erkennen.

Zum anderen zeigen die Messungen zur Stabilität der Elementverteilung, dass sich die Zusammensetzung der lithiumreichen Proben aufgrund der hohen Reaktivität des Lithiums ebenfalls mit der Zeit verändert. Dementsprechend kann jede Analyse der Schichten immer nur eine momentane Zusammensetzung wiedergeben, die sich insbesondere an der Oberfläche in Kontakt mit Feuchtigkeit oder CO_2 drastisch verändern kann. Des Weiteren sollten für den zukünftigen Aufbau einer Dünnschichtbatterie beachtet werden, dass die Depositionen der einzelnen Batteriefunktionsschichten in möglichst zeitnaher Abfolge geschehen. Hierdurch lässt sich das Risiko für die Ausbildung einer Reaktionsschicht, die die Funktionalität der Batterie beeinträchtigen kann, minimieren.

7.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht als bildgebendes Verfahren mit hoher lateraler Auflösung eine vergleichende Darstellung, in der die Elementverteilung aus den SIMS-Profilen mit der Mikrostruktur des Schichtsystems verknüpft werden kann. Für diesen Vergleich sind in Abbildung 7.12 Rückstreuelektronenbilder zusammengefasst, die die Querschnitte weiterer Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschichten aus den Depositionsprozessen im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 800 °C zeigen.

Nach der Abscheidung bei 150 °C ist in der Aufnahme aus Abbildung 7.12a eine dichte Dünnschicht auf dem FeCrAlY-Substrat zu erkennen, die bis auf eine präparationsbedingte Delamination am rechten Rand der Aufnahme eine gute Adhäsion zeigt. Über die gesamte, recht einheitliche Schichtdicke von ca. 1,8 µm ist keine Variation im Materialkontrast zu sehen, was auch durch die homogene Elementverteilung in der SIMS-Analyse bestätigt wird. In Übereinstimmung zu den SIMS-Profilen aus Abbildung 7.8 zeigen die REM-Aufnahmen ebenfalls, dass die Schichtdicke insgesamt mit der Substrattemperatur zunimmt. Nach der Abscheidung bei 600 °C steigt die Dicke der Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschicht dementspre-





(c) Subtrattemperatur 700 °C



Abbildung 7.12: Rückstreuelektronenbilder für die Querschnitte von Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschichten, die bei einer Substrattemperatur von (a) 150 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C und (d) 800 °C auf FeCrAlY-Metallfolien abgeschieden wurden.

FeCrAlY-Folie

1 µm

1 µm

chend auf ca. 2,1 µm an (Abbildung 7.12b). Im Materialkontrast der Aufnahme bei 600 °C zeichnen sich zudem bereits erste lokale Variationen in der Elementzusammensetzung ab. Des Weiteren ist in der Aufnahme an der Grenzfläche zur FeCrAlY-Folie bereits bei 600 °C eine dünne Zwischenschicht zu sehen, die im Vergleich zur Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht und zur Folie einen dunkleren Kontrast zeigt.

In Verknüpfung mit den ${}^{27}Al^+$ -Sekundärionenverläufen der SIMS-Profile aus Abbildung 7.8 lässt sich diese Zwischenschicht auf die Ausbildung der Al₂O₃-Passivierungsschicht an der Oberfläche des FeCrAlY-Substrates zurückführen. Wie in der SIMS-Analyse bereits beobachtet zeigen auch die REM-Aufnahmen, dass das Volumen der Al₂O₃-Schicht mit steigender Substrattemperatur zunimmt. Nach der Abscheidung bei einer Substratemperatur von 800 °C wird demnach eine maximale Dicke von annähernd 1 µm erreicht.

In der Aufnahme der 800 °C-Probe sind innerhalb der Al₂O₃-Schicht außerdem Partikel zu erkennen, die einen helleren Materialkontrast aufweisen als die übrige Schicht. Der im SIMS-Profil aus Abbildung 7.8d beobachtete ¹³⁹La¹⁶O⁺-Intensitätverlauf in der aluminiumreichen Schicht deutet darauf hin, dass diese Partikel auf eine partielle Lathandiffusion zurückzuführen sind. Eine in der Literatur beobachtete Anreicherung von yttriumreichen Oxiden in der Al₂O₃-Schicht [195], die ebenfalls einen helleren Materialkontrast aufweisen würden als die übrige Schicht, konnte in den SIMS-Messungen nicht beobachtet werden. Als weiterer Effekt der Oxidation des FeCrAlY wird die Substratoberfläche in zunehmendem Maße rauer, was in der SIMS-Analyse den abflachenden Verlauf der ¹³³Cs⁵⁶Fe⁺-Sekundärionen am Übergang zum Substrat erklärt.

Bei den Substrattemperaturen von 700 °C und 800 °C schließt sich an die Zwischenschicht eine etwa 1,8 µm dicke $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Schicht an, die zudem in beiden Aufnahmen von einer Oberflächenschicht mit geringerem Materialkontrast bedeckt wird. Im Falle der 800 °C-Probe erstreckt sich die Oberflächenschicht stellenweise über eine Dicke von mehr als 2 µm. In Übereinstimmung mit den SIMS-Profilen zur Stabilität der Elementverteilung zeigen die REM-Aufnahmen somit ebenfalls, dass sich auf den vermeintlich lithiumreichen Schichten eine Oberflächenschicht bildet, die sich aus leichten Elementen zusammensetzt. Die in den REM-Aufnahmen beobachteten Ausmaße der Oberflächenschichten sind hierbei aber nicht direkt auf die SIMS-Profile in den Abbildungen 7.8 bis 7.10 übertragbar. Der direkte Kontakt mit Umgebungsluft während der Präparation der REM-Querschnitte führt im Vergleich zur langfristigen Lagerung in der Glovebox zu einem beschleunigten Wachstum der Oberflächenschicht.

Auch die Struktur der eigentlichen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht verändert sich bei Substrattemperaturen von 700 °C und 800 °C deutlich. Ab 700 °C bilden sich ausgehend von der Zwischenschicht Poren aus, die bei 800 °C die kolumnare Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Struktur unterteilen. Als mögliche Ursache für die Ausbildung der Poren bei erhöhter Substrattemperatur lässt sich an dieser Stelle eine gesteigerte Diffusion an der Grenzfläche zwischen der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht und der Zwischenschicht anführen.

Die lateralen Variationen der Elementverteilungen, die sich in den zweidimensionalen Sekundärionenbildern bereits für erhöhte Depositionstemperaturen abgezeichnet haben (vgl. Abbildung 7.9), werden durch die REM-Oberflächenaufnahmen in Abbildung 7.13 bestätigt. Im direkten Vergleich zeigt sich hier für die 150 °C ein homogener Materialkontrast über die gesamte Oberfläche. Nach der Abscheidung bei 800 °C ergibt sich hingegen ein deutlich





(b) Subtrattemperatur 800 °C

Abbildung 7.13: Rückstreuelektronenbilder zur Oberflächenbeschaffenheit von $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten nach Abscheidung bei einer Substrattemperatur von (a) 150 °C und (b) 800 °C.

anderes Bild mit partikelförmigen Agglomeraten auf der Probenoberfläche. Einhergehend zeigt der Materialkontrast zudem örtliche Veränderungen in der Materialzusammensetzung.

7.2.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme in Abbildung 7.14 verknüpfen die in der SIMS-Analyse beobachtete Elementverteilung mit der Kristallstruktur der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten. Die hier gezeigten Kristallstrukturanalysen wurden von S. Lobe durchgeführt und in der Publikation [175] bereits veröffentlicht.

Beginnend mit einer Substrattemperatur von 150 °C ist die abgeschiedene Dünnschicht zunächst röntgenamorph. Neben einem breiten Glasberg um einen Winkel von 2 Θ =29,2° ist lediglich ein Reflex zu erkennen, der bei 2 Θ =44,3° dem unterliegenden FeCrAlY-Substrat zugewiesen werden kann.

Erst nach der Abscheidung mit einer Substrattemperatur von 600 °C bilden sich kristalline Reflexe im Diffraktogramm aus, die in erster Linie einer kubischen La₂Zr₂O₇-Phase zuzuordnen sind. Zusätzlich zeichnen sich ebenfalls erste Reflexe der Li₇La₃Zr₂O₁₂ -Granatstruktur ab, die sich aber im Vergleich zum Hauptreflex des La₂Zr₂O₇ bei 2 Θ =28,2° nur unmerklich vom Untergrund abheben. Bei 10,6°, 21,2° und 23,6° sind zudem weitere Reflexe sichtbar, die durch eine Nebenphase der Struktur La₂₄Ce₁₂Li₂₄O₇₂ [199] erklärt werden können. Eine entsprechende Cer-Verunreinigung konnte aber weder in der SIMS-Analyse noch durch ICP-OES-Messungen bestätigt werden. Dies lässt darauf schließen, dass diese lithiumreiche Struktur in der Dünnschicht mit einer abweichenden Besetzung der Gitterplätze vorliegt, was sich aber aufgrund der geringen Intensität der beobachteten Reflexe im Diffraktogramm nicht aufschlüsseln lässt [175].



Abbildung 7.14: Röntgendiffraktogramme für Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten, die bei Substrattemperaturen zwischen 150 °C und 800 °C abgeschieden wurden. Farblich unterlegt sind die Hauptreflexe der Referenzen für Li₇La₃Zr₂O₁₂ (rot), La₂Zr₂O₇ (blau) und FeCrAlY-Substrat (grau) hervorgehoben. Weitere Reflexe können La₂₄Ce₁₂Li₂₄O₇₂ (+), γ -LiAlO₂ (#) und einer unbekannten Nebenphase (*) zugeordnet werden. [175]

Erst nach der Temperaturerhöhung auf 700 °C bildet sich die kubische Kristallstruktur des Li₇La₃Zr₂O₁₂ als Hauptphase aus. Die Reflexe des La₂Zr₂O₇ sowie der La₂₄Ce₁₂Li₂₄O₇₂-Struktur zeichnen sich nicht mehr ab und das Diffraktogramm zeigt eine einphasige Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschicht mit der angestrebten Granatstruktur. Dies steht in Einklang mit den SIMS- und REM-Analysen der Probe, die eine homogene Elementverteilung bzw. einen homogenen Materialkontrast in der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht widerspiegeln. Auch im nachfolgenden Diffraktogramm der Dünnschicht, die bei einer Substratemperatur von 800 °C abgeschieden wurde, ist mehrheitlich das Beugungsmuster der kubischen Granatstruktur zu erkennen. Zusätzlich zeichnen sich hier aber weitere Reflexe ab, die unter anderem einer γ -LiAlO₂-Phase zugeordnet werden können.

Zusammenfassend zeigen die Diffraktogramme aus Abbildung 7.14 somit, dass die kubische Granatstruktur erst ab einer Substrattemperatur von 600 °C gebildet wird und ab 700 °C als Hauptphase in den Dünnschichten vorliegt. Des Weiteren bestätigt die γ -LiAlO₂-Nebenphase im Diffraktogramm der 800 °C-Probe in Übereinstimmung zu den SIMS- und REM-Analysen, dass eine Wechselwirkung zwischen Dünnschicht und unterliegendem Substrat stattfindet. Die Komposition der Nebenphase deutet darauf hin, dass die beim Aufheizen der Proben entstandene Al₂O₃-Passivierungsschicht während der Deposition der Schichten bei erhöhter Temperatur mit Lithium reagiert.

Der in der SIMS-Analyse beobachtete zunehmende Lithiumgehalt mit steigender Temperatur wird durch die XRD-Messungen insofern gestützt, als dass erst bei erhöhter Substrattemperatur lithiumreiche Phasen gebildet werden.

Für eine detailliertere quantitative Betrachtung der temperaturabhängigen Lithiumverteilung wurden die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten ebenfalls mittels NRA untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

7.2.4 Quantitativer Elementnachweis mittels RBS und NRA

Die RBS- und NRA-Spektren der gesputterten $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten wurden mit dem in Abbildung 7.15 skizzierten SIMNRA-Modell angepasst. Durch die Unterteilung der Proben in maximal 6 diskrete Ebenen mit unterschiedlicher Zusammensetzung werden die in der SIMS beobachteten Elementverteilungen auf die RBS- und NRA-Auswertung übertragen. Bis zu drei Ebenen werden hierbei verwendet, um eine variierende Zusammen-



Abbildung 7.15: SIMNRA-Modell

setzung der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht zu simulieren. Die übrigen Ebenen geben die Elementzusammensetzung der beobachteten Oberflächen- und Zwischenschicht sowie des unterliegenden Substrates wieder. Die Rauheit des Substrates wurde hierbei in der SIMNRA-Anpassung durch eine Verteilung unterschiedlicher Einfalls- und Ausfallswinkel der Ionen berücksichtigt.

Ausgehend von dem skizzierten Modell zeichnen sich in den RBS-Spektren aus Abbildung 7.16a von rechts nach links gesehen zunächst die Elemente La, Zr und Ta im Kanalbereich von 620 bis 680 ab. Da die Massenauflösung bei den gewählten Messparametern für eine klare Trennung der drei Elemente nicht ausreicht, ist nur ein breites Plateau zu erkennen, das sich aus der Überlagerung der einzelnen Beiträge ergibt. Aufgrund dieser unzulänglichen Massenauflösung können die Konzentrationen von La, Zr und Ta nur näherungsweise aus dem RBS-Spektrum bestimmt werden. Die separate Darstellung des Plateaus in Abbildung 7.16b zeigt aber deutlich, dass in Summe der relative La-, Zr- und Ta-Gehalt in den Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Schichten mit steigender Temperatur abnimmt.

Ab Kanalnummer 615 bilden die Spektren das FeCrAlY-Substrat durch die RBS-Kanten von Fe, Cr und Al ab. Auf die Signale der Substratelemente ist im Kanalbereich zwischen 545 und 565 ein schmaler Peak aufgesetzt, dessen Intensität mit der Temperatur



Abbildung 7.16: (a) Überlagerte RBS-Spektren der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten für Substrattemperaturen (T_S) zwischen 150 °C und 800 °C. Neben den Messdaten sind außerdem exemplarisch die Beiträge der einzelnen Elemente für die 150 °C-Probe abgebildet. (b-d) Separate Darstellung der Elemente innerhalb der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht.

zunimmt (vgl. Abbildung 7.16c). Im Rahmen der SIMNRA-Anpassung kann dieses Signal, das sich für die 800 °C-Probe besonders hervorhebt, einer aluminiumreichen Schicht zwischen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ und Substrat zugeordnet werden. Dies bestätigt erneut die Ergebnisse der vorangegangenen Analyseverfahren zur Ausbildung einer Zwischenschicht.

Als nächstes schließt sich im Spektrum das Sauerstoffsignal an, das – wie in den SIMS-Analysen angedeutet – ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigt. Bei einer Substrattemperatur von 150 °C ist zunächst eine konstante Sauerstoffverteilung über die gesamte Schicht zu sehen. Mit steigender Temperatur nimmt dann sowohl die Ausdehnung als auch die Intensität des Sauerstoffsignales zu und ab 700 °C ist eine deutliche Sauerstoffanreicherung an der Oberfläche zu erkennen.

Als letztes Element zeichnet sich Lithium im Kanalbereich zwischen 390 und 330 in den RBS-Spektren ab. Wie bei der qualitativen SIMS-Analyse angedeutet, ist im Vergleich der RBS-Spektren bereits deutlich zu sehen, dass die Lithiumkonzentration mit der Substrattemperatur zunimmt (vgl. Abbildung 7.16d). In den NRA-Spektren aus Abbildung 7.17 wird die tiefenaufgelöste Li-Verteilung noch besser ersichtlich und zudem ermöglichen die NRA-Daten eine untergrundfreie Bestimmung der jeweiligen Li-Konzentrationen. Neben den normierten Messdaten ist zusätzlich die tatsächlich gemessene Zählrate sowie die mit SIMNRA bestimmte Anpassung an die Messdaten abgebildet. Beim Vergleich der tatsächlichen Zählraten ist zu berücksichtigen, dass die Messzeit für die einzelnen Schichten und somit die akkumulierte Ladung (Q_A) variiert. Die eingezeichnete Tiefenskala ergibt sich aus einer linearen Umrechnung der Kanalnummern auf Basis der Schichtdicken der REM-Analysen. Dementsprechend werden die Dicken der einzelnen Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung aufgrund des variierenden Bremsvermögens nur näherungsweise wiedergegeben.

Die direkte Gegenüberstellung der Spektren bildet deutlich die signifikant geringere Lithiumkonzentration für die 150 °C-Probe ab. Zudem ist zu erkennen, dass die Dicke der lithiumhaltigen Schichten deutlich zunimmt. Ausgehend von einer homogenen Verteilung bei



Abbildung 7.17: NRA-Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit des Lithiumgehaltes in Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten. Die Messwerte in (a) sind in Bezug auf die linke Y-Achse 10-fach überhöht dargestellt. Die Tiefenskalen ergeben sich aus einer linearen Umrechnung der Kanalnummern auf Basis der Schichtdicken der REM-Analysen.

 $150\,^{\circ}\mathrm{C}$ zeichnet sich ab 600 $^{\circ}\mathrm{C}$ eine dünne lithiumreiche Oberflächenschicht ab. Nach dieser Oberflächenschicht sind mehr oder weniger ausgeprägte Minima im Li-Gehalt zu sehen, an die sich im Falle von 600 $^{\circ}\mathrm{C}$ und 700 $^{\circ}\mathrm{C}$ breite Plateaus mit nahezu konstantem Li-Gehalt anschließen. Die abschließende, aufgeweitete Kante der NRA-Spektren (600 $^{\circ}\mathrm{C}$, 700 $^{\circ}\mathrm{C}$) deutet auf eine Interdiffusion des Lithiums in die Zwischenschicht an der Grenzfläche zum Substrat hin.

Das Spektrum der 800 °C Probe zeigt nach dem Minimum zunächst einen kontinuierlichen Anstieg im Li-Gehalt, der in Richtung Substrat abflacht. Im substratnahen Bereich liegt zudem eine deutlich höhere Li-Konzentration vor als bei den anderen Proben.

Abbildung 7.18 fasst die Lithium-Konzentrationsverteilungen für das angepasste SIMNRA-Modell zusammen. Die 150 °C-Probe lässt sich demnach in SIMNRA durch eine Schicht mit einer konstanten Lithiumkonzentration von 1 at.% beschreiben. Unter Vernachlässigung des Lithiums ergibt sich für die übrigen Elemente bei Normierung auf einen Lanthangehalt von 2 eine Stöchiometrie von La₂Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{7,5}. Diese Stöchiometrie spiegelt dementsprechend eher die Konzentrationsverhältnisse der bei 600 °C im XRD beobachteten La₂Zr₂O₇-Phase wider als die Verhältnisse im Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂.

Mit einer Konzentration von maximal 18 at.% nimmt der Lithiumgehalt in der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ -Schicht nach der Abscheidung bei 600 °C deutlich zu. Im Vergleich zum theoretisch zu erwartenden Gehalt liegt in der Schicht aber immer noch ein Lithiumdefizit vor. Außerdem wird gemäß der SIMNRA-Anpassung ab einer Temperatur von 600 °C eine lithiumreiche Deckschicht ausgebildet.

Der Lithiumgehalt in dieser Deckschicht nimmt mit der Temperatur zu und kann bei 700 °C als Lithiumcarbonat-Schicht mit der Stöchiometrie $\text{Li}_{1,9}\text{C}_{1,1}\text{O}_3$ in SIMNRA ange-



Abbildung 7.18: Li-Gehalt in den Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schichten, unterteilt nach dem SIMNRA-Modell aus Abbildung 7.15. Die eingezeichnete Linie spiegelt den theoretisch zu erwartenden Li-Gehalt in der Summenformel Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ wider.

passt werden. Die Bildung einer Li₂CO₃-Oberflächenschicht wird auch in der Literatur für Li₇La₃Zr₂O₁₂ beobachtet und auf eine Reaktion mit CO₂ (s.a. Gleichung 7.3) zurückgeführt [198]. Die in Abschnitt 7.2.1 diskutierten SIMS-Messungen zur Stabilität der Elementverteilung haben gezeigt, dass diese Oberflächenreaktion bereits bei einer längerfristigen Lagerung in der Glovebox stattfinden kann (vgl. Abbildung 7.11). Darüber hinaus kann die Deckschicht auch durch eine beschleunigte Oberflächenreaktion im direkten Kontakt mit Umgebungsatmosphäre beim Einbau in die NRA-Messkammer gebildet werden. Für die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschicht ergibt sich bei 700 °C aus der SIMNRA-Anpassung eine maximale Lithiumkonzentration von 23 at.% bzw. ein Li:La:Zr:Ta-Vehältnis von

eine maximale Lithiumkonzentration von 23 at.% bzw. ein Li:La:Zr:Ta-Vehältnis von 5,7:3:1,6:0,4. Dass die Schicht in der NRA trotz des phasenreinen Diffraktogramms aus Abbildung 7.14 ein Lithiumdefizit aufweist, ist unter Umständen darauf zurückzuführen, dass die Granatstruktur auch bereits bei geringeren Lithiumgehalten ausgebildet wird [125, 200, 201]. Eine weitere mögliche Erklärung lässt sich aus der zusätzlichen Substitution mit Aluminium ableiten, das gemäß $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ auf dem Lithiumplatz der Granatstruktur eingebaut werden kann [34]. Nach den Ebenen, die die Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht im SIMNRA-Modell darstellen, lässt sich eine weitere Schicht anpassen, die mit einem Li:Al-Verhältnis von 0,8 zu 1,0 die in der SIMS beobachtete Ausbildung einer lithiumangereicherten Al₂O₃-Passivierungsschicht wiedergibt.

Nach der Deposition bei einer Substrattemperatur von 800 °C nimmt der Lithiumgehalt in der Schicht nochmals zu und erreicht einen Maximalwert von 35 at.%. Eine genaue Stöchiometrie kann für die 800 °C-Probe aufgrund des stark variierenden La:Zr:Ta-Verhältnisses nicht bestimmt werden (s.a. Abbildung 7.16b). An der Grenzfläche zwischen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ und unterliegendem FeCrAlY-Substrat lässt sich auch hier eine gegenüber den niedrigeren Temperaturen nochmals gesteigerte Li-Konzentration nachweisen, was auf eine erhöhte Wechselwirkung zwischen den Materialien schließen lässt.

Insgesamt bestätigen die NRA- und RBS-Untersuchungen somit den in der SIMS angedeuteten Trend eines zunehmenden Lithiumgehaltes mit steigender Substrattemperatur, der außerdem durch die Kristallstrukturanalyse der Dünnschichten unterstützt wird. Darüber hinaus zeigen die Spektren aber ebenfalls signifikante Temperaturabhängigkeiten für die übrigen Elementkonzentrationen.

7.2.5 Quantitative SIMS-Analyse

Für eine vergleichende Analyse der quantitativen Lithiumverteilung in Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten wurden die temperaturabhängigen SIMS-Profile mit den relativen Sensitivitätsfaktoren aus Tabelle 7.3 in Konzentrationsverläufe umgerechnet.

Abbildung 7.19 zeigt die hieraus hervorgehenden quantitativen Lithiumverteilungen für die jeweiligen Substrattemperaturen zum einen in Zusammenhang mit den Elementen O, Zr und La. Zum anderen sind die Lithiumkonzentrationen ebenfalls im direkten Vergleich zu den NRA-Ergebnissen aus Abbildung 7.18 dargestellt. Die Position der NRA-Ergebnisse in Bezug auf die x-Achse wurde hierbei nach der Übereinstimmung der Konzentrationsverteilungen in den SIMS-Analysen festgelegt und spiegelt demnach nicht die jeweilige Schichtdicke wider.

Als Grundlage für die Quantifizierung der Lithiumverteilung wurden ab 600 °C die ${}^{6}Li^{+}$ -Sekundärionen herangezogen, da der Detektor des TOF-MS bei den gemessenen ${}^{7}Li^{+}$ -Intensitäten lokal begrenzt den Sättigungsbereich erreichte. Zudem wurden die Konzentrationsverläufe der SIMS-Analysen über benachbarte Messpunkte gemittelt, um die Schwankungen, die sich aus der Normierung nach Gleichung 3.6 ergeben, zu glätten.

Die Tiefenkalibration der SIMS-Messungen erfolgte auf Basis der REM-Aufnahmen aus Abschnitt 7.2.2 und für die Temperaturen ab 600 °C wurde eine separate Erosionsrate für die aluminiumreiche Zwischenschicht bestimmt. Insbesondere bei den höheren Substrattemperaturen kann die Tiefenskala der SIMS-Profile aber aufgrund der mitunter stark variierenden Dicken der einzelnen Schichten nur als Näherung angesehen werden.

Grundsätzlich geben die quantitativen SIMS-Profile aus Abbildung 7.19 in Übereinstimmung zur nuklearen Reaktionsanalyse den gleichen Trend einer mit der Subtrattemperatur zunehmenden Lithiumkonzentration wieder. Darüber hinaus zeichnen sich in Abhängigkeit der Tiefe in den quantitativen SIMS-Analysen mit der SIMNRA-Anpassung vergleichbare Konzentrationsverläufe ab.

Beginnend mit der Abscheidung bei einer Substratemperatur von 150 °C, ergibt sich zunächst eine homogene Konzentrationsverteilung, die mit durchschnittlich 1,8 at.% ein signifikantes Lithiumdefizit aufweist. Im Vergleich zur NRA überschätzt die SIMS-Analyse den Lithiumgehalt hier um etwa 40 %. Die anderen Elemente der Schicht stehen bei Normierung auf einen Lanthangehalt von 2 in einem La:Zr:O-Verhältnis von 2:0,9:7,7. Hinsichtlich La und O steht dieses Verhältnis im Einklang mit der NRA, der Zr-Gehalt fällt aber in der SIMS-Analyse deutlich geringer aus. Bei dem Vergleich der beiden Messergebnisse ist jedoch zu beachten, dass auch im RBS die Konzentrationen von Zr und La nur näherungsweise bestimmt werden konnten (vgl. Abschnitt 7.2.4).

Nach der Abscheidung bei 600 °C sind im Profil aus Abbildung 7.19b erste Konzentrationsunterschiede in der Lithiumverteilung zu erkennen. Im oberflächennahen Bereich sinkt der Lithiumgehalt demnach zunächst auf ein Minimum von etwa 22 at.% bei einer Tiefe von 280 nm ab. Nach diesem Minimum folgt ein kontinuierlicher Anstieg bis auf einen Gehalt um 37 at.% im substratnahen Bereich der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Schicht. Auch die NRA-Ergebnisse zeigen für diese Schicht eine erhöhte Konzentration im substratnahen Bereich, die absolut bestimmten Li-Gehalte liegen aber unter denen der SIMS-Analyse.

Das Konzentrationsprofil der 700 °C-Probe (Abbildung 7.19c) zeigt eine noch ausgeprägtere Dynamik im Lithiumgehalt als die vorangegangenen Messungen. In den ersten 290 nm ergeben sich zunächst nur Konzentrationsverläufe für Lithium und Sauerstoff. In diesem Bereich liegt die bereits in Abschnitt 7.2.1 diskutierte Oberflächenschicht vor, die durch eine Reaktion mit Feuchtigkeit und CO₂ entsteht. Aufgrund der veränderten Zusammensetzung innerhalb der Oberflächenschicht, die weder Zirkonium noch Lanthan enthält, lässt sich dieser Bereich des Profils nicht durch die hier verwendeten RSF quantifizieren. Dementsprechend spiegelt die Lithiumkonzentration in diesem oberflächennahen Bereich nicht die tatsächliche Zusammensetzung der Probe wider.

An die Oberflächenschicht schließt sich als nächstes ein Bereich an, in dem sowohl in der SIMS als auch in der NRA eine verringerte Lithiumkonzentration nachgewiesen wird. Somit bestätigen beide Messmethoden, dass Lithium aus der Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Schicht heraus



Abbildung 7.19: Quantitative SIMS-Profile für Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Die Lithiumkonzentration ist jeweils im Zusammenhang mit den anderen Elementen und im Vergleich zur NRA dargestellt. In der vergleichenden Darstellung gibt die gepunktete Linie eine Messungenauigkeit von $\pm 20\%$ für die aus der SIMS bestimmten Li-Konzentrationsverläufe wieder.

diffundiert und sich in einer Oberflächenschicht mit anderer Zusammensetzung anreichert. Im substratnahen Teil der Schicht steigt der Lithiumgehalt in der SIMS-Analyse wieder an und liegt mit mehr als 50 at.% deutlich über den 23 at.%, die sich in diesem Teil aus der NRA ergeben. Insgesamt ergibt sich somit aus der SIMS-Analyse abseits der Oberflächenschicht ein gemitteltes Li:La:Zr:O-Verhältnis von 6,2:3:0,8:12,0.

Als letztes ist in Abbildung 7.19d das Konzentrationsprofil der 800 °C-Probe dargestellt. Auch hier ist wieder eine lithiumreiche Oberflächenschicht mit abweichender Zusammenset-

zung zu erkennen, an die sich ein Minimum in der Lithiumkonzentration anschließt. Nach diesem Minimum zeichnet sich sowohl in der SIMS als auch in der NRA ein kontinuierlich steigender Lithiumgehalt ab. Der maximale Lithiumgehalt wird nach der SIMS-Analyse in einer Tiefe zwischen 1600 nm und 2400 nm erreicht. Mit bis zu 90 at.% liegt der Lithiumgehalt hier deutlich über den 33 at.% der NRA-Messung. Die drastische Überschätzung des Lithiumgehaltes ist an dieser Stelle auf die veränderte Zusammensetzung in der aluminiumreichen Zwischenschicht an der Grenzfläche zum FeCrAlY-Substrat zurückzuführen (vgl. Abbildung 7.8d). Innerhalb der Zwischenschicht fallen die Konzentrationsverläufe für Zr und La auf null ab, was sich durch die Normierung in der Konzentrationsberechnung nach Gleichung 3.6 auf die Bestimmung des Lithiumgehaltes auswirkt.

Aus dem Gesamtbild der Konzentrationsprofile in Abbildung 7.19 geht somit hervor, dass die quantitative SIMS-Analyse prinzipiell die temperaturabhängige Steigerung des Lithiumgehaltes in den Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschichten wiedergibt. Die beobachteten Konzentrationsverläufe zeigen darüber hinaus ebenfalls die gleichen Trends wie die NRA-Messungen, wonach sich bei gesteigerter Temperatur ein erhöhter Lithiumgehalt im substratnahen Bereich der Dünnschicht einstellt. Der Vergleich der absolut bestimmten Konzentrationen zeigt aber, dass die SIMS-Analysen den Lithiumgehalt systematisch überschätzen. Dies ist zum einen auf die mitunter drastisch unterschiedlichen Zusammensetzungen innerhalb der einzelnen Schichten zurückzuführen. Dementsprechend kann sowohl die beobachtete Oberflächenschicht als auch die aluminiumreiche Zwischenschicht nicht durch die RSF der Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Matrix beschrieben werden. Zum anderen zeigt sich hier, dass die Adaption der RSF, die auf Basis der Einkristallsubstrate bestimmt wurden, nicht ausreicht, um die Konzentrationsverhältnisse in der Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Matrix korrekt wiederzugeben. Des Weiteren können in der quantitativen SIMS-Analyse auch nicht alle Elemente eingeschlossen werden, die letztendlich nach der Deposition in der Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Schicht enthalten sind. Beispielsweise lässt sich hier das Aluminium anführen, das vor allem bei erhöhter Substrattemperatur mit deutlich variierenden Sekundärionenverläufen in den Schichten nachgewiesen wird (vgl. Abbildung 7.8).

7.2.6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassend lassen sich aus den Untersuchungen zur Entwicklung des Lithiumgehaltes in Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten in Abhängigkeit der Substratemperatur folgende Schlüsse ziehen:

Die qualitativen SIMS-Analysen zeigen deutlich variierende Elementverteilungen in den untersuchten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten für den Temperaturbereich von 150 °C bis 800 °C. Die beobachteten Intensitätsverhältnisse deuten bereits in der qualitativen Analyse an, dass der Lithiumgehalt in den Dünnschichten mit der bei der Deposition angelegten Substrattemperatur drastisch zunimmt. Darüber hinaus zeigen auch die übrigen Elemente der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Matrix signifikante Schwankungen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Ab 600 °C zeichnet sich zudem, ausgehend von der Grenzfläche zum FeCrAlY-Substrat, die Bildung einer Zwischenschicht mit veränderter Zusammensetzung ab. Die ²⁷Al⁺ -Sekundärionenverläufe der SIMS-Analyse zeigen, dass es sich hierbei um eine Al₂O₃- Passivierungsschicht handelt [195, 196], die mit steigender Substrattemperatur zudem während der Deposition mit Lithium reagiert [175]. Die SIMS-Messungen zur Stabilität der Elementverteilung haben außerdem gezeigt, dass die lithiumreichen Proben eine Oberflächenschicht ausbilden. Die qualitativen SIMS-Analyse lassen darauf schließen, dass diese Oberflächenschicht auf eine Reaktion mit Feuchtigkeit und CO₂ zurückzuführen ist [198].

Die Ausbildung einer Oberflächen- und Zwischenschicht mit geringerem Materialkontrast wird ebenfalls durch die gezeigten REM-Aufnahmen wiedergegeben. In Übereinstimmung mit der SIMS-Analyse wird zudem deutlich, dass die Ausdehnung der Zwischenschicht mit steigender Temperatur zunimmt. Des Weiteren lässt sich auch die Mikrostruktur der eigentlichen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschicht mit den Elementverteilungen aus den SIMS-Profilen verknüpfen. Die nahezu konstanten Sekundärionenverläufe in den SIMS-Messungen für T_S=150 °C und 600 °C werden in den REM-Aufnahmen durch eine dichte Schicht mit weitestgehend homogenem Materialkontrast bestätigt. Erst ab einer Substrattemperatur von 700 °C bilden sich Poren in der Dünnschicht aus, die sich vor allem für die 800 °C-Probe durch deutliche Schwankungen im SIMS-Profil niederschlagen.

Die Kristallstrukturanalyse der Dünnschichten bestätigt die Beobachtung aus der SIMS-Analyse hinsichtlich eines zunehmenden Lithiumgehaltes insofern, als dass erst ab einer Substrattemperatur von 600 °C lithiumreiche Phasen in den Diffraktogrammen nachgewiesen werden können. Beginnend bei einer Substrattemperatur von 150 °C ist die Dünnschicht zunächst röntgenamorph. Erst bei 600 °C zeichnen sich kristalline Reflexe im Diffraktogramm ab, die in erster Linie einer kubischen La₂Zr₂O₇-Struktur zugewiesen werden können. Das anschließende Diffraktogramm der 700 °C-Probe zeigt, dass ab dieser Temperatur die kubische Granatstruktur des Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ gebildet wird und es können zudem keine weiteren Nebenphasen nachgewiesen werden. Auch für die 800 °C-Probe bildet sich im Diffraktogramm die kubische Granatstruktur als Hauptphase ab. Zusätzlich zeichnen sich aber auch weitere Reflexe ab, die unter anderem einer γ -LiAlO₂-Nebenphase zugewiesen werden können. Der Nachweis dieser Nebenphase bestätigt erneut die Wechselwirkung zum unterliegenden Substrat und die These einer lithiumangereicherten Al₂O₃-Passivierungsschicht [175, 195, 196].

Die NRA- und RBS-Analysen der Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten belegen mit quantitativen Ergebnissen den beobachteten Trend einer Lithiumanreicherung in den Dünnschichten mit steigender Depositionstemperatur. Die 150 °C-Probe weist demnach mit einer Konzentration von 1 at.% ein signifikantes Lithiumdefizit auf und die Verhältnisse der übrigen Elemente spiegeln eher die Zusammensetzung der La₂Zr₂O₇-Phase wider. Erst ab 700 °C lässt sich mit 23 at.% eine Lithiumkonzentration nachweisen, die in einem Li:La:Zr:Ta-Vehältnis von 5,7:3:1,6:0,4 steht. Das Lithiumdefizit gegenüber der angestrebten Stöchiometrie von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ lässt sich zum einen durch die zusätzlich beobachtete Substitution mit Aluminium erklären [34]. Zum anderen kann die kubische Granatstruktur auch bereits mit geringerem Lithiumgehalt ausgebildet werden [125, 200, 201]. Kim *et al.* ermitteln beispielsweise für epitaktisch wachsende Li_{6,4}Al_{0,20}La₃Zr₂O₁₂-Dünnschichten mit kubischer Kristallstruktur anhand von ICP-MS-Messungen ein Li:La:Zr:Al-Vehältnis von 4,8:3:2,0:0,7 [125]. Auch nach der Deposition bei 800 °C nimmt der Lithiumgehalt in der Dünnschicht weiter zu und übersteigt hier mit 35 at.% sogar den theoretisch angestrebten Gehalt von 27,7 at.%.

Die quantitativen SIMS-Analysen haben gezeigt, dass die kombinierten relativen Sensitivitätsfaktoren, die auf Basis des matrixangepassten Referenzprobensystems bestimmt wurden, in der Lage sind, die temperaturabhängige Steigerung der Lithiumkonzentration wiederzugeben. Darüber hinaus stimmen die qualitativen Verläufe der Lithiumkonzentrationen mit den Konzentrationsverhältnissen aus der NRA überein. Im direkten Vergleich zur NRA zeigt sich aber, dass die SIMS die absoluten Lithiumgehalte systematisch überschätzt. Dies ist im Falle der Oberflächenschicht und im Bereich der aluminiumreichen Zwischenschicht auf die drastisch veränderten lokalen Zusammensetzungen zurückzuführen, die nicht mit den gewählten RSF beschrieben werden können. Die Überschätzung des Lithiumgehaltes in Bereichen, in denen Li, O, Zr und La parallel nachgewiesen werden, zeigt, dass die RSF, die an den Implantationsstandards bestimmt wurden, nur bedingt auf die Matrixumgebung der Li_{6.6}La_{3.3}Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂-Dünnschichten übertragbar sind.

Für die insgesamt bestätigte Beobachtung eines zunehmenden Lithiumgehaltes mit steigender Depositonstemperatur lassen sich folgende mögliche Erklärungen anführen:

In der Publikation [175] von Lobe *et al.* wird die hier diskutierte Bildung der lithiumreichen Phasen mit der Entstehung der Al₂O₃-Zwischenschicht sowie mit der thermodynamischen Stabilität der Li₇La₃Zr₂O₁₂-Struktur in Verbindung gebracht.

Eine Schlussfolgerung ist demnach, dass der Haftkoeffizient der Lithiumatome auf der Al_2O_3 -Schicht höher ist als auf dem reinen metallischen FeCrAlY-Substrat, wie es nach der Abscheidung bei 150 °C vorliegt. Dementsprechend wird bei der Deposition erst durch die entstehende Zwischenschicht Lithium auf der Oberfläche gebunden, das anschließend in die Struktur der aufwachsenden Dünnschicht eingebaut werden kann.

Hinsichtlich der thermodynamischen Stabilität zeigen beispielsweise Neutronen-Experimente von Rao *et al.*, dass die Granatstruktur bei der Pulversynthese von Nb substituiertem $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_xO_{12}$ erst ab einer Temperatur von etwa 750 °C ausgebildet wird [202]. Der vergleichbare Temperaturbereich für die Bildung der Granatstruktur deutet hier darauf hin, dass auch in der Dünnschichtprozessierung zunächst eine gewisse Temperatur erreicht werden muss, bei der das Lithium fest in die entstehende Granatstruktur eingebaut werden kann.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Mit dem Kathodenwerkstoff LiCoO₂ und dem Festkörperelektrolyten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ wurden in der vorliegenden Arbeit zwei wichtige Bestandteile für zukünftige Lithium-Festkörperbatterien auf ihre grundlegende Elementzusammensetzung hin untersucht.

Die LiCoO₂-Dünnschichtkathoden wurden mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur von 600 °C auf dünnen CrN-Stromsammlern mit unterliegendem Si- oder SiO₂-Substrat abgeschieden und anschließend unter unterschiedlichen Gesichtspunkten analysiert. In grundlegenden SIMS-Analysen konnte zunächst gezeigt werden, dass die CrN-Dünnschicht die Interdiffusion von Lithium aus dem LiCoO₂ in das unterliegende Substrat hemmt und somit einem erhöhten Lithiumverlust bei den für die direkte Kristallisation der Schichten erforderlichen Depositionstemperaturen entgegenwirkt.

Des Weiteren wurden erstmals in detaillierter Form die ladungszustandsabhängige Elementeverteilung in LiCoO₂-Dünnschichtkathoden mittels SIMS und anderen Analyseverfahren untersucht. Hierfür wurden die LiCoO₂-Dünnschichten in Verbindung mit einem Flüssigelektrolyten und einer Lithiummetallanode im Spannungsbereich von 3,0 V bis 4,1 V zykliert und im Rahmen von Zyklovoltammetrie-Messungen elektrochemisch charakterisiert. Nach der Zyklierung wurden die Kathoden auf eine Spannung von 3,0 V bzw. 4,1 V geladen und so in einen lithiierten bzw. delithiierten Zustand mit einer angestrebten Lithiumextraktion auf Li_{0,5}CoO₂ gebracht. Diese Stöchiometrie gilt in der Literatur als untere Stabilitätsgrenze für die Zyklierung von konventionellen LiCoO₂-Kathoden.

Die anschließenden qualitativen SIMS- und GDOES-Analysen zeigten in Übereinstimmung, dass sich beim Laden der Zelle auf 4,1 V eine stufenförmige Lithiumverteilung in den LiCoO₂-Kathoden ausbildet. Dieses Stufenprofil unterteilt die Kathoden in einen oberflächennahen delithiierten Bereich und einen substratnahen lithiierten Bereich, der die gleiche Elementverteilung wie die entladenen Schichten aufweist. In der Zusammenführung der elektrochemischen Messungen und der Ergebnisse aus der Tiefenprofilierung zeichnete sich somit in den qualitativen Analysen im oberflächennahen Bereich der Dünnschichtkathoden eine partielle Lithiumextraktion unter das reversible Limit von $Li_{0,5}CoO_2$ ab.

Diese These der partiellen Lithiierung unter $Li_{0.5}CoO_2$ konnte durch eine quantitative SIMS-Analyse der zyklierten LiCoO₂-Dünnschichtkathoden bestätigt werden. Für die Quantifizierung wurden zunächst kombinierte SIMS und NRA Messungen durchgeführt. In diesen Messungen wurde die Elementverteilung in einer LiCoO₂-Dünnschicht zunächst mittels NRA und RBS quantifiziert. Anschließend wurde die LiCoO₂-Schicht dann als Referenzprobe mit bekannter Konzentration in der SIMS verwendet, um relative Sensitivitätsfaktoren zu bestimmen. Auf Basis der RSF wurden die qualitativen SIMS-Analysen von entladenen und geladenen LiCoO₂-Dünnschichten in quantitative Konzentrationsprofile konvertiert. Die quantitativen SIMS-Analysen zeigten zum einen, dass der Lithiumgehalt im delithiierten Bereich mit einer ermittelten Stöchiometrie von $Li_{0,1}Co_{0,9}O_2$ deutlich unter das in der Literatur für konventionelle LiCoO₂-Kathoden beobachtete reversible Limit abfällt. Zum anderen wurde aus einer Variation der Zyklenzahl ersichtlich, dass der Wechsel zwischen einer homogenen Elementverteilung im entladenen und einer stufenförmigen Li-Verteilung im geladenen Zustand einen reversiblen Prozess darstellt.

Im quantitativen Vergleich zwischen SIMS und NRA ergaben sich für die zyklierten Kathoden, gemittelt über die gesamte Schicht, vergleichbare Konzentrationsverhältnisse. Eine partielle Lithiumextraktion des oberflächennahen Bereiches in dem Ausmaß, wie sie sich in den SIMS-Konzentrationsprofilen abzeichnet, war in der NRA aber nicht nachweisbar. Diese Diskrepanz zwischen den beiden Messverfahren ist möglicherweise auf eine bestrahlungsinduzierte Veränderung der Probe zurückzuführen. Zudem haben die REM-Aufnahmen der LiCoO₂-Dünnschichten gezeigt, dass sich an der Oberfläche eine Partikelstruktur ausbildet, die in der NRA-Messung die Kanten des Spektrums aufweitet und somit den Effekt der stufenförmigen Lithiumverteilung überlagern könnte. Es ließ sich auf Basis der in den elektrochemischen Messungen erzielten spezifischen Kapazitäten ausschließen, dass das in den SIMS- und GDOES-Messungen beobachtete stufenförmige Lithiumprofil nur aus einer De-/Lithiierung dieser Oberflächenpartikel resultiert.

Eine mögliche Erklärung für die partielle Lithiumextraktion unter das reversible Limit ließ sich aus der Kristallstruktur der LiCoO₂-Dünnschichten ableiten. Durch XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass die LiCoO₂-Dünnschichten in einer (003)-Orientierung auf dem unterliegenden CrN-Stromsammler kristallisieren. Die hierbei vorliegende parallele Ausrichtung der Lithiumebenen gegenüber dem Elektrolyten könnte die bevorzugte Lithiumextraktion aus dem oberflächennahen Bereich erklären, wobei der interne Stress in der Dünnschicht dafür sorgt, dass die Struktur des LiCoO₂ auch bei einer Delithiierung unter Li_{0.5}CoO₂ stabil bleibt.

Im Falle des Festkörperelektrolyten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ wurde in detaillierter Form ein Zusammenhang zwischen der Elementverteilung und der angelegten Substrattemperatur bei der Magnetron-Kathodenzerstäubung untersucht. Hierzu wurden Dünnschichten im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 800 °C auf FeCrAlY-Metallfolien abgeschieden und anschließend mit unterschiedlichen Messverfahren charakterisiert.

In der qualitativen SIMS-Analyse zeichnete sich demnach ein steigender Lithiumgehalt mit zunehmender Temperatur ab, der einhergeht mit variierenden Intensitätsverhältnissen für die übrigen Elemente der $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Matrix. Neben der temperaturabhängigen Variation der Elementverteilung zeigten die zweidimensionalen Sekundärionenbilder der SIMS-Analysen, dass die Zusammensetzungen der Schichten ebenfalls lokale Variationen aufweisen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Lithiumverteilung in $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ -Dünnschichten durch Oberflächenreaktionen einer zeitlichen Veränderung unterworfen ist. Durch die SIMS-Profile und zusätzliche Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen konnte außerdem herausgearbeitet werden, dass an der Grenzfläche zwischen $\text{Li}_{6,6}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}$ und unterliegendem FeCrAlY-Substrat eine Al₂O₃-Zwischenschicht gebildet wird, in der sich bei gesteigerter Substrattemperatur Lithium anreichert. Als Folge dieses Reaktionsprozesses war im Röntgendiffraktogramm der 800 °C-Probe ebenfalls eine γ -LiAlO₂-Nebenphase nachweisbar.

Die Röntgendiffraktometrie-Messungen haben überdies im Einklang mit der SIMS-Analyse gezeigt, dass erst bei erhöhter Substrattemperatur lithiumreiche Phasen entstehen. Beginnend mit einer röntgenamorphen Schicht bei 150 °C bildet sich bei 600 °C zunächst La₂Zr₂O₇ als Hauptphase aus. Erst ab einer Temperatur von 700 °C kristallisiert die Dünnschicht dann in der kubischen Granatstruktur des Li₇La₃Zr₂O₁₂.

Der qualitative Trend eines mit der Temperatur ansteigenden Lithiumgehaltes wurde durch zusätzliche quantitative NRA- und RBS-Messungen belegt. Da Lithiumverbindungen generell als leicht flüchtig gelten, ist es umso erstaunlicher, dass erst bei erhöhter Substrattemperatur vermehrt Lithium in die Dünnschichten eingebaut wird. Als Schlussfolgerung ergibt sich hieraus, dass die optimale Substrattemperatur für die Abscheidung von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Dünnschichten nicht bei 150 °C sondern im Bereich von 700 °C liegt. Neben einer absoluten Zunahme der Lithiumkonzentration konnte durch die NRA-Messungen außerdem gezeigt werden, dass innerhalb der Schichten deutliche Konzentrationsgradienten im Lithiumgehalt entstehen, welche unter anderem aus der Bildung einer lithiumreichen Oberflächenschicht resultieren. Aus den SIMS- und NRA-Analysen ging hervor, dass diese Schicht auf eine Reaktion mit Feuchtigkeit und CO₂ zurückzuführen ist. Die Wechselwirkung zwischen Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ und FeCrAlY-Substrat ließ sich ebenfalls durch die NRA- und RBS-Spektren verifizieren.

Als komplementäre Methode zur Lithiumquantifizierung wurden die SIMS-Profile der $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten ebenfalls in Konzentrationsprofile umgerechnet. Hierzu wurden zunächst an einem matrixangepassten Referenzprobensystem aus oxidischen Einkristallen relative Sensitivitätsfaktoren bestimmt. Die anschließende Adaption der RSF auf die eigentliche $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Matrix erfolgte nach einem in dieser Arbeit aufgestellten Ansatz. Im direkten Vergleich zur NRA zeigte sich hier, dass diese quantitativen SIMS-Analysen ebenfalls die gleichen Konzentrationsverläufe und die Steigerung des Lithiumgehaltes mit zunehmender Temperatur wiedergeben. Der absolute Lithiumgehalt wurde in den SIMS-Analysen aber systematisch überschätzt. Einerseits ist dies auf die Ausbildung der diskutierten Oberflächen- und Zwischenschicht zurückzuführen, die aufgrund der veränderten Zusammensetzungen nicht durch die RSF beschrieben werden können. Andererseits zeigt dies, dass die kombinierten RSF des matrixangepassten Referenzprobensystems nicht linear auf die $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Matrix übertragen werden können.

Unabhängig vom untersuchten Material hat die Gegenüberstellung der unterschiedlichen Analyseverfahren in der vorliegenden Arbeit außerdem gezeigt, dass die detaillierte Materialcharakterisierung den kombinierten Einsatz mehrerer Analyseverfahren erfordert. Im Zuge dieser Materialcharakterisierung kann insbesondere die SIMS in folgenden Bereichen der Batterieforschung belastbare Erkenntnisse liefern:

- Untersuchung der Funktionaltität von Interdiffussionsbarrieren, gezeigt am Beispiel von LiCoO₂-Dünnschichtkathoden auf CrN-Stromsammlern
- Analyse der tiefenaufgelösten, ladungszustandsabhängigen Elementverteilung in Dünnschichtelektroden, hier für LiCoO₂ vorgestellt
- Darlegung einer möglichen Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener Dünnschicht in Abhängigkeit von unterschiedlichen Prozessparametern wie bspw. der Substrattemperatur
- oberflächensensitiver Nachweis von Reaktionsschichten
- quantitative Interpretation der Elementverteilung in lithiumhaltigen Dünnschichten, bei Vorlage entsprechend geeigneter Referenzproben

8.2 Ausblick

Durch die Analysen der LiCoO₂-Dünnschichten konnten im Rahmen dieser Arbeit erste Zusammenhänge zwischen den elektrochemischen Prozessen und der Elementverteilung in der Kathode untersucht werden.

So ist die Beobachtung einer partiellen Delithiierung der Kathode unter das reversible Limit von $Li_{0,5}CoO_2$ von großem Interesse im Hinblick auf die maximal nutzbaren Kapazitäten von $LiCoO_2$ -Dünnschichtkathoden. Bei einer Ausdehnung des delithiierten Bereiches über die gesamte Kathode könnten Kapazitätswerte erreicht werden, die der theoretischen Kapazität von 274 mA h/g wesentlich näher kämen als die bisherigen 137 mA h/g, die bei einer Delithiierung auf Li_{0.5}CoO₂ erreicht werden.

Eine gezielte Fortführung der hier begonnenen Experimente zur ladungszustandsabhängigen Elementverteilung in LiCoO₂ könnte einen wichtigen Beitrag dazu leisten, dieses Ziel zu erreichen und ein genaueres Verständnis über den Stabilisierungsmechanismus in den Dünnschichtkathoden aufzubauen. Als Ausgangspunkt für eine solche fortführende Analyse wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bereits in ersten Vorversuchen ein Zellaufbau (vgl. Abbildung 8.1) für in-situ Untersuchung zur Elementverteilung in Dünnschichtbatterien erprobt. Das Ziel dieses Zellaufbaus ist es, die Elementverteilung in einer funktionsfähigen Dünnschichtbatterie zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Ent-/Ladeprozesses mittels SIMS oder NRA zu untersuchen. Erste Ergebnisse zeigen bereits, dass es prinzipiell möglich ist, das gesamte Schichtsystem mit diesen Verfahren aufzulösen (vgl. Abbildung 8.1h). In Verknüpfung mit Simulationen der De-/Interkalation von Lithium in LiCoO₂ könnten die in-situ Versuche an diesem Zellaufbau einen wichtigen Beitrag für ein tieferes Verständnis der elektrochemischen Prozesse leisten.

Durch den sequenziellen Aufbau der Dünnschichtbatterie ist es überdies ebenfalls möglich, die Werkstoffe in der Zelle zu variieren und so beispielsweise den Einfluss des unterliegenden Stromsammlers zu analysieren. Durch eine Variation des Gitterversatzes zwischen Stromsammler und LiCoO₂ ließe sich hierdurch gezielt die mechanische Spannung in der Dünnschicht verändern und als Einflussparameter auf die Lithiumverteilung studieren. Darüber hinaus ist es ebenfalls denkbar, die hier erprobte Methodik zur quantitativen Analyse auf andere Kathodenwerkstoffe, wie z. B. LiFePO₄ oder LiCoMnO₄, zu übertragen.

Weiterführende Fragestellungen, die auf den Ergebnissen dieser Arbeit zur Dünnschichtabscheidung von $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ aufbauen, ergeben sich beispielsweise aus der beobach-



(e) Li-Metall-Anode (f) Cu-Stromsammler (g) Al₂O₃-Schutzschicht (h) 3D-Rekonstruktion

Abbildung 8.1: (a-g) Schematischer Aufbau einer Dünnschichtbatterie für in-situ Analysen der Elementverteilung. (h) 3D-Rekonstruktion einer SIMS-Analyse der Dünnschichtbatterie.

teten Wechselwirkung der Dünnschicht mit dem unterliegenden FeCrAlY-Substrat. Durch eine Variation der Substratmaterialien könnte hier genauer untersucht werden, inwiefern sich die Al_2O_3 -Passivierungsschicht auf das Wachstum der Schichten auswirkt. Denkbare alternative Substratmaterialien für diese Untersuchungen könnten einerseits oxidische Einkristalle wie beispielsweise Saphir sein und andererseits weitere hochtemperaturbeständige Stähle. Im Hinblick auf die späterer Anwendung in einer Dünnschichtbatterie wäre ein leitfähiges Substrat zu bevorzugen, das keine Passivierungsschicht bildet, die den elektrischen Kontakt zwischen Batterie und Substrat hemmt.

Eine Optimierung der quantitativen SIMS-Analysen von Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ -Dünnschichten könnte durch die Vermessung von Referenzproben erreicht werden, die näher an die eigentliche Zusammensetzung des Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂ herankommen. Idealerweise würden sich hierfür Einkristalle mit der angestrebten Li_{6,6}La₃Zr_{1,6}Ta_{0,4}O₁₂-Matrix eignen, die dann als Referenz für die Quantifizierung der Dünnschichten heranzuziehen wären.

Das längerfristige Ziel für den Festkörperelektrolyten sollte aber auch hier in der Analyse der Dünnschicht in einer vollständigen Batterie liegen. In einer solchen Batterie könnte das $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ beispielsweise mit dem hier untersuchten Kathodenmaterial LiCoO₂ und einer Lithiummetallanode kombiniert werden. Insbesondere die SIMS könnte diesen Entwicklungsprozess insofern unterstützen, als dass sich durch dieses Messverfahren im Detail die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten einer solchen Dünnschichtbatterie untersuchen ließe. Diese Messungen würden dementsprechend sowohl die prozesstechnischen Effekte an den Materialgrenzflächen beleuchten als auch eine Visualisierung von elektrochemischen Effekten während des Betriebes der Batterie ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- YOSHINO, A. : Die Geburt der Lithiumionen-Batterie. , Angew. Chem. 124 (2012), Nr. 24, S. 5898-5900. – DOI: 10.1002/ange.201105006
- [2] TARASCON, J.-M.; ARMAND, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries., Nature 414 (2001), Nr. 6861, S. 359-367. – DOI: 10.1038/35104644
- [3] GRÖGER, O. ; GASTEIGER, H. A. ; SUCHSLAND, J.-P. : Review-Electromobility: Batteries or Fuel Cells?, J. Electrochem. Soc. 162 (2015), Nr. 14, S. A2605-A2622. – DOI: 10.1149/2.0211514jes
- BOICEA, V. A.: Energy Storage Technologies: The Past and the Present., Proc. IEEE 102 (2014), Nr. 11, S. 1777-1794. – DOI: 10.1109/jproc.2014.2359545
- [5] SAINI, A.; BRICK, S.; SCHÜTH, F.: Germany's Energiewende pushes for renewables.
 MRS Bulletin 39 (2014), Nr. 09, S. 770-771. DOI: 10.1557/mrs.2014.201
- KORTHAUER, R. (Hrsg.): Handbuch Lithium-Ionen-Batterien (German Edition). Springer Vieweg, 2013. – ISBN 3642306527
- [7] BORDES, A.; DE VITO, E.; HAON, C.; et al.: Investigation of Lithium Insertion Mechanisms of a Thin-Film Si Electrode by Coupling Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Focused-Ion-Beam/SEM., ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015), Nr. 50, S. 27853-27862. – DOI: 10.1021/acsami.5b09261
- [8] BERG, E. J.; VILLEVIEILLE, C.; STREICH, D.; TRABESINGER, S.; NOVÁK, P.: Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry., J. Electrochem. Soc. 162 (2015), Nr. 14, S. A2468-A2475. – DOI: 10.1149/2.0081514jes
- [9] ALAMARGUY, D.; CASTLE, J. E.; LIBERATORE, M.; DECKER, F.: Distribution of intercalated lithium in V₂O₅ thin films determined by SIMS depth profiling., Surface and Interface Analysis 38 (2006), Nr. 4, S. 847-850. – DOI: 10.1002/sia.2139
- [10] SWIATOWSKA-MROWIECKA, J. ; MARTIN, F. ; MAURICE, V. ; et al.: The distribution of lithium intercalated in V_2O_5 thin films studied by XPS and ToF-SIMS. , Electrochimica Acta 53 (2008), Nr. 12, S. 4257-4266. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.12.083
- [11] LI, J.-T.; SWIATOWSKA, J.; MAURICE, V.; et al.: XPS and ToF-SIMS Study of Electrode Processes on Sn-Ni Alloy Anodes for Li-Ion Batteries. , The Journal of Physical Chemistry C 115 (2011), Nr. 14, S. 7012-7018. – DOI: 10.1021/jp201232n

- [12] JANSKI, R.; FUGGER, M.; STERNAD, M.; WILKENING, M.: Lithium Distribution in Monocrystalline Silicon-Based Lithium-Ion Batteries. , ECS Transactions 62 (2014), Nr. 1, S. 247-253. – DOI: 10.1149/06201.0247ecst
- BÜNTING, A.; UHLENBRUCK, S.; DELLEN, C.; et al.: Influence of titanium nitride interlayer on the morphology, structure and electrochemical performance of magnetron-sputtered lithium iron phosphate thin films., Journal of Power Sources 281 (2015), S. 326-333. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.003
- [14] PEREIRA-NABAIS, C. ; SWIATOWSKA, J. ; ROSSO, M. ; et al.: Effect of Lithiation Potential and Cycling on Chemical and Morphological Evolution of Si Thin Film Electrode Studied by ToF-SIMS. , ACS Applied Materials & Interfaces 6 (2014), Nr. 15, S. 13023-13033. – DOI: 10.1021/am502913q
- [15] SUI, T.; SONG, B.; DLUHOS, J.; LU, L.; KORSUNSKY, A. M.: Nanoscale chemical mapping of Li-ion battery cathode material by FIB-SEM and TOF-SIMS multi-modal microscopy., Nano Energy 17 (2015), S. 254-260. – DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.08.013
- [16] TADANAGA, K.; EGAWA, H.; HAYASHI, A.; et al.: Preparation of lithium ion conductive Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ thin films by a sol-gel process. , Journal of Power Sources 273 (2015), S. 844-847. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.164
- [17] JULIEN, C. ; MAUGER, A. ; VIJH, A. ; ZAGHIB, K. : Lithium Batteries. Springer Science + Business Media, 2016. – ISBN 978–3–319–19108–9
- [18] ARMAND, M. ; TARASCON, J.-M. : Building better batteries. , Nature 451 (2008), Nr. 7179, S. 652-657. – DOI: 10.1038/451652a
- [19] MIZUSHIMA, K. ; JONES, P. ; WISEMAN, P. ; GOODENOUGH, J. : $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density. , Solid State Ionics 3-4 (1981), S. 171-174. – DOI: 10.1016/0167–2738(81)90077–1
- [20] ARMAND, M.; TOUZAIN, P.: Graphite intercalation compounds as cathode materials. , Materials Science and Engineering 31 (1977), S. 319-329. – DOI: 10.1016/0025– 5416(77)90052–0
- [21] Kapitel Intercalation Electrodes. In: ARMAND, M. B.: Materials for Advanced Batteries. Bd. 2. Springer Science & Business Media, 1980, S. 145–161
- [22] Kapitel Lithium ion rechargeable battery. In: NAGAURA, K. T. ; T. T. ; Tozawa: Progress in Batteries and Solar Cells. Bd. 9. JEC Press, 1990, 209-217
- [23] MORTIMER, C. E.; MÜLLER, U.: Chemie : das Basiswissen der Chemie. 10. Stuttgart: Thieme, 2010. – 779 S. – ISBN 978–3–13–484310–1
- [24] DUNN, B.; KAMATH, H.; TARASCON, J.-M.: Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. , Science 334 (2011), Nr. 6058, S. 928-935. – DOI: 10.1126/science.1212741

- [25] THACKERAY, M. M.; WOLVERTON, C.; ISAACS, E. D.: Electrical energy storage for transportation-approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries., Energy & Environmental Science 5 (2012), Nr. 7, S. 7854. – DOI: 10.1039/c2ee21892e
- [26] SCROSATI, B. : Challenge of portable power. , Nature 373 (1995), Nr. 6515, S. 557-558.
 DOI: 10.1038/373557a0
- [27] PATIL, A.; PATIL, V.; WOOK SHIN, D.; et al.: Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. , Materials Research Bulletin 43 (2008), Nr. 8-9, S. 1913-1942. – DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.08.031
- [28] WANG, Y.; LIU, B.; LI, Q.; et al.: Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. , Journal of Power Sources 286 (2015), S. 330-345.
 – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.164
- [29] REIMERS, J. N.: Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in $\text{Li}_x \text{CoO}_2$., Journal of The Electrochemical Society 139 (1992), Nr. 8, S. 2091. DOI: 10.1149/1.2221184
- [30] KIM, J. G.; SON, B.; MUKHERJEE, S.; et al.: A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. , Journal of Power Sources 282 (2015), S. 299-322. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.054
- [31] BATES, J.; DUDNEY, N.; GRUZALSKI, G.; et al.: Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. , Solid State Ionics 53-56 (1992), S. 647-654. – DOI: 10.1016/0167–2738(92)90442–r
- [32] YU, X. : A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride., J. Electrochem. Soc. 144 (1997), Nr. 2, S. 524. – DOI: 10.1149/1.1837443

- [35] TENG, S.; TAN, J.; TIWARI, A.: Recent developments in garnet based solid state electrolytes for thin film batteries. , Current Opinion in Solid State and Materials Science 18 (2014), Nr. 1, S. 29-38. – DOI: 10.1016/j.cossms.2013.10.002
- [36] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W. : Elektrochemie -. 4. vollst. überarb. u. aktualis. Auflage. Hoboken : John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005. – ISBN 978–3–527– 31068–5
- [37] VAN DER VEN, A.; BHATTACHARYA, J.; BELAK, A. A.: Understanding Li Diffusion in Li-Intercalation Compounds., Accounts of Chemical Research 46 (2013), Nr. 5, S. 1216-1225. – DOI: 10.1021/ar200329r

- [38] BRUCE, P. G.: Solid-state chemistry of lithium power sources. , Chem. Commun. (1997), Nr. 19, S. 1817. – DOI: 10.1039/a608551b
- [39] BATES, J. B.; DUDNEY, N. J.; NEUDECKER, B. J.; et al.: Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO₂ Films., Journal of The Electrochemical Society 147 (2000), Nr. 1, S. 59. – DOI: 10.1149/1.1393157
- [40] GOODENOUGH, J. B. ; PARK, K.-S. : The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. , Journal of the American Chemical Society 135 (2013), Nr. 4, S. 1167-1176. – DOI: 10.1021/ja3091438
- [41] GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y.: Challenges for Rechargeable Li Batteries., Chem. Mater. 22 (2010), Nr. 3, S. 587-603. – DOI: 10.1021/cm901452z
- [42] XU, K. : Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. , Chem. Rev. 104 (2004), Nr. 10, S. 4303-4418. – DOI: 10.1021/cr030203g
- [43] PELED, E. : Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface. , Journal of Power Sources 9 (1983), Nr. 3, S. 253-266. – DOI: 10.1016/0378–7753(83)87026–8
- [44] YAZAMI, R. : Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode. , Electrochimica Acta 45 (1999), Nr. 1-2, S. 87-97. – DOI: 10.1016/s0013– 4686(99)00195–4
- [45] EDSTRÖM, K. ; GUSTAFSSON, T. ; THOMAS, J. : The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. , Electrochimica Acta 50 (2004), Nr. 2-3, S. 397-403. – DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.049
- [46] HAYASHI, A. : Electrochemical Properties for the Lithium Ion Conductive (100-x)($0.6Li_2S \cdot 0.4SiS_2$)·xLi₄SiO₄ Oxysulfide Glasses. , J. Electrochem. Soc. 146 (1999), Nr. 9, S. 3472. DOI: 10.1149/1.1392498
- [47] MINAMI, T. ; HAYASHI, A. ; TATSUMISAGO, M. : Recent progress of glass and glassceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries. , Solid State Ionics 177 (2006), Nr. 26-32, S. 2715-2720. – DOI: 10.1016/j.ssi.2006.07.017
- [48] TSAI, C.-L. ; DASHJAV, E. ; HAMMER, E.-M. ; et al.: High conductivity of mixed phase Al-substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂. , Journal of Electroceramics (2015), S. 1-8. – DOI: 10.1007/s10832–015–9988–7
- [49] CHENG, X.-B. ; ZHANG, R. ; ZHAO, C.-Z. ; et al.: A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. , Advanced Science 3 (2015), Nr. 3, S. 1500213– n/a. – DOI: 10.1002/advs.201500213
- [50] WEN, C. J.; HUGGINS, R. A.: Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. , Journal of Solid State Chemistry 37 (1981), Nr. 3, S. 271-278. – DOI: 10.1016/0022–4596(81)90487–4

- [51] HUGGINS, R. A.: Lithium alloy negative electrodes. Journal of Power Sources 81-82 (1999), S. 13-19. DOI: 10.1016/s0378–7753(99)00124–x
- [52] WEYDANZ, W. ; WOHLFAHRT-MEHRENS, M. ; HUGGINS, R. : A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries. , Journal of Power Sources 81-82 (1999), S. 237-242. – DOI: 10.1016/s0378–7753(99)00139–1
- [53] LIMTHONGKUL, P. ; JANG, Y.-I. ; DUDNEY, N. J. ; CHIANG, Y.-M. : Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes. , Journal of Power Sources 119-121 (2003), S. 604-609. – DOI: 10.1016/s0378–7753(03)00303–3
- [54] LEE, K.-L.; JUNG, J.-Y.; LEE, S.-W.; MOON, H.-S.; PARK, J.-W.: Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. Journal of Power Sources 129 (2004), Nr. 2, S. 270-274. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.10.013
- [55] XIE, J.; IMANISHI, N.; MATSUMURA, T.; et al.: Orientation dependence of Li-ion diffusion kinetics in LiCoO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering., Solid State Ionics 179 (2008), Nr. 9-10, S. 362-370. – DOI: 10.1016/j.ssi.2008.02.051
- [56] LARCHER, D. ; TARASCON, J.-M. : Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. , Nature Chem 7 (2014), Nr. 1, S. 19-29. – DOI: 10.1038/nchem.2085
- [57] LI, Z.; ZHANG, D.; YANG, F.: Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO₄ as one promising cathode material. , Journal of Materials Science 44 (2009), Nr. 10, S. 2435-2443. – DOI: 10.1007/s10853–009–3316–z
- [58] DONG, Y.; ZHAO, Y.; DUAN, H.: Crystal structure and lithium electrochemical extraction properties of olivine type LiFePO₄. , Materials Chemistry and Physics 129 (2011), Nr. 3, S. 756-760. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.04.076
- [59] HUANG, H.; YIN, S.-C.; NAZAR, L. F.: Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates. , Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001), Nr. 10, S. A170. – DOI: 10.1149/1.1396695
- [60] KRAYTSBERG, A.; EIN-ELI, Y.: Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries., Adv. Energy Mater. 2 (2012), Nr. 8, S. 922-939. – DOI: 10.1002/aenm.201200068
- [61] KAMAYA, N. ; HOMMA, K. ; YAMAKAWA, Y. ; et al.: A lithium superionic conductor. , Nat Mater 10 (2011), Nr. 9, S. 682-686. – DOI: 10.1038/nmat3066
- [62] MA, Q.; XU, Q.; TSAI, C.-L.; TIETZ, F.; GUILLON, O.: A Novel Sol-Gel Method for Large-Scale Production of Nanopowders: Preparation of Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ as an Example., J. Am. Ceram. Soc. 99 (2015), Nr. 2, S. 410-414. – DOI: 10.1111/jace.13997

- [63] STALLWORTH, P.; FONTANELLA, J.; WINTERSGILL, M.; et al.: NMR, DSC and high pressure electrical conductivity studies of liquid and hybrid electrolytes. , Journal of Power Sources 81-82 (1999), S. 739-747. – DOI: 10.1016/s0378–7753(99)00144–5
- [64] MURAYAMA, M. ; SONOYAMA, N. ; YAMADA, A. ; KANNO, R. : Material design of new lithium ionic conductor, thio-LISICON, in the Li₂S-P₂S₅ system. , Solid State Ionics 170 (2004), Nr. 3-4, S. 173-180. – DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.025
- [65] TATSUMISAGO, M. ; MIZUNO, F. ; HAYASHI, A. : All-solid-state lithium secondary batteries using sulfide-based glass-ceramic electrolytes. , Journal of Power Sources 159 (2006), Nr. 1, S. 193-199. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.037
- [66] HAGMAN, L.-O.; KIERKEGAARD, P.; KARVONEN, P.; VIRTANEN, A. I.; PAASIVIRTA, J.: The Crystal Structure of NaMe₂^{IV}(PO₄)₃; Me^{IV}=Ge, Ti, Zr., Acta Chemica Scandinavica 22 (1968), S. 1822-1832. – DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22–1822
- [67] KNAUTH, P. : Inorganic solid Li ion conductors: An overview. , Solid State Ionics 180 (2009), Nr. 14-16, S. 911-916. – DOI: 10.1016/j.ssi.2009.03.022
- [69] GELLERT, M. ; GRIES, K. I. ; YADA, C. ; et al.: Grain Boundaries in a Lithium Aluminum Titanium Phosphate-Type Fast Lithium Ion Conducting Glass Ceramic: Microstructure and Nonlinear Ion Transport Properties. , The Journal of Physical Chemistry C 116 (2012), Nr. 43, S. 22675-22678. – DOI: 10.1021/jp305309r
- [70] HARTMANN, P. ; LEICHTWEISS, T. ; BUSCHE, M. R. ; et al.: Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes. , The Journal of Physical Chemistry C 117 (2013), Nr. 41, S. 21064-21074. – DOI: 10.1021/jp4051275
- [71] NEUDECKER, B. J.; DUDNEY, N. J.; BATES, J. B.: Lithium-Free Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode., J. Electrochem. Soc. 147 (2000), Nr. 2, S. 517. – DOI: 10.1149/1.1393226
- [72] DUDNEY, N. : Solid-state thin-film rechargeable batteries. , Materials Science and Engineering: B 116 (2005), Nr. 3, S. 245-249. – DOI: 10.1016/j.mseb.2004.05.045
- [73] BATES, J.; DUDNEY, N.; NEUDECKER, B.; UEDA, A.; EVANS, C.: Thin-film lithium and lithium-ion batteries., Solid State Ionics 135 (2000), Nr. 1-4, S. 33-45. – DOI: 10.1016/s0167-2738(00)00327-1
- [74] GENG, H.; LAN, J.; MEI, A.; LIN, Y.; NAN, C. : Effect of sintering temperature on microstructure and transport properties of Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ with different lithium contents. , Electrochimica Acta 56 (2011), Nr. 9, S. 3406-3414. – DOI: 10.1016/j.electacta.2010.06.031

- [75] OKUMURA, T.; INA, T.; ORIKASA, Y.; et al.: Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in La_{2/3-x}Li_{3x}TiO₃. J. Mater. Chem. 21 (2011), Nr. 27, S. 10195. – DOI: 10.1039/c0jm04372a
- [76] STRAMARE, S.; THANGADURAI, V.; WEPPNER, W.: Lithium Lanthanum Titanates: A Review., Chem. Mater. 15 (2003), Nr. 21, S. 3974-3990. – DOI: 10.1021/cm0300516
- [77] BUSCHMANN, H. ; BERENDTS, S. ; MOGWITZ, B. ; JANEK, J. : Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ with garnet-type structure. , Journal of Power Sources 206 (2012), Nr. 0, S. 236-244. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.094
- [78] TSAI, C.-L. ; RODDATIS, V. ; CHANDRAN, C. V. ; et al.: Li₇La₃Zr₂O₁₂ Interface Modification for Li Dendrite Prevention. , ACS Applied Materials & Interfaces 8 (2016), Nr. 16, S. 10617-10626. – DOI: 10.1021/acsami.6b00831
- [79] LUNTZ, A. C.; VOSS, J.; REUTER, K.: Interfacial Challenges in Solid-State Li Ion Batteries., The Journal of Physical Chemistry Letters 6 (2015), Nr. 22, S. 4599-4604.
 – DOI: 10.1021/acs.jpclett.5b02352
- [80] BATES, J.; DUDNEY, N.; GRUZALSKI, G.; et al.: Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries. Journal of Power Sources 43 (1993), Nr. 1-3, S. 103-110. – DOI: 10.1016/0378–7753(93)80106–y
- [81] BATES, J.; GRUZALSKI, G.; DUDNEY, N.; LUCK, C.; YU, X. : Rechargeable thin-film lithium batteries. , Solid State Ionics 70-71 (1994), S. 619-628. – DOI: 10.1016/0167–2738(94)90383–2
- [82] BATES, J.; DUDNEY, N.; LUBBEN, D.; et al.: Thin-film rechargeable lithium batteries., Journal of Power Sources 54 (1995), Nr. 1, S. 58-62. – DOI: 10.1016/0378– 7753(94)02040–a
- [83] OUDENHOVEN, J. F. M.; BAGGETTO, L.; NOTTEN, P. H. L.: All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts., Adv. Energy Mater. 1 (2010), Nr. 1, S. 10-33. – DOI: 10.1002/aenm.201000002
- [84] DUDNEY, N. J.; JANG, Y.-I.: Analysis of thin-film lithium batteries with cathodes of 50 nm to 4 µm thick LiCoO₂., Journal of Power Sources 119-121 (2003), S. 300-304.
 – DOI: 10.1016/s0378–7753(03)00162–9
- [85] DUDNEY, N. J.; BATES, J.; ZUHR, R.; et al.: Nanocrystalline $\text{Li}_x \text{Mn}_{(2-y)}O_4$ Cathodes for Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries. , J. Electrochem. Soc. 146 (1999), Nr. 7, S. 2455. – DOI: 10.1149/1.1391955
- [86] BROUSSELY, M. ; PERTON, F. ; BIENSAN, P. ; et al.: LixNiO₂, a promising cathode for rechargeable lithium batteries. , Journal of Power Sources 54 (1995), Nr. 1, S. 109-114. – DOI: 10.1016/0378–7753(94)02049–9

- [87] BABA, M. : Fabrication and Electrochemical Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Using V_2O_5 Thin Films for Both Electrodes. , Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999), Nr. 7, S. 320. DOI: 10.1149/1.1390823
- [88] PARK, H.; LEE, S.; LEE, Y.; CHO, B.; CHO, W.: Bias sputtering and characterization of LiCoO₂ thin film cathodes for thin film microbattery. Materials Chemistry and Physics 93 (2005), Nr. 1, S. 70-78. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.02.024
- [89] WANG, B.; BATES, J.; HART, F. X.; et al.: Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes., Journal of The Electrochemical Society 143 (1996), Nr. 10, S. 3203. DOI: 10.1149/1.1837188
- [90] KANEHORI, K. ; MATSUMOTO, K. ; MIYAUCHI, K. ; KUDO, T. : Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. , Solid State Ionics 9-10 (1983), S. 1445-1448. – DOI: 10.1016/0167–2738(83)90192–3
- [91] BABA, M. ; KUMAGAI, N. ; FUJITA, N. ; et al.: Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn₂O₄ positive and V₂O₅ negative electrodes. , Journal of Power Sources 97-98 (2001), S. 798-800. DOI: 10.1016/s0378–7753(01)00733–9
- [92] JONES, S. ; AKRIDGE, J. : A thin film solid state microbattery. , Solid State Ionics 53-56 (1992), S. 628-634. – DOI: 10.1016/0167–2738(92)90439–v
- [93] VAN DER VEN, A. ; AYDINOL, M. ; CEDER, G. ; KRESSE, G. ; HAFNER, J. : Firstprinciples investigation of phase stability in Li_xCoO₂. , Phys. Rev. B 58 (1998), Nr. 6, S. 2975-2987. – DOI: 10.1103/physrevb.58.2975
- [94] MOLENDA, J. ; STOKLOSA, A. ; BAK, T. : Modification in the electronic structure of cobalt bronze $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ and the resulting electrochemical properties. , Solid State Ionics 36 (1989), Nr. 1-2, S. 53-58. DOI: 10.1016/0167-2738(89)90058-1
- [95] OHZUKU, T.; UEDA, A.: Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries. , Solid State Ionics 69 (1994), Nr. 3-4, S. 201-211. – DOI: 10.1016/0167–2738(94)90410–3
- [96] GUMMOW, R.; THACKERAY, M.; DAVID, W.; HULL, S.: Structure and electrochemistry of lithium cobalt oxide synthesised at 400°C., Materials Research Bulletin 27 (1992), Nr. 3, S. 327-337. – DOI: 10.1016/0025–5408(92)90062–5
- [97] IRIYAMA, Y. ; INABA, M. ; ABE, T. ; OGUMI, Z. : Preparation of c-axis oriented thin films of LiCoO₂ by pulsed laser deposition and their electrochemical properties. , Journal of Power Sources 94 (2001), Nr. 2, S. 175-182. – DOI: 10.1016/s0378– 7753(00)00580–2
- [98] BOUWMAN, P. J. ; BOUKAMP, B. A. ; BOUWMEESTER, H. J. M. ; NOTTEN, P. H. L.: Influence of Diffusion Plane Orientation on Electrochemical Properties of Thin Film LiCoO₂ Electrodes. , J. Electrochem. Soc. 149 (2002), Nr. 6, S. A699. DOI: 10.1149/1.1471543

- [99] XIA, H.; LU, L.: Texture effect on the electrochemical properties of LiCoO₂ thin films prepared by PLD., Electrochimica Acta 52 (2007), Nr. 24, S. 7014-7021. – DOI: 10.1016/j.electacta.2007.05.019
- [100] ZHU, X.; GUO, Z.; DU, G.; ZHANG, P.; LIU, H.: LiCoO₂ cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries. , Surface and Coatings Technology 204 (2010), Nr. 11, S. 1710-1714. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.057
- [101] YOON, Y.; PARK, C.; KIM, J.; SHIN, D.: Lattice orientation control of lithium cobalt oxide cathode film for all-solid-state thin film batteries. , Journal of Power Sources 226 (2013), S. 186-190. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.094
- [102] DONDERS, M. E. ; ARNOLDBIK, W. M. ; KNOOPS, H. C. M. ; KESSELS, W. M. M. ; NOTTEN, P. H. L.: Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries. , Journal of the Electrochemical Society 160 (2013), Nr. 5, S. A3066-A3071. DOI: 10.1149/2.011305jes
- [103] KIM, M.-K. ; CHUNG, H.-T. ; PARK, Y.-J. ; et al.: Fabrication of LiCoO₂ thin films by sol-gel method and characterisation as positive electrodes for Li/LiCoO₂ cells. , Journal of Power Sources 99 (2001), Nr. 1-2, S. 34-40. – DOI: 10.1016/s0378– 7753(00)00688–1
- [104] RHO, Y. H.; KANAMURA, K.; UMEGAKI, T.: LiCoO₂ and LiMn₂O₄ Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. , J. Electrochem. Soc. 150 (2003), Nr. 1, S. A107. – DOI: 10.1149/1.1526514
- [105] DUDNEY, N. J.: Thin Film Micro-Batteries., The Electrochemical Society's Interface 17 (2008), Nr. 3, S. 44-48
- [106] ZIEBERT, C. ; KETTERER, B. ; RINKE, M. ; et al.: Constitution, microstructure, and battery performance of magnetron sputtered Li-Co-O thin film cathodes for lithiumion batteries as a function of the working gas pressure. , Surface and Coatings Technology 205 (2010), Nr. 5, S. 1589-1594. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.110
- [107] ZACHARIAS, N. A.; NEVERS, D. R.; SKELTON, C.; et al.: Direct Measurements of Effective Ionic Transport in Porous Li-Ion Electrodes., Journal of the Electrochemical Society 160 (2012), Nr. 2, S. A306-A311. – DOI: 10.1149/2.062302jes
- [108] AWAKA, J. ; TAKASHIMA, A. ; KATAOKA, K. ; et al.: Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂. , Chemistry Letters 40 (2011), Nr. 1, S. 60-62. – DOI: 10.1246/cl.2011.60
- [110] THANGADURAI, V. ; KAACK, H. ; WEPPNER, W. J. F.: Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_5La_3M_2O_12$ (M = Nb, Ta). , Journal of the American Ceramic Society 86 (2003), Nr. 3, S. 437-440. DOI: 10.1111/j.1151–2916.2003.tb03318.x

- [111] MURUGAN, R. ; THANGADURAI, V. ; WEPPNER, W. : Schnelle Lithiumionenleitung in granatartigem $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. , Angewandte Chemie 119 (2007), Nr. 41, S. 7925-7928. DOI: 10.1002/ange.200701144
- [112] MURUGAN, R. ; THANGADURAI, V. ; WEPPNER, W. : Effect of lithium ion content on the lithium ion conductivity of the garnet-like structure $Li_{5+x}BaLa_2Ta_2O_{11.5+0.5x}$ (x=0-2). , Applied Physics A 91 (2008), Nr. 4, S. 615-620. DOI: 10.1007/s00339–008–4494–2
- [113] MURUGAN, R. ; RAMAKUMAR, S. ; JANANI, N. : High conductive yttrium doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ cubic lithium garnet. , Electrochemistry Communications 13 (2011), Nr. 12, S. 1373-1375. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.08.014
- [114] XU, M. ; PARK, M. S. ; LEE, J. M. ; et al.: Mechanisms of Li⁺ transport in garnet-type cubic $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ (M = Te, Nb, Zr). , Phys. Rev. B 85 (2012), Nr. 5, S. 052301. DOI: 10.1103/physrevb.85.052301
- [115] MEIER, K. ; LAINO, T. ; CURIONI, A. : Solid-State Electrolytes: Revealing the Mechanisms of Li-Ion Conduction in Tetragonal and Cubic LLZO by First-Principles Calculations. , The Journal of Physical Chemistry C 118 (2014), Nr. 13, S. 6668-6679.
 DOI: 10.1021/jp5002463
- [116] SHIN, D. O. ; OH, K. ; KIM, K. M. ; et al.: Synergistic multi-doping effects on the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte for fast lithium ion conduction. , Scientific Reports 5 (2015), S. 18053. DOI: 10.1038/srep18053
- [117] NAKAYAMA, M. ; KOTOBUKI, M. ; MUNAKATA, H. ; NOGAMI, M. ; KANAMURA, K.
 First-principles density functional calculation of electrochemical stability of fast Li ion conducting garnet-type oxides. , Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012), Nr. 28, S. 10008. DOI: 10.1039/c2cp40634a
- [118] THANGADURAI, V. ; NARAYANAN, S. ; PINZARU, D. : Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. , Chemical Society Reviews 43 (2014), Nr. 13, S. 4714. – DOI: 10.1039/c4cs00020j
- [119] KOTOBUKI, M. ; MUNAKATA, H. ; KANAMURA, K. ; SATO, Y. ; YOSHIDA, T. : Compatibility of Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode. , Journal of The Electrochemical Society 157 (2010), Nr. 10, S. A1076.
 – DOI: 10.1149/1.3474232
- [120] KIM, K. H.; IRIYAMA, Y.; YAMAMOTO, K.; et al.: Characterization of the interface between LiCoO₂ and Li₇La₃Zr₂O₁₂ in an all-solid-state rechargeable lithium battery. Journal of Power Sources 196 (2011), Nr. 2, S. 764-767. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.073
- [121] KOTOBUKI, M. ; KANAMURA, K. ; SATO, Y. ; YOSHIDA, T. : Fabrication of allsolid-state lithium battery with lithium metal anode using Al₂O₃-added Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte. , Journal of Power Sources 196 (2011), Nr. 18, S. 7750-7754. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.04.047

- [122] KOTOBUKI, M. ; KANAMURA, K. : Fabrication of all-solid-state battery using Li₅La₃Ta₂O₁₂ ceramic electrolyte. , Ceramics International 39 (2013), Nr. 6, S. 6481-6487. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.01.079
- [123] DU, F.; ZHAO, N.; LI, Y.; et al.: All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramic electrolytes. , Journal of Power Sources 300 (2015), S. 24-28. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.061
- [124] TAN, J.; TIWARI, A.: Fabrication and Characterization of Li₇La₃Zr₂O₁₂ Thin Films for Lithium Ion Battery. , ECS Solid State Letters 1 (2012), Nr. 6, S. Q57-Q60. – DOI: 10.1149/2.013206ssl
- [125] KIM, S. ; HIRAYAMA, M. ; TAMINATO, S. ; KANNO, R. : Epitaxial growth and lithium ion conductivity of lithium-oxide garnet for an all solid-state battery electrolyte. , Dalton Transactions 42 (2013), Nr. 36, S. 13112. – DOI: 10.1039/c3dt51795k
- [126] KALITA, D. ; LEE, S. ; LEE, K. ; KO, D. ; YOON, Y. : Ionic conductivity properties of amorphous Li-La-Zr-O solid electrolyte for thin film batteries. , Solid State Ionics 229 (2012), S. 14-19. – DOI: 10.1016/j.ssi.2012.09.011
- [127] LEE, Y. N.; YOON, Y. S.: Cycle stability increase by insertion of Li-La-Ta-O thinfilm electrolyte between cathode and solid electrolyte for all-solid-state battery., Thin Solid Films 579 (2015), S. 75-80. – DOI: 10.1016/j.tsf.2015.02.035
- [128] CHEN, R.-J. ; HUANG, M. ; HUANG, W.-Z. ; et al.: Sol-gel derived Li-La-Zr-O thin films as solid electrolytes for lithium-ion batteries. , Journal of Materials Chemistry A 2 (2014), Nr. 33, S. 13277. – DOI: 10.1039/c4ta02289k
- [129] KATSUI, H. ; GOTO, T. : Preparation of cubic and tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ film by metal organic chemical vapor deposition. , Thin Solid Films 584 (2015), S. 130-134. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.094
- [130] RIVIÈRE, J. C. (Hrsg.); MYHRA, S. (Hrsg.): Handbook of Surface and Interface Analysis. Informa UK Limited, 2009. – ISBN 978–1–4200–0780–0
- [131] SCHMIDT, B.; WETZIG, K.: Ion Beams in Materials Processing and Analysis. Springer Vienna, 2013. – ISBN 978–3–211–99356–9
- [132] CHEN, C. ; LI, Y.-F. ; QU, Y. ; CHAI, Z. ; ZHAO, Y. : Advanced nuclear analytical and related techniques for the growing challenges in nanotoxicology. , Chem. Soc. Rev. 42 (2013), Nr. 21, S. 8266. – DOI: 10.1039/c3cs60111k
- [133] MOSES, A. W. ; FLORES, H. G. G. ; KIM, J.-G. ; LANGELL, M. A.: Surface properties of LiCoO₂, LiNiO₂ and LiNi_{1-x}Co_xO₂. , Applied Surface Science 253 (2007), Nr. 10, S. 4782-4791. DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.10.044
- [134] OHNISHI, M.; MATSUOKA, O.; NOGI, H.; SAKAMOTO, T.: Observation of a LiCoO₂ Cathode Material of a Li-Ion Battery by High Spatial Resolution TOF-SIMS. , e-J. Surf. Sci. Nanotech. 10 (2012), Nr. 0, S. 207-209. – DOI: 10.1380/ejssnt.2012.207

- [135] VERYOVKIN, I.; TRIPA, C.; ZINOVEV, A.; et al.: TOF SIMS characterization of SEI layer on battery electrodes., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 332 (2014), S. 368-372. – DOI: 10.1016/j.nimb.2014.02.098
- [136] VICKERMAN, J. C.; BRIGGS, D.: ToF-SIMS Surface Analysis by Mass Spectrometry. IM Publications, 2001. – ISBN 978–1–901–01903–2
- [137] SENONER, M. ; UNGER, W. E. S.: SIMS imaging of the nanoworld: applications in science and technology. , J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012), Nr. 7, S. 1050. – DOI: 10.1039/c2ja30015j
- [138] DE SOUZA, R. A. ; MARTIN, M. : Secondary ion mass spectrometry (SIMS) a powerful tool for studying mass transport over various length scales. , phys. stat. sol. (c) 4 (2007), Nr. 6, S. 1785-1801. – DOI: 10.1002/pssc.200675227
- [139] ION-TOF GmbH: TOF.SIMS⁵ Superior Performance for all SIMS Applications. Online, Abruf: 28.02.2016
- [140] ILTGEN, K.; BENDEL, C.; BENNINGHOVEN, A.; NIEHUIS, E.: Optimized time-offlight secondary ion mass spectroscopy depth profiling with a dual beam technique., J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997), Nr. 3, S. 460. – DOI: 10.1116/1.580874
- [141] GREHL, T. ; MÖLLERS, R. ; NIEHUIS, E. : Low energy dual beam depth profiling: influence of sputter and analysis beam parameters on profile performance using TOF-SIMS. , Applied Surface Science 203-204 (2003), Nr. 0, S. 277-280. – DOI: 10.1016/S0169– 4332(02)00653–0
- [142] STORMS, H. A.; BROWN, K. F.; STEIN, J. D.: Evaluation of a cesium positive ion source for secondary ion mass spectrometry. , Analytical Chemistry 49 (1977), Nr. 13, S. 2023-2030. – DOI: 10.1021/ac50021a034
- [143] WILLIAMS, P. : The sputtering process and sputtered ion emission. , Surface Science 90 (1979), Nr. 2, S. 588-634. – DOI: 10.1016/0039–6028(79)90363–7
- [144] DELINE, V. R.; KATZ, W.; EVANS, C. A.; WILLIAMS, P.: Mechanism of the SIMS matrix effect., Appl. Phys. Lett. 33 (1978), Nr. 9, S. 832. – DOI: 10.1063/1.90546
- [145] WILSON, R.; ZAVADA, J.: Secondary ion mass spectrometry of dopant and impurity elements in wide bandgap semiconductors. , Materials Science and Engineering: R: Reports 73 (2012), Nr. 11-12, S. 101-128. – DOI: 10.1016/j.mser.2013.01.001
- [146] SMENTKOWSKI, V. S.: Quantitative imaging of trace B in Si and SiO2 using ToF-SIMS., J. Vac. Sci. Technol. A 33 (2015), Nr. 5, S. 05E107. – DOI: 10.1116/1.4921988
- [147] PFEIFER, J.-P. ; HOLZBRECHER, H. ; QUADAKKERS, W. ; BREUER, U. ; SPEIER, W.
 : Quantitative analysis of oxide films on ODS-alloys using MCs⁺-SIMS and e-beam SNMS.
 , Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 346 (1993), Nr. 1-3, S. 186-191.
 DOI: 10.1007/BF00321410

- [148] RIETMANN, T. : Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Sekundärionen auf die Nachweiseffizienz in der Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Dissertation, 2012
- [149] TAYLOR, G. : Disintegration of Water Drops in an Electric Field., Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 280 (1964), Nr. 1382, S. 383-397. – DOI: 10.1098/rspa.1964.0151
- [150] WANG, Z.; JIN, K.; ZHANG, Y.; WANG, F.; ZHU, Z.: ToF-SIMS depth profiling of insulating samples, interlaced mode or non-interlaced mode?, Surf. Interface Anal. 46 (2014), Nr. S1, S. 257-260. – DOI: 10.1002/sia.5419
- [151] NIEHUIS, E.; HELLER, T.; FELD, H.; BENNINGHOVEN, A.: Design and performance of a reflectron based time-of-flight secondary ion mass spectrometer with electrodynamic primary ion mass separation. , Journal of Vacuum Science & Technology A 5 (1987), Nr. 4, S. 1243-1246. – DOI: 10.1116/1.574781
- [152] RÄISÄNEN, J. : Analysis of lithium by ion beam methods. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 66 (1992), Nr. 1-2, S. 107-117. – DOI: 10.1016/0168–583x(92)96144–n
- [153] MIMA, K. ; GONZALEZ-ARRABAL, R. ; AZUMA, H. ; et al.: Li distribution characterization in Li-ion batteries positive electrodes containing $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.8} \text{Co}_{0.15} \text{Al}_{0.05} \text{O}_2$ secondary particles ($0.75 \le x \le 1.0$). , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 290 (2012), S. 79-84. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.08.016
- [154] HABRIOUX, A. ; SURBLE, S. ; BERGER, P. ; et al.: Nuclear microanalysis of lithium dispersion in LiFePO₄ based cathode materials for Li-ion batteries. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 290 (2012), S. 13-18. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.08.014
- [155] ANDRADE, E.; ROMERO NÚNEZ, A.; IBARRA PALOS, A.; et al.: Ion beam analysis of partial lithium extraction of LiMn₂O₄ by chemical delithiation., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 269 (2011), Nr. 4, S. 440-443. – DOI: 10.1016/j.nimb.2010.12.036
- [156] GONZALEZ-ARRABAL, R. ; PANIZO-LAIZ, M. ; FUJITA, K. ; et al.: Meso-scale characterization of lithium distribution in lithium-ion batteries using ion beam analysis techniques. , Journal of Power Sources 299 (2015), S. 587-595. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.022
- [157] BORHANI-HAGHIGHI, S. ; KIESCHNICK, M. ; MOTEMANI, Y. ; et al.: High-Throughput Compositional and Structural Evaluation of a $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_r$ Thin Film Battery Materials Library. , ACS Combinatorial Science 15 (2013), Nr. 8, S. 401-409. – DOI: 10.1021/co4000166

- [158] DIEUMEGARD, D. ; MAUREL, B. ; AMSEL, G. : Microanalysis of Flourine by nuclear reactions. , Nuclear Instruments and Methods 168 (1980), Nr. 1-3, S. 93-103. – DOI: 10.1016/0029–554x(80)91237–9
- [159] PANETA, V. ; KAFKARKOU, A. ; KOKKORIS, M. ; LAGOYANNIS, A. : Differential cross-section measurements for the ⁷Li(p,p_0)⁷Li, ⁷Li(p,p_1)⁷Li, ⁷Li(p,\alpha_0)⁴He, ¹⁹F(p,p_0)¹⁹F, ¹⁹F(p,\alpha_0)¹⁶O and ¹⁹F(p,\alpha_{1,2})¹⁶O reactions. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 288 (2012), S. 53-59. DOI: 10.1016/j.nimb.2012.07.020
- [160] MAYER, M. : SimNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik. Garching, Germany, 1997
- [161] SILVA, T. ; RODRIGUES, C. ; MAYER, M. ; et al.: MultiSIMNRA: A computational tool for self-consistent ion beam analysis using SIMNRA. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (2015). – DOI: 10.1016/j.nimb.2015.10.038
- [162] HEINZE, J. : Cyclovoltammetrie die Spektroskopie des Elektrochemikers. , Angew. Chem. 96 (1984), Nr. 11, S. 823-840. – DOI: 10.1002/ange.19840961104
- [163] BARNETT, N. W. ; PAYLING, R. ; NELIS, T. : Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy. The Royal Society of Chemistry, 2003 (RSC Analytical Spectroscopy Series). – X001–X004 S. – ISBN 978–0–85404–521–1
- [164] SPECTRUMA: GDA 750 HR. Version: 2013
- [165] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C. : Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie f ür Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. 2. Springer-Verlag, 2009. – ISBN 978–3–834–99434–9
- [166] JAIN, I.; AGARWAL, G.: Ion beam induced surface and interface engineering. , Surface Science Reports 66 (2011), Nr. 3-4, S. 77-172. – DOI: 10.1016/j.surfrep.2010.11.001
- [167] REED, S. J. B.: Scanning electron microscopy. Version: 2005. In: Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology. Cambridge University Press, 2005. – ISBN 9780511610561, 41-75. – Cambridge Books Online
- [168] NASTASI, M. ; MAYER, J. W.: Ion Implantation and Synthesis of Materials. 1. Aufl. Berlin Heidelberg : Springer Science & Business Media, 2007. – ISBN 978–3–540– 45298–0
- [169] HOFKER, W. K.; OOSTHOEK, D. P.; KOEMAN, N. J.; GREFTE, H. A. d.: Concentration profiles of boron implantations in amorphous and polycrystalline silicon., Radiation Effects 24 (1975), Nr. 4, S. 223-231. – DOI: 10.1080/00337577508240811
- [170] ZIEGLER, J. F. ; ZIEGLER, M. ; BIERSACK, J. : SRIM The stopping and range of ions in matter (2010). , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 268 (2010), Nr. 11-12, S. 1818-1823.
 - DOI: 10.1016/j.nimb.2010.02.091

- [171] MATTOX, D. M.: Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Second Edition. William Andrew, 2010. – ISBN 0815520379
- [172] THORNTON, J. A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. , Journal of Vacuum Science and Technology 11 (1974), Nr. 4, S. 666. – DOI: 10.1116/1.1312732
- [173] KELLY, P. ; ARNELL, R. : Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. , Vacuum 56 (2000), Nr. 3, S. 159-172. – DOI: 10.1016/s0042– 207x(99)00189–x
- [174] LOBE, S. : Persönliche Mitteilung. 2015
- [175] LOBE, S. ; DELLEN, C. ; FINSTERBUSCH, M. ; et al.: Radio frequency magnetron sputtering of Li₇La₃Zr₂O₁₂ thin films for solid-state batteries. , Journal of Power Sources 307 (2016), S. 684-689. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.054
- [176] KNOOPS, H. C. M. ; BAGGETTO, L. ; LANGEREIS, E. ; et al.: Deposition of TiN and TaN by Remote Plasma ALD for Cu and Li Diffusion Barrier Applications. , J. Electrochem. Soc. 155 (2008), Nr. 12, S. G287. – DOI: 10.1149/1.2988651
- [177] JUZA, R. ; HAUG, J. : Herstellung und Eigenschaften der Ternären Nitride von Chrom, Molybdän und Wolfram der Zusammensetzung Li₉MeN₅. , Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 309 (1961), Nr. 5-6, S. 276-282. – DOI: 10.1002/zaac.19613090506
- [178] TAPIA-RUIZ, N. ; SEGALÉS, M. ; GREGORY, D. H.: The chemistry of ternary and higher lithium nitrides. , Coordination Chemistry Reviews 257 (2013), Nr. 13-14, S. 1978-2014. – DOI: 10.1016/j.ccr.2012.11.008
- [179] WERNER, H. W.: Quantitative secondary ion mass spectrometry: A review. , Surface and Interface Analysis 2 (1980), Nr. 2, S. 56-74. – DOI: 10.1002/sia.740020205
- [180] DELLEN, C. ; GEHRKE, H.-G. ; MÖLLER, S. ; et al.: Time-of-flight secondary ion mass spectrometry study of lithium intercalation process in LiCoO₂ thin film. , Journal of Power Sources 321 (2016), S. 241-247. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.084
- [181] YOON, W.-S.; KIM, K.-B.: Synthesis of LiCoO₂ using acrylic acid and its electrochemical properties for Li secondary batteries. , Journal of Power Sources 81-82 (1999), S. 517-523. – DOI: 10.1016/s0378–7753(98)00226–2
- [182] TAKEUCHI, S.; TAN, H.; BHARATHI, K. K.; et al.: Epitaxial LiCoO₂ Films as a Model System for Fundamental Electrochemical Studies of Positive Electrodes., ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015), Nr. 15, S. 7901-7911. – DOI: 10.1021/am508512q
- [183] NAKAHARA, S. : Microporosity in thin films. , Thin Solid Films 64 (1979), Nr. 1, S. 149-161. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90554-6

- [184] WITTMAACK, K. : Basic requirements for quantitative SIMS analysis using cesium bombardment and detection of MCs⁺ secondary ions. , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 64 (1992), Nr. 1-4, S. 621-625. – DOI: 10.1016/0168–583x(92)95545–3
- [185] HOLLIGER, P. ; LAUGIER, F. ; DUPUY, J. C.: SIMS depth profiling of ultrashallow P, Ge and As implants in Si using MCs⁺₂ ions. , Surface and Interface Analysis 34 (2002), Nr. 1, S. 472-476. – DOI: 10.1002/sia.1341
- [186] LIAO, F. ; ŚWIATOWSKA, J. ; MAURICE, V. ; et al.: The influence of the electrolyte on chemical and morphological modifications of an iron sulfide thin film negative electrode. , Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015), Nr. 1, S. 619-629. – DOI: 10.1039/c4cp04041d
- [187] HART, F. X.; BATES, J. B.: Lattice model calculation of the strain energy density and other properties of crystalline LiCoO₂. , Journal of Applied Physics 83 (1998), Nr. 12, S. 7560. – DOI: 10.1063/1.367521
- [188] JANG, Y.-I. ; DUDNEY, N. J. ; BLOM, D. A. ; ALLARD, L. F.: High-Voltage Cycling Behavior of Thin-Film LiCoO₂ Cathodes. , J. Electrochem. Soc. 149 (2002), Nr. 11, S. A1442. – DOI: 10.1149/1.1511751
- [189] OUDENHOVEN, J. F. M.; LABOHM, F.; MULDER, M.; et al.: In Situ Neutron Depth Profiling: A Powerful Method to Probe Lithium Transport in Micro-Batteries. , Advanced Materials 23 (2011), Nr. 35, S. 4103-4106. – DOI: 10.1002/adma.201101819
- [190] KIKKAWA, J. ; TERADA, S. ; GUNJI, A. ; et al.: Chemical States of Overcharged LiCoO₂ Particle Surfaces and Interiors Observed Using Electron Energy-Loss Spectroscopy. , The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015), Nr. 28, S. 15823-15830.
 – DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02303
- [191] MYERS, S. : Ion-beam-induced migration and its effect on concentration profiles. , Nuclear Instruments and Methods 168 (1980), Nr. 1-3, S. 265-274. – DOI: 10.1016/0029-554x(80)91264-1
- [192] MOLODTSOV, S. L. ; GURBICH, A. F. ; JEYNES, C. : Accurate ion beam analysis in the presence of surface roughness. , J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008), Nr. 20, S. 205303. – DOI: 10.1088/0022–3727/41/20/205303
- [193] WILSON, R. G. ; MAGEE, C. W. ; STEVIE, F. A.: Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis. Wiley, 1989
- [194] LAETER, J. R.; BÖHLKE, J. K.; DE BIÈVRE, P.; et al.: Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). , Pure and Applied Chemistry 75 (2003), Nr. 6, S. 683-800. – DOI: 10.1351/pac200375060683
- [195] TOLPYGO, V. K.: The Morphology of Thermally Grown α -Al2O3 Scales on Fe-Cr-Al Alloys. , Oxidation of Metals 51 (1999), Nr. 5/6, S. 449-477. DOI: 10.1023/a:1018839227090

- [196] STANISLOWSKI, M.; WESSEL, E.; MARKUS, T.; SINGHEISER, L.; QUADAKKERS, W.: Chromium vaporization from alumina-forming and aluminized alloys. , Solid State Ionics 179 (2008), Nr. 40, S. 2406-2415. – DOI: 10.1016/j.ssi.2008.09.015
- [197] PARK, J. H.; HONG, W.-S.; PARK, J. S.; et al.: Aluminum Migration during Deposition of Li₇La₃Zr₂O₁₂ Thin Films on Aluminum Oxide Substrates. , ECS Transactions 53 (2013), Nr. 36, S. 1-4. – DOI: 10.1149/05336.0001ecst
- [198] WANG, Y.; LAI, W.: Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors Li₇La₃Zr₂O₁₂: The role of Ta substitution and H₂O/CO₂ exposure., Journal of Power Sources 275 (2015), S. 612-620. – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.062
- [199] ABBATTISTA, F. ; VALLINO, M. ; MAZZA, D. : New cubic and tetragonal phases in Ln³⁺-Ln⁴⁺-Li-O systems. , Materials Chemistry and Physics 15 (1986), Nr. 6, S. 495-503. – DOI: 10.1016/0254–0584(86)90055–6
- [200] SHIMONISHI, Y. ; TODA, A. ; ZHANG, T. ; et al.: Synthesis of garnet-type $Li_{7-x}La_3Zr_2O_{12-1/2x}$ and its stability in aqueous solutions. , Solid State Ionics 183 (2011), Nr. 1, S. 48-53. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.12.010
- [201] RANGASAMY, E. ; WOLFENSTINE, J. ; SAKAMOTO, J. : The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. , Solid State Ionics 206 (2012), S. 28-32. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.10.022

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energiedichte unterschiedlicher Batterietypen	1
2.1	Funktionsprinzip einer Batteriezelle	6
2.2	Korrelation Gibbs Energie und Zellspannung	9
2.3	Stabilitätsfenster des Elektrolyten	11
2.4	Materialüberblick Elektrodenwerkstoffe	12
2.5	Materialüberblick Elektrolytwerkstoffe	14
2.6	Planarer Aufbau Dünnschichtbatterie	16
2.7	LiCoO ₂ -Schichtstruktur	19
2.8	Ent-/Ladekurve für LiCoO ₂ \ldots	20
2.9	Konventionelle- und Dünnschichtkathode im schematischen Vergleich	21
2.10	Kristallorientierung $LiCoO_2$	22
2.11	Granatstruktur des $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	23
2.12	Lithiumpfad in tetragonalem $Li_7La_3Zr_2O_{12}$	24
3.1	SIMS-Sputterprozess	29
3.2	SIMS Oberflächenanalyse und Tiefenprofilierung	30
3.3	Aufbau ToF-SIMS IV	33
3.4	Aufbau Flugzeitmassenspektrometer	35
3.5	Rekonstruktion von SIMS-Daten	36
3.6	Messprinzip Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie	37
3.7	Grundlagen ${}^{7}\text{Li}(p,\alpha)^{4}\text{He-Kernreaktion}$.	39
3.8	Tandem-Beschleuniger Prinzip	41
3.9	Messprinzip Zyklovoltammetrie	42
3.10	Zellaufbau für CV-Messungen	43
4.1	Grundlagen Ionenimplantation	48
4.2	Schematischer Aufbau Zerstäubungsanlage	49
4.3	Magnetronanordnungen	50
4.4	Beschichtungsanlage CS800ES	53
5.1	SIMS-Profile für LiCoO ₂ auf Si-Substrat $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	58
5.2	SIMS-Profile für LiCoO ₂ auf CrN-Stromsammler und Si-Substrat $\ldots \ldots$	59
5.3	Substratrauheit im SIMS-Profil	60
5.4	Oberflächenbeschaffenheit MgO- und FeCrAlY-Substrat	61
5.5	SIMS-Profile $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ auf MgO und FeCrAlY-Substrat	63
5.6	Variation der ROI für Li _{6,6} La ₃ Zr _{1,6} Ta _{0,4} O ₁₂ auf FeCrAlY-Substrat	64
5.7	SIMS-Krater für $\rm Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ auf MgO- und FeCrAlY-Substrat	65

6.1	Zyklovoltammogramme für entladenen und geladenen Zustand von LiCoO $_2\text{-}$	
6.2	Schichten	68
	LiCoO ₂ -Schicht	69
6.3	Anordnung der SIMS-Krater auf den LiCoO ₂ -Proben	70
6.4	Qualitative SIMS-Profile einer ursprünglichen $LiCoO_2$ -Schicht	71
6.5	Qualitative SIMS-Profile einer entladene LiCoO ₂ -Schicht	72
$6.6 \\ 6.7$	Qualitative SIMS-Profile einer geladene LiCoO ₂ -Schicht	73
	geladenener LiCoO ₂ -Schicht	75
6.8	Qualitative SIMS-Profile zur Ortsabhängigkeit der Elementverteilung in ge-	
	ladenener LiCoO ₂ -Schicht	76
6.9	Gegenüberstellung der Fluorverteilung mit der Elementverteilung in zyklier- ton LiCoO. Schichten	77
6.10	Zyklovoltammogramme und spezifische Kapazitäten für den Vergleich von	11
	SIMS- und GDOES-Profilen	78
6.11	SIMS und GDOES-Profile für geladene $LiCoO_2$ -Schichten	79
6.12	REM-Oberflächenaufnahmen einer ursprünglichen LiCoO ₂ -Schicht nach der	
	Deposition	80
6.13	$Zyklovoltammogramm \ einer \ geladen en \ LiCoO_2\text{-}D{\ddot{u}}nnschichtkathode \ auf \ CrN-$	
	Strommsammler und Si-Substrat	82
6.14	REM-Oberflächenaufnahmen einer geladenen LiCoO ₂ -Schicht	82
6.15	REM-Bruchflächenaufnahme in Überlagerung mit dem SIMS-Profil einer ge-	
	ladenen LiCoO ₂ -Dünnschicht	83
6.16	XRD-Messung in Bragg-Brentano-Geometrie für LiCoO ₂ -Schichten im lith-	
	hiierten und delithiierten Zustand	85
6.17	XRD-Messung unter streifendem Einfall für eine geladene LiCoO ₂ -Schicht	86
6.18	Qualitative SIMS-Profile der LiCoO ₂ -Referenzproben	89
6.19	RBS- und NRA-Spektrum einer LiCoO ₂ -Referenzprobe	89
6.20	Quantitative SIMS-Profile der LiCoO ₂ -Referenzproben	91
6.21	Quantitative SIMS-Profile zur Elementverteilung in zyklierten LiCoO ₂ -Schich-	-
•	ten	93
6.22	Li/Co-Verhältnis in zyklierten LiCoO ₂ -Dünnschichten	94
6.22	SIMNRA-Simulation für stufenförmigen Li-Verteilungen in LiCoO ₂ -Schichten	01
0.20	mit varijerendem Konzentrations- und Schichtdickenverhältnis	95
6 24	NBA-Spektren für eine entledene und geledene Li CoO_{2} -Dünnschichtkethode	50
0.24	nach unterschiedlichen Bestrehlungszeiten	07
C OF	DDC und NDA Coolstron für eine entledene und reledene LiCeO. Colicht	91
0.20	RDS- und NRA-Spektren für eine entradene und geladene $LICOO_2$ -Schicht	98
7.1	Schematischer Aufbau der matrixangepassten Referenzproben	103
7.2	SIMS-Profile zur Sensitivität unterschiedlicher Implantate am Beispiel von	
	^{7}Li und ^{139}La implantiert in YSZ	104
7.3	SIMS-Profile zur Schädigung des Einkristalls am Beisniel von $90 Zr$ und $139 La$	101
	implantiert in LiAlO_2	105

7.4	SIMS-Profile zur Nachweisempfindlichkeit für Lithium am Beispiel von 7Li	
	implantiert in YSZ	106
7.5	SIMS-Profile zur Isotopenkorrektur der unterschiedlichen Implantate am Bei-	
	spiel von ⁷ Li und ⁹⁰ Zr implantiert in LaAlO ₃	107
7.6	Konzentrationsprofile für ${}^{7}Li$ und ${}^{90}Zr$ implantiert in LaAlO ₃	109
7.7	Probenaufbau der untersuchten $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten	111
7.8	Qualitative SIMS-Profile für Li _{6,6} La ₃ Zr _{1,6} Ta _{0,4} O ₁₂ -Dünnschichten nach Ab-	
	scheidung bei bei 150 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	112
7.9	2D-Sekundärionenbilder für Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}-Dünnschichten nach Abschei-	
	dung bei 150 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	114
7.10	SIMS-Profile zur zeitlichen Stabilität der Elementverteilung in	
	$Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten	115
7.11	SIMS-Profil zur Oberflächenreaktion von $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten	116
7.12	Bruchflächenaufnahmen für Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}-Dünnschichten nach Abschei-	
	dung bei einer Substratemperatur zwischen 150 °C und 800 °C	117
7.13	REM-Oberflächenaufnahmen für Li_{6,6}La_3 Zr_{1,6} Ta_{0,4} O_{12}-Dünnschichten nach Ab-	
	scheidung bei einer Substratemperatur von 150 °C und 800 °C \ldots	119
7.14	Röntgendiffraktogramme für $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten die bei Sub-	
	strattemperaturen zwischen 150 °C und 800 °C abgeschieden wurden	120
7.15	SIMNRA-Modell zur Elementverteilung in $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschich-	
	$\operatorname{ten}\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\$	121
7.16	RBS-Spektren für $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten	122
7.17	NRA-Spektren für $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$ -Dünnschichten	123
7.18	Li-Konzentrationen für Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}-Dünnschichten nach NRA $\ .$.	124
7.19	Quantitative SIMS-Profile für ${\rm Li}_{6,6}{\rm La}_3{\rm Zr}_{1,6}{\rm Ta}_{0,4}{\rm O}_{12}\text{-}{\rm D}{\ddot{u}}{\rm nnschichten}$	127
8.1	Design einer Dünnschichtbatterie für in-situ Analysen	135

Tabellenverzeichnis

2.1	Überblick Dünnschichtbatterien			17
3.1	Vergleich unterschiedlicher Analysemethoden $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$			27
$4.1 \\ 4.2$	Übersicht Implantationstiefe und -dosis	•	•	$52 \\ 53$
4.3	Depositonsparameter CrN			55
$4.4 \\ 4.5$	Depositions parameter $Li_{6,6}La_3Zr_{1,6}Ta_{0,4}O_{12}$	•		$\frac{55}{56}$
$6.1 \\ 6.2$	NRA- und RBS-Ergebnisse der LiCoO ₂ -Referenzprobe $\dots \dots \dots \dots$ RSF für LiCoO ₂ $\dots \dots \dots$		•	90 91
7.1 7.2 7.3	Isotopenverhältnisse für ${}^{7}Li$ und ${}^{90}Zr$ implantiert in LaAlO ₃ -Einkristall RSF für die matrixangepassten Referenzproben			108 110 110

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich. Den dortigen Kollegen möchte ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken.

Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater PD Dr. Martin Bram für die Betreuung meiner Arbeit, die vielen wertvollen Anregungen in dieser Zeit und die Übernahme des Hauptreferates. Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. Alfred Ludwig für die Kokorrektur der Arbeit und bei Prof. Dr. Marcus Petermann für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskomission.

Für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung der Arbeit bedanke ich mich bei Dr. Martin Finsterbusch und Dr. Uwe Breuer. Beide hatten stets ein offenes Ohr für meine Fragen und haben mit ihren anregenden Diskussionen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. Olivier Guillon und Dr. Hans Peter Buchkremer danke ich für ihre Unterstützung als Institutsleiter und dafür, dass sie mir die Teilnahme an einer Vielzahl von nationalen wie internationalen Konferenzen ermöglicht haben.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Kollegen der Batteriegruppe für die erfahrene Unterstützung und das freundschaftlichen Miteinander. Ein großes Dankeschön geht hier an Dr. Sandra Lobe, Dr. Hans-Gregor Gehrke und Dr. Manuel Krott, die unermüdlich Dünnschichten hergestellt haben, die ich dann mit der SIMS wieder in ihre Einzelteile zerlegen durfte. Thorsten Albrecht und Frank Vondahlen danke ich in diesem Zusammenhang für ihre Hilfe, wenn die Sputteranlagen wieder streikten. Bei Dr. Sven Uhlenbruck und Dr. Chih-Long Tsai bedanke ich mich für die vielen lehrreichen Diskussionen zur Herstellung von Dünnschichten und zur elektrochemischen Analyse dieser Schichten. Georg Teucher, Marie Guin, Anna Windmüller und Thorsten Reppert danke ich für den freundschaftlichen Zusammenhalt sowie für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die unterhaltsamen Momente im Büroalltag.

Neben den Mitgliedern der Batteriegruppe haben auch weitere Kollegen durch ihre Unterstützen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Hierzu gehören Dr. Doris Sebold und Dr. Egbert Wesel, denen ich für die REM-Messungen danke. Bei Dr. Yoo Jung Sohn bedanke ich mich für die XRD-Messungen. Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Sören Möller und Christian Scholtysik für die Ermöglichung der NRA-Messungen und die vielen Tipps, die mir bei der Auswertung dieser Messung stets weiter geholfen haben.

Für die Unterstützung bei verwaltungstechnischen Fragen danke ich Vicky Rostin und Stefan Weitz. Bei den Kollegen der IEK-1 Werkstatt bedanke ich mich für die unkomplizierte technische Umsetzung so mancher Idee. Rainer Kriescher danke ich für die Hilfe bei Problemen rund um die IT.

Zu guter Letzt gebührt der größte Dank meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Freundin für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung, die ich auf meinem bisherigen Weg erfahren durfte.

Band / Volume 350 **TRENDS 2015 – Transition to Renewable Energy Devices and Systems** ed. by D. Stolten and R. Peters (2016), 200 pp ISBN: 978-3-95806-195-8

Band / Volume 351 Dual Phase Oxygen Transport Membrane for Efficient Oxyfuel Combustion M. Ramasamy (2016), VIII, 136 pp ISBN: 978-3-95806-196-5

Band / Volume 352 **Transport, co-transport, and retention of functionalized multi-walled carbon nanotubes in porous media** M. Zhang (2016), VII, 112 pp ISBN: 978-3-95806-198-9

Band / Volume 353 Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg C. Ehlers, D. Klemp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers und A. Wahner (2016), IV, 93 pp ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354 Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp ISBN: 978-3-95806-200-9

Band / Volume 355 Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten D. Koch (2016), X, 120 pp ISBN: 978-3-95806-201-6

Band / Volume 356 Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten D. Krekel (2017), IX, 265 pp ISBN: 978-3-95806-203-0

Band / Volume 357 Korrosion metallischer Bipolarplatten in Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen V. Weißbecker (2017), viii, 194 pp ISBN: 978-3-95806-205-4

Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 358 Realistic Bandwidth Estimation in the Theoretically Predicted Radionuclide Inventory of PWR-UO2 Spent Fuel Derived from Reactor Design and Operating Data I. Fast (2017), XI, 129 pp ISBN: 978-3-95806-206-1

Band / Volume 359 Light Trapping by Light Treatment Direct Laser Interference Patterning For the Texturing of Front Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells T. Dyck (2017), vi, 172, XI pp ISBN: 978-3-95806-208-5

Band / Volume 360 Interface and Topography Optimization for Thin-Film Silicon Solar Cells with Doped Microcrystalline Silicon Oxide Layers C. Zhang (2017), VII, 156 pp ISBN: 978-3-95806-209-2

Band / Volume 361 Calibration and large-scale inversion of multi-configuration electromagnetic induction data for vadose zone characterization C. von Hebel (2017), ix, 123 pp ISBN: 978-3-95806-210-8

Band / Volume 362 **Process-based modelling of regional water and energy fluxes taking into account measured neutron intensities by cosmic-ray probes** R. Baatz (2017), xvi, 135 pp ISBN: 978-3-95806-211-5

Band / Volume 363 Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien C. Dellen (2017), vi, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-214-6

Weitere Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich unter http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp

Energie & Umwelt/ Energy & Environment Band/Volume 363 ISBN 978-3-95806-214-6

