

Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

Aiko Bünting

Dünnschichtelektroden für Lithium-Ionen-Batterien

Aiko Bünting

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft



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

Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

Aiko Bünting

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

Band / Volume 277

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-073-9

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
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 246 1 61-5368
Fax: +49 246 1 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 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 277

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2015)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-073-9

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

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Elektrodenstrukturen herzustellen, die für die Anwendung in Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien geeignet sind. Wird in Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien anstelle eines Flüssigelektrolyts ein Dünnschicht-Festelektrolyt verwendet, so kann die Sicherheit, Langlebigkeit und Energiedichte erhöht werden. Damit der Dünnschicht-Festelektrolyt flächendeckend und defektfrei auf der Elektrode abgeschieden werden kann, muss die Elektrode eine mikroskopisch glatte Oberfläche aufweisen. Elektroden mit dieser Eigenschaft lassen sich mittels physikalischer Gasphasenabscheidung herstellen.

Als Elektrodenmaterial wurde Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) gewählt. Kennzeichnend für LiFePO_4 sind eine gute Umweltverträglichkeit, ein geringer Preis und gute Sicherheitseigenschaften. Die LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden wurden über Magnetron-Kathodenzerstäuben hergestellt, das zu den Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung gehört.

Diese Arbeit zeigt, dass Wechselwirkungen zwischen Substrat und abgeschiedener LiFePO_4 -Schicht drastische Auswirkungen auf die Morphologie haben können. Sowohl auf Titan als auch auf Aluminium bilden sich eisenreiche Partikel an der Oberfläche der abgeschiedenen Schicht. Die eisenreichen Partikel an der Oberfläche der LiFePO_4 -Schicht auf Titan haben zum Teil säulenartige Strukturen mit Längen von mehreren hundert Nanometern. Eine Interdiffusion zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht wird mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie belegt.

Durch Verwendung von Titannitrid-Zwischenschichten wird die Interdiffusion zwischen dem Titan und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht stark reduziert. Dies verhindert die Ausbildung der eisenreichen Partikel, so dass die LiFePO_4 -Schicht eine mikroskopisch glatte Oberfläche besitzt, die für die Beschichtung mit einem Dünnschicht-Festelektrolyten geeignet ist. Gegenüber der direkten Abscheidung der LiFePO_4 -Schicht auf Titan unterbindet die Titannitrid-Zwischenschicht zusätzlich die Ausbildung weiterer Fremdphasen, wirkt sich positiv auf das Kristallisationsverhalten aus und sorgt für bessere elektrochemische Eigenschaften bei LiFePO_4 -Schichten mit Dicken von 80 nm und 160 nm. Ab Dicken von 320 nm sind die elektrochemischen Eigenschaften der LiFePO_4 -Schichten auf Titan besser. Generell wird jedoch nur ein Teil der theoretischen Kapazität genutzt.

Zur Steigerung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die LiFePO_4 -Schichten mit additivem Kohlenstoff ($\text{LiFePO}_4 + \text{C}$) abgeschieden. Die Kapazitätsausbeute kann hierdurch deutlich gesteigert werden. Diese Steigerung ist jedoch nicht nur auf die Anwesenheit des additiven Kohlenstoffes, sondern auch auf die Morphologie zurückzuführen. Mit zunehmender Abscheidedauer bildet sich bei den $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten eine faserartige Struktur mit deutlich vergrößerter Oberfläche aus. $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit ebener Oberfläche haben eine vergleichbare Kapazität wie reine LiFePO_4 -Schichten. Erst nachdem eine faserartige Struktur entstanden ist, steigt die Kapazitätsausbeute an.

Abstract

The aim of this work is to prepare electrode structures which are suitable for the application in lithium-ion thin film batteries. If in lithium-ion batteries a thin film solid electrolyte is used instead of liquid electrolyte, the safety, lifetime and energy density can be increased. To get a complete coverage by the solid electrolyte free of any defects, an electrode with a microscopic smooth surface is needed. Electrodes with this property can be produced by physical vapour deposition.

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) is chosen as the electrode material. The identifying features of LiFePO_4 are environmental sustainability, low costs and a high safety. LiFePO_4 thin films were obtained by magnetron sputtering which can be assigned to the physical vapour deposition techniques. This thesis shows that an interaction between substrate and deposited thin film can severely affect the morphology of the sample. On titanium as well as on aluminium iron-rich particles grow on the surface of the deposited thin-film. Some of the iron-rich particles on the surface of the deposited LiFePO_4 thin film on titanium have a rod-shape structure with lengths of several hundredths of nanometres. An interdiffusion between the titanium substrate and the deposited LiFePO_4 thin film is proved by secondary ion mass spectrometry (SIMS).

By using a titanium nitride interlayer the interdiffusion between titanium and deposited thin film is remarkably reduced. No iron-rich particles grow on the surface which is leading to microscopic smooth surface that can be coated with a thin film solid electrolyte by physical vapour deposition. In comparison with the direct deposition of the LiFePO_4 thin film on titanium, titanium nitride interlayers avoid additionally the formation of further impurity phases. Furthermore, titanium nitride has a positive influence on the crystallisation behaviour and improves the electrochemical performance for thin films with thicknesses of 80 nm and 160 nm. At thicknesses of 320 nm the electrochemical performance on titanium is superior. But in general, only a small amount of the theoretical capacity is used. To enhance the electrochemical performance, LiFePO_4 thin films with additional carbon ($\text{LiFePO}_4 + \text{C}$) have been deposited. These thin films have an increased utilization. However, the increase in utilization cannot be related only to the carbon present in the thin film, it can also be related to the morphology of the thin film. With increasing deposition time a fibre-like structure develops which has a much larger surface area. $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ thin films with a smooth surface have comparable capacities to that of pure LiFePO_4 thin films. The capacity is increased only after the fibre-like structure has developed.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Lithium-Ionen-Batterien	5
2.1.1	Aufbau und Funktionsweise	6
2.1.2	Korrelation Freie Gibbs-Energie und Spannung	8
2.1.3	Elektrolytstabilität	10
2.2	Lithium- und Lithium-Ionen-Festkörperbatterien	11
2.2.1	Herstellung von Dünnschicht-Batterien	12
2.2.2	Eigenschaften von Dünnschicht-Batterien	14
2.3	Materialien	15
2.3.1	Lithiumeisenphosphat	15
2.3.2	Titan, Aluminium	21
2.3.3	Titannitrid	21
3	Methoden	23
3.1	Herstellungsverfahren	23
3.1.1	Magnetron-Kathodenzerstäuben	23
3.2	Charakterisierungsmethoden	26
3.2.1	Bildgebende und optische Methoden	26
3.2.2	Strukturelle und chemische Charakterisierung	28
3.2.3	Elektrochemische Charakterisierung	33
4	Experimentelle Durchführung	37
4.1	Herstellung von Lithiumeisenphosphatpulver und Präparation eines Pulvertargets	37
4.1.1	Lithiumeisenphosphat-Pulversynthese	37
4.1.2	Herstellung eines Pulvertargets	37
4.2	Zerstäubungsanlage, verwendete Substrate und Reinigung	38
4.2.1	Substrate	39

4.3	Magnetron-Kathodenzerstäuben	40
4.3.1	Herstellung von Titan- und Titannitrid-Schichten	40
4.3.2	Herstellung von Lithiumeisenphosphat-Dünnschichtkathoden	41
5	Ergebnisse und Diskussion	43
5.1	Pulvereigenschaften und Abscheideverhalten des Pulvertargets	43
5.1.1	Pulvercharakterisierung	43
5.1.2	Abscheideverhalten des Pulvertargets	46
5.1.3	Pulvercharakterisierung nach Zerstäubungsprozessen	49
5.2	Kristallisationsverhalten von Dünnschicht-Lithiumeisenphosphat	51
5.3	Lithiumeisenphosphat-Dünnschichtelektroden auf Titansubstraten	56
5.3.1	Kristallisationsverhalten von Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schicht- dicke	56
5.3.2	Zyklovoltammetrie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke	60
5.3.3	Rasterelektronenmikroskopie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schicht- dicke	63
5.3.4	Zusammenfassung Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke . .	68
5.4	Lithiumeisenphosphat Dünnschichtelektroden auf Titannitrid-Zwischenschichten . .	69
5.4.1	Kristallisationsverhalten von Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schicht- dicke	69
5.4.2	Zyklovoltammetrie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke	71
5.4.3	Rasterelektronenmikroskopie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schicht- dicke	72
5.4.4	Sekundärionen-Massenspektrometrie an Lithiumeisenphosphat auf Titan und Titannitrid	73
5.4.5	Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften von Lithiumeisenphosphat auf Titan und Titannitrid	75
5.4.6	Zusammenfassung	81
5.5	Lithiumeisenphosphat auf Aluminiumsubstraten	83
5.5.1	Kristallisation von Lithiumeisenphosphat auf Aluminium	83
5.5.2	Elektrochemische Charakterisierung von Lithiumeisenphosphat auf Aluminium	84
5.5.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse an Lithi- umeisenphosphat auf Aluminium	86
5.5.4	Lithiumeisenphosphat auf Titannitrid beschichtetem Aluminium	87
5.5.5	Zusammenfassung	89

5.6	Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff	90
5.6.1	Eigenschaften von Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff in Ab- hängigkeit der Abscheidetemperatur	90
5.6.2	Eigenschaften von Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff in Ab- hängigkeit der Schichtdicke	103
5.7	Diskussion der elektrochemischen Eigenschaften von reinen und von Lithiumeisen- phosphatschichten mit additivem Kohlenstoff.	113
5.7.1	Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse	114
6	Zusammenfassung und Ausblick	119
6.1	Ausblick	121
	Literaturverzeichnis	123
	Abbildungsverzeichnis	141
	Tabellenverzeichnis	145
7	Anhang	147

1 Einleitung

Im Rahmen der von der Bundesregierung Deutschland geplanten Energiewende soll bis 2020 ein Ausstieg aus der Kernenergie und bis 2050 die Stromversorgung zu 80 % über erneuerbare Energien erfolgen [1]. Die Umstellung der Stromversorgung auf erneuerbare Energie hat zur Folge, dass Strom nicht mehr kontinuierlich durch die Nutzung von Kernenergie oder die Umwandlung fossiler Energieträger erzeugt wird, sondern, bei der Nutzung von Sonnen- und Windenergie, fluktuierend. Aufgrund der fluktuierenden Erzeugung kann mehr oder weniger Strom produziert werden als benötigt. Eine Möglichkeit, dieses Ungleichgewicht zu kompensieren, ist es, den Strom im Falle der Überproduktion zu speichern und im Falle einer Unterversorgung wieder abzugeben [2].

Neben Pumpspeicherwerken, Schwungrädern, Druckluftspeichern sind Batterien eine Möglichkeit den Strom in Zeiten der Überversorgung zu speichern [3]. Unter diesen Speichermethoden besetzen die Batterien das Segment der kurz- und mittelfristigen Speicher, die Fluktuationen im Minuten- bis Stundenbereich ausgleichen können [4]. Alle Batterien haben gemein, dass sie den Strom elektrochemisch über eine Oxidations-/Reduktionsreaktion speichern. Dabei bestehen sie grundlegend aus folgenden drei Hauptkomponenten [5]:

- die Anode (oder negative Elektrode)
- die Kathode (oder positive Elektrode)
- der Elektrolyt

Bei Stromabgabe wird die Anode durch die elektrochemische Reaktion oxidiert und die Kathode reduziert. Der Elektrolyt stellt den notwendigen Ladungstransfer in Form von Ionen zwischen den beiden Elektroden sicher.

Es kann zwischen verschiedenen Batterietypen, wie zum Beispiel Blei-Säure, Nickel-Cadmium, Natrium-Schwefel oder Lithium-Ionen unterschieden werden. Unter diesen Batterietypen zeichnet sich die Lithium-Ionen-Batterie durch einen hohen Wirkungsgrad, eine hohe Energiedichte, geringe Entladung und hohe Zyklenstabilität aus. Ferner können Lithium-Ionen-Batterien innerhalb eines vergleichsweise großen Temperaturfenster (-30°C bis 60°C [3]) betrieben werden [6]. Nachteilig sind hohe Kosten und Sicherheitsbedenken.

Die Sicherheitsbedenken sind in erster Linie auf den in konventionellen Lithium-Ionen-Batterien verwendeten organischen Flüssigelektrolyt zurückzuführen [7]. So kann es bei Aufheizen der Batteriezelle auf Temperaturen von circa 100 °C zu einer exothermen Reaktion zwischen dem Flüssigelektrolyt und den Elektroden kommen. Wird die hierdurch entstehende Wärme nicht ausreichend schnell abgeführt, kann sich die Reaktion beschleunigen und schließlich zur Zerstörung der Batteriezelle führen. Weiterhin kann es bei einer Überladung oder Überentladung zu einer Zersetzung des Kathodenmaterials unter Freisetzung von Sauerstoff kommen. Der freigesetzte Sauerstoff kann wiederum mit dem organischen Flüssigelektrolyt exotherm reagieren. Generell weisen die für den Flüssigelektrolyt verwendeten organischen Lösungsmittel einen geringen Flammpunkt von etwa 30 °C auf und stellen daher ein hohes Gefahrenpotential dar.

Ein Ansatz zur Erhöhung der Sicherheit und Langlebigkeit von Lithium-Ionen-Batterien ist, den organischen Flüssigelektrolyt durch einen anorganischen Festelektrolyt zu ersetzen, der nicht entflammbar ist und nicht mit den Elektroden reagiert [8–11]. Festelektrolyte haben jedoch den Nachteil, dass sie im Allgemeinen eine geringere Lithium-Ionen-Leitfähigkeit aufweisen als Flüssigelektrolyte [12]. Dieses Manko kann überwunden werden, in dem ein sehr dünner Festelektrolyt mit einer Dicke von etwa 1 µm verwendet wird [13]. Hierdurch wird die effektive Wegstrecke der Lithium-Ionen durch den Elektrolyt und damit die ohmschen Verluste reduziert [14, 15]. Solch dünne Festelektrolyte können zum Beispiel mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt werden [16, 17].

Ein erster Schritt, die Kosten von Lithium-Ionen-Batterien zu reduzieren, ist es Elektrodenmaterialien zu verwenden, die aus Elementen bestehen, die reichlich in der Natur vorkommen und somit kostengünstig sind [18]. Ein Elektrodenmaterial, das diese Anforderungen erfüllt, ist Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4). Bei diesem Material wird auf den Einsatz von teuren Übergangsmetallen wie Nickel und Kobalt [19], die in konventionellen positiven Elektroden wie Lithiumkobaltoxid (LiCoO_2) und Lithiumnickelmangankobaltoxid ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) eingesetzt werden, verzichtet. Daneben kann dem LiFePO_4 das Lithium vollständig entnommen werden, ohne dass es seine Stabilität verliert. Dies begründet die sehr guten Sicherheitseigenschaften von LiFePO_4 [20, 21]. Bei vollständiger Lithiumentnahme besitzt das LiFePO_4 eine mit 170 mAh/g vergleichsweise hohe spezifische Kapazität gegenüber konventionellen Elektrodenmaterialien wie LiCoO_2 (130 mAh/g) oder LiMn_2O_4 (110 mAh/g) [22].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, auf Basis des kostengünstigen und umweltverträglichen LiFePO_4 Elektrodenstrukturen zu entwickeln, die für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien mit Dünnschicht-Festelektrolyten geeignet sind. Dies ist nicht trivial, da der Dünnschichtelektrolyt besondere Anforderungen an die Morphologie des Kathodenmaterials stellt. So muss gewährleistet sein, dass der

Dünnschicht-Festelektrolyt auf der Elektrode gut haftet und diese fehlerfrei und vollständig bedeckt. Eine gute Haftung wirkt sich positiv auf den Transfer der Lithium-Ionen zwischen Elektrode und Elektrolyt aus. Eine vollständige, fehlerfreie Bedeckung ist Voraussetzung, um einen elektrischen Kurzschluss und damit ein Defekt der Batterie zu vermeiden [23]. Dünnschicht-Festelektrolyte, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung abgeschieden werden, können diese Anforderungen nur erfüllen, wenn die Elektrode eine gleichmäßige, ebene Oberfläche ohne Hinterschneidungen aufweist. Um solche Oberflächen zu realisieren, bieten sich Dünnschichtelektroden an, die ebenfalls mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt werden [24].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden mittels Magnetron-Kathodenzerstäuben, das zu den Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung gezählt wird, hergestellt. In der Literatur wird berichtet, dass LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden trotz Herstellung über die physikalische Gasphasenabscheidung eine hohe Rauigkeit aufweisen [25]. Daher liegt ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Herstellung von LiFePO_4 -Elektrodenstrukturen mit ebenen Oberflächen, die für eine Beschichtung mit einem Dünnschicht-Festelektrolyt geeignet ist. Hierbei wird insbesondere untersucht, in wie weit eine Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener LiFePO_4 -Schicht die resultierende Morphologie beeinflusst.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit, liegt auf der Untersuchung des Einflusses von additivem Kohlenstoff auf die elektrochemischen Eigenschaften. In Abschnitt 2.3.1 wird gezeigt, dass die elektrochemischen Eigenschaften der bisher hergestellten LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden noch nicht zufriedenstellend sind. Aus diesem Grund soll überprüft werden, in wie weit additiver Kohlenstoff die elektrochemischen Eigenschaften verbessern kann und welchen Einfluss die Morphologie auf die elektrochemischen Eigenschaften hat.

2 Grundlagen

2.1 Lithium-Ionen-Batterien

Lithium ist das Metall, welches mit $-3,04\text{ V}$ das höchste negative Redoxpotential gegenüber der Standardwasserstoffelektrode aufweist [16], wodurch im Vergleich zu herkömmlichen Batterien wie zum Beispiel Nickel-Cadmium, Metallanhydrid oder Blei-Säure höhere Spannungen erzielt werden können [26, 27]. Daneben ist es das Metall mit der geringsten Masse [28]. Aufgrund dieser Gegebenheiten wurde intensiv an einem kommerziellen Einsatz von Lithium als elektrochemischer Speicher gearbeitet und Anfang der 1970er in Form von primären, das heißt nicht-wiederaufladbaren, Batterien realisiert [6].

Ein breiter kommerzieller Einsatz von sekundären, das heißt wiederaufladbaren, Batterien mit Lithium als Anode scheiterte an den Sicherheitsrisiken, die der Einsatz von metallischem Lithium birgt. Durch das Wiederaufladen entstehen Dendriten auf der Oberfläche der Lithium-Anode, die mit fortlaufender Zyklierung bis zur Kathode anwachsen und so einen Kurzschluss erzeugen können [28]. Der hierdurch fließende Strom kann zum Schmelzen des Lithiums¹ führen [30]. Das geschmolzene Lithium ist hochreaktiv und kann explosionsartig mit dem organischen Elektrolyten reagieren. Dieses Sicherheitsrisiko konnte erst im Laufe der 1980er erfolgreich ausgeräumt werden, in dem auf den Einsatz von metallischem Lithium verzichtet wurde. Stattdessen wurden Materialien mit Schicht- oder Tunnelstrukturen verwendet, in die Lithium-Ionen eingelagert werden können. Da bei diesem Konzept das Lithium nicht metallisch, sondern nur in ionischer Form vorliegt, werden diese sekundären Batterien als *Lithium-Ionen-Batterie* bezeichnet. Anfang der 1990er gelang der Firma Sony mit diesem Konzept der kommerzielle Durchbruch, in dem es LiCoO_2 und Graphit als Einlagerungselektroden verwendete [31].

2.1.1 Aufbau und Funktionsweise

Der elementare Zellaufbau einer konventionellen Lithium-Ionen-Batterie, besteht, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, aus zwei *Stromsammlern*, einem *Separator*, einem *Elektrolyt* und zwei *Wirtselektroden*.

Die Stromsammler kontaktieren die beiden Elektroden elektrisch und können über einen externen Stromkreis miteinander verbunden werden. Der Separator trennt die Wirtselektroden räumlich und verhindert so einen elektrischen Kurzschluss durch direkten Kontakt. Daneben muss der Separator permeabel für den Elektrolyt sein. Dem Elektrolyt obliegt die Aufgabe, den Transfer der Lithium-Ionen zwischen den beiden Wirtselektroden sicherzustellen und einen elektronischen Kurzschluss zu vermeiden. Die Wirtselektroden dienen der elektrochemischen Einlagerung der Gastspezies, in diesem Fall der Lithium-Ionen, und bestimmen charakteristische Eigenschaften der Batteriezelle wie Spannung und Kapazität.

Um die Eigenschaften unterschiedlicher Wirtselektroden vergleichen zu können, wird die Kapazität auf das Gewicht (mAh/g) oder das Volumen (mAh/cm³) normiert. Die auf das Gewicht normierte Kapazität wird spezifische Kapazität und die aufs Volumen normierte Kapazität wird Kapazitätsdichte genannt. Durch Multiplikation mit der Spannung der Batterie kann die spezifische Energie (mWh/g) beziehungsweise Energiedichte (mWh/cm³) bestimmt werden.



Abbildung 2.1: Grundlegender Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie [32].

1 Schmelzpunkt von Lithium: 180,5 °C [29]

Für eine sich selbstständig entladende Lithium-Ionen-Batterie ist es essentiell, dass die eingelagerten Lithium-Ionen in den beiden Elektroden ein unterschiedliches chemisches Potential aufweisen. Durch den Ladevorgang werden die Lithium-Ionen gezwungen, sich über den Elektrolyt von der Elektrode mit dem geringeren zu der Elektrode mit dem höheren chemischen Potential zu bewegen. Zur Wahrung der Ladungsneutralität fließt eine korrespondierende Anzahl an Elektronen über den externen Stromkreis zur anderen Elektrode.

Beim Entladevorgang wandern die Lithium-Ionen spontan über den Elektrolyt zurück zur Elektrode in der sie ein geringeres chemisches Potential besitzen. Auch hier wird die Ladungsneutralität durch einen korrespondierenden Elektronenfluss über den externen Stromkreis zur entsprechenden Elektrode gewahrt. Ist ein Verbraucher an den externen Stromkreis angeschlossen, so können die Elektronen dort Arbeit verrichten.

Die Elektrode mit dem niedrigeren chemischen Potential wird als positive und die Elektrode mit dem höheren chemischen Potential als negative Elektrode bezeichnet. Daneben haben sich die Bezeichnungen Kathode für die positive Elektrode und Anode für die negative Elektrode etabliert, unabhängig davon, ob an der jeweiligen Elektrode gerade eine Reduktion oder Oxidation stattfindet.

Damit eine Lithium-Ionen-Batterie konkurrenzfähige Eigenschaften aufweist, muss das Kathodenmaterial grundsätzlich folgende Charakteristika aufweisen [27, 31, 33]:

- Das Material enthält ein leicht reduzier- und oxidierbares Ion, zum Beispiel das eines Übergangsmetalls
- Die Einlagerung der Lithium-Ionen hat eine hohe Gibbs-Energie
- Es kann eine große Menge Lithium aufnehmen (am besten mindestens ein Lithium-Atom pro Übergangsmetall-Atom)
- Es hat eine Wirtsstruktur, in der das Lithium reversibel mit möglichst kleiner Strukturänderung eingelagert werden kann
- Die Einlagerungs- und Auslagerungsreaktion sollte möglichst schnell erfolgen (gute Lithium-Ionen-Leitfähigkeit)
- Es hat ein geringes molares Volumen und eine geringe molare Masse
- Es hat eine hinreichende elektronische Leitfähigkeit
- Es ist sowohl chemisch als auch gegenüber Überladung und -entladung stabil

- Es ist kostengünstig, nicht giftig und umweltverträglich
- Es ist leicht herstellbar und handzuhaben

Das im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendete LiFePO_4 erfüllt ein Großteil dieser Kriterien sehr gut. Gegenüber klassischen Kathodenmaterialien wie LiCoO_2 zeichnet sich es insbesondere durch geringere Kosten, Unschädlichkeit, Umweltverträglichkeit sowie eine hohe Stabilität (sowohl chemisch als auch gegenüber Überladung und -entladung) und damit Sicherheit aus. Im Vergleich zum LiCoO_2 besitzt es jedoch eine geringere freie Gibbs-Energie und damit Spannung. Der Zusammenhang zwischen der freien Gibbs-Energie und der Spannung soll im Folgenden kurz dargestellt werden.

2.1.2 Korrelation Freie Gibbs-Energie und Spannung

Den Hauptbeitrag zur Änderung der freien Gibbs-Energie in Lithium-Ionen-Batterien liefert die variierende Lithium-Konzentration in den Wirtselektroden. Die Änderung der freien Gibbsenergie G in Abhängigkeit der Konzentration n der eingelagerten Gastionen ist als chemische Potential μ in Gleichung 2.1 definiert [34].

$$\mu = \frac{\delta G}{\delta n} \quad (2.1)$$

Die Differenz der chemischen Potentiale beider Elektroden ist gleich der Arbeit, die n Elektronen beim Durchqueren der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden verrichten. Demzufolge kann die resultierende Spannung einer Lithium-Ionen-Batterie aus dem chemischen Potential des Lithiums in den beiden Wirtselektroden über Gleichung 2.2 berechnet werden [31, 34].

$$V = -\frac{(\mu_{Li}^{Kat} - \mu_{Li}^{An})}{nF} \quad (2.2)$$

Hierbei steht V für die Spannung, μ_{Li}^{Kat} und μ_{Li}^{An} für das chemische Potential des Lithiums in der Kathode respektive Anode, n für die Anzahl der Elektronen und F für die Faraday-Konstante¹.

Das chemische Potential des Lithiums in der Wirtselektrode ist von der Bandstruktur der Wirtselektrode abhängig, die sich aus der Wechselwirkung der Atome der Wirtselektrode und des eingelagerten Lithiums ergibt [10, 31, 34]. Ein Vergleich der relevanten Energiebänder und deren Beitrag zur erzielbaren Spannung gegenüber Lithium ist schematisch für Graphit- (Li_xC_6 , Anode), Titansulfid- (Li_xTiS_2 ,

¹ Die Faraday-Konstante ist die Elektrizitätsmenge von 1 mol Elektronen. $F=96485 \text{ C/mol}$

Kathode), Kobaltoxid- (Li_xCoO_2 , Kathode) und Kobaltphosphat-Wirtselektroden (Li_xCoPO_4 , Kathode) in Abbildung 2.2 dargestellt. Bei den potentiellen Kathodenmaterialien bildet das 3p-Band des Schwefels oder das 2p-Band des Sauerstoffs das Valenzband im jeweiligen Material, welches eine intrinsische Limitierung in der erzielbaren Spannung darstellt [35].

Wie der Abbildung 2.2 zu entnehmen ist, liegt das Sauerstoff 2p-Band bei tieferen Energien als das Schwefel 3p-Band. Daher lassen sich mit oxidischen Übergangsmetallen höhere Spannungen realisieren. Für einen möglichst großen Energiegewinn beim Übergang der Elektronen von der Anode zur Kathode ist es generell erstrebenswert ein Kathodenmaterial zu verwenden, dessen Valenzband bei möglichst tiefer Energie liegt und dessen d-Band energetisch unmittelbar oberhalb der Valenzbandoberkante liegt.

Das oxidische 2p-Band bei den Phosphatmaterialien liegt bei noch tieferer Energie als bei den rein oxidischen Materialien, so dass sich bei dieser Materialklasse prinzipiell noch höhere Spannungen realisieren lassen. Das LiFePO_4 weist mit 3,4 V eine etwas geringere Spannung als das LiCoO_2 auf, da das d-Orbital des Eisens nicht in unmittelbarer Nähe der Valenzbandoberkante liegt. Höhere Spannungen sind mit anderen Übergangsmetallphosphaten wie LiMnPO_4 (4,1 V), LiCoPO_4 (4,7 V) oder LiNiPO_4 (5,1 V) zugänglich [36–38]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich LiFePO_4 betrachtet, da dieses die besseren elektrochemischen Eigenschaften aufweist [20, 21] und somit am vielversprechendsten für die Herstellung einer funktionierenden Dünnschichtelektrode ist.

Abbildung 2.2: Auftragung der Energie gegenüber der Zustandsdichte verschiedener Übergangsmetallklassen. Gezeigt ist die relative Lage des Fermi-Niveaus in Bezug auf das Fermi-Niveau von metallischem Lithium [10].

2.1.3 Elektrolytstabilität

Wie beschrieben, hängt die erzielbare Spannung bei gegebener Anode im Wesentlichen vom chemischen Potential des Lithiums im Kathodenmaterial ab. Durch geschickte Wahl des Kathodenmaterials können Spannungen von über 5 V realisiert werden [39]. Solche hohen Spannungen stellen große Anforderungen an die chemische Stabilität des Elektrolyten. Die Stabilität des Elektrolyten hängt von der energetischen Lage des höchsten besetzten (Valenzband (VB)) und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus (Leitungsband (LB)) ab. In Abbildung 2.3 ist das Energiebanddiagramm einer Zelle bei offener Klemmspannung gezeigt. In dieser Abbildung befindet sich der Elektrolyt in einem stabilen Zustand, da das chemische Potential der Anode und Kathode innerhalb der Bandlücke liegt. Hierdurch ist kein Elektronenübergang von der Anode ins Leitungsband (Reduktion des Elektrolyten) und vom Valenzband in die Kathode (Oxidation des Elektrolyten) möglich. Das Stabilitätskriterium von Elektrolyten kann durch Gleichung 2.3 ausgedrückt werden.

$$eV_{OC} = (\mu_{Li}^{An} - \mu_{Li}^{Kat}) < E_g \quad (2.3)$$

Hierbei steht V_{OC} für die offene Klemmspannung, e für die Elementarladung und E_g für die Bandlücke innerhalb des Elektrolyten.

Abbildung 2.3: Schematisches Energiediagramm einer Lithium-Ionen-Batterie bei offener Klemmspannung. Abhängig von der Lage des niedrigsten unbesetzten (Leitungsband (LB)) und des höchsten besetzten Energieniveaus (Valenzband (VB)) kann es zu einer Oxidation oder Reduktion des Elektrolyten kommen [32].

Dieses Konzept gilt genauso für Flüssigelektrolyte. Hier wird anstelle von Leitungsband die Abkürzung LUMO¹ und anstelle von Valenzband die Abkürzung HOMO² verwendet [40].

Bei konventionellen organischen Flüssigelektrolyten liegt das LUMO gegenüber Lithium bei ungefähr 1 eV und das HOMO bei ungefähr 4,7 eV [10]. In der Regel liegt das LUMO somit unterhalb des chemischen Potentials gängiger Anoden, wodurch es zu einer Reaktion zwischen Elektrolyt und Anode kommt [41]. Bei dieser Reaktion bildet sich eine passivierende Festelektrolyt-Zwischenphase³ (SEI) aus, wodurch die Reaktion gestoppt wird. Dennoch ist die Reaktion mit einem irreversiblen Lithiumverlust in den ersten Lade/Entladezyklen verbunden. Daneben können mit Flüssigelektrolyten keine Hochvolt-Kathodenmaterialien verwendet werden, die Spannungen größer 4,7 V erzielen würden.

Größere Bandlücken können mit anorganischen Festkörperelektrolyten realisiert werden, wodurch Reaktionen zwischen Elektrolyt und Elektroden vermieden und Hochvolt-Kathodenmaterialien genutzt werden können [8]. Auf diese Weise kann die Energiedichte und Langlebigkeit der Lithium-Ionen-Batterie erhöht werden.

2.2 Lithium- und Lithium-Ionen-Festkörperbatterien

Weitere Nachteile von organischen Flüssigelektrolyten sind die hohe Reaktivität bei erhöhten Temperaturen und der niedrige Flammpunkt von circa 30 °C, die ein großes Sicherheitsrisiko darstellen [7, 10]. Durch den Einsatz von anorganischen Festelektrolyten kann die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien erhöht werden, da diese weniger reaktiv und nicht leicht entflammbar sind. Festelektrolyte bieten folglich den Vorteil, dass sie langlebige und sichere Lithium-Ionen-Batterien mit einer hohen Energiedichte ermöglichen können.

Batterien mit Festelektrolyt und Festelektroden werden als Festkörperbatterie bezeichnet. Der prinzipielle Aufbau einer Lithium- oder Lithium-Ionen-Festkörperbatterie unterscheidet sich grundsätzlich nicht vom Aufbau einer herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterie, die in Abbildung 2.1 gezeigt ist. Auch bei der Festkörperbatterie werden die gleichen elementaren Bauteile (2 Elektroden, Stromsammler und Elektrolyt) verwendet, wobei der Festelektrolyt zusätzlich die Funktion des Separators übernimmt und diesen ersetzt.

Im Allgemeinen besitzen Festelektrolyte eine geringere Lithium-Ionen-Leitfähigkeit als Flüssigelektrolyte [12]. Ein Ansatz, dieses Defizit zu überwinden, ist die Konstruktion von sogenannten

¹ LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

² HOMO: highest occupied molecular orbital

³ engl. solid electrolyte interphase [42]

Dünnschicht-Festkörperbatterien. Bei diesen Batterien wird ein sehr dünner Festelektrolyt verwendet, dessen Dicke im Bereich von einigen hundert Nanometern bis zu wenigen Mikrometern liegt. Hierdurch wird der Weg der Lithium-Ionen durch den Elektrolyt verringert, wodurch die geringe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit kompensiert werden kann.

Die einzelnen Komponenten einer Dünnschicht-Batterie können mittels physikalischer Gasphasenabscheidung¹ (PVD) hergestellt werden [43]. Hierzu zählen Verfahren, wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen, thermisches Verdampfen, Kathodenzerstäubung oder gepulstes Laserstrahlverdampfen² (PLD) [24]. Hierbei hat sich insbesondere das Verfahren der Kathodenzerstäubung etabliert, da es sich durch gleichmäßige und dichte Schichten mit einer hohen Oberflächengüte auszeichnet, die auch großflächig abgeschieden werden können [24]. Nachteilig ist, dass die physikalische Gasphasenabscheidung keine Beschichtung von Hinterschneidungen zulässt [23].

2.2.1 Herstellung von Dünnschicht-Batterien

Der Aufbau einer mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellten Dünnschicht-Batterie ist schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt. Die Abscheidung der einzelnen Schichten muss so erfolgen, dass kein direkter Kontakt zwischen Anode und Kathode sowie zwischen dem Kathoden- und dem Anodenstromsammler besteht.

Als Grundlage wird ein Substrat benötigt, auf dem die nachfolgenden Schichten sukzessive abgeschieden werden können. Als Substrate können verschiedene Materialien, wie Metalle, Keramiken, Kunststoffe oder Silizium verwendet werden. Eine grundlegende Eigenschaft, die das verwendete Substrat aufweisen sollte, ist eine möglichst ebene Oberfläche, die frei von störenden Partikeln ist. Hierdurch wird die Gefahr potentieller Kurzschlüsse verringert.

Metallische Substrate haben den Vorteil, dass sie direkt als Stromsammler fungieren können. Daneben sind dünne Metallfolien, wie auch Kunststoffe flexibel, wodurch sich die Designmöglichkeiten der Batterie erweitern.

Wird ein isolierendes Substrat verwendet, so muss es mit einem Stromsammler beschichtet werden. Hierfür werden Platin, Gold, Nickel oder Vanadium verwendet [45–47].

Im nächsten Schritt wird auf den Stromsammler die Kathodenschicht abgeschieden. Als Kathodenschichten kommen die gleichen Materialien in Frage, die auch in herkömmlichen Lithium-Ionen-Batterien verwendet werden. So wurden bisher unter anderem LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 und V_2O_5 als Kathodenmaterialien eingesetzt [46, 48–50]. Für verbesserte elektrochemische Eigenschaften der Kathodenschichten ist es in der Regel notwendig, diese in einem zweiten Schritt bei erhöhten Temperaturen zu kristallisieren. Für LiCoO_2 und LiMn_2O_4 geschieht dies zum Beispiel bei Temperaturen im

¹ eng. physical vapor deposition

² engl. pulsed laser deposition



Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-Festkörperbatterie. Aufgrund der geringen Ausdehnung der einzelnen Schichten beträgt die Gesamtdicke der Batterie nur ca. $15\ \mu\text{m}$ [44].

Bereich von 300°C bis 800°C [44]. Dieser Kristallisationsschritt muss bei der Wahl des Substrates und des Stromsammlers berücksichtigt werden, weshalb Kunststoff- und Aluminiumsubstrate nur bedingt geeignet sind.

Auf die Kathode wird anschließend der Festelektrolyt aufgebracht. Ein häufig in Dünnschicht-Batterien verwendeter Festelektrolyt ist Lithiumphosphoroxynitrid (LiPON) [51, 52]. Dieser zeichnet sich durch eine mit etwa $10^{-6}\ \text{S/cm}$ ausreichende Lithium-Ionen-Leitfähigkeit aus. Weiterhin ist er über einen Spannungsbereich von 0 bis $5,5\ \text{V}$ zersetzungstabil.

Der LiPON Elektrolyt wird über Magnetron-Kathodenzerstäuben von Li_3PO_4 in stickstoffhaltiger Atmosphäre hergestellt. LiPON hat den großen Vorteil, dass es bei Raumtemperatur abgeschieden werden kann.

Als Anodenmaterial kann metallisches Lithium eingesetzt werden, welches über thermisches Verdampfen aufgebracht werden kann. Daneben wurden $\text{SiSn}_{0,9}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,7}$ (SiTON), SnN_x , InN_x und Zn_3N_2 als negative Elektrode eingesetzt [44, 53, 54]. Diese Anoden können auch bei Raumtemperatur durch Kathodenzerstäubung hergestellt werden können.

Weiterhin wurde gezeigt, dass Dünnschicht-Batterien auch ohne explizite Anodenschicht funktionieren können. In diesem Fall wird ein Stromsammler, wie zum Beispiel Kupfer, direkt auf den Elektrolyten aufgebracht. Das Lithium, welches der Kathode während des ersten Ladevorgangs entnommen wird, scheidet sich zwischen Festelektrolyt und Kupfer ab und bildet somit die Anode während des Ladens aus [55].

Wird eine Anode mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit verwendet, so kann auf die Abscheidung eines Stromsammlers verzichtet werden. Dies ist zum Beispiel bei der Verwendung von metallischem Lithium gegeben. Bei einer geringen elektrischen Leitfähigkeit kann der Elektronentransfer von und

zu der Elektrode durch einen Stromsammler unterstützt werden. Hierbei haben sich auf Anodenseite Kupfer, Titan oder Titannitrid als Stromsammler etabliert, die über Verdampfen oder Kathodenzerstäubung abgeschieden werden [56, 57].

In einem letzten Schritt kann eine Schutzschicht auf die Dünnschicht-Batterie aufgebracht werden, um eine Degradation der Batterie durch die Umgebungsluft zu vermeiden. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von metallischem Lithium notwendig. Als Schutzschicht wird z.B. ein Mehrlagensystems Parylene-C¹ und Titan eingesetzt [44].

Ein kritischer Punkt bei der Herstellung von Festkörperbatterien ist der notwendige Heizschritt zur Kristallisation des Kathodenmaterials. Dies ist ein wesentlicher Faktor, der bei der Wahl der übrigen Materialien sowie der Abfolge der Schichtabscheidung berücksichtigt werden muss. Prinzipiell wäre es auch möglich, eine Dünnschicht-Batterie aufbauend auf der Anode herzustellen. Dies hätte jedoch zur Folge, dass niedrigschmelzende Anodenmaterialien wie metallisches Lithium nicht eingesetzt werden könnten.

Insgesamt sollte die Dünnschicht-Batterie bei möglichst geringen Temperaturen hergestellt werden, da so zum einen der Energieverbrauch bei der Herstellung reduziert und zum anderen die Auswahl der verwendbaren Materialien erweitert ist. Schließlich ergibt sich eine höhere Variabilität in der Schichtabfolge, wodurch auch mehrlagige Festkörperbatterien hergestellt werden können. Diese bestehen aus mehreren einzelnen Dünnschicht-Batteriezellen, die aufeinander abgeschieden werden. Eine zweilagige Festkörperbatterie wurde von Baba et al. realisiert [47], bei der die einzelnen Schichten ohne zusätzlichen Heizschritt mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung sukzessive aufeinander abgeschieden wurden. Durch die Stapelung und Serienschaltung konnte die absolute Kapazität und erzielbare Spannung der Batterie erhöht werden.

2.2.2 Eigenschaften von Dünnschicht-Batterien

Festkörperdünnschicht-Batterien zeichnen sich durch eine hohe Zyklenstabilität und geringe Selbstentladungsrate aus. Daneben besitzen Dünnschicht-Batterien eine höhere spezifische Energie (mWh/g) und Energiedichte (mWh/cm³) als konventionelle Batterien, da bei Dünnschicht-Batterien auf den Einsatz von Bindern und Plastifizieren verzichtet werden kann und der Separator durch den wesentlich dünneren Festelektrolyt ersetzt wird [16].

¹ Inertes, hydrophobes und optisch transparentes Beschichtungsmaterial auf Polymerbasis, das chemisch aus der Gasphase abgeschieden wird. Der Grundbaustein ist ein Benzolring, an dem ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom ersetzt ist. Die chlorierten Benzolringe sind über Kohlenwasserstoffgruppen polymerisiert [58]

Aufgrund der geringen Reaktion zwischen Festelektrolyt und Elektroden bietet es sich an, Dünnschicht-Batterien großflächig herzustellen. Batterien mit einer effektiven Fläche von $170 \cdot 170 \text{ mm}^2$ konnten bereits realisiert werden [59]. Durch die Vergrößerung der nutzbaren Fläche kann die absolute Kapazität der Batterie erhöht werden und das Manko der geringen Schichtdicke und damit geringeren Kapazität teilweise ausgeglichen werden.

Unter der Voraussetzung, dass eine Dünnschicht-Batterie ohne metallisches Lithium hergestellt wird, können diese Batterien auch höheren Temperaturen widerstehen. Dies wurde zum Beispiel für Festkörperbatterien mit einem $\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{SiTON}$ Aufbau gezeigt [53]. Diese Batterie konnte für eine Stunde bei 250°C in Luft geheizt werden, ohne ihre elektrochemischen Eigenschaften zu verlieren. Dieser Temperaturbereich wurde gewählt, da viele elektronische Bauteile über das sogenannte Wiederaufschmelzlöten hergestellt werden, das in dem gewählten Temperaturbereich stattfindet. Somit können Dünnschicht-Batterien als integrierte Bauteile auf elektronischen Schaltungen eingesetzt werden.

Ein weiterer Einsatzbereich sind medizinische Implantate, wie z.B. Herzschrittmacher. Hier sind Festkörperbatterien besonders geeignet, da sie zuverlässig und langlebig sind und aufgrund des fehlenden Flüssigelektrolyten nicht auslaufen können. Daneben können Dünnschicht-Batterien als Stromquelle für Speicherelemente und Sensoren eingesetzt werden.

2.3 Materialien

2.3.1 Lithiumeisenphosphat

1997 wurde erstmals von Padhi et al. Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) als potentiell Kathodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen [60]. Die kennzeichnenden Merkmale von LiFePO_4 sind ein geringer Preis, eine hohe Umweltverträglichkeit und Unschädlichkeit, sowie sehr gute Sicherheitseigenschaften. Die theoretische spezifische Kapazität liegt bei etwa 170 mAh/g und die Kapazitätsdichte bei etwa 612 mAh/cm^3 . Die Dichte von LiFePO_4 beträgt $3,6 \text{ g/cm}^3$.

LiFePO_4 kristallisiert in orthorhombischer Struktur und wird der Raumgruppe Pmnb zugeordnet [20, 22]. Die Struktur ist entlang zwei verschiedener Blickrichtungen in Abbildung 2.5 dargestellt. Sie kann in Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder und Eisen-Sauerstoff-Oktaeder unterteilt werden, zwischen denen sich das Lithium befindet.

Aus der Struktur geht hervor, dass entlang der b-Achse eine Art Tunnel vorhanden ist, der für eine erhöhte Beweglichkeit der Lithium-Ionen entlang dieser Richtung spricht. Dies konnte durch Berechnungen und experimentell bestätigt werden [61–63]. Bei einer idealen Kristallstruktur ist LiFePO_4

Abbildung 2.5: Aufbau der LiFePO_4 Kristallstruktur mit Blickrichtung entlang der b- und c-Achse [20]. Die roten Kugeln symbolisieren den Sauerstoff und die weißen das Lithium.

somit ein eindimensionaler Lithium-Ionen-Leiter entlang der $[010]$ -Richtung. In realen Kristallen bilden sich jedoch Anti-Site Defekte aus, die zur Folge haben, dass sich Eisenatome auf Lithiumplätzen und umgekehrt Lithiumatome auf Eisenplätzen befinden. Hierdurch wird die Bewegung der Lithium-Ionen entlang der b-Richtung blockiert, wodurch die Lithium-Ionen-Leitfähigkeit absinkt [64]. In realen LiFePO_4 -Kristallen weisen daher die Lithium-Ionen entlang der b- und der c-Achse eine vergleichbare Leitfähigkeit auf. Dies wurde durch Messungen an Einkristallen bestätigt [65, 66].

Die grundlegende Arbeit von Padhi et al. zeigte, dass die Ein- und Auslagerung der Lithium-Ionen eine hohe Reversibilität und damit hohe Zyklenstabilität aufweist. Dies kann auf die geringe Strukturänderung zurückgeführt werden, die während des Aus- und Einbaus des Lithiums auftritt. Das vollständig lithiierte LiFePO_4 und das vollständig delithiierte FePO_4 unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Gitterkonstanten, weshalb das Volumen um lediglich 6,8 % schrumpft. Ferner wurde gezeigt, dass das LiFePO_4 im vollständig geladenem Zustand (FePO_4) eine gute thermische Stabilität besitzt [60]. Problematisch war dagegen, dass trotz moderater Ströme dem LiFePO_4 nur etwa 0,6 Li entnommen werden konnten und somit nur ein Teil der hohen spezifischen Kapazität von 170 mAh/g genutzt werden konnte.

Eine nahezu vollständige Ausnutzung der spezifischen Kapazität konnte erreicht werden, in dem die LiFePO_4 -Partikelgröße reduziert wurde [67]. Durch die Reduzierung der Partikelgröße wird die effektive Diffusionstrecke des Lithiums verringert und das Material kann effizienter genutzt werden. Weiterhin konnte die spezifische Kapazität gesteigert werden, in dem die LiFePO_4 -Partikel mit Kohlenstoff beschichtet wurden [68]. Reines LiFePO_4 besitzt bei Raumtemperatur eine geringe elektronische Leitfähigkeit im Bereich zwischen 10^{-7} S/cm und 10^{-9} S/cm [66, 69], so dass die Steigerung der spezifischen Kapazität auf eine verbesserte elektronische Leitfähigkeit zurückgeführt wurde [70].

Weitere Veröffentlichungen stellten jedoch in Frage, ob die effizientere Nutzung des LiFePO_4 allein auf die gesteigerte elektronische Leitfähigkeit zurückzuführen ist [69, 71, 72]. Die Beschichtung der LiFePO_4 -Partikel mit Kohlenstoff während der Herstellung hat zusätzlich zur Folge, dass das Partikelwachstum gehemmt und eine Agglomeration der Partikel verhindert wird [73–75]. Dass die elektrochemischen Eigenschaften im Wesentlichen durch die Partikelgröße und nicht durch die Kohlenstoffbeschichtung beeinflusst werden, wurde von Gaberscek et al. empirisch gezeigt [76]. In dieser Veröffentlichung wurden die spezifischen Kapazitäten aus neun unabhängigen Veröffentlichungen in Abhängigkeit der Partikelgröße miteinander verglichen. Es zeigte sich, dass die spezifische Kapazität linear mit der Partikelgröße abnimmt, unabhängig davon, ob die Partikel mit Kohlenstoff beschichtet sind oder nicht. Dies unterstreicht, dass die verbesserten elektrochemischen Eigenschaften nicht alleine auf eine gesteigerte elektronische Leitfähigkeit zurückgeführt werden können.

Dünnschicht-Lithiumeisenphosphat

Dünnschicht- LiFePO_4 wurde mit Hilfe verschiedener Verfahren hergestellt, zu denen unter anderem Aerosolabscheidung [77], elektrostatische Sprühabscheidung [78], Sol-Gel [79], gepulste Laserablation (PLD) [71, 80–90, 90–94] und Kathodenzerstäubung [25, 95–108] gehören. Die beiden letztgenannten Methoden sind die am meist publizierten Methoden zur Herstellung von Dünnschicht- LiFePO_4 und gehören zu den Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung. Im Folgenden wird nur auf die Eigenschaften der LiFePO_4 -Dünnschichten eingegangen, die mittels dieser Verfahren hergestellt worden sind, da die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten LiFePO_4 -Schichten ebenfalls mittels physikalischer Gasphasenabscheidung abgeschieden wurden.

Einen Überblick über die elektrochemischen Eigenschaften verschiedener LiFePO_4 -Dünnschichten gibt Abbildung 2.6. In Abbildung 2.6 a) ist die Kapazitätsdichte der PLD-Schichten und in Abbildung 2.6 b) die spezifische Kapazität der kathodenzerstäubten LiFePO_4 -Schichten gegenüber der Schichtdicke dargestellt. Im Allgemeinen nutzten Veröffentlichungen zu PLD-Schichten die

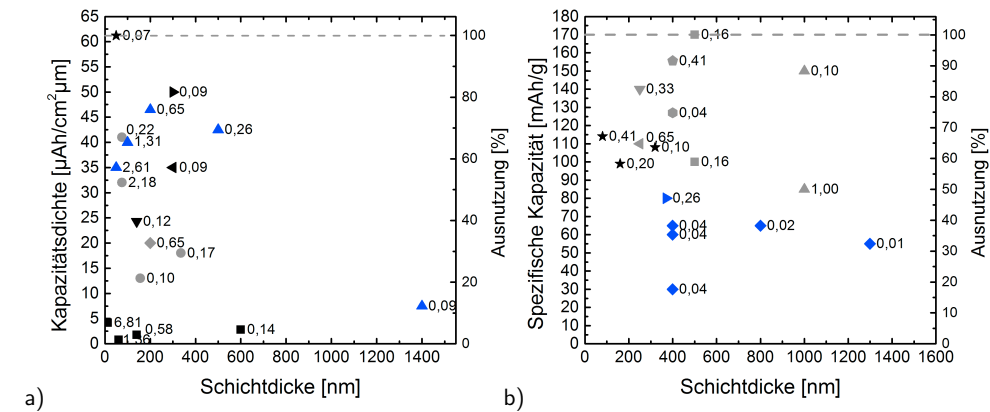


Abbildung 2.6: In Bild a) ist die Kapazitätsdichte der PLD-Schichten und in Bild b) die spezifische Kapazität der über Kathodenzerstäuben hergestellten Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Symbole mit gleicher Form in Bild a) oder Bild b) entstammen derselben Veröffentlichung. In beiden Bildern entsprechen schwarze Symbole reinen Schichten ohne Additiv, graue Symbole Schichten mit Kohlenstoff und blaue Symbole Schichten mit Silber als Additiv. Rechts neben den Symbolen ist die C-Rate angegeben, mit der die LiFePO_4 -Schicht geladen wurde. Die Daten wurden unterschiedlichen Veröffentlichungen entnommen [25, 71, 80–86, 95–103].

Einheit $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ und Veröffentlichungen zu kathodenzerstäubten Schichten die Einheit mAh/g . Zur besseren Vergleichbarkeit der beiden Werte ist auf der rechten Ordinate in Bild a) und b) die prozentuale Nutzbarkeit angegeben.

Sowohl die PLD-Schichten in Bild a) als auch die kathodenzerstäubten Schichten in Bild b) der Abbildung 2.6 zeigen ein ähnliches Verhalten, wobei die hergestellten PLD-Schichten im Mittel eine kleinere Schichtdicke aufweisen und mehr Proben ohne zusätzlichen Additiv untersucht wurden.

Folgende Schlussfolgerungen können gezogen werden:

- Die theoretische Kapazität wird in den meisten Fällen nicht erreicht. Trotz geringer C-Raten¹ von unter 1 C kann nur in vereinzelt Fällen mehr als 80 % der theoretischen Kapazität genutzt werden.
- Bei den PLD-Schichten und kathodenzerstäubten Schichten kann jeweils in nur einer Publikation die gesamte theoretische Kapazität genutzt werden. Die PLD-Schicht hat eine Dicke

¹ C-Rate: Die C-Rate entspricht der Zeit, die nötig ist, um eine Batterie bei einem konstanten Strom vollständig zu laden. Sie ergibt sich aus dem angelegten Strom [A] dividiert durch die theoretische Kapazität [Ah] der Elektrode. Die Rate 1 C entspricht einer Ladezeit von einer Stunde. Das Symbol C ist nicht mit der Einheit Coulomb [C] für die elektrische Ladung zu verwechseln.

von lediglich 50 nm und kann nur mit einer sehr geringen C-Rate vollständig geladen und entladen werden (Ladedauer > 10 Stunden). Bei den kathodenzerstäubten Schichten konnte die vollständige Kapazität nur im ersten Zyklus erreicht werden. Nach 20 Zyklen betrug die Kapazität nur noch etwa 100 mAh/g.

- Die nutzbare Kapazität wird mit zunehmender Schichtdicke geringer. Dies geht insbesondere aus den PLD-Schichten hervor. Bei den kathodenzerstäubten Schichten erreichen die 400 nm bis 500 nm dicken Schichten relativ hohe Kapazitäten. Bei höheren Schichtdicken wird der Kapazitätsertrag geringer. Einzig die 1000 nm dicke Schicht liefert mit 150 mAh/g noch akzeptable Kapazitäten, jedoch nur bei einer C-Rate von 0,1 C. Bei einer C-Rate von 1 C können nur noch 85 mAh/g genutzt werden.
- Schichten mit Additiv heben sich nicht wesentlich von den Schichten ohne Additiv ab. Dies fällt insbesondere bei den PLD-Schichten auf. Zwar können Schichten mit Additiv bei leicht höheren Laderaten zyklisiert werden und erreichen eine etwas höhere Kapazitätsausnutzung, jedoch liegen die Laderaten meist immer noch unterhalb 1 C und die Ausnutzung nur in seltenen Fällen oberhalb von 80 %.

Zusammenfassend zeigt sich, dass die elektrochemischen Eigenschaften von Dünnschicht-LiFePO₄ im Vergleich zu den Eigenschaften von konventionellen LiFePO₄-Pulverelektroden bisher noch nicht zufriedenstellend sind. So können zum Beispiel bei den Pulverelektroden auch bei C-Raten von 1 C noch Kapazitäten im Bereich von 150 mAh/g bis 160 mAh/g genutzt werden [72], wohingegen die LiFePO₄-Dünnschichtelektroden diese spezifischen Kapazitäten nur bei deutlich kleineren C-Raten erreichen. Weiterhin konnte auch der Einsatz von Additiven wie Silber und Kohlenstoff die elektrochemischen Eigenschaften bisher nicht in dem Ausmaß steigern, wie es bei Pulverelektroden der Fall ist.

Neben den rein elektrochemischen Eigenschaften ergeben sich aus den Publikationen weitere Erkenntnisse, die im Folgenden aufgelistet sind:

- Für verbesserte elektrochemische Eigenschaften ist immer ein Heizschritt notwendig, um die kristalline LiFePO₄-Olivinstruktur zu erhalten [87, 95, 100]. Dieser Heizschritt kann simultan während der Abscheidung oder anschließend erfolgen. Der Temperaturbereich, in dem LiFePO₄ mit guten Eigenschaften kristallisiert liegt zwischen 400 °C und 700 °C.
- Die kristallisierten LiFePO₄-Schichten weisen größtenteils eine erhöhte Rauigkeit auf [81, 82, 87, 88, 91, 95–97, 101]. Dabei konnte gezeigt werden, dass ein erhöhter Prozessdruck zu ebeneren Schichten führen kann [85].

- Sauvage et al. zeigten, dass bei reinen LiFePO_4 -Schichten nur ein kleiner Bereich nahe der Oberfläche elektrochemisch aktiv ist. Eine Vergrößerung der Oberfläche führt zu einer höheren Kapazitätsausbeute [71, 83].
- Ferner stellten Sauvage et al. fest, dass die Ursache für die limitierte elektrochemische Aktivität und damit begrenzte Kapazitätsausnutzung eher in der ionischen Leitfähigkeit als in der elektronischen Leitfähigkeit des LiFePO_4 liegt [71, 83]. Diese Beobachtung könnte erklären, weshalb das Einbringen von elektronisch-leitfähigen Additiven in die dünnen LiFePO_4 -Schichten die elektrochemischen Eigenschaften nur geringfügig verbesserte.
- Durch den notwendigen Heizschritt kann es zu einer Interdiffusion zwischen Substrat und LiFePO_4 -Schicht kommen [96]. Legrand et al. zeigte, dass die Interdiffusion zwischen einem MgO Substrat und der LiFePO_4 -Schicht zur Ausbildung von metallischen Eisen führen kann [94]. Diese Eisenpartikel wurden auch auf Silizium beobachtet [92].
- Bei einigen LiFePO_4 -Schichten wurde ein Ablösen vom Substrat beobachtet. Dieses Ablösen wurde zum einen auf Edelstahlsubstraten nach der elektrochemischen Charakterisierung [95] und zum anderen auf Siliziumsubstraten mit Platinstromsammeler bei LiFePO_4 -Schichten mit Dicken größer $1\text{ }\mu\text{m}$ [82] beobachtet. Das Ablösen von dickeren LiFePO_4 -Schichten kann ein Grund sein, weshalb die Kapazität mit zunehmender Schichtdicke geringer wird.

Insgesamt ergibt sich aus den bisherigen Veröffentlichungen zu LiFePO_4 -Dünnschichten, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt worden sind, dass zwar funktionierende LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden hergestellt werden konnten, die elektrochemischen Eigenschaften jedoch noch weiterer Optimierung bedürfen. Daneben ist darauf zu achten, dass die LiFePO_4 -Dünnschichten eine gute Haftung zum Substrat und eine geringe Rauigkeit aufweisen. Eine hohe Rauigkeit ist für den Einsatz von LiFePO_4 in einer Dünnschichtbatterie problematisch, da dies bei der nachfolgenden Abscheidung des Festelektrolyten die Wahrscheinlichkeit für Defekte erhöht, durch die Kurzschlüsse entstehen könnten. Die hohe Rauigkeit der hergestellten LiFePO_4 -Schichten könnte auch der Grund sein, weshalb es bisher noch keine Veröffentlichung zu einer funktionierenden Festkörperbatterie mit einer LiFePO_4 -Elektrode gibt [24]. Ferner zeigt sich, dass durch den Heizschritt eine Interdiffusion zwischen Substrat und LiFePO_4 stattfindet, die eine drastische Auswirkung auf die resultierende Struktur und Morphologie haben kann.

Daher liegt ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Wechselwirkung zwischen Substrat und LiFePO_4 -Schicht und wie diese die resultierende Struktur, Morphologie und elektrochemischen Eigenschaften beeinflusst. Schließlich soll der Einfluss von additivem Kohlenstoff auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht und ein Zusammenhang zwischen resultierender Struktur und den elektrochemischen Eigenschaften hergestellt werden.

2.3.2 Titan, Aluminium

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, benötigen Lithium-Ionen-Batterien neben den Elektroden und dem Elektrolyten auch Stromsammler, die Elektronen zu- und abführen. In konventionellen Lithium-Ionen-Batterien wird oft Aluminium als Stromsammler eingesetzt, da es ein preisgünstiges Metall mit einem geringen elektrischen Widerstand von $2,4 \cdot 10^{-6} \Omega cm$ und einer geringen Dichte von $2,7 g/cm^3$ ist [109]. Aluminium hat jedoch einen relativ geringen Schmelzpunkt von lediglich $660^\circ C$. Da für die Kristallisation von Dünnschicht- $LiFePO_4$ ein Heizschritt nötig ist, der im Bereich von $400^\circ C$ bis $700^\circ C$ liegt, könnte es während der Kristallisation bereits zum Schmelzen des Stromsammlers kommen.

Aus diesem Grund wird Titan als weiterer potentieller Stromsammler verwendet. Titan zeichnet sich durch einen moderaten Preis, eine geringe Dichte von $4,5 g/cm^3$ und einem elektrischen Widerstand von $42 \cdot 10^{-6} \Omega cm$ aus [110, 111]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α von Titan beträgt $8,4 \cdot 10^{-6} 1/K$ [112]. Der große Vorteil von Titan gegenüber Aluminium ist der deutlich höhere Schmelzpunkt, der bei $1668^\circ C$ liegt und somit weit oberhalb des Kristallisationsbereichs von Dünnschicht- $LiFePO_4$. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei $880^\circ C$ ein Phasenübergang von der hexagonalen zur kubisch-raumzentrierten Gitterstruktur stattfindet. Da dieser Phasenübergang mit einer Änderung der Gitterparameter verbunden ist, sollte das Überschreiten dieser Temperatur vermieden werden.

Titan besitzt eine gute Stabilität gegenüber gängigen flüssigelektrolyten [90], wodurch beschichtete Titansubstrate für die elektrochemische Charakterisierung mittels flüssigelektrolyten geeignet sind.

2.3.3 Titannitrid

Ein weiteres Material, dass für den Einsatz als Stromsammler in Frage kommt, ist Titannitrid (TiN). Im Titannitrid sind die Titanatome kubisch raumzentriert angeordnet und die Stickstoffatome sind in die freien Oktaederlücken eingelagert, weshalb von einer Einlagerungsverbindungen gesprochen wird [110]. Hierdurch weist das Titannitrid eine hohe chemische Stabilität auf, weshalb es sich für den Einsatz als Diffusionsbarriere eignet [57, 113, 114]. Daneben besitzt es einen geringen elektrischen Widerstand von etwa $16 - 22 \cdot 10^{-6} \Omega cm$ [110, 111]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α von Titannitrid beträgt $9,4 \cdot 10^{-6} 1/K$ [115]. Weitere Eigenschaften von Titannitrid sind ein hoher Schmelzpunkt und eine große Härte [116].

Titannitridschichten können verhältnismäßig einfach durch Gleichstrom-Kathodenzerstäuben von metallischem Titan in stickstoffhaltiger Atmosphäre bei Raumtemperatur abgeschieden werden.

3 Methoden

3.1 Herstellungsverfahren

Die für diese Doktorarbeit verwendeten Titan-, Titannitrid- und LiFePO_4 -Schichten wurden ausschließlich mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Bei diesem Verfahren wird ein festes Ausgangsmaterial zunächst in die Gasphase überführt und kondensiert anschließend auf einem Substrat [117, 118]. Über die Dauer des Prozesses kann die Dicke der Schicht eingestellt werden.

3.1.1 Magnetron-Kathodenzerstäuben

Das Magnetron-Kathodenzerstäuben ist ein Hochvakuumprozess, bei dem die Überführung des festen Ausgangsmaterials in die Gasphase durch Ionenbeschuss erfolgt. Die hierfür benötigten Ionen werden durch ein Prozessgas, das über eine angelegte Spannung ionisiert wird, generiert. In der Regel wird Argon als Prozessgas verwendet. Durch die Ionisierung der Gasatome entsteht ein Plasma, aus dem die positiven Ar^+ -Ionen durch die angelegte Spannung auf ein Target beschleunigt werden. Das Target enthält das Ausgangsmaterial, aus dem sich beim Aufprall der Ar^+ -Ionen Atome und Atomgruppen lösen, die in die Gasphase übergehen. Dieser Übergang von der festen in die gasförmige Phase durch Ionenbeschuss wird als Zerstäuben bezeichnet. Aufgrund des Hochvakuum liegt die mittlere freie Weglänge der Teilchen in der Gasphase in der Größenordnung des Abstandes zwischen Target und Substrat. Die Atome und Atomgruppen kondensieren auf dem Substrat und bilden eine Schicht aus, die mit fortschreitender Prozessdauer anwächst. Der schematische Aufbau einer Magnetron-Kathodenzerstäubungskammer ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

Unterhalb des Targets befindet sich das Magnetron, welches aus Permanentmagneten besteht und die Ausdehnung des Plasmas räumlich begrenzt. Das Magnetfeld ist so eingestellt, dass es hauptsächlich auf die Elektronen wirkt und diese auf Kreisbahnen zwingt. Hierdurch wird die Ionisationseffizienz und damit die Stromdichte erhöht. Ferner kann durch das Magnetron der gesamte Prozess bei geringeren Drücken aufrechterhalten werden. Nachteilig ist, dass durch die begrenzte Ausdehnung des Plasmas nicht die komplette Oberfläche des Targets genutzt wird und sich sogenannte Zerstäubungsgräben ausbilden [119].

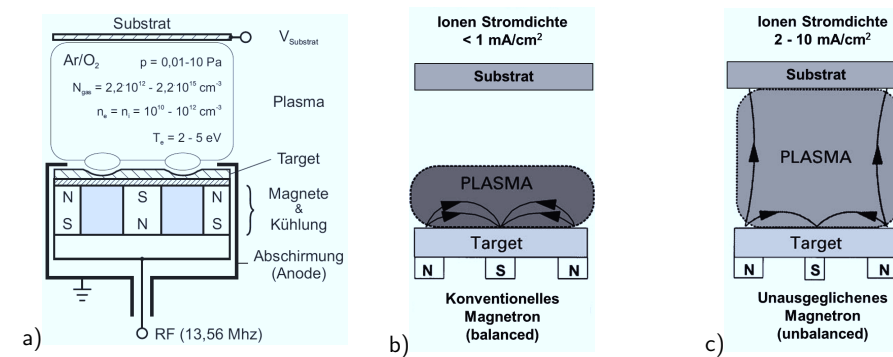


Abbildung 3.1: Bild a) zeigt den schematischen Aufbau einer Kathodenzerstäubungskammer. Weiterhin sind typische Prozessparameter angegeben, bei denen die Zerstäubungsprozesse durchgeführt werden [119]. In Bild b) ist die Magnetfeldlinienverteilung für den Betrieb mit ausgeglichenem (balanced) und in Bild c) die Magnetfeldlinienverteilungen für den Betrieb mit unausgeglichenem (unbalanced) Magnetron gezeigt [120].

Je nach Einstellung der Magnete kann das Plasma nur auf einen Bereich nahe der Targetoberfläche oder über einen größeren Bereich ausgedehnt sein. Begrenzen die Magnetfeldlinien die Ausdehnung des Plasmas auf einen Bereich nahe der Targetoberfläche, so wird von einem *ausgeglichene* (engl. balanced) Magnetron gesprochen. Bei einer Ausdehnung über einen größeren Bereich wird von einem *unausgegliehenen* (engl. unbalanced) Magnetron gesprochen. Die beiden Fälle sind in Abbildung 3.1 b) und c) gezeigt. Gegenüber dem ausgeglichenen ist die Ionenstromdichte zum Substrat beim unausgegliehenen Magnetron um ca. eine Größenordnung erhöht. Durch die höhere Ionenstromdichte wird die kinetische Energie und damit Mobilität der kondensierten Atome auf dem Substrat erhöht, wodurch sich dichtere Schichten ohne Einbußen in der Abscheiderate realisieren lassen [120, 121].

Weitere Faktoren, die einen Einfluss auf die kinetische Energie der kondensierten Atome an der Substratoberfläche haben, sind der Prozessdruck und die Substrattemperatur [123]. Daher kann die aufwachsende Struktur gezielt durch die gewählten Prozessparameter eingestellt werden [124].

Gleichstrom- und Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäuben

Beim Magnetron-Kathodenzerstäuben kann zwischen Gleichstrom- und Radiofrequenz-Modus unterschieden werden. Bei isolierenden Targetmaterialien ist ein Betrieb im Gleichstrom-Modus nicht möglich, da die erforderliche Spannung für einen ausreichend hohen Strom nicht realisierbar wäre [125]. Um elektrisch isolierende Materialien dennoch als Target verwenden zu können, muss der Prozess mit hochfrequentem Wechselstrom betrieben werden. Die Tatsache, dass die Impedanz



Abbildung 3.2: Abscheideraten in Abhängigkeit der angelegten Leistung von Schichten, die mittels Gleichstrom- und Radiofrequenz-Kathodenzerstäuben hergestellt wurden. In diesem Fall wurde ein Aluminium-Target verwendet [122].

eines Kondensators mit steigender Frequenz abnimmt, wird hierbei genutzt. Typischerweise wird eine Frequenz von 13,56 MHz verwendet [125]. Diese liegt im Radiofrequenzbereich und ist damit namensgebend für diesen Modus.

Bei leitenden Targetmaterialien kann das Kathodenzerstäuben sowohl im Gleichstrom- als auch im Radiofrequenz-Modus erfolgen. Nachteilig beim Radiofrequenz-Magnetron-Zerstäuben ist jedoch die generell geringere Abscheiderate, die etwa halb so groß ist wie die Abscheiderate im Gleichstromverfahren [122]. Ein Vergleich der Abscheiderate von Schichten, die im Gleichstrom und im Radiofrequenz-Modus hergestellt wurden, ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Grundsätzlich ist deshalb bei ausreichend leitfähigen Targets das Gleichstrom- dem Radiofrequenz-Verfahren vorzuziehen.

Aus der Abbildung 3.2 geht ferner hervor, dass die Abscheiderate im dargestellten Leistungsfenster proportional zur angelegten Leistung ist. Dies ist eine typische Eigenschaft für kathodenzerstäubte Schichten [125].

3.2 Charakterisierungsmethoden

3.2.1 Bildgebende und optische Methoden

Rasterelektronenmikroskop

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine bildgebende Methode zur Charakterisierung von Proben. Zur Bildgebung wird ein fokussierter Elektronenstrahl genutzt, wodurch eine laterale Auflösung im Bereich von 10 nm erreicht werden kann. Für die Rasterelektronenmikroskopie können vakuumstabile Proben mit einer hinreichenden elektrischen Leitfähigkeit verwendet werden. Isolierende Proben laden sich aufgrund des kontinuierlichen Elektronenbeschusses auf, wodurch Probleme bei der Bildgebung auftreten. Dieses Manko kann umgangen werden, indem isolierende Materialien mit einer dünnen leitfähigen Schicht, zum Beispiel aus Platin, Gold, oder Kohlenstoff, beschichtet werden.

Der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Probe, die Elektronenquelle und der Strahlengang befinden sich dabei unter Vakuum, damit die Elektronen nicht an Molekülen gestreut werden. Als Elektronenquelle kann ein Wolfram-Filament genutzt werden, aus dem die Elektronen thermisch emittiert werden. Die emittierten Elektronen werden durch eine Spannung im Kilovolt-Bereich auf eine Anode beschleunigt. Durch einen sogenannten Wehnelt-Zylinder findet eine erste Fokussierung der Elektronen auf einen Punkt unterhalb der Anode statt. Die Anode besitzt eine Öffnung, so dass die Elektronen diese passieren können. Nach der Anode wird der Elektronenstrahl über ein elektromagnetisches Linsensystem gelenkt und mittels elektromagnetischer Objektivlinse auf die Probe fokussiert. Durch Ablenkspulen kann der fokussierte Strahl gezielt über die Oberfläche gefahren und die Probe so gerastert werden [126, 127].

Beim Auftreffen der Elektronen auf die Proben kann es zu einer Ionisation der Probenatome kommen, durch die Sekundärelektronen und Röntgenstrahlung erzeugt werden. Die erzeugte Röntgenstrahlung kann mittels energiedispersiver Röntgenanalyse zur Identifizierung der in der Probe enthaltenen Elemente genutzt werden. Dieses Verfahren zur chemischen Analyse wird in Abschnitt 3.2.2 im Detail beschrieben. Die kinetische Energie der Sekundärelektronen liegt im Bereich von wenigen Elektronenvolt, so dass die Austrittstiefe der Sekundärelektronen auf wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche beschränkt ist. Da die Sekundärelektronen nur aus einem Bereich nahe der Oberfläche entstammen, lassen Sekundärelektronenbilder Rückschlüsse auf die Topographie zu.

Weiterhin können die Elektronen (nahezu) ohne Energieverlust ((quasi-)elastisch) an einem oder mehreren Atomkernen gestreut werden. Dabei kann der Streuwinkel so groß werden, dass die Elektronen die Probe verlassen und somit entgegen des einfallenden Elektronenstrahls zurück gestreut werden. Die (quasi-)elastisch gestreuten Elektronen, die die Probe verlassen, werden als Rückstreuungselektronen bezeichnet und können über einen Detektor gezählt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass



Abbildung 3.3: Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops [126].

Rückstreuelektronen die Probe verlassen, steigt mit zunehmender Ordnungszahl an. Aus diesem Grund erscheinen Bereiche mit hoher mittlerer Ordnungszahl im Rückstreuelektronenbild heller als Bereiche mit niedriger mittlerer Ordnungszahl. Damit lassen Rückstreuelektronenbilder Rückschlüsse auf die Elementverteilung zu. Die Austrittstiefe der Rückstreuelektronen liegt im Bereich einiger μm und ist damit größer als die der Sekundärelektronen. Durch den längeren Weg der Rückstreuelektronen durch die Probe ist das Auflösungsvermögen der Rückstreuelektronen schlechter als das der Sekundärelektronen [128].

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde mit einem Zeiss Ultra 55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Deutschland) oder einem Hitachi TM 3000 Rasterelektronenmikroskop (Hitachi High-Technologies Europe GmbH, Deutschland) durchgeführt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden die Proben mit einer dünnen Platinschicht beschichtet.

Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine optische Methode, mit der unter anderem die Dicke von dünnen Schichten im Nanometer- oder Mikrometerbereich bestimmt werden kann [129].

Bei der Ellipsometrie wird die Polarisationsänderung von Licht durch die Wechselwirkung mit einer Probe gemessen. Das Licht mit bekannter Polarisation wird durch einen Laser erzeugt, auf die

Probe gerichtet, dort von der Probe reflektiert oder transmittiert und die Änderung der Polarisierung schließlich mit Hilfe eines Detektors gemessen. Um aus der gemessenen Polaritätsänderung die Schichtdicke oder optischen Eigenschaften zu ermitteln, muss das untersuchte System mittels eines physikalischen Modells beschrieben werden, wofür Eigenschaften des Materials bekannt sein müssen. So muss zum Beispiel für die unmittelbare Bestimmung der Schichtdicke aus einer Messung der Brechungsindex bekannt sein.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Schichtdicken von Dünnschicht-LiFePO₄ mit Hilfe eines SE 400 advanced Ellipsometers (SENTECH Instruments GmbH, Deutschland) bestimmt.

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung durch Laserbeugung

Die Partikelgrößen von synthetisierten Pulvern wurden über Laserbeugung bestimmt. Bei diesem Verfahren werden die Pulverpartikel mit Hilfe eines flüssigen Mediums durch einen Laserstrahl geführt. Der Laserstrahl wird an den Partikeln gebeugt und es ergeben sich in Abhängigkeit der Partikelgröße unterschiedliche Beugungsmuster. Auf Grundlage eines theoretischen Modells kann aus den Beugungsmustern schließlich die Partikelgrößenverteilung bestimmt werden [130].

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Partikelgrößenverteilungen wurden auf Basis der Fraunhofer-Theorie bestimmt. Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung wurde ein HORIBA LA-950 System (Retsch Technology GmbH, Deutschland) eingesetzt.

3.2.2 Strukturelle und chemische Charakterisierung

Röntgenbeugung

Mit Hilfe der Röntgenbeugung können kristalline Phasen identifiziert und Texturierungen erkannt werden [132, 133]. Das grundlegende Prinzip beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlung an den Elektronenhüllen periodisch angeordneter Atome.

Bei der Röntgenbeugung wird auf die Probe ein monochromatischer Röntgenstrahl unter variierendem Winkel θ gerichtet. Die Röntgenstrahlung trifft auf die Probe und wird dort gebeugt. In den meisten Fällen interferieren die gebeugten Röntgenstrahlen destruktiv. Unter bestimmten Winkel kann die gebeugte Röntgenstrahlung jedoch konstruktiv interferieren. Die Bedingung, unter der es zur konstruktiven Interferenz kommt, kann mathematisch mittels der *Bragg-Gleichung* (Gleichung 3.1) beschrieben werden.

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.1)$$

Abbildung 3.4: Graphische Darstellung und Herleitung der Bragg Gleichung [131].

Hierbei ist d_{hkl} der Netzebenenabstand¹, θ der Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Strahl, n eine natürliche Zahl und λ die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung. Der Strahlengang zur Herleitung der Bragg-Gleichung ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

Durch systematische Variation des Winkels zwischen der Probe und dem einfallenden Röntgenstrahl und Detektion der gebeugten Röntgenstrahlung wird das charakteristische Beugungsmuster gemessen. Winkel unter denen die Bragg-Gleichung erfüllt ist, weisen im Beugungsmuster Reflexe mit im Vergleich zum Untergrund hoher Intensität auf. Die gemessenen Beugungsmuster können über eine Software mit bekannten Beugungsmustern kristalliner Phasen verglichen und zugeordnet werden.

Zur Untersuchung von dünnen Schichten kann das Verfahren des *streifenden Einfalls* angewendet werden. Bei diesem Verfahren wird der Röntgenstrahl unter einem flachen Winkel ($< 5^\circ$) auf die Probe gerichtet. Die Weglänge des Röntgenstrahl durch die dünne Schicht wird hierdurch erhöht und der Röntgenstrahl dringt insgesamt weniger tief in die Probe ein. Dies kann die Reflexintensität der dünnen Schicht erhöhen und störende Substratreflexe vermeiden [134, 135].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgenbeugungsexperimente wurden mit einem Bruker D4 Endeavour Gerät (Bruker AXS, Germany) durchgeführt. Es wurde monochromatische Kupfer K_α -Strahlung verwendet. Der Winkelbereich lag im Bereich zwischen $2\theta = 10^\circ$ und $2\theta = 80^\circ$ und die 2θ -Schrittweite betrug $0,02^\circ$. Sofern nicht anders angegeben, betrug die Messzeit je Schritt 0,75 Sekunden.

Energiedispersive Röntgenanalyse

Bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) wird charakteristische Röntgenstrahlung zur Elementidentifizierung genutzt. Durch den Beschuss der Atome mit Elektronen werden Elektronen aus ihren Schalen herausgeschlagen und leere Plätze (Vakanzen) erzeugt. Diese leeren Plätzen

¹ Netzebenen sind mathematische Ebenen, die zur Beschreibung von Kristallflächen genutzt werden.

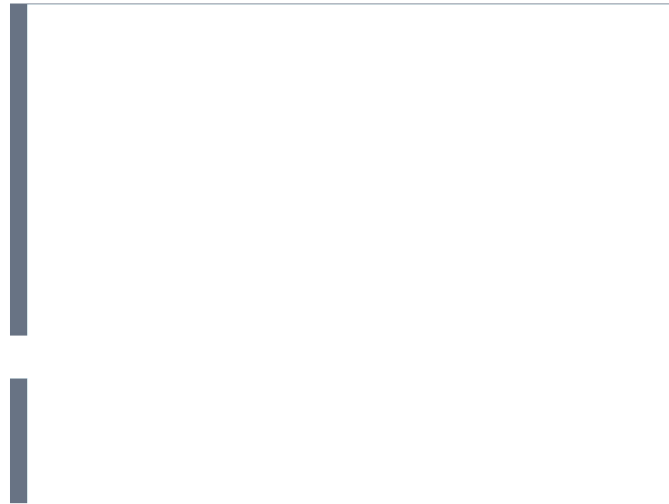


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Elektronenbeschuss [136].

werden nun von Elektronen aus energetisch höheren Schalen besetzt. Hierbei wird Energie frei, die in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung emittiert wird. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Der Abstand zwischen den Schalen ist elementspezifisch, so dass die Energie der charakteristischen Röntgenstrahlung bestimmten Elementen zugeordnet werden kann. In der Regel können mittels energiedispersive Röntgenanalyse alle Elemente ab Natrium detektiert werden, abhängig von den Detektoreigenschaften [137].

Um mit dieser Methode quantitative Aussagen treffen zu können, ist eine Kalibration notwendig oder ein ZAF-Korrektur-Algorithmus muss angewendet werden. Dieser ZAF-Korrektur-Algorithmus berücksichtigt die Ordnungszahl (Z), die Absorption (A) und Fluoreszenz (F) der Atome in der Probe [138]. Für eine erfolgreiche Anwendung des ZAF-Korrekturalgorithmus ist eine Gleichverteilung der Atome im Bereich der Anregungsbirne erforderlich. Dies ist bei dünnen Schichten, deren Dicke geringer als die Austrittstiefe der Röntgenstrahlung ist, nicht gegeben. Um quantitative Aussagen über dünne Schichten im Nanometer- bis Mikrometerbereich treffen zu können, muss daher zusätzlich der Einfluss des Substrates berücksichtigt werden.

Die energiedispersive Röntgenanalyse wurde mit einer INCA EDX Einheit (Oxford instruments, United Kingdom) durchgeführt, die an das Zeiss Ultra 55 Rasterelektronenmikroskop angeschlossen war.

Sekundärionen-Massenspektrometrie

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie ist eine nicht-zerstörungsfreie Methode zur Elementidentifizierung, die im Hochvakuum stattfindet. Bei diesem Prozess werden Primärionen über eine angelegte Spannung auf die zu untersuchende Probe beschleunigt. Durch die Kollision mit der Probe werden aus dieser ein- und mehratomige Sekundärionen herausgeschlagen, die über ein Massenspektrometer aufgetrennt und mittels Detektor detektiert werden können. [139]. Die einzelnen Komponenten der Sekundärionen-Massenspektrometrie sind in Abbildung 3.6 gezeigt.

Der Primärionenstrahl kann gezielt über die Probenoberfläche gerastert werden, so dass die Elemente lokal aufgelöst identifiziert werden können. Durch Begrenzung der Primärionenenergie auf einen Bereich zwischen 0,1 keV und 25 keV beschränkt sich die Austrittstiefe auf die oberste Atomlage der Probe. Durch gezieltes Abtragen einzelner Atomlagen kann ein Tiefenprofil erstellt werden.

Die Sekundärionenausbeute pro auftreffendes Primärionen schwankt über einen Bereich von 10^{-5} bis 10^3 und ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie zum Beispiel von der Art und der Energie des Primärions, dem Auftreffwinkel und der atomaren Umgebung des erzeugten Sekundärions [139]. Aus diesem Grund können anhand der gemessenen Intensitäten zunächst nur qualitative und keine quantitativen Aussagen getroffen werden. Für quantitative Aussagen ist eine aufwendige Kalibrierung notwendig, die die verschiedenen Faktoren berücksichtigt.

Die für diese Doktorarbeit durchgeführten Sekundärionen-Massenspektrometrie Messungen wur-

Abbildung 3.6: Komponenten des Messaufbaus eines Sekundärionen-Massenspektrometers [139].

den in Zusammenarbeit mit dem ZEA-3¹ erstellt. Es wurde ein ToF-SIMS IV (IONTOF GmbH, Deutschland) verwendet.

Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie ist es möglich, strukturelle und chemische Aussagen über die untersuchte Probe zu treffen [129]. Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf der Bestrahlung der Probe mit monochromatischem Licht und Detektion des inelastisch gestreuten Anteils. Das monochromatische Licht wird inelastisch gestreut, da unter anderem Phononen mit einer charakteristischen Energie angeregt werden. Hierdurch emittiert die Probe Licht mit einer charakteristischen Wellenlänge, die von der des Primärstrahls abweicht. Die Wellenlänge des emittierten Lichts kann dabei größer oder kleiner als die des Primärstrahls sein, je nachdem, ob der angeregte Übergang Energie aufgenommen oder frei gesetzt hat. Durch Detektion des inelastisch gestreuten Lichts können schließlich Rückschlüsse auf die Struktur und enthaltenen Elemente gezogen werden.

In der Regel wird als monochromatische Lichtquelle ein Laser eingesetzt, da dieser eine ausreichend hohe Intensität hat und grundsätzlich nur ein sehr geringer Teil (10^{-8} der Primärintensität) des einfallenden Lichts an der Probe inelastisch gestreut wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Raman-Spektroskopie wurden vom IEK-5² durchgeführt. Der verwendete Messaufbau wurde dort selbst entwickelt und aufgebaut. Hierfür wurde ein BX60 Mikroskop (Olympus SE and CO. KG, Germany), ein Jobin Yvon iHR320 Spektrometer (HORIBA Scientific, USA), eine IDus 420 CCD Kamera (Andor Technology Ltd., UK) und ein 488 nm Laser (Coherent Ltd., USA) verwendet.

Optische Emissionsspektroskopie

Die optische Emissionsspektroskopie ist eine Methode zur Quantifizierung von Elementen. Hierbei wird die untersuchte Probe verdampft und atomisiert. In den einzelnen Atomen werden elektronische Übergänge thermisch angeregt, wodurch Licht mit einer für das betreffende Atom charakteristischen Wellenlänge emittiert wird. Die Quantifizierung der einzelnen Elemente erfolgt schließlich anhand von Kalibrierkurven. Die optische Emissionsspektroskopie ist eine Multielementmethode, das heißt, es können mehrere Elemente parallel analysiert werden.

Eine Möglichkeit zur Atomisierung und Anregung der thermischen Übergänge ist die Nutzung eines induktiv gekoppelten Plasmas. Hierbei wird Argon durch ein hochfrequent oszillierendes Magnetfeld ionisiert und dadurch in ein Plasma überführt. Die zerstäubte Probelösung wird in das bis zu 10^4 K

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

² IEK-5: Institut für Energie- und Klimaforschung - Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich GmbH

heiße Plasma transportiert, dort nahezu vollständig atomisiert und angeregt.

Mit Hilfe der optische Emissionsspektroskopie wurde die Zusammensetzung hergestellter Pulver analysiert. Alle optische Emissionsspektroskopiemessungen wurden vom ZEA-3 durchgeführt.

3.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten LiFePO_4 -Schichten wurden mittels Zyklovoltammetrie und galvanostatischem Laden und Entladen charakterisiert. Bei beiden Methoden wurden für alle Messungen ein VMP-300 Multipotentiostat (BioLogic Science Instruments, Frankreich) genutzt. Alle elektrochemischen Messungen an LiFePO_4 -Schichten wurden unter Verwendung eines Flüssigelektrolyten gegenüber einer metallischen Lithium-Anode durchgeführt. Als Flüssigelektrolyt wurde eine 1:1 Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) verwendet, die mit 1 M LiPF_6 als Leitsalz versetzt wurde. Die Testzellen wurden in Handschuhkästen mit Argonatmosphäre unter Verwendung von EL-Cell Gehäusen (EL-Cells GmbH, Deutschland) hergestellt.

Zyklovoltammetrie

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie [140] lassen sich Aussagen über den Ladungstransfer von Oxidations- und Reduktionsvorgängen in einem chemischen System treffen. Hierbei wird der Stromfluss in Abhängigkeit einer linear variierenden Spannung innerhalb eines gewählten Spannungsintervalls gemessen. Die Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wird zunächst bis zur gewählten Endspannung linear mit der Zeit erhöht und anschließend linear mit der Zeit bis zur gewählten Anfangsspannung erniedrigt. Die Geschwindigkeit mit der die Spannung erhöht wird, wird als Vorschubgeschwindigkeit bezeichnet und in der Regel mit der Einheit $[\text{mV/s}]$ angegeben.

Um Aussagen über die Oxidations- und Reduktionsvorgänge treffen zu können, wird die Anfangsspannung typischerweise so gewählt, dass sie unterhalb des erwarteten Redoxpotentials des betrachteten Redoxpaares liegt. Im Idealfall ist zu Beginn der Messung kein Stromfluss messbar. Wird die Spannung linear erhöht und das Oxidationspotential des betrachteten Redoxpaares erreicht, so wird ein Stromfluss, der aufgrund des Ladungstransfers durch die Oxidation einsetzt, messbar (anodischer Stromfluss). Dieser Strom steigt bis zu einem Maximalwert an und fällt danach wieder ab. Wird das Spannungsintervall nach Erreichen der Endspannung wieder in Richtung der Anfangsspannung durchgeführt, so wird bei reversiblen Systemen beim Erreichen des Reduktionspotentials ein kathodischer Stromfluss durch den Ladungstransfer aufgrund der Reduktion messbar. Dieser Strom hat gegenüber dem zuvor gemessenen Oxidationsstrom ein entgegengesetztes Vorzeichen. Auch dieser Strom weist ein Extremum auf. Der typische Verlauf eines Zyklovoltammogramms ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

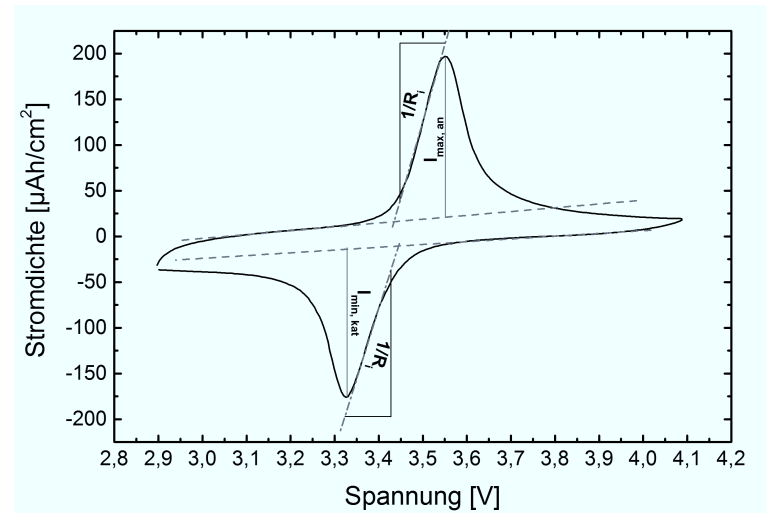


Abbildung 3.7: Typisches Aussehen eines Zyklovoltammogramms einer vollständig reversiblen Reaktion von LiFePO_4 .

Das Ausbilden eines Maximal- beziehungsweise Minimalstroms bei der Zyklovoltammotrie eines reversiblen Systems wird im folgenden erklärt. Überschreitet die angelegte Spannung das Redoxpotential des untersuchten Redoxpaares, so tritt die in Gleichung 3.2 beschriebene Reaktion auf.



Die Oberfläche der Elektrode wird oxidiert und die Elektronenabgabe erzeugt einen elektrischen Strom. Durch die Oxidation wird der Anteil der reduzierten Spezies an der Elektrodenoberfläche geringer und es bildet sich ein Konzentrationsgradient zwischen dem Inneren und der Oberfläche der Elektrode aus. Durch die Spannungserhöhung wird der Anteil an reduzierter Spezies an der Oberfläche geringer und der Konzentrationsgradient wächst weiter an. Der Konzentrationsgradient erreicht seinen Maximalwert in dem Moment, in dem alle elektrochemisch aktiven Teilchen an der Oberfläche oxidiert sind. An der Oberfläche befindet sich nun eine geschlossene Schicht aus oxidierten Spezies, die die noch in reduzierter Form vorliegenden Teilchen vom Elektrolyten separieren. Damit die restlichen in reduzierter Form vorliegenden Teilchen oxidiert werden können, müssen die an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Teilchen durch die geschlossene Schicht zum Elektrolyten diffundieren. Aufgrund dieser Diffusion wird der mögliche Stoffumsatz und damit Stromfluss limitiert. Die weitere Erhöhung der Spannung führt zu einem Anwachsen der Diffusionsschicht, wodurch der gemessene Strom geringer wird.

Anhand des Zyklovoltammogramms können Rückschlüsse auf die Reversibilität gezogen werden. So ist bei vollständig reversiblen Prozessen der Quotient aus anodischem und kathodischem Maximalstrom gleich 1. In Abbildung 3.7 ist gezeigt, wie der anodische und kathodische Maximalstrom bestimmt werden kann. Ferner können Aussagen über den inneren Widerstand R_i des untersuchten Zellsystems getroffen werden, der aus der Steigung des Stromanstiegs bestimmt werden kann. Weiterhin kann die nutzbare Kapazität abgeschätzt werden, indem die Fläche unterhalb des Strommaximums beziehungsweise -minimums bestimmt wird. Die Kapazität kann nur abgeschätzt werden, da der Anfangspunkt des Stromanstiegs und der Endpunkt des Stromabfalls nicht eindeutig definiert ist, wodurch die Fläche variieren kann. Für eine genauere Bestimmung der nutzbaren Kapazität in Abhängigkeit des angelegten Stroms bietet sich galvanostatisches Laden und Entladen an, das im Folgenden beschrieben wird.

Galvanostatisches Laden und Entladen

Beim galvanostatischen Laden und Entladen wird auf das untersuchte System ein konstanter Strom aufgeprägt und die resultierende Spannung gemessen. Um die Proben nicht durch Überladung oder -entladung zu beschädigen, wird jeweils eine Spannung definiert bei der der Lade- beziehungsweise Entladevorgang gestoppt wird. Für die in dieser Doktorarbeit untersuchten LiFePO_4 -Schichten wurde die obere Spannungsgrenze bei 4,0 V und die untere Spannungsgrenze bei 2,8 V gesetzt. Sofern nicht anders angegeben betrug die Lade- und Entladerate 0,25 C. Dies bedeutet, dass die Stromstärke so gewählt ist, dass die theoretische Kapazität nach einer Ladezeit beziehungsweise Entladezeit von vier Stunden erreicht ist. Die tatsächlich nutzbare Kapazität bei dieser Lade- und Entladerate ergibt sich aus der Multiplikation der aufgeprägten Stromstärke mit der tatsächlichen Lade-/Entladezeit, die bis zum Erreichen der gewählten Spannung benötigt wird.

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Herstellung von Lithiumeisenphosphatpulver und Präparation eines Pulvertargets

4.1.1 Lithiumeisenphosphat-Pulversynthese

Für die Fertigung eines LiFePO_4 -Targets wurde LiFePO_4 -Pulver über eine Festkörperreaktion synthetisiert. Als Ausgangspulver dienten Eisenoxalatdihydrat ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und Lithiumdihydrogenphosphat LiH_2PO_4 . In einem stöchiometrischen 1:1 Verhältnis wurden die beiden Pulver mit Ethanol vermengt und durch einen Kugelmahlprozess mit Yttrium-stabilisierten Zirkoniumoxid-Kugeln für 24 Stunden gründlich vermischt. Die erhaltene Suspension wurde anschließend im Trockenschrank bei 70°C für 36 Stunden getrocknet. Das getrocknete Pulver wurde gemahlen und in zwei nachfolgenden Heizschritten schließlich in LiFePO_4 umgewandelt. Hierbei wurde das Pulver im ersten Heizschritt bei 600°C für fünf Stunden in Luft kalziniert und im zweiten Heizschritt bei 650°C in einer Argon-Atmosphäre mit 4 Vol.% Wasserstoff für 5 Stunden geheizt. Die Argon/Wasserstoffatmosphäre wurde gewählt, damit vorhandenes oder entstehendes Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird.

4.1.2 Herstellung eines Pulvertargets

Aus dem hergestellten LiFePO_4 -Pulver wurde anschließend ein Target für die Zerstäubungsprozesse gefertigt. Als Targethalterung wurde eine selbst entwickelte Kupferplatte mit Vertiefung verwendet, die in die Zerstäubungskammer montiert werden kann. Zur Herstellung des Targets wurden etwa 200 g LiFePO_4 -Pulver verwendet, das in die Vertiefung der Kupferplatte geschüttet und anschließend manuell glatt gestrichen wurde. Die Oberfläche des Targets wurde durch eine auf die Targethalterung passende Pressmatrix weiter eingeebnet. Hierzu wurde der Pressstempel rotiert und per Hand angedrückt. In Abbildung 4.1 a) ist die Targethalterung sowie die Pressmatrix schematisch dargestellt. Ein Bild eines gepressten Targets ist Abbildung 4.1 b) gezeigt. Anfänglich wurde versucht das Target mit Hilfe einer mechanischen Presse zu verdichten. Hierbei wurde eine Kraft von 250 kN und 125 kN verwendet, was einem Druck von etwa 5 MPa und 2,5 MPa entspricht. Bei

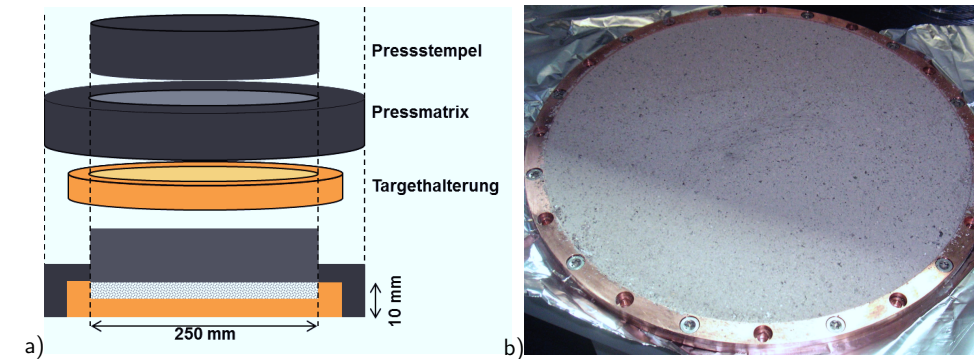


Abbildung 4.1: In Bild a) ist die schematische Darstellung der selbst entwickelten Targethalterung und Pressmatrix zu sehen. In Bild b) ist ein selbst hergestelltes Pulvertarget abgebildet.

diesen maschinell verdichteten Targets entstanden jedoch Risse während des Kathodenzerstäubens und einzelne Bereiche des Targets richteten sich auf, wodurch es zu elektrischen Überschlügen zur Kupferplatte kam. Aus diesem Grund waren die maschinell verdichteten Targets nicht für die Abscheidung geeignet und es wurden ausschließlich von Hand verdichtete und eingeebnete Targets verwendet.

4.2 Zerstäubungsanlage, verwendete Substrate und Reinigung

Die benötigten Titan-, Titannitrid- und LiFePO_4 -Schichten wurden durch Magnetron-Kathodenzerstäuben mit der kommerziellen Anlage CS 800 ES der (Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, Deutschland) hergestellt. Bei dieser Anlage sind mehrere Prozesskammern (PC) über eine Transferkammer miteinander verbunden. An die Transferkammer ist eine Ionenätzkammer (PC 1), zwei Magnetron-Kathodenzerstäubungskammern (PC 2 und 3) und eine Elektronenstrahlverdampferkammer (PC 4) angeschlossen. Das Magnetron ist so eingestellt, dass die Abscheidung im unausgebalancierten (unbalanced) Modus stattfindet (siehe Abschnitt 3.1.1). Die gesamte Anlage wird unter Vakuum betrieben, wobei ein Basisdruck im Bereich von 10^{-8} mbar bis 10^{-7} mbar erreicht werden kann. Über die Transferkammer können die einzelnen Kammern angefahren und so sukzessive mehrere Prozessschritte ohne Bruch des Vakuums durchlaufen werden. Die Bestückung der Anlage erfolgt über einen an die Transferkammer angeschlossenen Handschuhkasten mit Argon-Atmosphäre. Zur Bestückung wird die Transferkammer mit Argon geflutet, bis sie den gleichen Druck wie der Handschuhkasten aufweist. Eine Übersichtsskizze der Anlage ist in Abbildung 4.2 a) dargestellt.

4.2.1 Substrate

Für die Abscheidung der Titan, Titannitrid und LiFePO_4 -Schichten wurden verschiedene Substrate verwendet:

- reine Siliziumwafer (silchem GmbH, Deutschland) mit einer Dicke von $500\ \mu\text{m}$
- thermisch oxidierte Siliziumwafer
- Aluminiumfolie (Alfa Aesar, USA) mit einer Dicke von $250\ \mu\text{m}$
- Titanfolie (Sigma Aldrich, USA) mit einer Dicke von $125\ \mu\text{m}$.

Die thermisch oxidierten Siliziumwafer wurden durch eine zwölfstündige Wärmebehandlung der reinen Siliziumwafer bei $900\ ^\circ\text{C}$ in Luft erzeugt, wodurch eine etwa $50\ \text{nm}$ dicke SiO_2 Schicht entstand. Thermisch oxidierte Siliziumwafer wurden als Substrate für die Abscheidung von Titan und Titannitrid verwendet, um die Ausbildung von Titansiliziden zu vermeiden [141]. Die unbehandelten und thermisch oxidierte Siliziumwaferstücke hatten eine Abmessung von $25 \cdot 25\ \text{mm}^2$. Die Titansubstrate hatten einen Durchmesser von $16\ \text{mm}$ oder $12,6\ \text{mm}$ und die Aluminiumsubstrate einen Durchmesser von $12,6\ \text{mm}$.

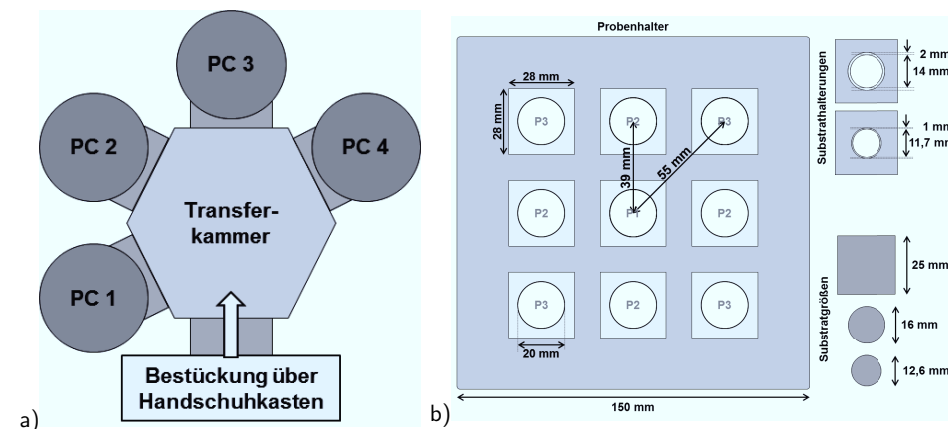


Abbildung 4.2: In Bild a) ist schematisch die zur Dünnschichtabscheidung genutzte Anlage gezeigt. Die PC 1 ist eine Ionenätzkammer, PC 2 und 3 sind Magnetronkathodenzerstäubungskammern und PC4 eine Elektronstrahlverdampfer-Kammer. In Bild b) ist die verwendete Probenhalterung und die Benennung der Probenpositionen dargestellt. Zusätzlich sind die Abmessungen des Probenhalters, der Substrathalterungen und der Substrate angegeben.

Bei jedem Abscheidendurchgang wurden bis zu neun Substrate gleichzeitig beschichtet. Die Substrate konnten dabei auf dem Probenhalter wie in Abbildung 4.2 b) gezeigt angeordnet werden. Es wird dabei zwischen drei Positionen unterschieden. Die Position in der Mitte des Probenhalters ist die Position P1, die insgesamt vier Positionen vertikal und horizontal zu P1 sind die Position P2 und die Positionen diagonal zu P1 sind die Positionen P3. Die Mittelpunkte der Positionen P2 haben einen Abstand von 39 mm und die Mittelpunkte der Position P3 einen Abstand von 55 mm zum Mittelpunkt der Position P1.

Die neun Probenplätze haben eine quadratische Vertiefung von $28 \times 28 \text{ mm}^2$, in deren Mitte sich eine Öffnung mit einem Durchmesser von 20 mm befindet. Um die Substrate mit einem Durchmesser von 16 mm und 12,6 mm beschichten zu können, wurden quadratische Halterungen verwendet, in deren Mitte eine Vertiefung mit Durchmessern von 16,1 mm oder 12,7 mm und eine Öffnung von 14 mm beziehungsweise 11,7 mm vorhanden ist. Die Halterungen sind so abgemessen, dass sie genau in die quadratischen Vertiefungen passen. Die Abmessungen der Halterungen sowie der verwendeten Substrate sind ebenfalls in Abbildung 4.2 b) dargestellt.

Alle Substrate wurden vor der Beschichtung mittels Ultraschallbad für 10 Minuten in Ethanol gereinigt und anschließend mit Luft trocken geblasen. In einem weiteren Schritt wurden die Oberfläche der Substrate unmittelbar vor der Abscheidung durch Ionenätzen in der Prozesskammer PC 1 gereinigt. Zur Reinigung wird in der Prozesskammer ein Argonplasma gezündet. Die Argonionen werden auf die Substrate beschleunigt und reinigen so die Oberfläche. Dieser Prozess verläuft analog zu dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Magnetron-Kathodenzerstäuben. Das Ionenätzen wurde bei einer Prozessleistung von 300 W in reinem Argon bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ für 10 Minuten durchgeführt. Im Anschluss an das Ionenätzen wurden die Substrate in die entsprechende Abscheidungskammer gefahren, ohne das Vakuum zu verlassen.

4.3 Magnetron-Kathodenzerstäuben

4.3.1 Herstellung von Titan- und Titanitrid-Schichten

Die Titanschichten wurden auf thermisch oxidierten Siliziumwafern mit einem Durchmesser von 150 mm abgeschieden. Die Abscheidung erfolgte mittels Gleichstrom-Kathodenzerstäubens in reinem Argon bei einer Temperatur von 500°C für 40 Minuten. Für die Abscheidungen wurde ein Target aus Titan (99,9 % Reinheit, MaTecK GmbH, Deutschland) mit einem Durchmesser von 250 mm verwendet. Die Abscheidung wurde bei einem Prozessdruck von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, einem Gasfluss von 20 sccm Argon und einer nominellen Leistungsdichte von 1 W/cm^2 durchgeführt. Die resultierende Schichtdicke betrug 650 nm.

Die Titannitrid-Schichten wurden ebenfalls über Gleichstrom-Kathodenzerstäuben mit dem Titantarget der Firma MaTeck hergestellt. Als Substrate wurden thermisch oxidierte Siliziumwafer und Titanfolie verwendet. Die Abscheidung wurde bei Raumtemperatur in einer Argon/Stickstoffatmosphäre mit 25 vol.% Stickstoff bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer nominellen Leistungsdichte von 1 W/cm^2 durchgeführt.

Es wurden Titannitrid-Schichten mit einer Abscheidedauer von 40 Minuten und 20 Minuten hergestellt, was zu einer Schichtdicke von etwa 400 nm respektive 200 nm führte.

4.3.2 Herstellung von Lithiumeisenphosphat-Dünnschichtkathoden

LiFePO₄-Dünnschichten ohne Kohlenstoff-Additiv

Die reinen LiFePO₄-Dünnschichten ohne Kohlenstoff-Additiv wurden über einen Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubungsprozess unter Verwendung des selbst hergestellten Pulvertargets abgeschieden. Die Abscheidung der LiFePO₄-Schichten fand bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C statt. Die angelegte Prozessleistung betrug 600 W, was einer nominellen Leistungsdichte von $1,2 \text{ W/cm}^2$ entspricht. Die Schichten wurden in reinem Argon bei einem Gasfluss von 20 sccm und einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden. Die Abscheidedauer variierte zwischen 30 Minuten und 300 Minuten.

Ein Teil der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten wurde nachfolgend bei einer Temperatur zwischen 300 °C und 600 °C für 120 Minuten geheizt. Die Wärmebehandlungen fanden in der Abscheidekammer in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar statt.

LiFePO₄-Dünnschichten mit Kohlenstoff Additiv

Die LiFePO₄-Dünnschichtkathoden mit Kohlenstoffadditiv wurden über einen Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubungsprozess unter Verwendung eines kommerziellen Targets hergestellt. Bei dem kommerziellen Target handelt es sich um ein gesintertes LiFePO₄-Target mit 7 Massenprozent (m%) Kohlenstoff (EVOCHEM Advanced Materials GmbH, Deutschland).

Die Abscheidungen fanden zwischen Raumtemperatur und 600 °C bei einer Prozessleistung von 600 W ($1,2 \text{ W/cm}^2$) statt. Die Schichten wurden in reinem Argon bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und einem Gasfluss von 20 sccm abgeschieden. Die Abscheidedauer betrug zwischen 30 Minuten und 240 Minuten.

5 Ergebnisse und Diskussion

Vor der Bewertung und Diskussion der im Fokus dieser Arbeit stehenden LiFePO_4 -Dünnschichten, werden die Ergebnisse der Pulvercharakterisierung vorgestellt und das Abscheideverhalten des LiFePO_4 -Pulvertargets im Vergleich zu konventionellen Massivtargets diskutiert. Die nachfolgenden Abschnitte beschäftigen sich mit dem Kristallisationsverhalten von Dünnschicht- LiFePO_4 auf Titan und Silizium, den Eigenschaften von LiFePO_4 auf Titansubstraten, auf Titannitrid-Zwischenschichten und auf Aluminium. Anschließend werden die elektrochemischen Eigenschaften von Dünnschicht LiFePO_4 mit additivem Kohlenstoff ($\text{LiFePO}_4 + \text{C}$) untersucht. Im abschließenden Abschnitt werden die elektrochemischen Eigenschaften von reinem LiFePO_4 und $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ verglichen und diskutiert.

5.1 Pulvereigenschaften und Abscheideverhalten des Pulvertargets

5.1.1 Pulvercharakterisierung

Die Eigenschaften des hergestellten Pulvers wurden mittels Röntgenbeugung, optischer Emissionsspektroskopie und Partikelgrößenanalyse charakterisiert. Daneben fanden elektrochemische Charakterisierungen statt, die vom *Münster Electrochemical Energy Technology (MEET) Batterieforschungszentrum* der Universität Münster durchgeführt wurden.

In Abbildung 5.1 ist das Diffraktogramm des synthetisierten LiFePO_4 -Pulvers dargestellt. Unterhalb des Diffraktogramms sind in rot die Referenzpositionen von LiFePO_4 eingetragen. Diese Referenzpositionen entstammen der Datenbank des *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* mit der ICDD Nummer 01-081-1173. Die Reflexe des gemessenen Beugungsmusters stimmen sehr gut mit den LiFePO_4 -Referenzpositionen überein. Dies zeigt, dass das synthetisierte LiFePO_4 -Pulver die geforderte kristalline LiFePO_4 -Phase aufweist. Das LiFePO_4 ist nahezu phasenrein, nur drei intensitätsschwache Reflexe können nicht dem LiFePO_4 zugeordnet werden. Diese drei Reflexe könnten durch $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ -, LiFeP_2O_7 - und Fe_3O_4 -Fremdphasen verursacht sein, die sich während der Synthese gebildet haben.

Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse sind in Abbildung 5.2 gezeigt. Durch die Synthese hat sich eine bimodale Partikelgrößenverteilung eingestellt. Der d_{50} Wert liegt bei etwa $7\text{ }\mu\text{m}$.

In Tabelle 5.1 sind die mittels optischer Emissionsspektroskopie und Heißextraktion bestimmten

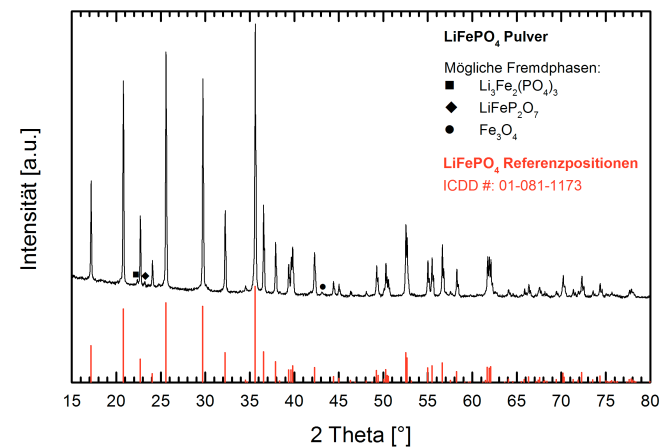


Abbildung 5.1: Beugungsmuster des synthetisierten LiFePO₄-Pulvers. Das hergestellte LiFePO₄-Pulver ist nahezu phasenrein, nur drei intensitätsschwache Reflexe lassen sich nicht dem LiFePO₄ zuordnen. Mögliche Fremdphasen, die mit diesen Reflexen übereinstimmen, sind Li₂Fe₂(PO₄)₃, LiFeP₂O₇ und Fe₃O₄. Unterhalb des LiFePO₄-Beugungsmusters sind in rot die theoretischen Reflexlagen des LiFePO₄ eingezeichnet.

Lithium-, Eisen-, Phosphor- und Sauerstoffmassenanteile und deren Fehler angegeben. Die aufgeführten Atomprozent und das stöchiometrische Verhältnis wurden aus den gemessenen Massenanteilen berechnet. Es zeigt sich, dass die Elemente Li:Fe:P:O nahezu in einem stöchiometrischen 1:1:1:4 Verhältnis vorliegen. Einzig ein geringfügiger Lithiumüberschuss und ein leichter Sauerstoffmangel sind feststellbar. Ferner wurde die Probe auf Verunreinigungen untersucht. Dabei wurden keine signifikanten Anteile an Fremdelementen gemessen.

Mit einem Teil des synthetisierten LiFePO₄-Pulvers wurde vom MEET Batterieforschungszentrum eine Elektrode hergestellt. Diese Elektrode wurde mit einem Flüssigelektrolyt und einer Lithiumanode

Tabelle 5.1: Zusammensetzung des synthetisierten LiFePO₄-Pulvers.

	Li	Fe	P	O
Masse%	4,55 ± 0,14	34,7 ± 1,0	18,8 ± 0,6	38,2 ± 0,37
Atom%	15,4	14,5	14,2	55,8
Stöchiometrie	1,1	1,0	1,0	3,8

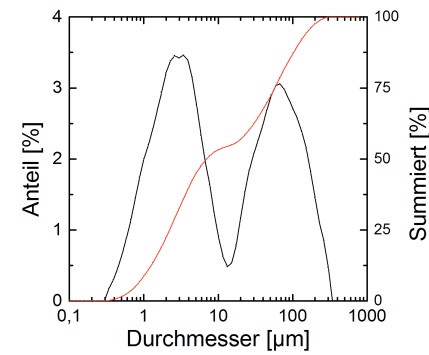


Abbildung 5.2: Partikelgrößenverteilung des synthetisierten LiFePO_4 -Pulvers. Die schwarze Kurve gibt den Anteil der jeweiligen Partikelgröße und die rote Kurve den summierten Anteil wieder.



Abbildung 5.3: Lade- und Entladekurve des synthetisierten LiFePO_4 -Pulvers. Die Elektrode wurde mit einer C-Rate von 0,1 C ge- und entladen.

zu einer Batterie zusammengebaut und mit einer C-Rate von 0,1 C geladen und entladen. Der gewählte Spannungsbereich lag zwischen 3,0 V und 4,2 V. In Abbildung 5.3 ist das Lade- und Entladeverhalten dieser Batterie innerhalb des gewählten Spannungsbereichs dargestellt und die erzielbare Kapazität ablesbar. Das LiFePO_4 -Pulver weist das geforderte elektrochemische Verhalten auf. Beim Laden und Entladen zeigt sich das für LiFePO_4 typische Plateau im Bereich von 3,4 V. Trotz geringer C-Rate liegt die spezifische Kapazität mit 100 mAh/g unterhalb der theoretischen Kapazität von 170 mAh/g. Als Grund kann angeführt werden, dass das LiFePO_4 -Pulver nicht für den Einsatz als Pulverelektrode optimiert wurde. Mit einem d_{50} Wert von etwa 7 µm ist das Pulver sehr grob und es wurde kein leitfähiger Kohlenstoff hinzugegeben. Mittels Rasterelektronenmikroskopie konnte bestätigt werden, dass das selbst synthetisierte LiFePO_4 -Pulver im Mittel größere Partikel enthält als ein kommerzielles LiFePO_4 -Pulver, das mit Kohlenstoff beschichtet wurde. Die zugehörigen Bilder sind im Anhang abgebildet. Die spezifische Kapazität von 100 mAh/g entspricht einer Ausnutzung von etwa 60 %. Dieser Wert ist vergleichbar mit der Ausnutzung, die in der ersten Veröffentlichung zu den elektrochemischen Eigenschaften von LiFePO_4 berichtet wurde [60]. In dieser Veröffentlichung wurde ebenfalls unbehandeltes LiFePO_4 verwendet, so dass angenommen werden kann, dass die maximale Kapazitätsausnutzung bei nicht-optimiertem LiFePO_4 im Bereich von 60 % liegt.

5.1.2 Abscheideverhalten des Pulvertargets

Zur Überprüfung, ob das selbst hergestellte Pulvertarget vergleichbare Eigenschaften wie konventionelle Massivtargets aufweisen, wurde die Abscheiderate in Abhängigkeit der Prozessleistung (Abbildung 5.4 a)) und die Schichtdicke in Abhängigkeit der Abscheidedauer (Abbildung 5.4 b)) bestimmt. Die Proben befanden sich auf Position P3 des Probenhalters. Die Schichtdicken wurden mittels Ellipsometrie bestimmt. Die Abscheiderate steigt linear zur angelegten Prozessleistung an. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, ist dies eine typische Eigenschaft für kathodenzerstäubte Schichten, so dass das Pulvertarget ein vergleichbares Verhalten wie konventionelle Massivtargets zeigt.

Weiterhin steigt auch die Schichtdicke linear mit der Abscheidedauer an. Daraus folgt, dass die Abscheiderate in erster Näherung unabhängig von der Abscheidedauer ist. Erst wenn das Abscheideverhalten über einen längeren Zeitraum betrachtet wird, kann ein leichter Anstieg der Abscheiderate beobachtet werden. Dies wird durch Abbildung 5.5 deutlich, in der die Abscheiderate gegenüber dem Target-Energieeintrag dargestellt ist. Der Energieeintrag ist das Produkt aus der angelegten Prozessleistung und der Abscheidedauer. Bei geringem Energieeintrag verläuft die Abscheiderate noch recht konstant. Bei Energieeinträgen größer 100 kWh ist jedoch ein leichter Anstieg in der Abscheiderate zu beobachten. Dies kann auf die ungleichmäßige Abtragung der Oberfläche zurückgeführt werden. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, erhöht das Magnetfeld des Magnetrons zwar

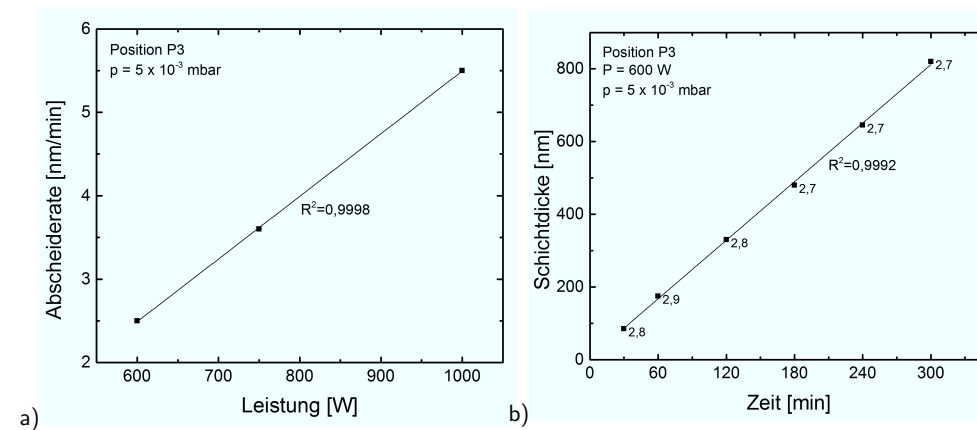


Abbildung 5.4: In Bild a) ist die Abscheiderate in Abhängigkeit der Prozessleistung aufgetragen. Die Schichtdicke in Abhängigkeit der Abscheidedauer ist in Bild b) gezeigt. Rechts neben den Messpunkten ist die korrespondierende Abscheiderate in [nm/min] angegeben. Bei beiden Proben wurden die Parameter an Position P3 bestimmt und der Druck wurde auf $5 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt.

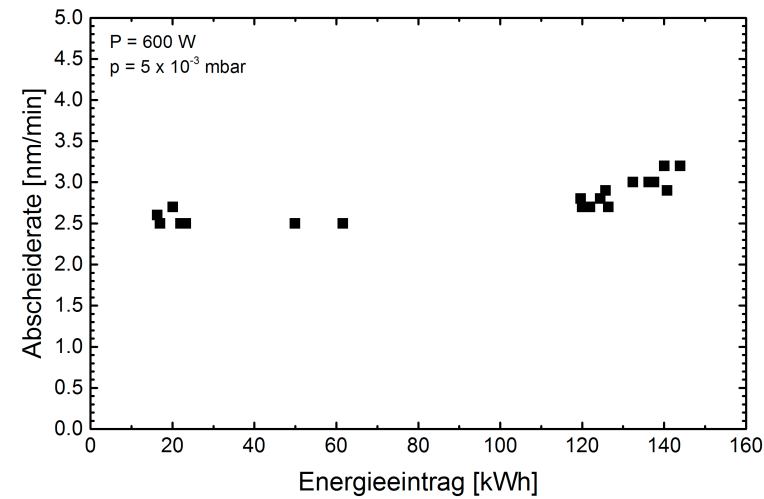


Abbildung 5.5: Veränderung der Abscheiderate in Abhängigkeit des Energieeintrages. Der Energieeintrag ergibt sich aus der Prozessleistung multipliziert mit der Abscheidendauer. Alle hier gezeigten Abscheidungen wurden bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Leistung von 600 W durchgeführt.

den Ionisationsgrad des Plasmas, gleichzeitig wird die Targetoberfläche jedoch auch ungleichmäßiger abgetragen. Durch die veränderte Oberfläche ändert sich schließlich das Abscheideverhalten.

Durch das ungleichmäßige Abtrageverhalten ist auch Dicke der aufwachsenden Schicht nicht über die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig. Dies ist in Abbildung 5.6 b) dargestellt. Für diese Messung wurde ein Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 150 mm mit LiFePO_4 beschichtet. Die Ermittlung der Schichtdicke in Abhängigkeit des Ortes erfolgte anschließend mit Hilfe des Ellipsometers. Der äußere Rand des Wafers wurde nicht berücksichtigt, da hier der Wafer auflag und somit keine Schicht abgeschieden wurde. Die Schicht wurde bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-3}$ mbar und einer Leistung von 600 W für 5 Stunden abgeschieden. In Bild b) ist die theoretische Lage der Substratpositionen P1, P2 und P3 durch Kreise mit einem Durchmesser von 20 mm markiert. Zur einfacheren Zuordnung der Substratpositionen P1, P2 und P3 ist in Bild a) der Probenhalter dargestellt. In Bild c) ist die Skala abgebildet, welche die zur angezeigten Farbe korrespondierende Schichtdicke angibt.

Die Dicke der abgeschiedenen Schicht steigt von der Mitte des Substrats nach außen hin an. Hierdurch bilden sich kreisförmige Bereiche mit konstanter Schichtdicke aus, deren Mittelpunkt im Zentrum des Substrates liegt. Die Ursache hierfür liegt im Magnetfeld des Magnetrons, dass die

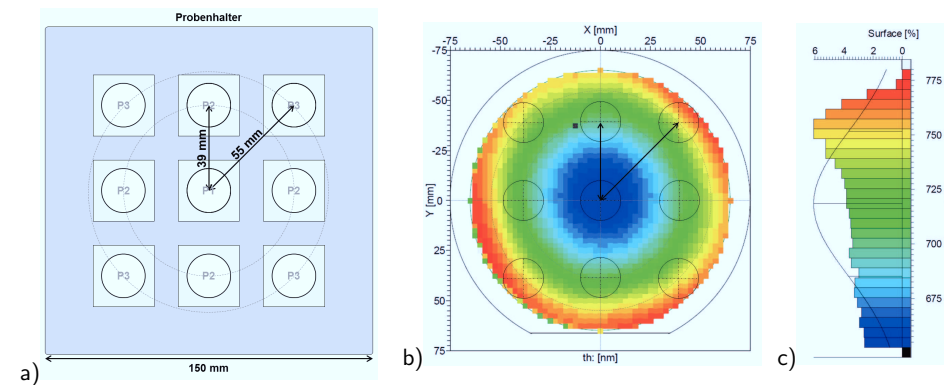


Abbildung 5.6: Zur Verdeutlichung der Substratpositionen ist in Bild a) der verwendete Probenhalter gezeigt. Bild b) zeigt die Schichtdicke in Abhängigkeit des Ortes. Die Substratposition P1, P2 und P3 des Probenträgers sind mit Kreisen markiert. An einem Ort ist ein Messfehler aufgetreten, weshalb dieser durch ein schwarzes Quadrat dargestellt wird. Die Skala zur Umrechnung der abgebildeten Farbe in eine Dicke ist in Bild c) gegeben.

Elektronen auf Kreisbahnen zwingt. Entlang dieser Kreisbahnen werden mehr Ar^+ -Ionen erzeugt, die das Target in Folge stärker abgetragen. Bei dem für die Zerstäubungsprozesse verwendeten Magnetron werden rotierende Magnete eingesetzt, wodurch eine gleichmäßigere Ausnutzung der Oberfläche erreicht wird. Hierdurch ist der Unterschied in der Schichtdicke zwischen dem äußeren Bereich und der Mitte der Probe nicht größer als etwa 15 %.

Die Schichtdickenverteilung liefert die Begründung, weshalb bei den Substratplätzen zwischen den drei Positionen P1, P2 und P3 unterschieden wird. All diejenigen Proben, die sich auf einer der drei Positionen (P1, P2 oder P3) befinden, weisen eine vergleichbare Schichtdickenverteilung auf. Bei diesen Proben kann ein Einfluss der Schichtdicke auf die Eigenschaften vernachlässigt werden und eignen sich daher für einen Vergleich untereinander. Der Schichtdickenunterschied zwischen Position P3 und P2 beträgt etwa 5 % und zwischen P3 und P1 etwa 15 %. Diese Schichtdickenunterschiede wurden mit weiteren Messungen bestätigt, so dass bei einer bekannten Schichtdicke die Schichtdicken der übrigen Positionen mit Hilfe dieser Werte abgeschätzt werden kann.

Daneben geht aus der Abbildung weiter hervor, dass sich bei Substraten auf Position P1 eine sehr gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Probe einstellt. Bei Substraten auf den Positionen P2 und P3 ist hingegen eine Änderung in der Schichtdicke zu beobachten. Die Differenz zwischen der höchsten und der geringsten Schichtdicke beträgt bei Proben auf Position P2 etwa 30 nm bis 40 nm und bei Proben auf Position P3 etwa 50 nm.

5.1.3 Pulvercharakterisierung nach Zerstäubungsprozessen

Nach Abschluss aller Abscheidungen wurde das Pulvertarget aus der Prozesskammer ausgebaut und das verbliebene Pulver hinsichtlich Kristallstruktur, Partikelgröße und chemischer Zusammensetzung charakterisiert. In Abbildung 5.7 a) ist das Diffraktogramm des LiFePO_4 -Pulvers vor (schwarz) und nach (rot) den Zerstäubungsprozessen dargestellt. Beide Beugungsmuster zeigen identische Reflexlagen, so dass keine wesentlichen Strukturänderungen innerhalb des Pulvers durch die Zerstäubungsprozesse und dem damit verbundenen Energieeintrag von über 170 kWh aufgetreten sind. Ein ähnliches Ergebnis zeigt sich auch bei der Partikelgrößenanalyse in Abbildung 5.7 b). Die Partikelgrößenverteilung sowohl vor (schwarz) als auch nach (rot) den Zerstäubungsprozessen ist nahezu identisch. Aufgrund des Energieeintrages hätte ein Sintern der Partikel und damit eine Vergrößerung der Partikelgröße erwartet werden können. Dies ist nicht zu beobachten. Eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu höheren Werten kann beobachtet werden, wenn die Partikelgrößenverteilung ohne vorherige Ultraschallbehandlung gemessen wird. In diesem Fall könnte das Pulver durch den Zerstäubungsprozess vergrößert sein, wobei die gröbere Struktur durch die Ultraschallbehandlung aufgebrochen wird. Da von dem unbenutzten Pulver keine Partikelgrößenverteilung ohne vorherige Ultraschallbehandlung vorliegt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch beim unbenutzten Pulver die Partikelgrößenverteilung ohne Ultraschallbehandlung zu höheren Werten verschoben ist. In diesem Fall wäre die Vergrößerung auf eine natürliche Agglomeration der Partikel zurückzuführen und nicht auf eine Vergrößerung durch den Energieeintrag.

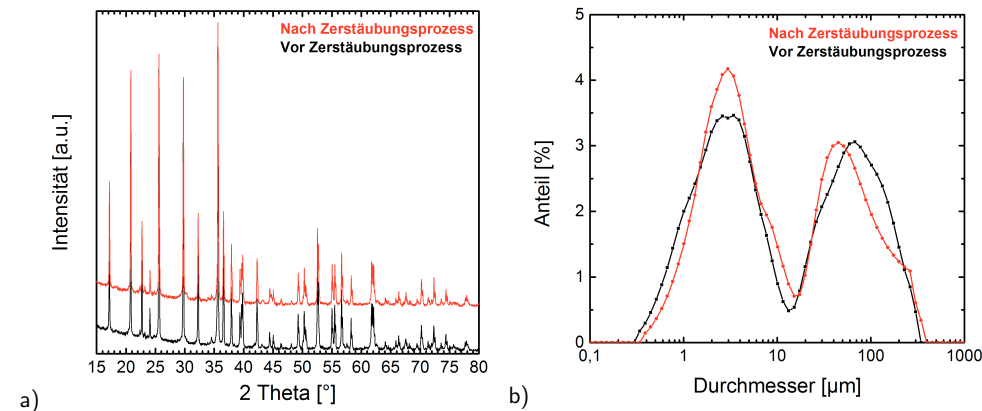


Abbildung 5.7: Beugungsmuster und Partikelgrößenverteilung des LiFePO_4 -Pulvers vor und nach den Zerstäubungsprozessen. Die Ergebnisse der Messungen vor den Zerstäubungsprozessen sind schwarz und die danach rot aufgetragen.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung des synthetisierten LiFePO₄-Pulvers vor und nach den Zerstäubungsprozessen.

	Li	Fe	P	O	
Masse%	4,55 ± 0,14	34,7 ± 1,0	18,8 ± 0,6	38,2 ± 0,4	Vor Zerstäuben
Atom%	15,4	14,5	14,2	55,8	
Stöchiometrie	1,1	1,0	1,0	3,8	
Masse%	4,25 ± 0,13	34,0 ± 1,0	18,9 ± 0,6	37,6 ± 0,4	Nach Zerstäuben
Atom%	14,7	14,6	14,6	56,2	
Stöchiometrie	1,0	1,0	1,0	3,8	

Die Tabelle 5.2 zeigt die chemische Zusammensetzung vor und nach den Zerstäubungsprozessen. Diese ist nahezu unverändert. Die Veränderungen bei den Elementen Eisen und Phosphor liegt innerhalb des angegeben Fehlerbereichs. Der Lithiumanteil ist nach den Zerstäubungsprozessen etwas geringer geworden. Das Lithium liegt nun nicht mehr überschüssig vor, sondern entspricht der erwarteten Stöchiometrie. Der Sauerstoff ist weiterhin leicht unterschüssig.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das verwendete Pulver vakuumstabil und für den Einsatz als Targetmaterial geeignet ist. Es treten keine großen Veränderungen in der Struktur, der chemischen Zusammensetzung oder der Partikelgrößenverteilung auf.

5.2 Kristallisationsverhalten von Dünnschicht-Lithiumeisenphosphat

Wie in den Grundlagen beschrieben, benötigt Dünnschicht-LiFePO₄ zur Kristallisation einen Heizschritt. Die Kristallisation ist notwendig, um die elektrochemischen Eigenschaften zu optimieren [100]. In diesem Abschnitt wird untersucht, bei welchen Temperaturen die mittels Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäuben hergestellten LiFePO₄-Schichten auf Titansubstraten kristallisieren. Neben den Titansubstraten mit einer Dicke von 0,25 mm und einem Durchmesser von 12,6 mm werden Siliziumsubstrate mit einer Abmessung von ungefähr 25 · 25 mm² eingesetzt. Die Titansubstrate befanden sich auf Position P3 und die Siliziumsubstrate auf Position P1. Die Abscheidedauer der hier untersuchten LiFePO₄-Schichten betrug 240 Minuten, wodurch eine Schichtdicke von 640 nm eingestellt wurde. Die übrigen Beschichtungsparameter sind in Abschnitt 4.3.2 genannt.

In Abbildung 5.8 sind Beugungsmuster von LiFePO₄-Schichten auf Titansubstraten abgebildet, die bei Raumtemperatur abgeschieden und in einem zweiten Schritt geheizt worden sind. Der Heizschritt wurde in der Prozesskammer bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar in reinem Argon durchgeführt. Die Heiz- und Abkühlrate betrug nominell 3 K/min. Die einzelnen Diffraktogramme sind mit der entsprechenden Heiztemperatur beschriftet. Unterhalb der vier Diffraktogramme sind in rot die Reflexlagen von LiFePO₄ eingezeichnet.

Das Beugungsmuster, der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Dünnschichten ohne nachfolgenden Heizschritt weist keine Reflexe auf, die dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. In diesem Beugungsmuster treten nur zwei deutliche Reflexe bei $2\theta \approx 35^\circ$ und $2\theta \approx 38,5^\circ$ auf, die durch das Titansubstrat hervorgerufen werden. Daneben ist noch ein amorpher Hügel zwischen $2\theta \approx 21^\circ$ und $2\theta \approx 24^\circ$ zu beobachten. Dieser wird durch das doppelseitige Klebeband hervorgerufen mit dem die Probe befestigt wurde. Aufgrund des geringen Durchmessers des Titansubstrats trifft ein Teil der Röntgenstrahlung auf das Klebeband, wodurch der amorphe Hügel verursacht wird.

Die Dünnschichtprobe, die bei 400 °C geheizt worden ist, weist Reflexe auf, die dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. Hierbei ist insbesondere der Reflex bei $2\theta \approx 17,2^\circ$ gegenüber den übrigen Reflexen deutlich ausgeprägt. Ferner weisen die Reflexe der LiFePO₄-Schicht untereinander ein anderes Intensitätsverhältnis auf als die Reflexe der Referenz. Dieses Verhalten kann durch die Ausbildung einer Vorzugsorientierung erklärt werden, wodurch sich eine Texturierung in der Schicht eingestellt hat. Dünnschicht-LiFePO₄ mit unterschiedlichen Texturierungen wurden mehrfach in der Literatur beschrieben [71, 90–93, 98]. Am häufigsten konnte hierbei eine Vorzugsorientierung entlang der (120)-Ebene (entspricht dem Reflex bei circa 23 °) beobachtet werden.

Die bei 500 °C geheizte Probe weist ein ähnliches Beugungsmuster wie die bei 400 °C geheizte Probe auf. Auch hier können Reflexe dem LiFePO₄ zugeordnet werden, wobei die Reflexe größtenteils eine erhöhte Intensität aufweisen. Dies zeigt, dass die Kristallinität der bei 500 °C geheizten Probe

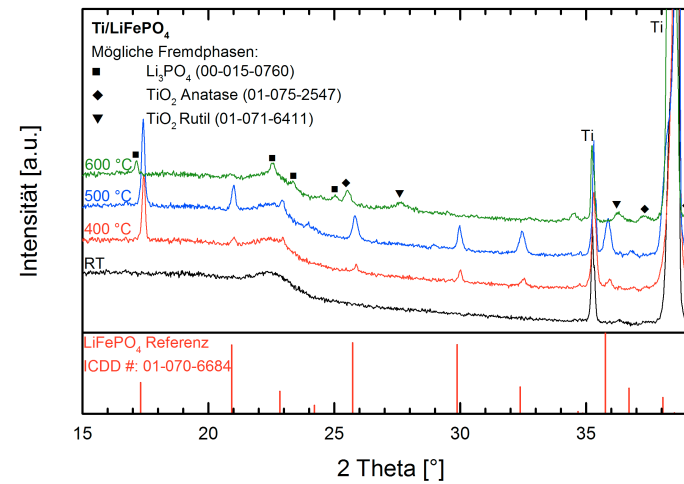


Abbildung 5.8: Diffraktogramme von Dünnschicht-LiFePO₄ auf Titanfolie. Die Schichten wurden bei Raumtemperatur abgeschieden und in einem nachfolgenden Schritt in der Prozesskammer bei den angegebenen Temperaturen geheizt. Unterhalb der LiFePO₄-Beugungsmuster sind in rot die theoretischen Reflexlagen des LiFePO₄ eingezeichnet.

gegenüber der bei 400 °C geheizten Probe erhöht ist. Weiterhin ist auch hier der Reflex bei $2\theta \approx 17,2^\circ$ stärker ausgeprägt, so dass sich auch hier eine Vorzugsorientierung ausgebildet hat.

Das Beugungsmuster der bei 600 °C geheizten Proben weist keine Reflexe auf, die eindeutig dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. Hier sind Reflexe zu beobachten, die durch Fremdphasen verursacht werden. Mögliche Fremdphasen, die den Reflexen zugeordnet werden könnten, sind Li₃PO₄ und TiO₂ in der Anatase- und Rutil-Modifikation. Sollte ein Teil der Reflexe tatsächlich durch TiO₂-Fremdphasen hervorgerufen werden, so würde dies auf eine Reaktion zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen LiFePO₄ hindeuten.

In Abbildung 5.9 sind die Beugungsmuster von LiFePO₄-Dünnschichten abgebildet, die bei erhöhten Temperaturen abgeschieden worden sind. Die korrespondierende Abscheidetemperatur ist neben dem Beugungsmuster angegeben. Zum Vergleich ist zusätzlich das bekannte Beugungsmuster der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht aus Abbildung 5.8 gezeigt.

Wie bei der in einem zweiten Heizschritt geheizten Probe zeigt auch die bei 400 °C abgeschiedene Schicht Reflexe, die dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. Bei dieser Probe ist insbesondere der Reflex bei $2\theta \approx 23^\circ$ deutlich ausgeprägt. Daneben haben die Reflexe ein anderes Intensitätsverhältnis

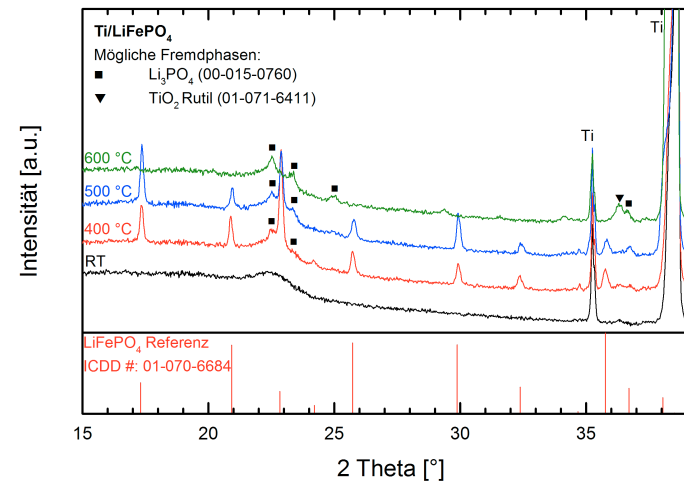


Abbildung 5.9: Diffraktogramme von Dünnschichten-LiFePO₄, das bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen auf Titanfolie abgeschieden worden ist. Die korrespondierenden Abscheidetemperaturen sind neben den Beugungsmustern angegeben. Unterhalb des LiFePO₄ Beugungsmusters sind in rot die theoretischen Reflexlagen des LiFePO₄ eingezeichnet.

als die Reflexe der Referenz auf, so dass die Schicht eine Texturierung hat. Weiterhin treten bei der bei 400 °C abgeschiedenen Schicht Reflexe bei $2\theta \approx 22,5^\circ$ und $2\theta \approx 23,5^\circ$ auf, die durch Fremdphasen hervorgerufen werden. Diesen Reflexen kann Li₃PO₄ zugeordnet werden. Das Beugungsmuster, der bei 500 °C abgeschiedenen Schicht ähnelt dem Beugungsmuster der bei 400 °C abgeschiedenen Schicht. Auch hier können Reflexe dem LiFePO₄ zugeordnet werden, wobei sich die Intensitätsverhältnisse gegenüber der 400 °C Probe leicht verändert haben. Der Reflex bei $2\theta \approx 17,2^\circ$ ist ein wenig stärker und der Reflex bei $2\theta \approx 23^\circ$ ein wenig schwächer ausgeprägt. Im Vergleich zur Referenz ist bei dieser Probe ebenfalls eine Texturierung zu beobachten. Schließlich können auch bei der bei 500 °C abgeschiedenen Probe Reflexe bei $2\theta \approx 22,5^\circ$ und $2\theta \approx 23,5^\circ$ beobachtet werden, denen Li₃PO₄ als Fremdphase zugeordnet werden kann. Die bei 600 °C abgeschiedenen Schicht erzeugt ein Beugungsmuster, dass sich klar von übrigen Beugungsmustern unterscheidet. Bei diesem Diffraktogramm können keine Reflexe dem LiFePO₄ zugeordnet werden. Dafür sind Reflexe sichtbar, die durch Fremdphasen verursacht worden sind. Diesen Reflexen kann Li₃PO₄ und TiO₂ in der Rutil-Modifikation zugeordnet werden. Die mögliche TiO₂-Phase deutet wieder auf eine Reaktion zwischen dem Substrat und der abgeschiedenen Schicht hin.

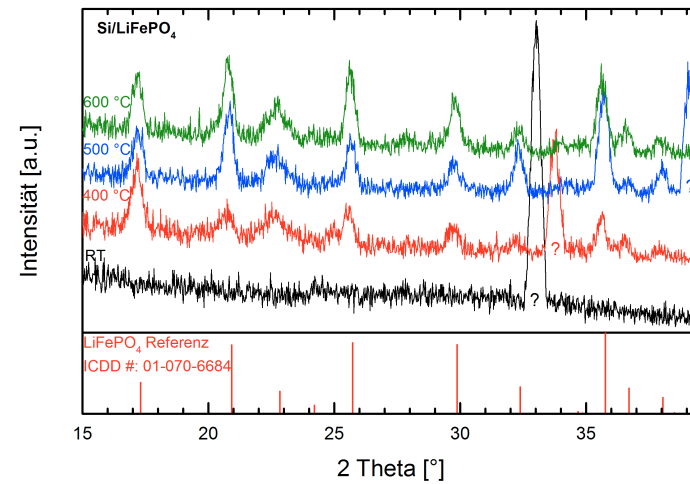


Abbildung 5.10: Diffraktogramme von Dünnschicht-LiFePO₄, das bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen auf Silizium abgeschieden worden ist. Die zugehörigen Abscheidetemperaturen sind neben den Beugungsmustern angegeben. Die Beugungsmuster wurden im streifenden Einfall aufgenommen, weshalb sie ein anderes Erscheinungsbild haben. Unterhalb der gemessenen Beugungsmuster sind in rot die theoretischen Reflexlagen des LiFePO₄ eingezeichnet. Der Ursprung der mit einem Fragezeichen gekennzeichneten Reflexe ist unbekannt.

Parallel zu den Titansubstraten wurden Siliziumsubstrate auf Position P1 bei erhöhten Temperaturen beschichtet. Deren Beugungsmuster ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Diese Beugungsmuster haben ein anderes Erscheinungsbild, da sie im *streifenden Einfall* aufgenommen wurden.

Das Beugungsmuster der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht weist nur einen Reflex auf, der nicht dem LiFePO₄ zugeordnet werden kann. Der Ursprung dieses Reflexes ist unbekannt. Auch die bei 400 °C und 500 °C abgeschiedenen Schichten weisen je einen Reflex auf, der nicht zugeordnet werden kann. Diese Reflexe sind mit einem Fragezeichen gekennzeichnet.

Die Diffraktogramme der bei 400 °C und 500 °C abgeschiedenen Schichten weisen neben dem unbekannten Reflex weitere Reflexe auf, die allesamt dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. Die LiFePO₄-Dünnschicht kristallisiert folglich in der geforderten Struktur.

Das Diffraktogramm der bei 600 °C auf Silizium abgeschiedenen LiFePO₄-Schicht weist nur Reflexe auf, die dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. Im Gegensatz zu den Titansubstraten lässt sich LiFePO₄ bei einer Abscheidetemperatur von 600 °C auf Silizium kristallisieren. Dies zeigt, dass Dünnschicht-LiFePO₄ prinzipiell bei 600 °C kristallisiert werden kann. Bei der Abscheidung auf Titan

tritt demnach eine Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht auf, wodurch unter den gegebenen Bedingungen die Kristallisationstemperatur auf unter 600 °C beschränkt ist. Das Auftreten einer Wechselwirkung zwischen dem Titan und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht wird durch die Literatur gestützt. Anhand eines Tiefenprofils konnte gezeigt werden, dass zwischen einem Titansubstrat und einer abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht eine Interdiffusion stattfindet. Dabei wird die Interdiffusion mit zunehmender Temperatur stärker [96].

Ferner zeigt die Literatur, dass auch bei Temperaturen von 600 °C oder größer prinzipiell noch LiFePO_4 -Reflexe auf Titan nachgewiesen werden können [85, 91, 96, 98]. Generell besitzen diese LiFePO_4 -Schichten ein schlechteres elektrochemisches Verhalten als Schichten, die bei geringeren Temperaturen kristallisiert wurden. Demnach tritt auch hier eine Wechselwirkung zwischen Titan und abgeschiedener Schicht auf. Das abweichende Verhalten gegenüber der in dieser Arbeit untersuchten Schichten wird auf die unterschiedlichen Prozess- und Heizbedingungen zurückgeführt.

Die in einem zweiten Schritt bei 500 °C geheizte LiFePO_4 -Schicht hat die vielversprechendsten Eigenschaften. Sie besitzt eine höhere Kristallinität als die bei 400 °C geheizte Schicht und im Gegensatz zu den bei erhöhten Temperaturen abgeschiedenen Schichten sind hier keine Fremdphasen zu beobachten.

5.3 Lithiumeisenphosphat-Dünnschichtelektroden auf Titansubstraten

In diesem Abschnitt erfolgt eine genauere Charakterisierung von LiFePO_4 -Schichten, die bei Raumtemperatur auf Titan abgeschieden und in einem zweiten Schritt bei 500°C geheizt wurden. Bei 600°C tritt eine starke Wechselwirkung zwischen dem Titan und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht auf. Daher soll untersucht werden, wie sich die Wechselwirkungen zwischen dem Titan und der LiFePO_4 -Schicht bei 500°C auswirkt. Hierfür wurden Schichten mit unterschiedlichen Dicken von etwa 80 nm, 160 nm, 320 nm, 480 nm, 640 nm und 800 nm abgeschieden. Die unterschiedlichen Schichtdicken wurden durch eine variierende Abscheidedauer von 30, 60, 120, 180, 240 und 300 Minuten realisiert. Die lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidedauer ist in Abbildung 5.4 b) gezeigt.

Für die Herstellung der Proben wurden Titansubstrate mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Dicke von 0,125 mm verwendet. Daneben wurden auch thermisch oxidierte und Titan-beschichtete Siliziumwafer als Substrate eingesetzt. Die Titansubstrate wurden auf Position P2 und die thermisch oxidierten Siliziumwafer auf Position P3 beschichtet.

Die beschichteten Titansubstrate wurden zur elektrochemischen und zur Charakterisierung mittels Röntgenbeugung genutzt. Für die Rasterelektronenmikroskopie wurden beschichtete Siliziumwafer verwendet, da diese eine hohe Oberflächengüte aufweisen und Bruchflächen einfach hergestellt werden können.

5.3.1 Kristallisationsverhalten von Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

In Abbildung 5.11 sind die Beugungsmuster der LiFePO_4 -Schichten mit unterschiedlicher Dicke gezeigt. Zur Verdeutlichung der Substratreflexlagen ist in grau das Beugungsmuster der Titanfolie gezeigt.

Das Beugungsmuster der 80 nm dicken Schicht weist keine Reflexe auf, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Gegenüber dem Titansubstrat sind zwei weitere Reflexe bei $2\theta \approx 43^\circ$ und $2\theta \approx 45^\circ$ zu beobachten. Dem Reflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ kann FeTi und dem bei $2\theta \approx 45^\circ$ metallisches Eisen zugeordnet werden. Diese beiden Reflexe sind ebenfalls in den übrigen Beugungsmustern mit dickeren LiFePO_4 Schichten zu beobachten. Die potentielle Ausbildung einer FeTi-Phase ist ein Hinweis, dass auch bei Temperaturen unterhalb von 600°C eine Wechselwirkung zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen Schicht stattfindet.

Das Beugungsmuster der 160 nm dicken Schicht weist intensitätsschwache Reflexe auf, die dem

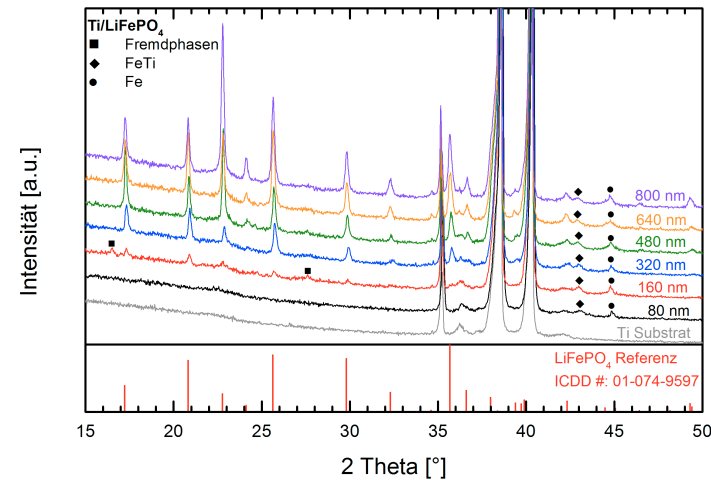


Abbildung 5.11: Beugungsmuster von LiFePO_4 -Dünnschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke. Die betreffende Schichtdicke ist neben den jeweiligen Beugungsmustern angegeben. Reflexe, die nicht dem LiFePO_4 und dem Titansubstrat zugeordnet werden können, sind mit unterschiedlichen Symbolen markiert. Unterhalb der gemessenen Beugungsmuster sind in rot die theoretischen Reflexlagen des LiFePO_4 eingezeichnet.

LiFePO_4 zugeordnet werden können. Neben den schon bei der 80 nm dicken Schicht beschriebenen Fremdphasenreflexen bei $2\theta \approx 43^\circ$ und $2\theta \approx 45^\circ$ tauchen weitere Fremdphasenreflexe im 2θ Bereich zwischen 15° und 35° auf, die mit einem ■ gekennzeichnet sind.

Die 320 nm dicke LiFePO_4 -Schicht erzeugt ein Beugungsmuster, bei dem ebenfalls Reflexe dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Gegenüber der 160 nm dicken Schicht haben die LiFePO_4 -Reflexe eine höhere Intensität, was auf einen höheren kristallinen LiFePO_4 -Anteil schließen lässt. Dies kann auf das höhere Streuvolumen aufgrund der höheren Schichtdicke zurückgeführt werden. Die Reflexe der Fremdphasen im 2θ -Bereich zwischen 15° und 35° treten nicht mehr so deutlich auf wie bei der 160 nm Schicht. Insbesondere der Reflex bei $2\theta \approx 16,5^\circ$ ist nahezu verschwunden. Die weiteren Beugungsmuster der Schichten mit einer Dicke von 480 nm, 640 nm und 800 nm besitzen vergleichbare Charakteristika wie das Beugungsmuster der 320 nm dicken LiFePO_4 -Schicht. Die Intensität der Reflexe, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können, steigt mit zunehmender Schichtdicke an. Die Fremdphasenreflexe im 2θ Bereich zwischen 15° und 35° sind nahezu nicht mehr zu erkennen. Ferner stellt sich mit zunehmender Schichtdicke eine Vorzugsorientierung des (120)-Reflexes ein.

Zur Identifizierung der Fremdphasen der 160 nm dicken LiFePO_4 -Schicht wurde von einer zweiten

Probe ein weiteres Beugungsmuster mit einer längeren Messzeit aufgenommen. In diesem Fall betrug die Messzeit bei jedem einzelnen 2θ -Schritt 2 Sekunden (siehe Abschnitt 3.2.2). In Abbildung 5.12 ist dieses Beugungsmuster für den 2θ Bereich zwischen 15° und 35° gezeigt.

Bei dieser Schicht kommen neben dem LiFePO_4 noch

- $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICDD: 01-078-1465)
- LiFeP_2O_7 (ICDD: 01-072-5919)
- $\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ (ICDD: 00-054-0032)
- $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (ICDD: 01-072-6140)
- TiP_2O_7 (ICDD: 00-052-1470)

als weitere Phasen in Frage. Die möglichen Fremdphasen können zum Teil durch Abweichungen in der Stöchiometrie ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ und LiFeP_2O_7) und zum Teil durch eine Wechselwirkung mit dem Titansubstrat ($\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, TiP_2O_7) entstanden sein.

Aufgrund der geringen Schichtdicke ist die Intensität der gemessenen Reflexe gering. Dies führt dazu, dass intensitätsschwache Reflexe von der Untergrundstrahlung überlagert werden. Aus diesem

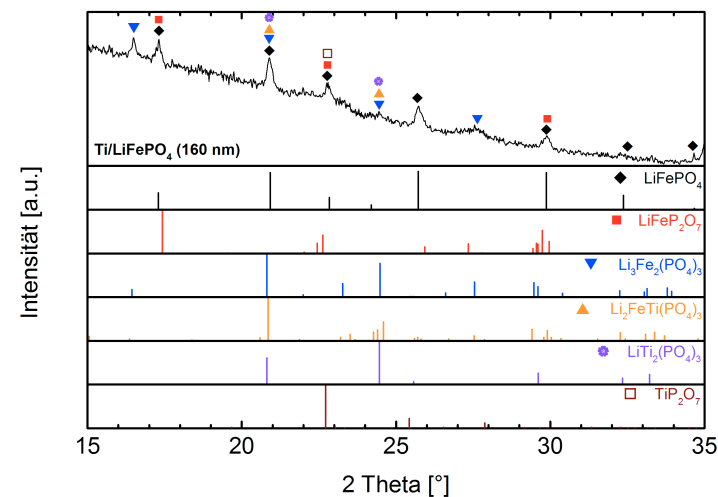


Abbildung 5.12: Beugungsmuster einer 160 nm dicken LiFePO_4 -Schicht für den 2θ -Bereich zwischen 15° und 35° aufgenommen mit einer Messzeit von 2 Sekunden je 2θ -Schritt. Die Reflexlagen möglicher Fremdphasen sind unterhalb des gemessenen Beugungsmusters angegeben.

Grund taucht bei den intensitätsschwachen Referenzreflexen oft kein messbarer Beugungsreflex auf. Weiterhin überlagern sich die einzelnen Reflexe der unterschiedlichen Phasen zum Teil, wodurch eine eindeutige Zuordnung der Fremdphasen schwer möglich ist.

In Abbildung 5.13 ist das Beugungsmuster der 160 nm dicken LiFePO_4 -Schicht, dass mit einer Messzeit von 2 Sekunden je 2θ -Schritt aufgenommen wurde, für den 2θ Bereich zwischen 40° und 80° gezeigt. Die orthorhombischen Fremdphasen und das orthorhombische LiFePO_4 erzeugen in diesem Bereich nur intensitätsschwache Reflexe, die größtenteils von der Untergrundstrahlung überlagert werden. Daher können anhand dieser Abbildung keine weiteren Aussagen bezüglich der Fremdphasen im 2θ Bereich zwischen 15° und 35° getroffen werden. Dafür lässt diese Abbildung eine genauere Betrachtung der Fremdphasenreflexe bei $2\theta \approx 43^\circ$ und $2\theta \approx 45^\circ$ zu.

Wie bereits in Abbildung 5.11 gezeigt, kann den Reflexen bei $2\theta \approx 43^\circ$ und $2\theta \approx 45^\circ$ FeTi und Eisen als Fremdphase zugeordnet werden. Unterhalb des Beugungsmusters sind die Reflexlagen dieser beiden Phasen angezeigt. Zusätzlich sind hier noch die Referenzlagen von FeO und TiO angegeben. Titansubstratreflexe sind im Beugungsmuster mit „Ti“ markiert.

Die FeTi Phase erzeugt im Bereich bis $2\theta = 80^\circ$ neben dem Hauptreflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ noch zwei weitere Reflexe bei $2\theta \approx 62,2^\circ$ und $2\theta \approx 78,8^\circ$. Im Beugungsmuster sind bei diesen Winkeln zwei

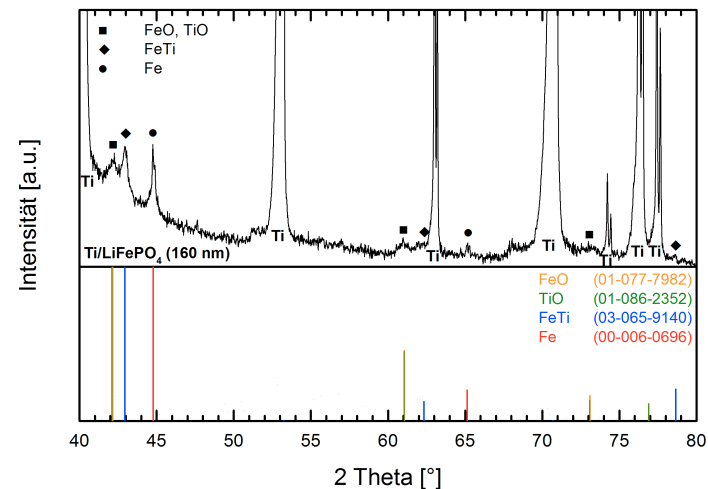


Abbildung 5.13: Beugungsmuster einer 160 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf Titan für den 2θ -Bereich zwischen 40° und 80° . Die Reflexlagen möglicher Fremdphasen sind unterhalb des gemessenen Beugungsmusters angegeben.

intensitätsschwache Reflexe sichtbar, die dem FeTi zugeordnet werden können. Metallisches Eisen erzeugt in dem dargestellten Winkelbereich einen weiteren Reflex bei $2\theta \approx 65^\circ$, der ebenfalls im Beugungsmuster nachgewiesen werden kann.

Daneben gibt es in dem dargestellten Winkelbereich Reflexe bei circa 42° , 61° , 73° und 77° denen FeO oder TiO zugeordnet werden kann. Die Beugungsmuster von TiO und FeO unterscheiden sich nur minimal, so dass anhand des Beugungsmusters nicht zwischen den Phasen differenziert werden kann.

Die zusätzlichen Reflexe, die dem FeTi zugeordnet werden können, sind weitere Indizien, dass auch bei 500°C eine Interaktion zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht stattfindet.

5.3.2 Zykovoltammetrie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

Die Zykovoltammogramme wurden innerhalb des Spannungsbereichs zwischen $2,0\text{ V}$ und $4,0\text{ V}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,2\text{ mV/s}$ aufgenommen. Die Zykovoltammetrie kann als zusätzliche Methode herangezogen werden, um die mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelten Fremdphasen zu verifizieren. Dies ist möglich, da die im 2θ -Bereich zwischen 15° und 35° detektierten Fremdphasen ein charakteristisches Redoxpotential gegenüber metallischem Lithium aufweisen. In Tabelle 5.3 sind die den Phasen zugehörigen Redoxpotentiale aufgelistet.

In Abbildung 5.14 sind die Zykovoltammogramme der LiFePO_4 -Schichten variierender Dicke dargestellt. Die 80 nm dicke Schicht weist bei ungefähr $3,4\text{ V}$ weder einen Stromausschlag in positiver noch in negativer Richtung auf, so dass diese Schicht nicht die geforderte elektrochemische Aktivität von LiFePO_4 aufweist. Bei geringeren Spannungen von etwa $2,3\text{ V}$, $2,4\text{ V}$, $2,8\text{ V}$, $2,9\text{ V}$ und $3,0\text{ V}$

Tabelle 5.3: Redoxpotentiale potentieller Fremdphasen gegenüber Lithium

Fremdphase	Potential gegenüber Li/Li^+ [V]	Quelle
LiFePO_4	3,5	[60]
LiFeP_2O_7	2,9	[142]
$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	2,8	[142]
$\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$	3,0 - 2,5	[143]
$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$	2,5	[144]
TiP_2O_7	2,5	[145]

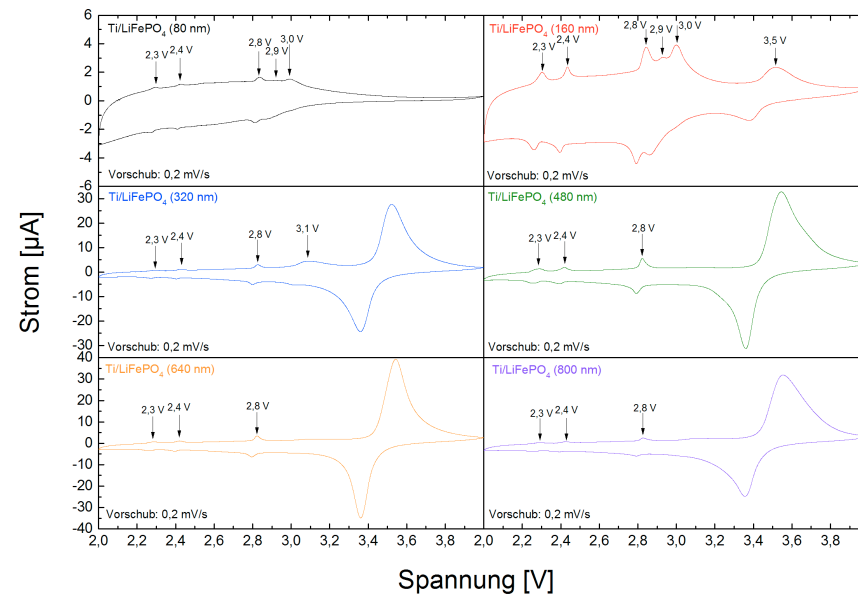


Abbildung 5.14: Zyklovoltammogramme von LiFePO₄-Dünnschichten variierender Dicke auf Titan-substraten. Die Vorschubgeschwindigkeit der Messung beträgt 0,2 mV/s. Die hergestellten Elektroden wurden gegenüber einer Lithiumanode gemessen.

sind hingegen schwach ausgeprägte Redoxpaare zu beobachten. Diese Redoxpaare werden durch Fremdphasen erzeugt, die eine elektrochemische Aktivität gegenüber Lithium besitzen.

Die 160 nm dicke LiFePO₄-Schicht weist die geforderte elektrochemische Aktivität von LiFePO₄ gegenüber Lithium auf. Bei dieser Probe ist ein Redoxpaar bei etwa 3,4 V sichtbar, das dem LiFePO₄ zugeordnet werden kann. Das Redoxpaar erzeugt jedoch nur einen geringen anodischen und kathodischen Maximalstrom. Weitere Redoxpaare sind bei Spannungen von 2,3 V, 2,4 V, 2,8 V, 2,9 V und 3,0 V zu beobachten. Deren Lage stimmt mit den Redoxpaaren der 80 nm dicken Schicht überein. Daher kann angenommen werden, dass die Redoxpaare durch die gleichen Fremdphasen erzeugt werden.

Bei einer Schichtdicke von 320 nm ist das LiFePO₄-Redoxpaar bei etwa 3,4 V das dominierende. Daneben sind die Fremdphasen-Redoxpaare bei 2,3 V, 2,4 V, 2,8 V, und 3,1 V weiterhin zu beobachten. Das Redoxpaar bei 2,9 V ist nicht mehr zu erkennen.

Die übrigen Zyklovoltammogramme der Schichten mit einer Dicke von 480 nm, 640 nm und 800 nm zeigen ein vergleichbares Verhalten. Es ist ein dominantes Redoxpaar bei ungefähr 3,4 V zu erkennen, dass dem LiFePO_4 zugeordnet werden kann. Daneben sind noch drei weitere Redoxpaare bei 2,3 V, 2,4 V und 2,8 V sichtbar. Das Redoxpaar bei 3,1 V ist nicht mehr zu erkennen.

Insgesamt spiegeln die Zyklovoltammogramme sehr gut die Ergebnisse der Röntgenbeugung in Abschnitt 5.3.1 wider. Wie bei den Beugungsmustern ist erst bei einer Schichtdicke von 160 nm LiFePO_4 identifizierbar. Ferner bestätigen die Zyklovoltammogramme das Auftreten von Fremdphasen. Unter Berücksichtigung der Tabelle 5.3 kann dem Redoxpaar bei 2,8 V $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ und dem Redoxpaar bei 2,9 V LiFeP_2O_7 zugeordnet werden. Das Redoxpaar bei 3,0 V/3,1 V könnte durch $(\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4))$ oder durch $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ hervorgerufen werden [142], wobei die Beugungsmuster keine weiteren Hinweise auf die $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ -Phase liefern.

Das Redoxpaar bei 2,4 V könnte durch eine Lithiumeinlagerung und -auslagerung in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ oder TiP_2O_7 hervorgerufen werden. Nach Tabelle 5.3 haben diese beiden Phasen ein Redoxpotential von ungefähr 2,5 V. Die Abweichung im Redoxpotential könnte durch eine Abweichung in der Stöchiometrie begründet sein. So könnte zum Beispiel das Titan teilweise durch Eisen substituiert sein. Dem Redoxpaar bei 2,3 V könnte schließlich TiO_2 in der Ramsdellit-Modifikation zugeordnet werden. Laut Literatur besitzt dieses ein Redoxpotential von 2,3 V gegenüber Lithium [146].

Generell ist eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Redoxpaare zu Fremdphasen schwierig. Aus der bisherigen Zuordnung kann jedoch geschlossen werden, dass die Redoxpaare bei 2,3 V und 2,4 V durch die Oxidation und Reduktion von Titan ($\text{Ti}^{4+}/3+$) und die übrigen Redoxpaare bei höheren Spannungen durch die Oxidation und Reduktion von Eisen ($\text{Fe}^{3+}/2+$) verursacht werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur. Hier wurde die Lithiumeinlagerung und -auslagerung in verschiedene Titanphosphate, -silikate, -sulfate und -oxide untersucht [145]. Das Potential der untersuchten Titanmaterialien gegenüber Lithium lag im Bereich zwischen 1,2 V und **maximal** 2,6 V. Weiterhin wurde das Potential verschiedener Eisenphosphate gegenüber Lithium bestimmt [142]. Die Spannungsbereich der untersuchten Eisenphosphate erstreckte sich von **minimal** 2,8 V bis 3,5 V. In einer weiteren Veröffentlichung wurden schließlich die Potentiale von Titan- und Eisen-Redoxpaaren in NASICON¹ Strukturen untersucht [143]. In diesen Strukturen sind die Titan und Eisenatome ebenfalls von PO_4 -Gruppen umgeben. Hier wurde dem Titan ein durchschnittliches Redoxpotential von 2,5 V und Eisen ein durchschnittliches Redoxpotential von 2,8 V zugewiesen.

Bei allen Zyklovoltammogrammen sind Redoxpaare bei 2,3 V, 2,4 V und 2,8 V zu beobachten. Diese charakteristischen Positionen wurden ebenfalls in einer Veröffentlichung beschrieben, in der Titan in

1 NASICON: Natrium SuperIonicCONductor

verschiedenen Konzentrationen in LiFePO_4 eingebaut werden sollte [147]. Ab einem Titananteil von 7 Mol% konnten diese drei zusätzlichen Redoxpaare beobachtet werden.

Diese Beobachtungen unterstreichen weiter, dass bei 500 °C eine Wechselwirkung zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht stattfindet.

5.3.3 Rasterelektronenmikroskopie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

In Abbildung 5.15 sind Oberflächenbilder einer 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht gezeigt. Im Rückstreuungselektronenbild in Bild a) sind hellere Partikel an der Oberfläche zu erkennen. Die helleren Partikel haben zum Teil säulen- oder stangenartige Strukturen mit unterschiedlichen Längen ausgebildet. Diese Strukturen weisen zum Teil Knicke auf und variieren in der Dicke. Ein Teil dieser Strukturen sind mit einem Pfeil markiert. Daneben sind an der Oberfläche hellere Punkte zu erkennen, die eine globulare Struktur haben. Zur Verdeutlichung sind einige dieser Partikel mit einem Kreis umrandet. Schließlich sind mehrere Risse zu erkennen, die die Oberfläche durchziehen.

Wie im Anhang gezeigt, entstehen diese Risse durch die nachfolgende Wärmebehandlung. Als Ursache für die Rissbildung können mechanische Spannungen angeführt werden, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten entstehen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Silizium liegt bei $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ bis $5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$, der von SiO_2 bei $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ und der von Titan bei $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [112, 149, 150]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von LiFePO_4 liegt bei etwa 15 bis $17 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ (siehe Anhang).

Als weitere Ursache für die Rissbildung kann der Übergang von der amorphen in die kristalline

a)

b)

Abbildung 5.15: Bilder der Oberfläche einer etwa 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf einem titanbeschichteten, thermisch oxidierten Siliziumwafer. Bild a) zeigt das Sekundärelektronenbild und Bild b) das Rückstreuungselektronenbild [148].

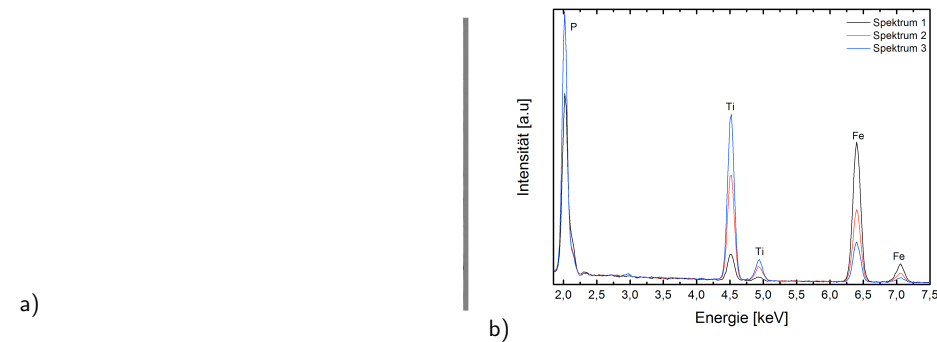


Abbildung 5.16: In Bild a) ist das Rückstreuerelektronenbild der Oberfläche einer 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf einem titanbeschichteten, thermisch oxidierten Siliziumwafer dargestellt. Die Positionen, an denen eine energiedispersive Röntgenanalyse durchgeführt worden ist, sind markiert. Die zugehörigen Spektren sind in Bild b) für einen Energiebereich zwischen 1,8 keV und 7,5 keV gezeigt.

Struktur angeführt werden. Hierdurch findet eine periodische Anordnung der Atome in der Schicht statt, durch die ebenfalls mechanische Spannungen auftreten können.

In Bild b) ist das Rückstreuerelektronenbild dargestellt. Die stangenartigen und globularen Strukturen an der Oberfläche erscheinen auch in diesem Bild am hellsten. Verglichen mit den restlichen Strukturen ist die mittlere Ordnungszahl in diesen Strukturen am größten. In der darunter liegenden Schichten sind dunklere Bereiche zu erkennen, die sich vom Rest der Schicht abgrenzen. Im Vergleich zur restlichen Schicht und den Strukturen an der Oberfläche ist die mittlere Ordnungszahl in den dunkleren Bereichen kleiner. Demzufolge hat sich nicht über die gesamte Schicht eine gleichmäßige Elementverteilung eingestellt.

Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse wurde untersucht, welche Elemente sich wo angereichert haben. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 gezeigt, wobei in Bild a) die Positionen markiert sind, an denen die energiedispersive Röntgenanalyse durchgeführt worden ist und in Bild b) die zugehörigen Spektren gezeigt sind. Bei den Spektren wird der Energiebereich zwischen 1,8 keV und 7,5 keV angezeigt, da in diesem Bereich die Elemente Phosphor, Eisen und Titan charakteristische Strahlung emittieren.

Aus dem Vergleich der drei Spektren geht hervor, dass die Intensität des Eisensignals im Bereich der hellen Strukturen an der Oberfläche (Spektrum 1) am größten und in den dunklen Bereichen (Spektrum 3) am geringsten ist. Demzufolge ist der Eisenanteil im Bereich der hellen Struktur größer als in den dunklen Bereichen. Dies lässt auf eine Eisendiffusion aus den dunkleren Bereichen zu den

helleren Partikeln schließen, wo es agglomert.

Unter Berücksichtigung der Röntgenbeugungsergebnisse ist es möglich, dass die hellen Partikel metallisches Eisen enthalten, die den entsprechenden Beugungsreflex erzeugen. Wie in den Grundlagen in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, konnte bereits gezeigt werden, dass bei der physikalischen Gasphasenabscheidung von LiFePO_4 metallisches Eisen entstehen kann [92, 94].

Das Titansignal verhält sich entgegengesetzt zum Eisensignal. Die Intensität nimmt von Spektrum 3 nach Spektrum 1 zu, was auf einen zunehmenden Titananteil hindeutet. Hieraus kann gefolgert werden, dass das Titan das Eisen teilweise aus der Struktur verdrängt. Das verdrängte Eisen bewegt sich in Richtung Oberfläche, agglomert dort und bildet säulenartige Strukturen aus. Daneben könnte der Anstieg im Titansignal von Spektrum 2 nach Spektrum 3 auf die ungleichmäßige Eisenverteilung zurückgeführt werden. Das Absorptionsverhalten der auf dem Titan abgeschiedenen Schicht verändert sich in Abhängigkeit des Eisenanteils, was ebenfalls den Intensitätsanstieg begründen könnte. Um dies zu widerlegen, soll im Folgenden abgeschätzt werden, wie stark sich das Absorptionsverhalten durch die Abwesenheit von Eisen verändern würde. Hierfür wird der Einfachheit halber angenommen, dass die Schicht komplett an Eisen verarmt ist und anstelle einer LiFePO_4 -eine Li_3PO_4 -Struktur vorliegt.

Die Absorption von Röntgenstrahlung beim Durchdringen einer Schicht der Dicke d kann mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz beschrieben werden, dass in Gleichung 5.1 dargestellt ist [152].

$$I = I_0 e^{(-\kappa \rho d)} \tag{5.1}$$

Hierbei ist I die gemessen Intensität, I_0 die Ausgangsintensität, κ der Massenschwächungskoeffizient

Tabelle 5.4: Massenschwächungskoeffizienten zur Berechnung des Absorptionsverhaltens. Werte sind [151] entnommen.

	κ	Massenanteil w	Massenanteil w	Dichte ρ	Schichtdicke d
Einheit	$[\text{cm}^2/\text{g}]$			$[\text{g}/\text{cm}^3]$	$[\text{cm}]$
Material		LiFePO_4	Li_3PO_4		
Li	1,62	0,044	0,180		
Fe	140	0,354			
P	286	0,196	0,267		
O	47,9	0,406	0,553		
LiFePO_4	125			3,6	6,40E-05
Li_3PO_4	103			2,45	6,40E-05

und ρ die Dichte des Materials der Schicht. Die Massenschwächungskoeffizienten in Abhängigkeit der Strahlungsenergie kann Tabellen entnommen werden [151]. Entsprechend dem in Abbildung 5.16 gezeigten Spektrum liegt die Energie der emittierten Titanstrahlung bei ungefähr 4,5 keV. Die Massenschwächungskoeffizienten der beteiligten Elemente bei dieser Energie sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Durch aufsummieren des Produkts aus Massenschwächungskoeffizienten und dem zugehörigen Massenanteil w_i kann der Massenschwächungskoeffizient der Schicht gemäß Gleichung 5.2 abgeschätzt werden [151].

$$\kappa_{Schicht} = \sum \kappa_i \cdot w_i \quad (5.2)$$

Mit diesen Werten kann nun das resultierende Intensitätsverhältnis einer Li_3PO_4 -Schicht im Vergleich zu einer LiFePO_4 -Schicht nach Gleichung 5.3 bestimmt werden. Hierbei wird angenommen, dass die Ausgangsintensität I_0 in beiden Fällen vergleichbar ist und deshalb gekürzt werden kann.

$$\frac{I_{\text{Li}_3\text{PO}_4}}{I_{\text{LiFePO}_4}} = \frac{I_0 e^{-(\kappa_{\text{Li}_3\text{PO}_4} \rho_{\text{Li}_3\text{PO}_4} d)}}{I_0 e^{-(\kappa_{\text{LiFePO}_4} \rho_{\text{LiFePO}_4} d)}} = \frac{0,98}{0,97} = 1,01 \quad (5.3)$$

Es zeigt sich, dass die berechnete Intensität des Titansignals bei Abwesenheit von Eisen nur um 1 % erhöht ist. Dies weicht deutlich vom tatsächlich gemessenen Intensitätsverhältnis ($I_{\text{Spektrum3}}/I_{\text{Spektrum2}} \approx 1,5$) ab, woraus geschlossen werden kann, dass das erhöhte Titansignal in Spektrum 3 auf ein erhöhten Titananteil in der Schicht und nicht auf eine verminderte Absorption zurückzuführen ist.

Das Phosphorsignal unterscheidet sich nicht zwischen Spektrum 2 und 3. Demzufolge bleibt die Phosphorkonzentration zwischen diesen beiden Bereichen unverändert. Hieraus kann geschlossen werden, dass das Phosphor im Gegensatz zum Eisen und Titan nicht mobil ist und an seinem Platz verbleibt. In Spektrum 1 ist die Phosphorkonzentration gegenüber den anderen Spektren erniedrigt. Dies zeigt, dass die Phosphorkonzentration im Bereich der hellen Partikel erniedrigt ist.

In Abbildung 5.17 ist die Bruchfläche einer LiFePO_4 -Dünnschicht auf Titan gezeigt. Die helleren, stangenartigen Partikel an der Oberfläche aus Abbildung 5.15 sind in dieser Abbildung zu erkennen. Sie erreichen eine Höhe von bis zu 700 nm. Daneben sind weitere hellere Partikel mit eher globularer Struktur an der Oberfläche zu sehen. In der Schicht selber sind keine helleren Partikel zu erkennen. Dies lässt vermuten, dass Eisen bevorzugt an freie Oberflächen migriert, dort agglomeriert und die beobachteten Strukturen ausbildet. Die Bruchfläche lässt keine Aussagen bezüglich der weiteren Fremdphasen zu, die mittels Röntgenbeugung und Zyklovoltammetrie detektiert wurden. Weiterhin fällt auf, dass sich zwischen der Titanschicht und der abgeschiedenen LiFePO_4 Schicht ein Hohlraum gebildet hat. Dies zeigt, dass zwischen den beiden Schichten keine gute Haftung vorhanden ist.

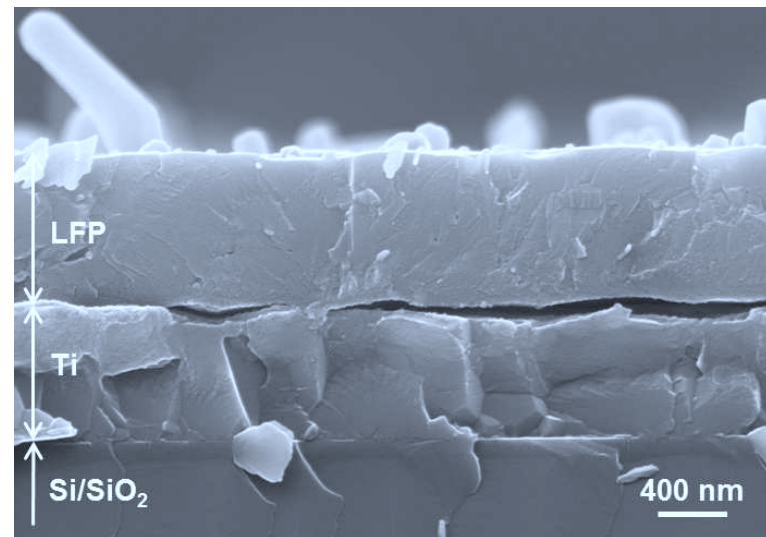


Abbildung 5.17: Sekundärelektronenbild der Bruchfläche einer LiFePO_4 -Schicht auf Titan. Das Substrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer [148].

Da sich die eisenreichen Partikel in erster Linie an der Oberfläche ausbilden, weist diese eine extrem raue Morphologie auf. Mittels physikalischer Gasphasenabscheidung kann eine solche Morphologie nicht gleichmäßig und deckend mit einem Festelektrolyt beschichtet werden, wodurch die Herstellung einer funktionierenden Dünnschicht-Festkörperbatterie unmöglich wird. Aus diesem Grund ist die Ausbildung der eisenreichen Partikel unbedingt zu vermeiden.

Die eisenreichen Partikel können sogar zu einem Abplatzen der Schicht führen. Dies ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Hier ist ein kreisrunder Krater in der Schicht zu sehen, in den säulenartige Strukturen wachsen. An einigen Stellen ist der Kraterrand hoch gebogen und der Querschnitt der abgeschiedenen Schicht wird sichtbar.

Wie in Abbildung 5.17 sind in der Schicht keine helleren Partikel erkennbar. Dies unterstützt die These, dass die eisenreichen Partikel bevorzugt an freien Oberflächen wachsen. Dies könnte das Abplatzen der Schicht erklären. Die eisenreichen Partikel könnten in einen Riss oder Hohlraum der Schicht gewachsen sein. Durch das fortwährende Wachstum der Partikel wird der Druck auf die Schicht immer größer und führt schließlich zu einem Abplatzen der Schicht.

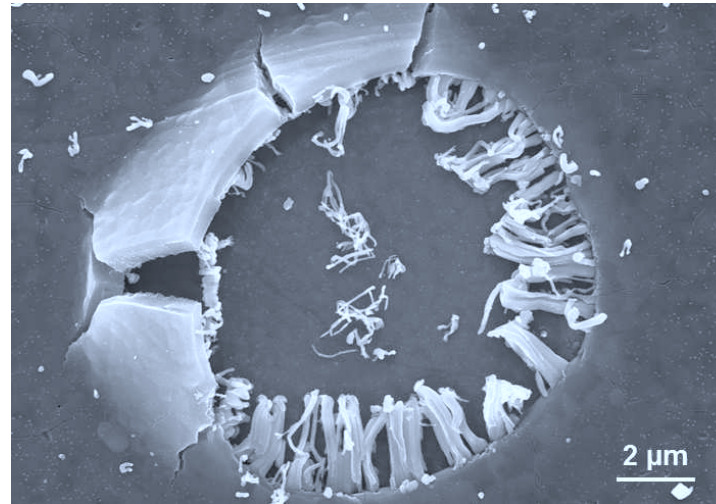


Abbildung 5.18: Sekundärelektronenbild eines Oberflächendefekts.

5.3.4 Zusammenfassung Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

Die Röntgenbeugung zeigte, dass die hergestellten LiFePO_4 -Schichten erst ab einer Dicke von 160 nm die geforderte Kristallstruktur aufweisen. In den Beugungsmustern der 160 nm dicken Schicht konnten zusätzlich Fremdphasen identifiziert werden. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung konnten mittels Zyklovoltammetrie bestätigt werden. Erst ab einer Dicke von 160 nm weisen die abgeschiedenen Schichten das charakteristische elektrochemische Verhalten von LiFePO_4 auf. Daneben waren Redoxpaare zu erkennen, die Fremdphasen zugeordnet werden konnten. Die Rasterelektronenmikroskopie zeigte, dass an der Oberfläche eisenreiche Partikel wachsen und dass eine inhomogene Elementverteilung innerhalb der Schicht vorliegt. Das Bild einer Bruchfläche belegte, dass die eisenreichen Partikel an der Oberfläche Abmessungen von einigen hundert Nanometer erreichen können und dass sich die Titanschicht zum Teil von der LiFePO_4 -Schicht löst, wodurch ein Hohlraum entsteht. Dies spricht für eine geringe Haftung zwischen den Schichten.

Die einzelnen Charakterisierungsmethoden lieferten jeweils Hinweise, dass eine Wechselwirkungen zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen Schicht stattfindet. Diese Wechselwirkung macht sich insbesondere bei Schichten im Bereich zwischen 80 nm und 160 nm bemerkbar. Erst ab einer Schichtdicke von 320 nm dominiert das LiFePO_4 die Eigenschaften der Schicht. Dennoch sind auch bei Schichten ab einer Dicke von 320 nm eisenreiche Partikel an der Oberfläche und Fremdphasenreflexe zu beobachten.

5.4 Lithiumeisenphosphat Dünnschichtelektroden auf Titannitrid-Zwischenschichten

Im diesem Abschnitt wird untersucht, ob eine Titannitrid-Schicht die Wechselwirkung zwischen dem Titan-Substrat und LiFePO_4 -Schichten unterbinden kann. Wie bei den LiFePO_4 -Schichten auf Titan wurde bei den LiFePO_4 -Schichten auf Titannitrid die Abscheidezeit zwischen 30 Minuten und 300 Minuten variiert, wodurch Schichtdicken von 80 nm bis 800 nm erzielt wurden. Die Abscheidung erfolgte bei Raumtemperatur und die Schichten wurden anschließend in einem zweiten Schritt bei 500 °C in der Abscheidungskammer kristallisiert.

Als Substrate wurden Titannitrid-beschichtete Titanfolie und Titannitrid-beschichtete, thermisch oxidierte Siliziumwafer eingesetzt. Die Titanfolien hatten einen Durchmesser von 16 mm und eine Dicke von 0,125 mm und wurden auf Position P2 platziert. Die Siliziumwaferbruchstücke hatten eine Abmessung von etwa $25 \cdot 25 \text{ mm}^2$ und wurden auf Position P3 beschichtet.

Die Proben mit Titanfolie als Basissubstrat wurden zur elektrochemischen Charakterisierung und für die Untersuchung mittels Röntgenbeugung eingesetzt. Die Proben mit einem Siliziumwafer als Basissubstrat wurden für die Rasterelektronenmikroskopie verwendet.

5.4.1 Kristallisationsverhalten von Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

In Abbildung 5.19 sind die gemessenen Beugungsmuster der LiFePO_4 - Dünnschichtelektroden verschiedener Schichtdicke gezeigt. Die intensitätsstarken Reflexe bei 2θ von etwa 35 °, 38 ° und 40 ° können dem Titansubstrat und die bei etwa 37 ° und 43 ° Titannitrid zugeordnet werden.

Das Beugungsmuster, der 80 nm dicken LiFePO_4 -Schicht weist Reflexe auf, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Hierbei ist insbesondere der (002)-Reflex bei einem 2θ Winkel von etwa 17,2 ° stark ausgeprägt und lässt auf eine Vorzugsorientierung dieser Richtung schließen. Im Gegensatz zu der auf Titan abgeschiedenen Schicht kristallisiert die 80 nm dicke LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid in der geforderten Struktur. In diesem Beugungsmuster taucht weiterhin kein Reflex bei $2\theta \approx 45^\circ$ auf, der metallischem Eisen zugeordnet werden könnte. Neben dem Eisenreflex war in den Beugungsmustern der LiFePO_4 -Schichten auf Titan ein zusätzlicher Reflex bei $2\theta \approx 43^\circ$ zu erkennen, der FeTi zugeordnet wurde. Dieser Reflex und auch die übrigen FeTi-Reflexe werden vom Titannitrid überlagert, so dass keine Aussage zu einer FeTi-Phase gemacht werden können. Generell sind in diesem Beugungsmuster keine zusätzlichen Reflexe zu erkennen, die auf Fremdphasen hindeuten.

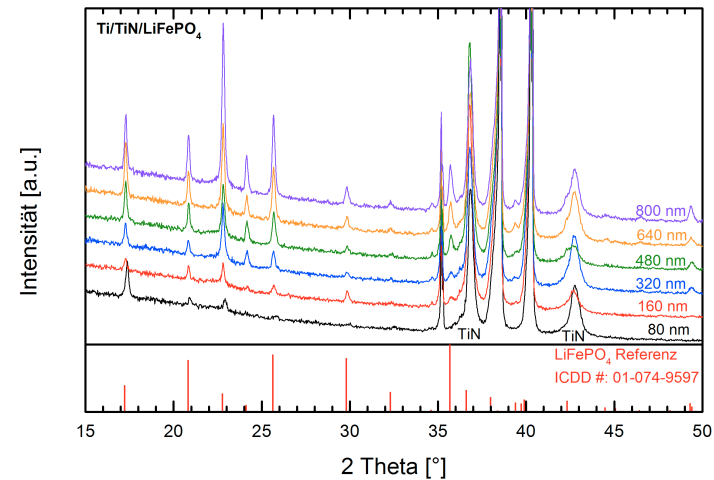


Abbildung 5.19: Beugungsmuster von LiFePO_4 -Dünnschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke auf Titannitrid beschichteten Titansubstraten. Die betreffende Schichtdicke ist neben den jeweiligen Beugungsmustern angegeben. Die Titannitrid-Reflexe sind mit „TiN“ markiert. Unterhalb der gemessenen Beugungsmuster sind die Referenzreflexlagen von LiFePO_4 in rot eingezeichnet.

Das Beugungsmuster der 160 nm dicken LiFePO_4 -Schicht weist ebenfalls Reflexe auf, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Gegenüber der 80 nm dicken LiFePO_4 Schicht hat sich die Texturierung verändert. Bei dieser Schicht ist nicht der (002)-Reflex bei $2\theta \approx 17,2^\circ$ am stärksten ausgeprägt, sondern der (120)-Reflex bei etwa 23° . Hier sind ebenfalls keine Reflexe zu erkennen, die auf Fremdphasen hindeuten.

Die übrigen Beugungsmuster mit Schichtdicken von 320 nm, 480 nm, 640 nm und 800 nm zeigen ein vergleichbares Bild wie die 160 nm dicke LiFePO_4 -Schicht. Auch bei diesen Beugungsmustern ist der (120)-Reflex bei etwa 23° am stärksten ausgeprägt. Weiterhin sind bei diesen Beugungsmustern ebenfalls keine Fremdphasen zu erkennen. Die zunehmende Intensität der Reflexe ist auf die zunehmende Schichtdicke zurückzuführen.

Insgesamt wirkt sich Titannitrid im Vergleich zu Titan positiv auf das Kristallisationsverhalten von LiFePO_4 aus. Dies macht sich insbesondere bei Schichten mit Dicken von 80 nm und 160 nm bemerkbar. Bei dickeren Schichten stellt sich eine vergleichbare Kristallstruktur mit einer ähnlichen Texturierung ein. Weiterhin sind auf Titannitrid-Schicht keine Fremdphasen zu beobachten. Dies spricht dafür, dass das Titannitrid die Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht tatsächlich unterbindet.

5.4.2 Zyklovoltammetrie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

Die hier gezeigten Ergebnisse der Zyklovoltammetrie wurden unter den gleichen Bedingungen ermittelt wie die der LiFePO_4 -Schichten auf Titan.

In Abbildung 5.20 sind die Zyklovoltammogramme der LiFePO_4 -Schichten unterschiedlicher Dicke auf Titannitrid gezeigt. Die 80 nm dicke LiFePO_4 -Schicht weist ein Redoxpaar bei etwa 3,4 V auf und zeigt somit das charakteristische elektrochemische Verhalten von LiFePO_4 . Daneben sind keine weiteren Ausschläge im Zyklovoltammogramm zu erkennen, die auf Fremdphasen hindeuten. Dieses Verhalten stimmt mit dem zugehörigen Beugungsmuster überein und zeigt, dass sich das elektrochemische Verhalten der 80 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid gegenüber der 80 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf Titan verändert hat.

Die übrigen Zyklovoltammogramme der Schichten mit einer Dicke von 160 nm, 320 nm, 480 nm, 640 nm und 800 nm zeigen ein ähnliches Verhalten wie die 80 nm dicke LiFePO_4 Schicht. In allen Fällen ist das für LiFePO_4 charakteristische Redoxpaar bei etwa 3,4 V zu beobachten. Daneben sind keine weiteren Redoxpaare sichtbar, die Fremdphasen zugeordnet werden können. Die Zyklovoltammogramme bestätigen somit die Ergebnisse der Röntgenbeugung.

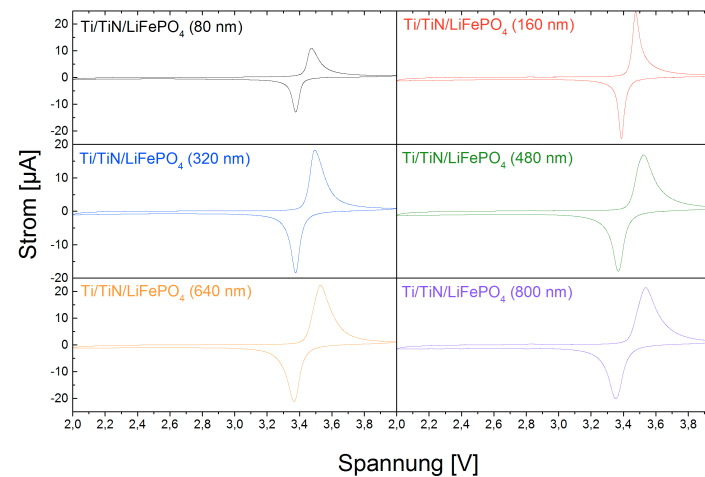


Abbildung 5.20: Zyklovoltammogramme von LiFePO_4 -Dünnschichten variierender Dicke auf Titannitrid-beschichteten Titansubstraten. Die Vorschubgeschwindigkeit der Messung betrug 0,2 mV/s.

5.4.3 Rasterelektronenmikroskopie an Lithiumeisenphosphat unterschiedlicher Schichtdicke

In Abbildung 5.21 ist die Oberfläche einer etwa 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht dargestellt. Bild a) zeigt das Sekundärelektronenbild und Bild b) das Rückstreu-elektronenbild. In Bild a) ist zu erkennen, dass sich Risse in der abgeschiedenen Schicht gebildet haben. Diese Risse sind wie auf Titan durch die anschließende Wärmebehandlung entstanden, so dass als Ursachen ebenfalls der Übergang von der amorphen in die kristalline Struktur und die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten angeführt werden können. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von Titannitrid ist $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [115] und somit vergleichbar mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von reinem Titan.

An der Oberfläche haben sich jedoch keine helleren Partikel mit einer vergleichbaren Struktur wie auf Titan ausgebildet. Dies wird durch das Rückstreu-elektronenbild bestätigt. Die Schicht erscheint in Bild b) sehr homogen, ohne dass sich hellere und dunklere Bereiche ausgebildet haben. Dies spricht für eine konstante mittlere Ordnungszahl und damit gleichmäßige Elementverteilung in der LiFePO_4 -Schicht. Die Titannitrid-Schicht wirkt sich somit sehr positiv auf die Morphologie der LiFePO_4 -Schicht aus und unterbindet die Ausbildung von eisenreichen Partikeln.

Die Bruchfläche der 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Diese Abbildung belegt, dass sich an der Oberfläche keine eisenreichen Partikel ausgebildet haben. Die Oberfläche weist keine Unebenheiten auf und ist somit gut für eine nachfolgende Beschichtung mit einem Festelektrolyten geeignet. Daneben ist kein Hohlraum zwischen LiFePO_4 -Schicht und Titannitrid-Schicht ausgebildet. Dies spricht für eine gute Haftung zwischen den Schichten. Die Titannitrid-Schicht bildet eine kolumnare Struktur aus. Eine Auswirkung auf die aufwachsende LiFePO_4 -Schicht ist nicht erkennbar.

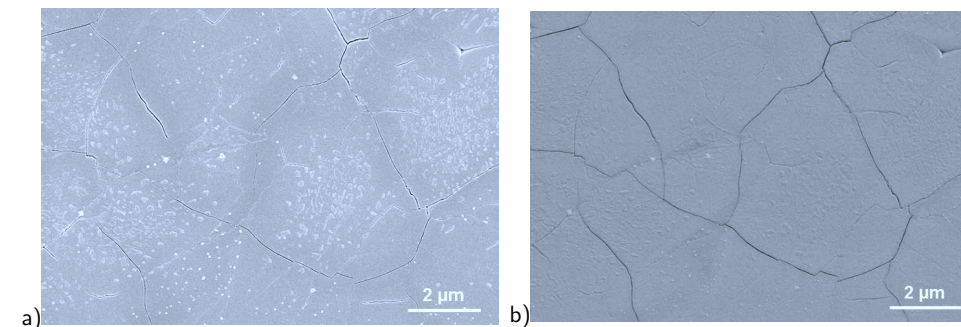


Abbildung 5.21: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Oberfläche einer etwa 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht. In Bild a) ist das Sekundärelektronenbild und Bild b) das Rückstreu-elektronenbild abgebildet [148].

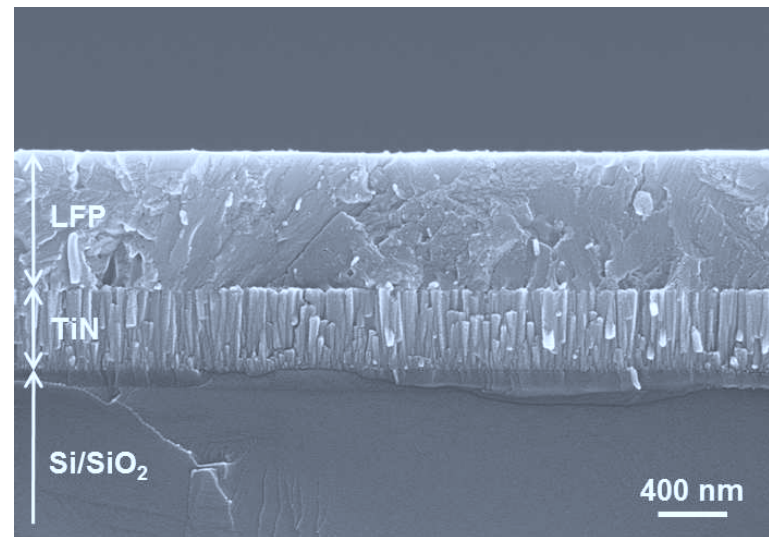


Abbildung 5.22: Sekundärelektronenbild der Bruchfläche einer LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid. Das Substrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer [148].

Da hier keine eisenreichen Partikel an der Oberfläche zu erkennen sind, ist im Einklang mit dem Beugungsmuster, bei dem kein Reflex bei $2\theta \approx 45^\circ$ zu beobachten ist. Dies wiederum spricht dafür, dass der Reflex bei $2\theta \approx 45^\circ$, der bei LiFePO_4 -Schichten auf Titan zu beobachten ist, tatsächlich durch die eisenreichen Partikel hervorgerufen wird. Da diesem Reflex metallisches Eisen zugeordnet werden kann, scheinen die eisenreichen Partikel auf Titan tatsächlich metallisches Eisen zu enthalten.

5.4.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie an Lithiumeisenphosphat auf Titan und Titannitrid

Die bisherigen Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Titannitrid-Schicht tatsächlich die Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht vermindert. Auf Titannitrid weisen die 80 nm und 160 nm dicken LiFePO_4 -Schichten die geforderte Kristallstruktur auf und es sind keine Fremdphasen zu erkennen. Daneben konnten keine eisenreichen Partikel an der Oberfläche der Schicht beobachtet werden.

Um zu belegen, dass zwischen dem Titansubstrat und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht eine Wechselwirkung stattfindet, die durch die Titannitrid-Schicht verhindert wird, wurden Sekundärionen-Massenspektrometrie-Messungen durchgeführt. Es wurden LiFePO_4 -Schichten mit einer Dicke von

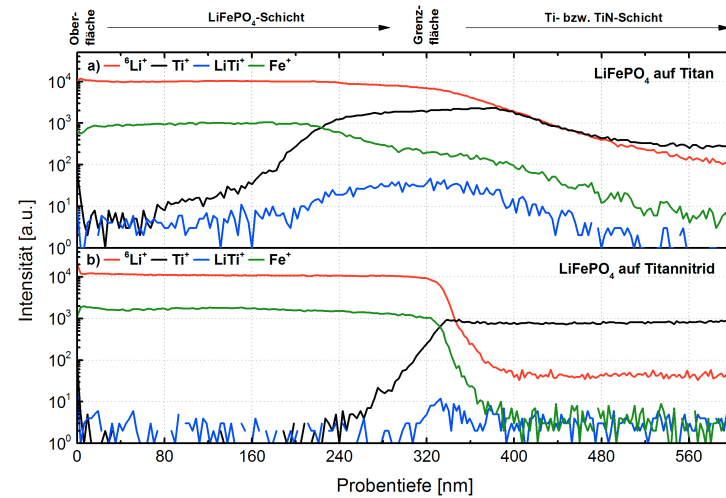


Abbildung 5.23: Sekundärionen-Massenspektrometrie Messungen an LiFePO_4 -Schichten auf a) Titan und b) Titannitrid. Es ist die gemessene Intensität gegenüber der Probentiefe aufgetragen. Die Schichtabfolge ist oberhalb der Graphen dargestellt [148].

320 nm auf Titan und Titannitrid untersucht. Die Basissubstrate waren thermisch oxidierte Siliziumwafer.

In Abbildung 5.23 sind die gemessene Intensitäten in Abhängigkeit der Probentiefe aufgetragen. In Bild a) ist das Profil für die LiFePO_4 -Schicht auf Titan und in Bild b) das Profil für die LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid. Bei der LiFePO_4 -Schicht auf Titan bildet sich keine eindeutige Grenzfläche aus. Über die gesamte Probendicke ist ein Titansignal messbar. Dies belegt, dass eine Wechselwirkung stattfindet, durch die Titan in die LiFePO_4 -Schicht diffundiert. Das Titansignal hat die höchste Intensität im Grenzflächenbereich zwischen der LiFePO_4 - und der Titanschicht bei einer Probentiefe von 240 nm bis 400 nm. Zwischen 400 nm und 500 nm fällt das Titansignal ab und verläuft danach nahezu konstant. Es ist zunächst verwunderlich, dass die Titanintensität im Grenzflächenbereich am größten ist und nicht bei einer Probentiefe größer 320 nm, wo sich die metallische Titanschicht befindet. Die Ursache hierfür liegt im Matrixeffekt [153]. Im Grenzflächenbereich ändert sich die chemische Umgebung (Matrix) des Titans. Die Veränderung der Matrix hat zur Folge, dass das Titan einfacher herausgeschlagen beziehungsweise ionisiert werden kann. Dies verdeutlicht, dass die gemessenen Intensitäten keine Rückschlüsse auf die tatsächliche Konzentration zulassen. Die veränderte Matrixstruktur im Grenzflächenbereich wird durch das LiTi^+ -Signal weiter belegt. Dieses Signal besitzt ebenfalls ein Maximum im Grenzflächenbereich. Dieser Maximum deutet

daraufhin, dass im Grenzflächenbereich Verbindungen vorliegen, die sowohl Lithium als auch Titan enthalten. Solche Verbindungen könnten zum Beispiel $(\text{Li}_2\text{FeTi}(\text{PO}_4)_3$ oder $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sein, denen auch in Abschnitt 5.3.1 Reflexe zugeordnet werden konnten.

Bild a) zeigt ferner, dass auch das Eisen- und Lithiumsignal mit zunehmender Probentiefe nur langsam abnehmen. Hieraus geht hervor, dass Eisen und Lithium in die Titanschicht diffundieren und belegt, dass eine Interdiffusion zwischen der abgeschiedenen Schicht und dem Titan stattfindet.

Bild b) zeigt, dass sich zwischen LiFePO_4 und Titannitrid ein lokal begrenzter Grenzflächenbereich ausbildet. Das Titansignal ist *nicht* konstant über die gesamte LiFePO_4 -Schichtdicke messbar. Das Titansignal fällt an der Grenzfläche zwischen etwa 320 nm und 220 nm nahezu auf Null ab und ist danach bis auf vereinzelte Ausnahmen nicht mehr messbar. Die Diffusion des Titans in die LiFePO_4 -Schicht kann durch Titannitrid-Schicht demnach deutlich reduziert werden. Die Interdiffusion vollständig zu unterbinden, ist schwierig. Auch bei der Abscheidung von LiFePO_4 auf Platin wird eine Interdiffusion vermutet, wodurch die ersten 50 nm der LiFePO_4 Schicht elektrochemisch nicht genutzt werden können [25].

Das Lithium- und Eisensignal zeigen ein ähnliches Verhalten. Die gemessenen Intensitäten fallen zwischen 320 nm und 400 nm stark ab, wodurch sich ein definierter Grenzbereich zwischen der LiFePO_4 - und der Titannitrid-Schicht ausbildet. Das Eisensignal fällt auf eine Intensität von nahezu null ab und ist somit praktisch nicht mehr in der Titannitrid-Schicht nachweisbar. Das Lithium hingegen weist innerhalb der Titannitrid-Schicht immer noch eine konstant messbare Intensität auf. Dies zeigt, dass Lithium in die Titannitrid-Schicht diffundiert. Aufgrund der hohen Sensitivität der Sekundärionen-Massenspektrometrie gegenüber Lithium, sind selbst geringste Lithiummengen nachweisbar[154].

Abseits der Grenzfläche verlaufen die gemessenen Signale sehr konstant, was zeigt, dass die Schichten hier eine homogene Zusammensetzung haben.

Dies Ergebnisse belegen klar, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Titan und der LiFePO_4 -Schicht stattfindet, die durch den Einsatz von Titannitrid deutlich reduziert werden kann.

5.4.5 Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften von Lithiumeisenphosphat auf Titan und Titannitrid

In den Abschnitten 5.3.2 und 5.4.2 erfolgte bereits eine zykl voltammetrische Charakterisierung der abgeschiedenen LiFePO_4 - Schichten, mit der geprüft wurde, welche Schichten die geforderte elektrochemische Aktivität von LiFePO_4 aufweisen und ob elektrochemisch aktive Fremdphasen vorliegen. In diesem Abschnitt wird die nutzbare Kapazität der auf Titan und Titannitrid abgeschiedenen LiFePO_4 - Schichten bestimmt und miteinander verglichen. Hierfür werden die LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden

galvanostatisch bei einer C-Rate von etwa 0,25 C innerhalb eines Spannungsbereichs von 2,8 V bis 4,0 V ge- und entladen. Die zur C-Rate korrespondierende Stromdichte ist in Tabelle 5.5 und 5.6 zu finden. Die galvanostatischen Messungen fanden im Anschluss an Zyklovoltammetrie-Messungen statt. Hierdurch war die LiFePO_4 -Dünnschichtelektrode nicht vollständig entladen, was zur Folge hatte, dass im ersten Zyklus eine geringere Kapazität beim Laden entnommen werden konnte als in den folgenden Zyklen. Aus diesem Grund ist der erste galvanostatische Zyklus nicht repräsentativ und daher nicht gezeigt. Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die angegeben Zyklenzahl sich auf die galvanostatischen Lade- und Entladezyklen beziehen. Da die Proben vorher für 19 Zyklen mittels Zyklovoltammetrie untersucht wurden, ist die tatsächliche Zyklenzahl um 19 höher.

In Abbildung 5.24 a) ist der zweite galvanostatische Lade- und Entladezyklus der LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden unterschiedlicher Dicke auf Titan gezeigt. Die 80 nm dicke LiFePO_4 -Schicht besitzt kein Lade- und Entladeplateau im Bereich von 3,4 V und die nutzbare Kapazität pro Fläche liegt im Bereich von etwa $0,2 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Die 160 nm dicke LiFePO_4 Schicht weist ebenfalls kein eindeutiges Lade- und Entladeplateau auf. Hier ist jedoch ein kleiner Knick in der Ladekurve bei 3,4 V zu beobachten, der dem LiFePO_4 zugeordnet werden kann. Die nutzbare Kapazität liegt im Bereich von $0,8 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

Ab einer Dicke von 320 nm sind bei den übrigen Schichten klare Lade- und Entladeplateaus im Bereich von 3,4 V zu sehen, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Die nutzbare Kapazität dieser Schichten ist deutlich größer und liegt im Bereich zwischen $4 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ und $5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

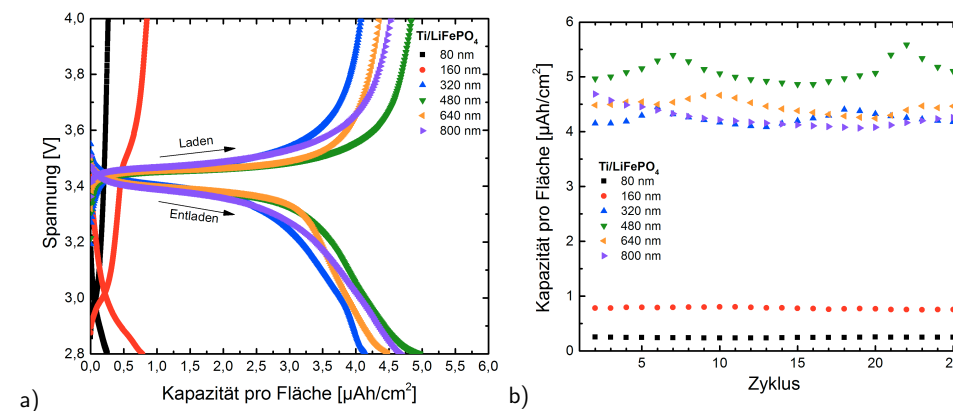


Abbildung 5.24: In Bild a) ist der zweite galvanostatische Lade- und Entladezyklus für die LiFePO_4 -Schichten mit einer Dicke von 80 nm bis 800 nm auf Titan gezeigt. Die Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl ist in Bild b) gezeigt. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0,25 C ge- und entladen.

Die Lade- und Entladekurven spiegeln die Ergebnisse der zykvoltammetrischen Messungen in Abbildung 5.14 wider. So ist ein klares Lade- und Entladeplateau erst bei den Schichtdicken zu sehen, die auch bei der Zykvoltammetrie ein dominantes Redoxpaar bei etwa 3,4 V ausgebildet haben. Ferner flacht die Steigung der Entladekurve im Bereich von 2,8 V leicht ab. Dieses Verhalten korreliert mit dem gemessenen Redoxpaar bei 2,8 V und wurde auch schon in der Literatur beschrieben [85]. Abbildung 5.24 b) zeigt die gemessene Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Die Entladekapazität verläuft in allen Fällen konstant, wobei teilweise zyklische Schwankungen zu beobachten sind. So weist die 480 nm dicke Schicht ein Maximum im siebten und 22. Zyklus auf. Zwischen diesen beiden Zyklen liegt eine Zeitspanne von fast exakt 24 Stunden. Die zyklische Schwankung kann somit auf eine Änderung der Umgebungstemperatur in Abhängigkeit der Tageszeit zurückgeführt werden. Der Raum, in dem die Experimente durchgeführt wurden, ist zwar klimatisiert, jedoch sind auch hier Temperaturschwankungen in Abhängigkeit der Tageszeit möglich. Der Abstand zwischen den Maxima variiert bei den verschiedenen Schichtdicken, da die Schichten mit unterschiedlichen Strömen geladen worden sind und somit unterschiedliche Zeitspannen benötigt wurden, um die Zelle zu laden und entladen.

In Abbildung 5.25 a) ist der zweite galvanostatische Lade- und Entladezyklus der LiFePO_4 -Dünnschichten variierender Schichtdicke auf Titannitrid gezeigt. Im Gegensatz zu den LiFePO_4 -Schichten auf Titan weisen hier alle Schichten ein Lade- und Entladeplateau bei ungefähr 3,4 V auf. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Zykvoltammetrie überein.

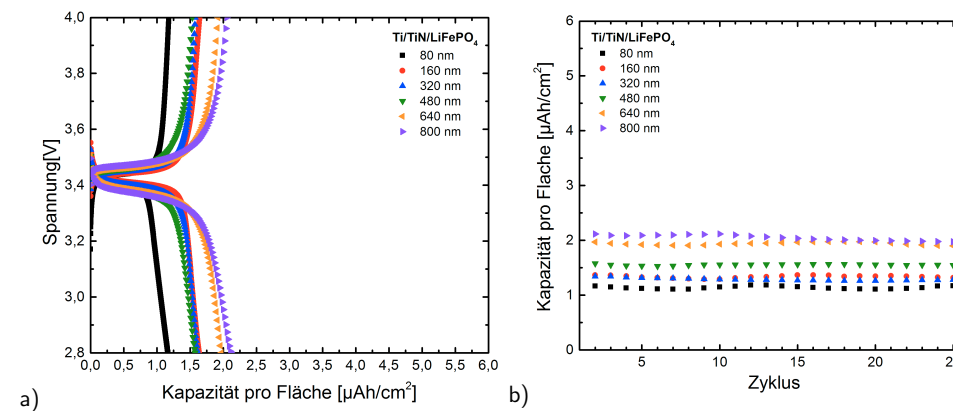


Abbildung 5.25: In Bild a) ist der zweite galvanostatische Lade- und Entladezyklus für die Schichten mit einer Dicke von 80 nm bis 800 nm auf **Titannitrid** gezeigt. Die Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl ist in Bild b) gezeigt. Die Zellen wurden mit einer C-Rate von 0,25 C ge- und entladen.

Der 80 nm Schicht kann etwa eine Kapazität von $1,2 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ entnommen werden. Die Schichten mit einer Dicke von 160 nm bis 480 nm besitzen eine vergleichbare Kapazität von etwa $1,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ bis $1,6 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Bei den Schichten mit einer Dicke von 640 nm und 800 nm ist die Kapazität leicht erhöht und liegt im Bereich von $2,0 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$.

In Abbildung 5.25 b) ist die Entladekapazität der LiFePO_4 -Schichten auf Titannitrid in Abhängigkeit der Zyklenzahl aufgetragen. Die nutzbare Kapazität bleibt über diese Zyklenzahl nahezu konstant.

Für einen direkten Vergleich sind in Abbildung 5.26 a) die Entladekapazitäten der LiFePO_4 -Schichten auf Titan und Titannitrid gegenüber der Schichtdicke aufgetragen. Die hier angegebene Kapazität entspricht dem Mittelwert der Entladekapazitäten der 24 Zyklen in Abbildung 5.24 b) und 5.25 b). Abbildung 5.26 a) verdeutlicht, dass die LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid bei einer Dicke von 80 nm und 160 nm eine höhere Kapazität aufweist als die LiFePO_4 -Schicht auf Titan. Danach ist die Kapazität der LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid geringer als die Kapazität der LiFePO_4 -Schicht auf Titan. Die Kapazität der LiFePO_4 -Schicht auf Titan steigt bis zu einer Dicke von 480 nm an und fällt danach ab.

Die LiFePO_4 -Schichten auf Titan weisen zwar ab Schichtdicken größer 160 nm eine höhere Kapazität auf, jedoch wird auch hier nur ein Teil der theoretischen Kapazität genutzt. Dies ist in Abbildung 5.26 b) gezeigt. Die theoretische Kapazität wurde hierbei aus dem Volumen der Elektrode und der Kapazitätsdichte von LiFePO_4 berechnet (siehe Tabelle 5.5 und 5.6). Die Ausnutzung ergibt sich schließlich durch Division der gemessenen Kapazität durch die theoretische Kapazität. Auf Titannitrid erreicht die 80 nm dicke LiFePO_4 Schicht mit knapp 25 % die höchste Ausnutzung.

Tabelle 5.5: Ermittelte Entladekapazität in Abhängigkeit der LiFePO_4 -Schichtdicke (d) auf **Titan**, sowie auf Fläche (A) und Volumen (V) normierte Werte der Kapazität. Weiterhin ist die angelegte Stromdichte (j) und theoretische Kapazität der Schicht angegeben.

d	Theo. Kapazität	j	Kapazität	Kapazität/A	Kapazität/V	Ausnutzung
[nm]	[μAh]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[μAh]	[$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$]	[$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$]	[%]
80	7	1,3	0,4	0,2	3,1	5
160	15	2,7	1,2	0,8	4,9	8
320	29	5,3	6,4	4,2	13,2	22
480	44	8,0	7,7	5,1	15,9	17
640	59	10,7	6,7	4,5	7,0	11
800	73	13,3	6,4	4,2	5,3	9
Fläche					1,5 cm^2	
Kapazitätsdichte LiFePO_4					61,2 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$	

Tabelle 5.6: Ermittelte Entladekapazität in Abhängigkeit der LiFePO_4 -Schichtdicke (d) auf **Titannitrid**, sowie auf Fläche (A) und Volumen (V) normierte Werte der Kapazität. Weiterhin ist die angelegte Stromdichte (j) und theoretische Kapazität der Schicht angegeben.

d	Theo. Kapazität	j	Kapazität	Kapazität/A	Kapazität/V	Ausnutzung
[nm]	[μAh]	[$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	[μAh]	[$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$]	[$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$]	[%]
80	7	1,3	1,7	1,1	14,2	23
160	15	2,7	2,4	1,3	8,4	16
320	29	5,3	2,3	1,3	4,0	8
480	44	8,0	2,3	1,6	3,2	5
640	59	10,7	2,9	1,9	3,0	5
800	73	13,3	3,1	2,0	2,6	4
Fläche			1,5 cm^2			
Kapazitätsdichte LiFePO_4			61,2 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$			

Danach fällt sie ab und pendelt sich auf einen Wert von ungefähr 5 % ein. Auf Titan wächst die Ausnutzung bis zu einer Schichtdicke von 320 nm auf fast 25 % an und fällt danach wieder ab. Die einzelnen Beobachtungen werden im Folgenden erläutert.

Die höhere Kapazität der 80 nm und 160 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid kann auf die bei diesen Schichtdicken weiter ausgebildete Kristallstruktur zurückgeführt werden. Der nahezu konstante Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit der Schichtdicke ist zunächst ein wenig überraschend, da die Kapazität mit zunehmender Schichtdicke größer werden sollte. Ein ähnliches Verhalten für LiFePO_4 -Dünnschichten wurde jedoch bereits von Sauvage et al. berichtet [71]. In dieser Veröffentlichung wurden LiFePO_4 -Schichten unterschiedlicher Dicke mittels gepulster Laserablation auf Platin abgeschieden und hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften charakterisiert. Zwischen 12 nm und 60 nm änderte sich die Kapazität nahezu gar nicht und erst ab einer Schichtdicke größer 60 nm war ein Anstieg in der Kapazität messbar. Die konstante Kapazität zwischen 12 nm und 60 nm wurde dadurch erklärt, dass nur ein sehr kleiner Bereich nahe der Oberfläche elektrochemisch aktiv ist, wodurch nur ein Bruchteil der theoretischen Kapazität genutzt wird (siehe auch Grundlagen, Abschnitt 2.3.1). In dieser Veröffentlichung wurde ab einer Schichtdicke größer 60 nm die Ausbildung einer „Blumenkohlstruktur“ beobachtet, die eine Vergrößerung der Oberfläche zur Folge hatte und dementsprechend die Kapazität erhöhte.

Auf Titannitrid bilden sich keine Strukturen auf der LiFePO_4 -Schicht aus, so dass die Oberfläche nahezu konstant bleibt. Aufgrund der Tatsache, dass nur ein Bruchteil der Kapazität genutzt werden kann, ist ein konstanter Verlauf mit zunehmender Schichtdicke plausibel.

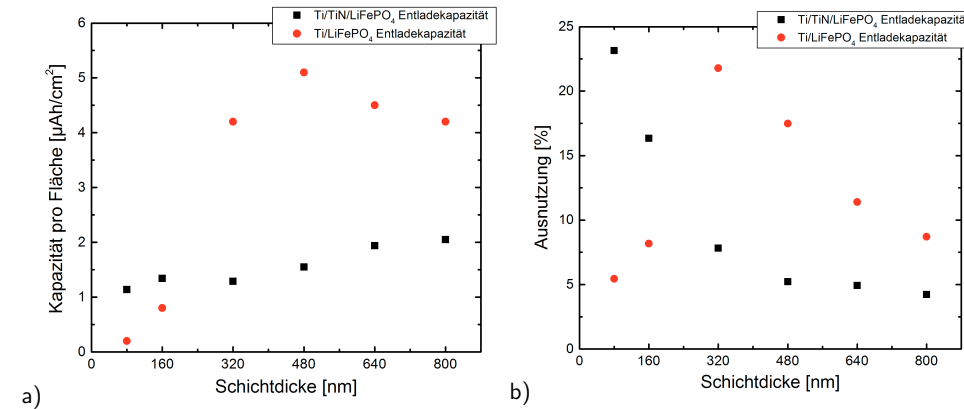


Abbildung 5.26: Die nutzbare Entladekapazität in Abhängigkeit der Schichtdicke von LiFePO₄ auf Titan und Titannitrid ist in Bild a) gezeigt. Die entsprechende Ausnutzung der theoretischen Kapazität in Abhängigkeit der Schichtdicke ist in Bild b) dargestellt.

Die höhere Kapazität der LiFePO₄-Schichten auf Titan ab einer Schichtdicke von 320 nm, könnte auf die höhere Oberfläche zurückzuführen sein, die durch die eisenreichen Strukturen an der Oberfläche entstanden ist. Jedoch ist fraglich, wie viel LiFePO₄ tatsächlich in diesen Strukturen vorhanden ist. Sollte in diesen Strukturen tatsächlich in erster Linie metallisches Eisen vorhanden sein, so würde die effektive LiFePO₄-Fläche nur unwesentlich vergrößert.

Alternativ könnte die höhere Kapazität auch auf die gebildeten Fremdphasen zurückzuführen sein. Wie in Abschnitt 2.3.1 gezeigt, gibt es Hinweise, dass nicht die elektronische, sondern die ionische Leitfähigkeit die elektrochemischen Eigenschaften der LiFePO₄-Schichten limitieren [71]. Die potentiellen Li₃Fe₂(PO₄)₃, Li₂FeTi(PO₄)₃ und LiTi₂(PO₄)₃ Fremdphasen besitzen eine NASICON-Struktur [8, 143]. Materialien mit NASICON-Struktur können eine gute Li⁺-Ionen-Leitfähigkeit aufweisen [8], was sich positiv auf die Li⁺-Ionen-Leitfähigkeit der Schicht auswirkt. Hierdurch könnten die Li⁺-Ionen tiefer in die LiFePO₄-Schicht eindringen und so das nutzbare Volumen und damit die Kapazität erhöhen. Ferner könnte das nutzbare Volumen auch durch Diffusion der Li⁺-Ionen entlang von Grenzfläche zwischen Fremdphase und LiFePO₄ erhöht werden.

Die Diffusivität der Li⁺-Ionen liegt bei realen LiFePO₄-Kristallen mit Anti-Site Defekten im Bereich zwischen $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ [64]. Da die benötigte Zeit näherungsweise quadratisch mit der Diffusionsstrecke der Li⁺-Ionen ansteigt [155], können die Li⁺-Ionen im schlechtesten Fall in annehmbaren Zeiten nur wenige Nanometer zurücklegen. Daher ist die Annahme, dass Fremdphasen und Grenzfläche mit einer höheren Diffusivität ein größeres Volumen zugänglich machen plausibel. Zusätzlich könnte die elektronische Leitfähigkeit durch das Titan in der Schicht erhöht sein [96, 147].

Dies könnte auch erklären, weshalb sich bei 320 nm ein Maximum in der Kapazitätsausnutzung einstellt. Bei dieser Schichtdicke könnte das Verhältnis zwischen Fremdphase und LiFePO_4 am besten sein, wodurch das relativ größte Volumen zugänglich wird. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt der LiFePO_4 -Anteil gegenüber dem Fremdphasenanteil weiter zu, wodurch die relative Ausnutzung geringer wird.

5.4.6 Zusammenfassung

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie belegt, dass zwischen LiFePO_4 und Titan eine Interdiffusion stattfindet, die durch eine Titannitrid-Zwischenschicht weitestgehend unterbunden wird. Durch die Interdiffusion auf Titan entstehen in der abgeschiedenen Schicht Fremdphasen, die mittels Röntgenbeugung und Zyklovoltammetrie nachgewiesen werden können. Daneben sind an der Oberfläche eisenreiche Partikel zu beobachten, die zum Teil eine säulenartige Struktur mit Abmessungen von einigen hundert Nanometern ausbilden. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse deuten daraufhin, dass das Titan das Eisen aus der LiFePO_4 -Struktur verdrängt und so die beobachteten Fremdphasen und die eisenreichen Partikel an der Oberfläche erzeugt werden. Durch Verwendung einer Titannitrid-Schicht kann die Ausbildung der Fremdphasen und der eisenreichen Partikel an der Oberfläche unterbunden werden. Die hierdurch stark unterschiedliche Morphologie in Abhängigkeit des gewählten Substrates, ist anhand der Bruchflächen einer LiFePO_4 -Schicht auf Titan und einer LiFePO_4 -Schicht noch einmal durch Abbildung 5.27 verdeutlicht. Diese Abbildung belegt weiterhin,

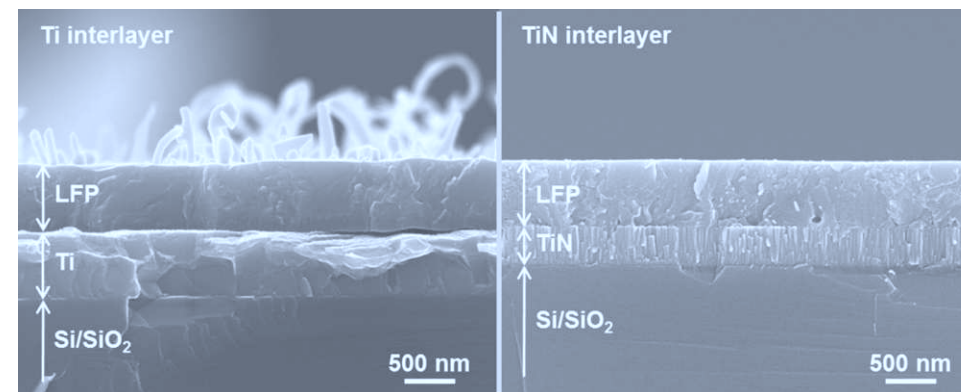


Abbildung 5.27: Direkter Vergleich der Morphologie einer LiFePO_4 -Schicht auf Titan und auf Titannitrid. Gezeigt ist das Sekundärelektronenbild der Bruchflächen zweier Proben mit dem Schichtaufbau $\text{Si/SiO}_2/\text{Ti}/\text{LiFePO}_4$ und $\text{Si/SiO}_2/\text{TiN}/\text{LiFePO}_4$.

dass die LiFePO_4 - Schichten auf Titan und Titannitrid eine nahezu identische LiFePO_4 -Schichtdicke aufweisen und so jeglicher Schichtdickeneinfluss ausgeschlossen werden kann.

Die elektrochemische Charakterisierung zeigt, dass die LiFePO_4 -Schicht auf Titan erst ab einer Schichtdicke von 320 nm ein ausgeprägtes Lade- und Entladeplateau aufweist, dass dem LiFePO_4 zugeordnet werden kann. Auf Titannitrid hingegen ist bei allen LiFePO_4 -Schichtdicken dieses Plateau zu beobachten. Bis zu einer Schichtdicke von 160 nm weist die LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid höhere Kapazität auf, danach besitzen die LiFePO_4 -Schichten auf Titan die höhere Kapazität. Als Ursache für dieses Verhalten wird angenommen, dass sich ab einer bestimmten Schichtdicke, die Fremdphasen positiv auf die Ausnutzung auswirken. Generell wird trotz geringer C-Rate in allen Fällen nur ein Teil der theoretischen Kapazität genutzt.

Um die Ausnutzung der theoretischen Kapazität zu optimieren, wird in Abschnitt 5.6 der Einfluss von additivem Kohlenstoff auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

5.5 Lithiumeisenphosphat auf Aluminiumsubstraten

Die Verwendung von Aluminium als potentielles Substratmaterial ist möglich, da die Kristallisationsuntersuchungen auf Titan gezeigt haben, dass LiFePO_4 unter dem Schmelzpunkt von Aluminium (660°C [156]) in die geforderte Kristallstruktur überführt werden kann. In der bisher publizierten Literatur gab es erst eine Veröffentlichung, die das Kristallisationsverhalten von LiFePO_4 -Dünnschichten, die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt wurden, auf Aluminium beschrieb [93]. In dieser Veröffentlichung wurde lediglich das Kristallisationsverhalten untersucht, ohne auf die elektrochemischen Eigenschaften einzugehen.

Die Schichten wurden auf Aluminiumsubstraten mit einer Dicke von 0,25 mm und einem Durchmesser von 12,6 mm für eine Dauer von vier Stunden abgeschieden. Hierdurch wird eine Schichtdicke von 640 nm erreicht. Alle Abscheidungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Teil der hergestellten Proben wurden anschließend in der Abscheidungskammer bei Temperaturen zwischen 300°C und 550°C geheizt. Der Heizschritt fand in Argon-Atmosphäre bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ mbar statt. Alle übrigen Parameter waren identisch zu der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Herstellung von reinen LiFePO_4 -Schichten.

5.5.1 Kristallisation von Lithiumeisenphosphat auf Aluminium

Das Beugungsmuster des verwendeten Aluminiumsubstrates, der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht, sowie die Beugungsmuster der bei 300°C , 400°C , 500°C und 550°C geheizten Schichten, sind in Abbildung 5.28 gezeigt.

Die Beugungsmuster der bei Raumtemperatur hergestellten beziehungsweise bei 300°C geheizten Schichten zeigen keine Reflexe, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur, in der ebenfalls keine LiFePO_4 -Reflexe bei der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht nachgewiesen werden konnten. Es war jedoch ein Reflex beobachtbar, der einer LiAlO_2 Phase zugeordnet wurde [93]. Bei den für diese Doktorarbeit hergestellten Schichten kann diese Phase nicht nachgewiesen werden. Die Ursache hierfür könnte in der längeren Abscheidungszeit liegen, durch die die Schicht deutlich dicker ist. Hierdurch ist der Anteil an Bremsstrahlung höher, wodurch der Fremdphasenreflex überlagert sein könnte.

Ab einer Heiztemperatur von 400°C können Reflexe dem LiFePO_4 zugeordnet werden. Neben den LiFePO_4 und Substratreflexen sind bei dieser Temperatur weitere intensitätsstarke Reflexe zu erkennen, die durch Fremdphasen verursacht werden. Diese Reflexe liegen bei $2\theta \approx 22,5^\circ$ und $2\theta \approx 23,2^\circ$. Eine plausible Zuordnung der Reflexe zu Fremdphasen konnte nicht gemacht werden. Die bei 500°C kristallisierte Schicht zeigt ebenfalls Reflexe, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden

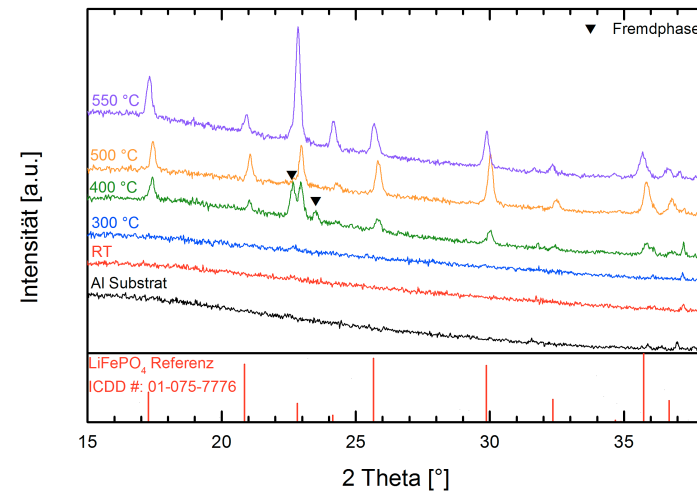


Abbildung 5.28: Beugungsmuster der bei Raumtemperatur (RT) abgeschiedenen und in einem zweiten Heizschritt geheizten LiFePO₄-Schichten auf Aluminium. Die Schichtdicke beträgt 640 nm. Die jeweilige Heiztemperatur ist am jeweiligen Beugungsmuster angegeben. Unterhalb des Beugungsmusters sind die Reflexlagen einer LiFePO₄-Referenz angegeben.

können. Dies ist in Übereinstimmung mit der genannten Literatur. Gegenüber der bei 400 °C geheizten Schicht sind die Intensitäten der Reflexe stärker ausgeprägt, was auf eine erhöhte Kristallinität hindeutet. Ferner sind bei dieser Schicht nicht die Fremdphasenreflexe bei $2\theta \approx 22,5^\circ$ und $2\theta \approx 23,2^\circ$ zu erkennen.

Das Beugungsmuster der bei 550 °C geheizten Probe weist Reflexe auf, die dem LiFePO₄ zugeordnet werden können. Hierbei hat insbesondere der Reflex bei $2\theta \approx 22,8^\circ$ eine hohe Intensität. Dies könnte durch eine Texturierung der Schicht oder durch eine Überlagerung mit einer Fremdphase hervorgerufen sein.

5.5.2 Elektrochemische Charakterisierung von Lithiumeisenphosphat auf Aluminium

In diesem Abschnitt werden die bei 400 °C, 500 °C und 550 °C geheizten Schichten charakterisiert, da diese die geforderte Kristallstruktur aufweisen. In Abbildung 5.29 ist das Zyklovoltammogramm der bei Raumtemperatur abgeschiedenen und anschließend bei 400 °C geheizten Schicht dargestellt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,2 mV/s und es wurde das Spannungsintervall zwischen 2,0 V und 4,2 V durchfahren. Dieses Spannungsintervall wurde gewählt, damit überprüft werden kann,

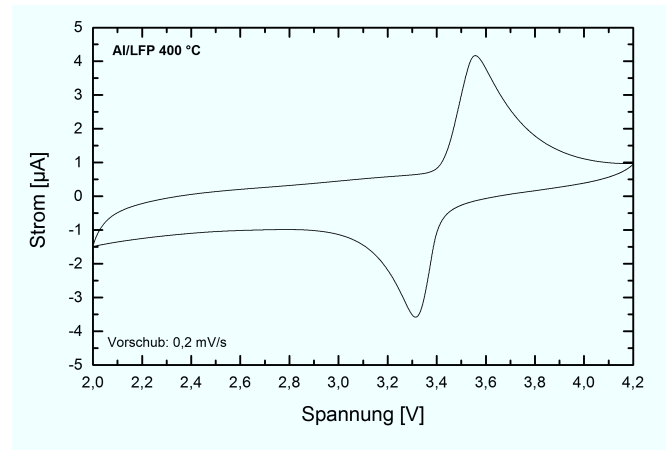


Abbildung 5.29: Zyklovoltammogramm der bei 400 °C geheizten LiFePO₄-Schicht auf Aluminium innerhalb des Spannungsbereichs zwischen 2,0 und 4,2 V. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,2 mV/s.

ob die mittels Röntgenbeugung detektierte Fremdphase eine elektrochemische Aktivität gegenüber Lithium aufweist.

Das Zyklovoltammogramm weist lediglich ein Redoxpaar bei circa 3,4 V auf, das dem LiFePO₄ zugeordnet werden kann. Daher kann aus dem Zyklovoltammogramm nur geschlossen werden, dass die detektierte Fremdphase keine elektrochemische Aktivität im gewählten Spannungsbereich gegenüber Lithium aufweist.

Zum Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften der bei 400 °C, 500 °C und 550 °C kristallisierten LiFePO₄-Schichten ist in Abbildung 5.30 jeweils ein Zyklovoltammogramm bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,5 mV/s gezeigt.

Aus der Abbildung geht hervor, dass alle Schichten ein Redoxpaar bei etwa 3,4 V aufweisen, welches dem LiFePO₄ zugeordnet werden kann. Die kristallisierten Schichten weisen jedoch zum Teil deutlich unterschiedliche Maximal- und Minimalströme auf. So liegen die Maximal- und Minimalstrom der bei 550 °C geheizten Schicht bei lediglich 1 µA und -1 µA und damit deutlich unterhalb der Maximal- und Minimalströme der bei 400 °C und 500 °C geheizten Schichten. Diese beiden Schichten weisen ein vergleichbares Zyklovoltammogramm auf, mit einem Maximal- und Minimalstrom von etwa 6 µA und -6 µA. Bei diesen Proben ist die Fläche unterhalb der gemessenen Strommaxima und -minima und somit auch die nutzbare Kapazität größer.

Zur genaueren Bestimmung der nutzbaren Kapazität wurden die Schichten mit einer Stromdichte von 6,25 µA/cm² geladen und entladen. Dies entspricht einer C-Rate von etwa 0,15 C. Die zugehörigen

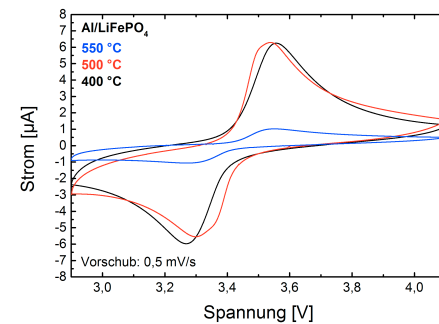


Abbildung 5.30: Zyklovoltammogramm der bei 400 °C, 500 °C und 550 °C geheizten LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium innerhalb des Spannungsbereichs zwischen 2,9 und 4,1 V. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,5 mV/s.

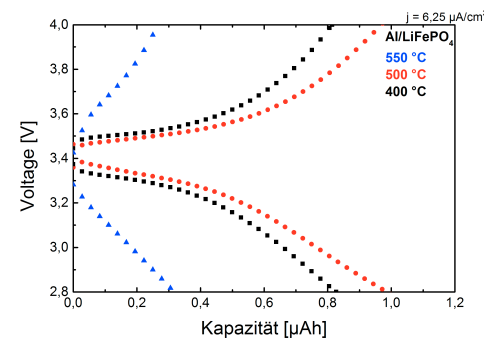


Abbildung 5.31: Lade- und Entladekurven der bei 400 °C, 500 °C und 550 °C geheizten LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium. Die Lade- und Entladestromdichte betrug 6,25 μA .

Lade- und Entladekurven sind in Abbildung 5.31 dargestellt.

Die Lade- und Entladekurven bestätigen die Ergebnisse der Zyklovoltammetrie. Den bei 400 °C und 500 °C geheizten Schichten kann eine höhere Kapazität entnommen werden als der bei 550 °C geheizten Schicht. Die nutzbare Kapazität der bei 400 °C und 500 °C geheizten Schichten liegt zwischen 0,8 μAh und 1 μAh . Dies entspricht etwa 2,5 % der theoretischen Kapazität. Selbst die etwas besseren Schichten haben eine schlechte Kapazitätsausnutzung.

Einen Hinweis auf die Ursache für die schlechten elektrochemischen Eigenschaften geben die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie und der energiedispersive Röntgenanalyse.

5.5.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse an Lithiumeisenphosphat auf Aluminium

Die hier gezeigten Bilder und Resultate der Rasterelektronenmikroskopie wurden mit dem Hitachi TM 3000 Tischelektronenmikroskop mit angeschlossener Einheit zur energiedispersiven Röntgenanalyse aufgenommen.

Eine Aufnahme der Oberfläche einer LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium, die bei 500 °C geheizt wurde, ist in Abbildung 5.32 gezeigt. An der Oberfläche sind Rillen zu erkennen, die durch das Substrat verursacht werden. Daneben sind helle Partikel zu erkennen, die sich an der Oberfläche ausgebildet haben.

In dem dargestellten Bild ist ein Bereich durch ein schwarzes Rechteck markiert. Innerhalb dieses Rechtecks wurde die Eisenverteilung mittels energiedispersiver Röntgenanalyse bestimmt. Die

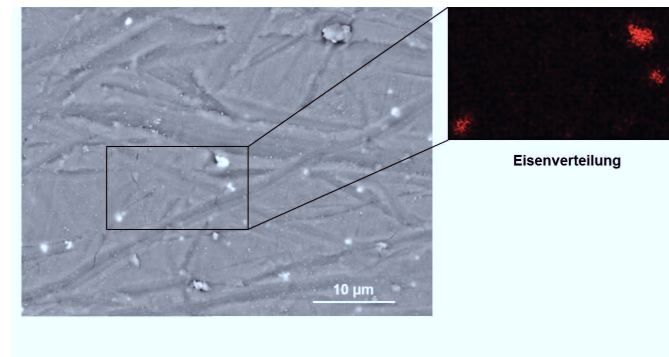


Abbildung 5.32: Rasterelektronenmikroskopbild der Oberfläche einer 640 nm dicken LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium. Rechts ist die Eisenverteilung für den im Bild markierten Bereich gezeigt.

zugehörige Eisenverteilung ist rechts neben dem Bild gezeigt. In den helleren Partikeln an der Oberfläche ist im Vergleich zur übrigen Probe mehr Eisen enthalten. Bei der Abscheidung von LiFePO_4 auf Aluminium kann demzufolge wie bei der Abscheidung von LiFePO_4 auf Titan die Ausbildung von eisenreichen Partikeln beobachtet werden. Dies zeigt, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Aluminium und dem LiFePO_4 auftritt [93]. Diese Wechselwirkung könnte die Ursache für die schlechten elektrochemischen Eigenschaften sein. Um diese Wechselwirkung zu unterbinden, wurden Aluminiumsubstrate mit Titannitrid beschichtet.

5.5.4 Lithiumeisenphosphat auf Titannitrid beschichtetem Aluminium

Die hier verwendeten Titannitrid-Schichten wurden mit einer anderen Anlage hergestellt als die übrigen Titannitrid-Schichten. Es wurden andere Parameter als die in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen verwendet, weshalb kurz die Herstellung dargestellt wird. Die Titannitrid-Schicht wurden mittels Gleichstrom-Magnetron-Kathodenzerstäubens eines Titantargets bei einer Leistung von 500 W und einem Druck von $6 \cdot 10^{-3}$ mbar hergestellt. Die Abscheidung fand in einer Argon/Stickstoffatmosphäre mit 40 vol.% Stickstoff bei Raumtemperatur statt. Die Abscheidedauer betrug 1 Stunde. In Abbildung 5.33 ist das Beugungsmuster eines mit Titannitrid beschichteten Aluminiumsubstrates gezeigt. Es treten Reflexe auf, die dem Titannitrid zugeordnet werden können.

In Abbildung 5.34 ist das Zyklovoltammogramm einer mit Titannitrid und LiFePO_4 beschichteten Aluminiumfolie gezeigt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,5 mV/s. Zum Vergleich ist das Zyklovoltammogramm der LiFePO_4 -Schicht gezeigt, die direkt auf Aluminium abgeschieden worden ist. Die elektrochemischen Eigenschaften der LiFePO_4 -Schicht mit Titannitrid-Zwischenschicht haben sich gegenüber der LiFePO_4 -Schicht, die direkt auf Aluminium abgeschieden worden ist, verschlechtert.

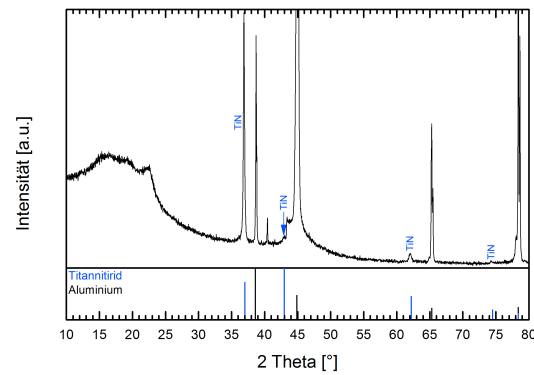


Abbildung 5.33: Beugungsmuster einer mit Titanitrid-beschichteten Aluminiumfolie.

In Abbildung 5.35 ist ein Bild der Oberfläche gezeigt, das mittels Rasterelektronenmikroskop aufgenommen wurde. An der Oberfläche sind hellere Partikel, kleinere dunklere Bereiche, sowie sternförmige Strukturen zu sehen. Diese Strukturen und Partikel an der Oberfläche deuten darauf hin, dass trotz der Titanitrid-Schicht eine Reaktion zwischen dem Substrat und der LiFePO_4 -Schicht stattgefunden hat.

Der Grund, weshalb die Titanitrid-Schicht in diesem Fall eine Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht nicht unterbinden kann, ist unklar. Möglicherweise findet schon bei der

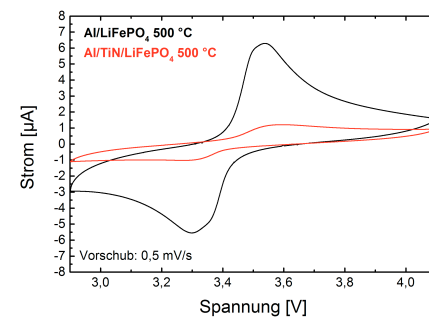


Abbildung 5.34: Zyklovoltammogramme einer LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium und auf Titanitrid-beschichtetem Aluminium. Die Proben wurde bei 500 °C geheizt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,5 mV/s

Abbildung 5.35: Oberflächenbild einer mit Titanitrid und LiFePO_4 beschichteten Aluminiumfolie. Die Probe wurde bei 500 °C geheizt.

Abscheidung der Titannitrid-Schicht eine Reaktion mit dem Substrat statt, so dass sich neben dem Titannitrid, Aluminiumtitan-Verbindungen wie Al_2Ti entstanden sein könnten. Im Beugungsmuster wäre der intensitätstärkste Reflex von Al_2Ti nicht sichtbar, da er vom Substratreflex bei $2\theta \approx 39^\circ$ überlagert wird.

Aufgrund der schlechten elektrochemischen Eigenschaften, die noch unterhalb derer von LiFePO_4 auf Titan oder Titannitrid liegt und der auftretenden Wechselwirkung zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht, wurde eine weitere Verwendung von Aluminiumsubstraten nicht in Betracht gezogen.

5.5.5 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Kristallisation und den elektrochemischen Eigenschaften von LiFePO_4 auf Aluminium haben gezeigt, dass LiFePO_4 bei Temperaturen von 400°C , 500°C und 550°C in die geforderte Kristallstruktur überführt werden kann. Die Proben konnten elektrochemisch zyklisiert werden, wobei die bei 400°C und 500°C kristallisierten Proben die besseren elektrochemischen Eigenschaften aufweisen. Insgesamt konnte jedoch nur ein kleiner Teil der theoretischen Kapazität genutzt werden. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in einer Reaktion zwischen dem Aluminiumsubstrat und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht. Wie auf Titan konnten eisenreiche Partikel an der Oberfläche beobachtet werden. Im Gegensatz zum Titan konnte eine Reaktion zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht durch eine Titannitrid-Schicht nicht verhindert werden.

Dieses Kapitel gibt einen ersten Einblick in die Eigenschaften von LiFePO_4 -Dünnschichten auf Aluminium. Für ein genaueres Verständnis der Wechselwirkung zwischen Aluminium und LiFePO_4 sind weitere Untersuchungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr abschließend durchgeführt wurden, da mit Titannitridbeschichtete Titanfolie ein geeignetes Substrat für die Abscheidung von LiFePO_4 vorhanden ist.

5.6 Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von LiFePO_4 -Dünnschichtelektroden mit additivem Kohlenstoff ($\text{LiFePO}_4 + \text{C}$) charakterisiert. Die Herstellung der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten ist in Abschnitt 4.3.2 beschrieben. Da gezeigt werden konnte, dass Titannitrid die Interdiffusion zwischen dem Substrat und der abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht deutlich reduziert und die Morphologie und Kristallisationseigenschaften verbessert, werden im Folgenden nur Substrate betrachtet, die mit Titannitrid beschichtet worden sind.

Im ersten Teil dieses Abschnitts werden die Eigenschaften von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur untersucht. Hierbei wurde der Ansatz gewählt, die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten bei erhöhten Temperaturen abzuscheiden, um die Schichten direkt in die geforderte Kristallstruktur zu überführen. Hierdurch wird die Umwandlung der LiFePO_4 -Schicht von der amorphen in die kristalline Struktur vermieden, so dass dieser Faktor als Ursache für die Bildung der Risse, wie sie zum Beispiel in Abbildung 5.15 und 5.21 zu sehen sind, ausgeschlossen werden kann. Im zweiten Teil wird der Einfluss der Schichtdicke untersucht.

5.6.1 Eigenschaften von Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

Die in diesem Abschnitt betrachteten $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten wurden für 240 Minuten auf Titannitrid-beschichteter Titanfolie und Titannitrid-beschichteten Siliziumwafern abgeschieden. Die beschichtete Titanfolie befand sich auf Position P2 und die beschichteten Siliziumwafer auf Position P3. Die elektrochemische Charakterisierung, sowie die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und Raman-Spektroskopie erfolgten an den Proben, bei denen Titanfolie als Basissubstrat verwendet wurde. Die Charakterisierung mittels Rasterelektronenmikroskopie wurde an Proben auf beschichteten Siliziumwafern durchgeführt.

Kristallisationsverhalten

In Abbildung 5.36 sind die gemessenen Beugungsmuster des verwendeten Substrats und der bei Raumtemperatur, 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten gezeigt. Das Beugungsmuster der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht zeigt die gleichen Reflexe wie das verwendete Substrat bestehend aus Titanfolie und Titannitrid-Schicht. Die bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten ist demzufolge röntgenamorph.

Bei den bei 300 °C und 400 °C abgeschiedenen Schichten sind ebenfalls keine Reflexe zu erkennen, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Gegenüber dem Substrat sind bei diesen Abscheidetemperaturen zwei weitere Reflexe bei den 2θ -Winkeln von etwa 45 ° und 65 ° sichtbar. Wie auf

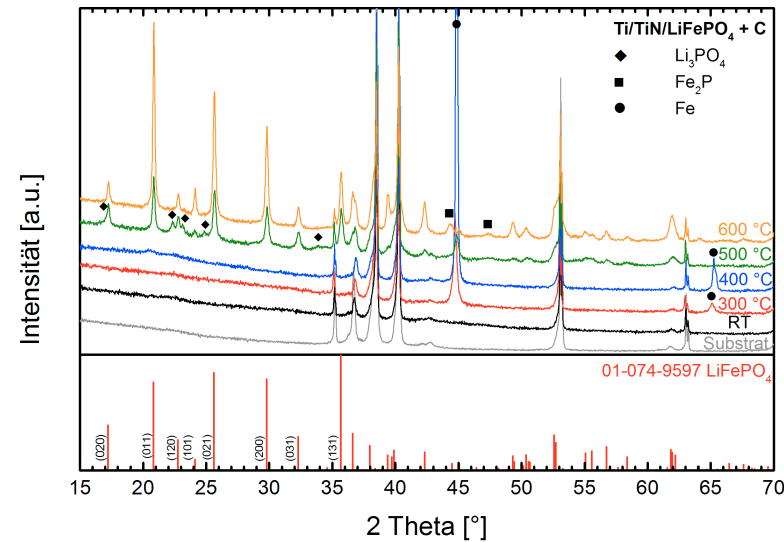


Abbildung 5.36: Beugungsmuster von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten, die bei Raumtemperatur und Temperaturen von 300 °C, 400 °C, 500 °C und 600 °C auf Titannitrid abgeschieden worden sind. Unterhalb des Beugungsmuster sind die Reflexlagen einer LiFePO_4 -Referenz angezeigt (ICDD: 01-074-9597).

Titan kann diesen Reflexen metallisches Eisen als Fremdphase zugeordnet werden. Im Gegensatz zur Abscheidung von LiFePO_4 auf Titan ist die Intensität der Reflexe, insbesondere bei der bei 400 °C abgeschiedenen Schicht, deutlich ausgeprägter. Die Schichten wurden auf Titannitrid abgeschieden, so dass in diesem Fall eine Interdiffusion als Ursache für die Ausbildung des metallischen Eisens unwahrscheinlich ist. Es ist plausibler, dass das metallische Eisen durch eine Reduktion durch den im Prozess vorhandenen Kohlenstoff entsteht. In der Literatur ist eine Veröffentlichung zu finden, bei der LiFePO_4 -Schichten mit additivem Kohlenstoff bei erhöhten Temperaturen abgeschieden worden sind [100]. In dieser Veröffentlichung wurde keine Eisenphase beschrieben. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass potentielle Eisenreflexe in den Beugungsmuster dieser Veröffentlichung durch Substratreflexe überlagert wurden.

Der große Einfluss des Kohlenstoffs auf das Abscheideverhalten und die resultierende Struktur kann ferner daran erkannt werden, dass bei einer Abscheidetemperatur von 400 °C keine Reflexe beobachtet werden, die kristallinem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Im Gegensatz dazu, konnten bei der Abscheidung von reinem LiFePO_4 auf Titan bei 400 °C Reflexe dem LiFePO_4 zugeordnet

werden (siehe Abbildung 5.9).

Bei einer Abscheidetemperatur von 500 °C weist das Beugungsmuster der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht Reflexe auf, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Neben den LiFePO_4 -Reflexen sind weitere Reflexe zu erkennen, die durch Fremdphasen in der Schicht hervorgerufen werden. Bei $2\theta \approx 45^\circ$ ist weiterhin ein Reflex sichtbar, der metallischem Eisen zugeordnet werden kann. Gegenüber der bei 300 °C und 400 °C abgeschiedenen Probe ist die Intensität geringer, wodurch der Reflex bei $2\theta \approx 65^\circ$ nahezu nicht mehr sichtbar ist. Als weitere Fremdphase kann Li_3PO_4 Reflexen zugeordnet werden. Das Beugungsmuster der bei 600 °C abgeschiedenen Schicht weist ebenfalls Reflexe auf, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Gegenüber der bei 500 °C abgeschiedenen Schicht sind die LiFePO_4 -Reflexe stärker ausgeprägt, was auf eine höhere Kristallinität hindeutet. Weiterhin zeigt dies, dass die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht bei Abscheidetemperaturen von 600 °C in die geforderte Olivin-Kristallstruktur überführt werden kann. Reine LiFePO_4 -Schichten hingegen, die bei dieser Temperatur auf Titan abgeschieden worden sind, kristallisierten nicht in der geforderten Struktur (siehe Abbildung 5.9). Die Ursachen für die erfolgreiche Kristallisation können in der Titannitrid-Diffusionsbarriere und in dem veränderten Abscheideverhalten durch den additiven Kohlenstoff liegen.

Die Eisenreflexe sind bei einer Abscheidetemperatur von 600 °C nahezu vollständig verschwunden, und auch die Li_3PO_4 Reflexe sind fast nicht mehr zu erkennen. Dafür sind Reflexe bei $2\theta \approx 44^\circ$ und $2\theta \approx 47,5^\circ$ sichtbar, denen Fe_2P als Fremdphase zugeordnet werden kann. Bei hohen Temperaturen wird das benachbarte Eisen und Phosphor in Gegenwart von Kohlenstoff reduziert, wodurch sich Fe_2P bildet [157–159]. Aufgrund einer guten elektronischen Leitfähigkeit von Fe_2P wird dieser Fremdphase ein positiver Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften zugesprochen [159–161].

Da nur die bei 500 °C und 600 °C abgeschiedenen Schichten die geforderte Olivin-Kristallstruktur aufweisen, werden bei den folgenden Charakterisierungen die bei 300 °C und 400 °C abgeschiedenen Schichten nicht weiter betrachtet.

Raman-Spektroskopie

In Abbildung 5.37 sind die Raman-Spektren der bei Raumtemperatur, 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten gezeigt.

Das Raman-Spektrum der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht weist ein breites Maximum bei etwa 1480 cm^{-1} auf. Der Ursprung dieses Maximums ist nicht eindeutig zu klären. Es könnte durch Kohlenstoff mit einer trans-Polyethin Struktur hervorgerufen werden [162].

Die bei 500 °C abgeschiedene Schicht hat gegenüber der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht ein verändertes Raman-Spektrum. Hier treten zwei Maxima im Bereich von etwa 1380 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} auf, die dem Kohlenstoff zugeordnet werden können. Das Maximum bei etwa 1380 cm^{-1}

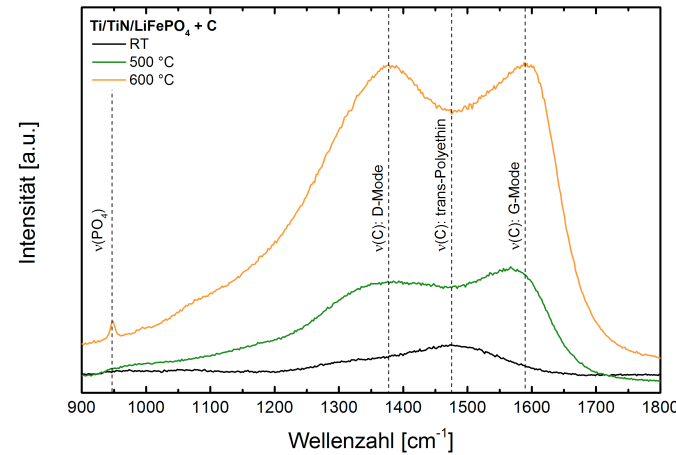


Abbildung 5.37: Raman-Spektren der bei Raumtemperatur, 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten. Charakteristische Merkmale sind mit einer gestrichelten Linie und der entsprechenden Wellenzahl gekennzeichnet.

kann der D-Mode und das Maximum bei etwa 1590 cm^{-1} der G-Mode von Graphit zugeordnet werden [81, 82, 84, 93, 97]. Hierbei wird die D-Mode durch Graphit mit ungeordneter (disorder) Struktur und die G-Mode durch Graphit mit kristalliner Struktur hervorgerufen [97, 163]. Je kleiner das D/G-Intensitätsverhältnis, desto besser sind die elektrochemischen Eigenschaften von LiFePO_4 [164]. Zur genauen Bestimmung des D/G-Intensitätsverhältnisses müssen die D- und G-Moden entfaltet und die integralen Intensitäten bestimmt werden. In diesem Fall soll das Intensitätsverhältnis nur abgeschätzt werden, in dem die Differenz aus den Maximalintensitäten gebildet wird. Hieraus ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von $\text{D/G} = 0,96$.

Die bei 600 °C abgeschiedene Schicht besitzt ein vergleichbares Raman-Spektrum wie die bei 500 °C abgeschiedene Schicht. Auch hier sind zwei Maxima bei 1380 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} zu erkennen, die entsprechenden den D- und G-Moden zugeordnet werden können. Bei dieser Schicht ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von $\text{D/G} = 1,00$. Dieses Verhältnis ist nur minimal größer als das Verhältnis der bei 500 °C abgeschiedenen Schicht. Daher sollte der Kohlenstoff in beiden Schichten in nahezu der gleichen Form vorliegen und keinen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften haben. Zusätzlich taucht im Spektrum der bei 600 °C abgeschiedenen Schicht ein weiteres Maximum bei 950 cm^{-1} auf. Dieses Maximum kann dem PO_4 -Gruppe zugeordnet werden [81, 82, 84, 93, 97]. Im Vergleich zur 500 °C Schicht deutet der Nachweis der PO_4 -Gruppe auf eine stärker ausgebildete LiFePO_4 -Struktur hin.

Elektrochemische Eigenschaften

Die elektrochemischen Eigenschaften der bei 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten wurden mittels Zyklovoltammetrie und galvanostatischem Laden und Entladen charakterisiert.

In Abbildung 5.38 sind die Zyklovoltammogramme gezeigt. Beide Schichten zeigen ein Redoxpaar bei etwa 3,4 V, welches dem LiFePO_4 zugeordnet werden kann. Die Zyklovoltammogramme lassen neben dem Redoxpaar bei 3,4 V keine weiteren Redoxpaare erkennen, so dass es keinen Hinweis auf Fremdphasen gibt, die gegenüber Lithium elektrochemisch aktiv sind.

Die bei 600 °C abgeschiedene Schicht zeigt bei 3,4 V ein stärkeres Strommaximum und -minimum. Die Spitzenströme dieser Schicht liegen bei -500 μA und 580 μA , wohingegen die bei 500 °C abgeschiedene Schicht Spitzenströme von lediglich -55 μA und 60 μA erreicht. Die bei 600 °C abgeschiedene Schicht hat deutlich bessere elektrochemische Eigenschaften. Im Vergleich zu den Schichten ohne Kohlenstoffadditiv sind die Spitzenströme in beiden Fällen höher. Im besten Fall wurden auf Titan Spitzenströme im Bereich von $\pm 40 \mu\text{A}$ (siehe Abschnitt 5.3.2) und auf Titannitrid im Bereich von $\pm 25 \mu\text{A}$ (siehe Abschnitt 5.4.2) erreicht.

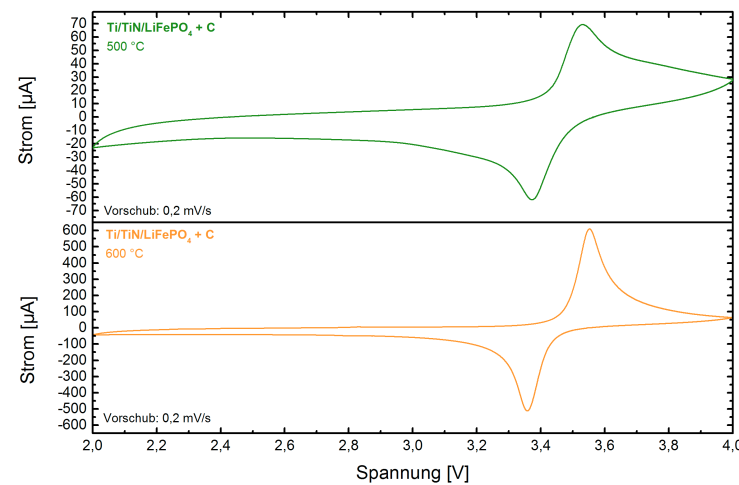


Abbildung 5.38: Zyklovoltammogramme der bei 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten. Die Messung wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,2 mV/s im Spannungsbereich zwischen 2,0 V und 4,0 V aufgenommen. Es sei auf die unterschiedlich skalierte y-Achse hingewiesen.

Durch galvanostatisches Laden und Entladen wurde die nutzbare Kapazität der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten bestimmt. Wie bei den für vier Stunden abgeschiedenen reinen LiFePO_4 -Schichten wurde eine Stromdichte von etwa $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ angelegt und im Spannungsbereich zwischen 2,8 V und 4,0 V geladen und entladen.

In Abbildung 5.39 sind die Lade- und Entladekurven der beiden $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten dargestellt. Die bei 500°C abgeschiedene Schicht erreicht eine Kapazität von etwa $20 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Verglichen mit den Schichten ohne Kohlenstoffadditiv wird die Kapazität um das fünf- (LiFePO_4 auf Titan) bis zehnfache (LiFePO_4 auf Titannitrid) gesteigert.

Die Entladekapazität der bei 600°C abgeschiedenen Schicht ist mit $115 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ noch höher. Gegenüber der bei 500°C abgeschiedenen Schicht ist die Kapazität um das circa sechsfache gesteigert. Die Kapazitätssteigerung gegenüber der bei 500°C abgeschiedenen Schicht kann unter anderem auf die höhere Kristallinität zurückgeführt werden.

Gegenüber der LiFePO_4 -Schicht ohne Additiv auf Titannitrid wird die Kapazität um fast das sechzigfache gesteigert. Bezogen auf die Ausnutzung würde eine sechzigfache Steigerung eine Ausnutzung von 300 % bedeuten. Da dies nicht möglich ist, muss die Abscheiderate der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten höher sein, wodurch sich dickere Schichten und damit höhere Kapazitäten ergeben. Die

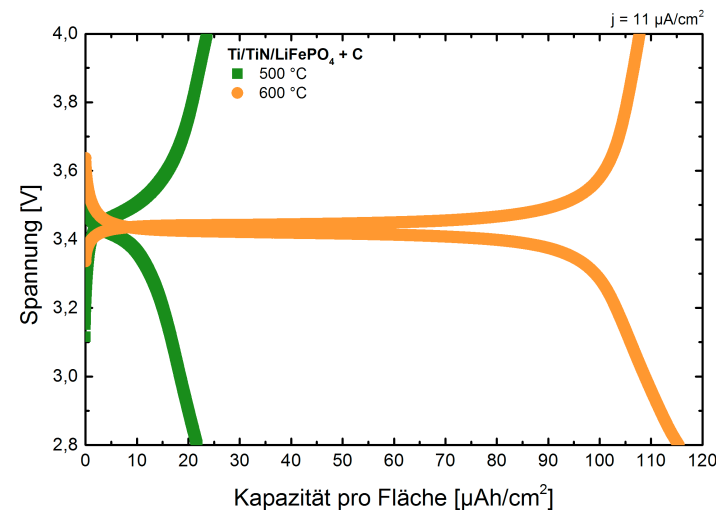


Abbildung 5.39: Galvanostatische Lade- und Entladekurven der bei 500°C und 600°C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten. Die Schichten wurden mit einer Stromdichte von etwa $11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in einem Spannungsbereich zwischen 2,8 V und 4,0 V geladen und entladen.

höhere Abscheiderate des $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Targets wird im folgenden Abschnitt belegt, in dem die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden.

Rasterelektronenmikroskopie

In Abbildung 5.40 a) und b) ist die Oberfläche einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ bei unterschiedlichen Vergrößerungen gezeigt. Bild a) zeigt, dass die Oberfläche eine gleichmäßige Struktur aufweist, auf der keine größeren Partikel zu sehen sind. Zur Verdeutlichung der gleichmäßigen Mikrostruktur ist in Bild b) die Oberfläche bei einer höheren Vergrößerung dargestellt.

Die Bruchfläche der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht ist in Abbildung 5.41 a) und b) gezeigt. Das Bild a) zeigt das Sekundärelektronen- und das Bild b) das Rückstreuelektronenbild. Die Oberfläche der Probe weist nur kleine Höhenunterschiede im Bereich einiger Nanometer auf, so dass die Rauigkeit nur gering ist. Anhand von Bild a) ist zu erkennen, dass sich auf der Bruchfläche der abgeschiedenen Schicht eine Musterung ausgebildet hat, bei der dunklere Bereiche von einem Netzwerk aus helleren Bereichen umschlossen ist. Diese Musterung ist im Rückstreuelektronenbild in Bild b) nicht zu erkennen. Dies deutet daraufhin, dass diese Musterung nicht durch einen Materialkontrast hervorgerufen wird. Ferner könnte sich diese Musterung nur in einem oberflächennahen Bereich der Bruchfläche gebildet haben, wodurch die Musterung im Rückstreuelektronenbild durch den gleichmäßigen Materialkontrast des darunterliegenden Bereichs überlagert sein könnte. Generell ist die Ursache der Musterung unklar. Eventuell könnte sie durch den kurzen Kontakt der Bruchfläche mit Luft entstanden sein.

Dass die abgeschiedene Schicht mit Luft reagiert, wird anhand von Abbildung 5.42 verdeutlicht. Diese Probe war mehrere Tage an Luft ausgelagert. Die Bruch- und Oberfläche hat mit der Umgebungsluft

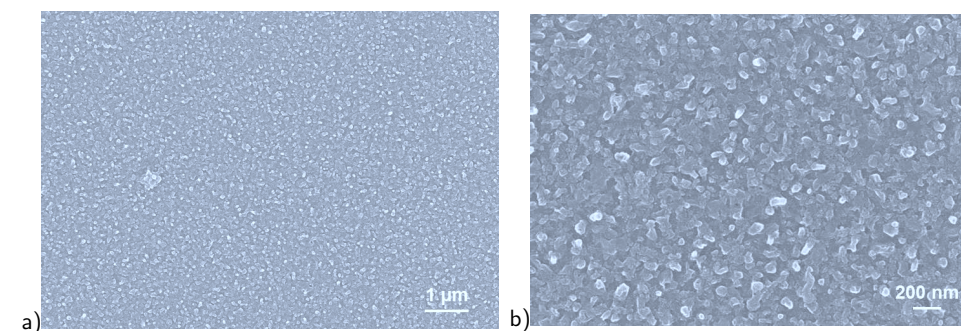


Abbildung 5.40: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht. Das Basissubstrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer. Die Bilder a) und b) zeigen Sekundärelektronenbilder der Oberfläche bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

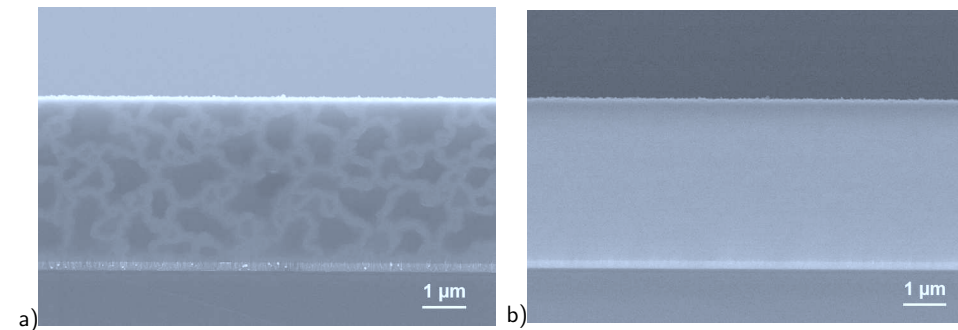


Abbildung 5.41: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht. Das Basissubstrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer. Bild a) zeigt das Sekundärelektronen- und Bild b) das Rückstreuerelektronenbild der Bruchfläche.

reagiert, wodurch sich die Morphologie der Schicht verändert hat. Die abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten sind somit nicht stabil an Luft und wurden aus diesem Grund in einem Handschuhkasten mit Argon-Atmosphäre gelagert.

Anhand der Schichtdicke kann die Abscheiderate des Targets mit additivem Kohlenstoff abgeschätzt werden. Die Schichtdicke beträgt etwa $3,6 \mu\text{m}$, woraus sich, bei einer Abscheidedauer von 240 Minuten, eine Abscheiderate von 15 nm/min ergibt. Die Abscheiderate der reinen LiFePO_4 -Schichten mittels Pulvertarget lag unter identischen Bedingungen bei etwa $2,5 \text{ nm/min}$. Die Abscheiderate ist demzufolge beim LiFePO_4 -Massivtarget mit 7 m% Kohlenstoff um das sechsfache erhöht. Daneben wurde auch eine Abscheiderate bezogen auf die Masse bestimmt. Hierfür wurde je zwei $50 \cdot 50 \text{ mm}^2$ Borosilikatglassubstrate bei Raumtemperatur für 7,25 Stunden und 8,6 Stunden mit $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ beschichtet. Das Gewicht der Substrate wurde vor und nach der Abscheidung bestimmt und aus der Differenz die abgeschiedene Masse bestimmt. Hieraus ergibt sich eine Massenabscheiderate von $3,1 \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{h}$. Die Massenabscheiderate des reinen LiFePO_4 -Targets ist deutlich geringer. Dies wird in Abschnitt 5.7 gezeigt.

Die Oberfläche der bei 500°C abgeschiedenen Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen ist in Abbildung 5.43 a) bis c) gezeigt. Im Vergleich zu der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht hat sich die Oberfläche verändert und eine andere Struktur ausgebildet. Weiterhin ist ein Riss in der Schicht zu erkennen, dessen Verlauf in Bild b) durch eine weiße Linie verdeutlicht ist. In diesem Fall ist die Ausbildung des Risses auf die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen. In Bild b) sind keine großen Helligkeitsunterschiede zu erkennen, was auf eine gleichmäßige mittlere Ordnungszahl und damit Elementverteilung hindeutet. Es gibt zwar einige Bereiche, die

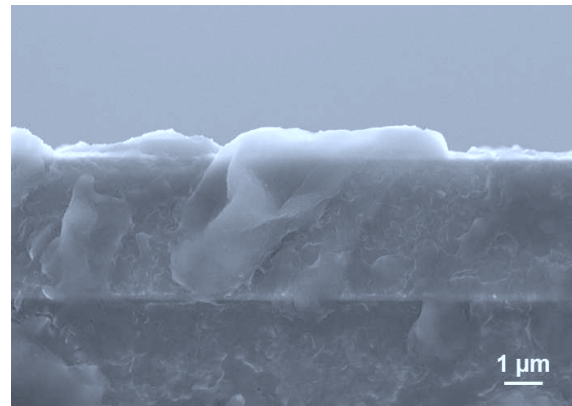


Abbildung 5.42: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht nach längerem Kontakt mit Luft. Das Basissubstrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer. Es ist das Sekundärelektronenbild gezeigt.

leicht heller erscheinen als die umliegende Struktur, jedoch kann dieser Helligkeitskontrast dadurch hervorgerufen sein, dass diese Bereiche erhöht sind. Hierdurch werden aus diesem Bereich mehr Elektronen zurückgestreut und der Bereich erscheint heller. Ferner könnten Aufladungseffekte diesen Helligkeitskontraste verursachen.

Bild c) verdeutlicht, dass sich gegenüber der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht eine andere Struktur ausgebildet hat. An der Oberfläche befinden sich sternartige Strukturen mit spitz zulaufenden Kegeln. Aufgrund dieser Strukturen ist die Oberfläche der Schicht rauer und damit größer.

Die Bruchfläche der bei 500 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht ist in Abbildung 5.44 gezeigt. Im Vergleich zur bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht besitzt die bei 500 °C abgeschiedene Schicht eine porösere Struktur. Die aufgewachsene Schicht lässt eine kolumnare Struktur erahnen, wobei die einzelnen Kolumnen gegenüber dem Substrat um etwa 105 ° verkippt sind. Die einzelnen Kolumnen haben eine relativ kompakte Struktur mit leicht schwankender Dicke. Die Kolumnen sind teilweise miteinander verwachsen. Dort, wo sie nicht verwachsen sind, haben sich Hohlräume gebildet. Zur Verdeutlichung der kolumnaren Struktur sind in Abbildung 5.44 b) gestrichelte Linien eingezeichnet. Aufgrund der weniger kompakten Struktur ist die Schichtdicke mit etwa 7 µm fast doppelt so groß wie die der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schicht.

Die Oberfläche der bei 600 °C abgeschiedenen Schicht ist in Abbildung 5.45 a) bis d) dargestellt. Die Oberfläche hat sich gegenüber der bei Raumtemperatur und 500 °C abgeschiedenen Schicht weiter

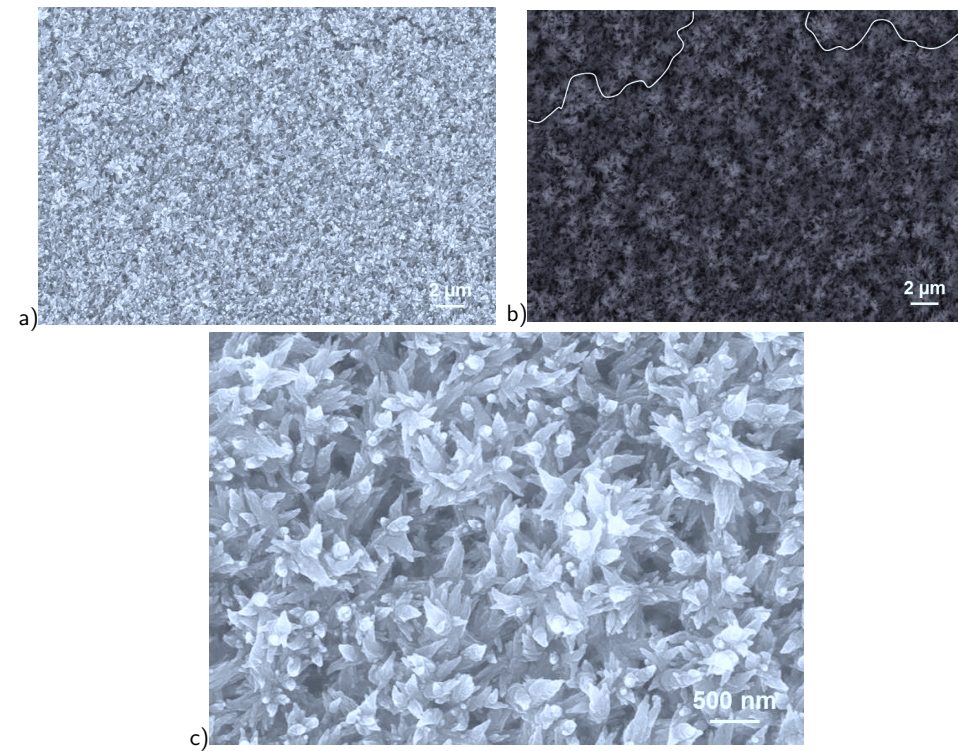


Abbildung 5.43: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei 500 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht. Das Basissubstrat ist ein thermisch oxidierter Siliziumwafer. Bild a) zeigt ein Sekundärelektronenbild und Bild b) ein Rückstreuелеktronenbild der Oberfläche bei gleicher Vergrößerung. In Bild c) ist ein Sekundärelektronenbild der Oberfläche bei einer höheren Vergrößerung gezeigt.

verändert. Daneben hat sich wie bei der bei 500 °C abgeschiedenen Schicht ein Riss gebildet. Der Verlauf des Risses ist in Bild b) mit einer weißen Linie nachgezeichnet. Im Rückstreuелеktronenbild in Bild b) sind hellere und dunklere Bereiche zu erkennen. Dieser Kontrastunterschied ist eher auf die Struktur, als auf eine ungleichmäßige Elementverteilung zurückzuführen. Dies wird durch Bild c) verdeutlicht, welches die Oberfläche bei einer höheren Vergrößerung zeigt. Durch den Abscheidungsprozess sind feingliedrige Fasern entstanden, die ein Netzwerk ausbilden. Dementsprechend spiegeln im Rückstreuелеktronenbild die hellen Bereiche die Fasern und die dunklen Bereiche die Leerräume zwischen den Fasern wider. Wie feingliedrig dieses Netzwerk ist, wird durch Bild d) verdeutlicht. Die einzelnen Fasern haben einen Durchmesser von unter 100 nm. Ferner zeigt sich, dass die einzelnen

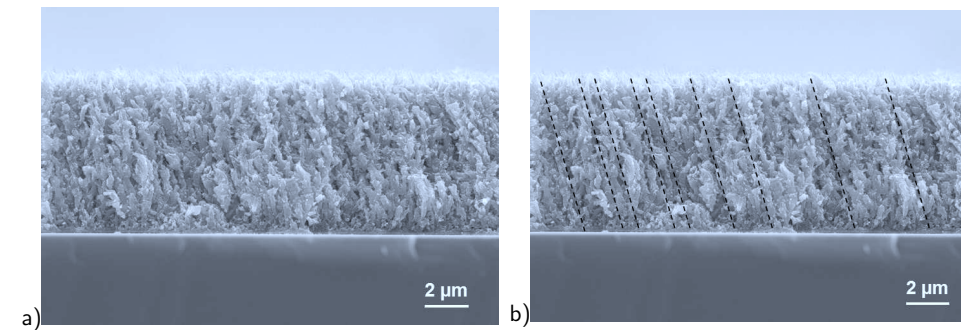


Abbildung 5.44: Sekundärelektronenbild des Querschnitts einer bei 500 °C abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht auf einer Titannitrid-Schicht. Das Grundsubstrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer. Die leicht kolumnare Struktur der Schicht wird durch die gestrichelten Linien in Bild b) hervorgehoben.

Fasern Verästelungen ausbilden, die zum Ende hin spitz zulaufen.

In Abbildung 5.46 a) bis c) sind Sekundärelektronenbilder der Bruchfläche der bei 600 °C abgeschiedenen Schicht gezeigt. In Bild a) ist der Querschnitt der gesamten Bruchfläche gezeigt. Die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht weist über die gesamte Bruchfläche eine sehr poröse Struktur auf. Die Dicke der Schicht beträgt etwa 12 µm und ist somit nochmals größer als die der bei 500 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht. In Bild b) ist der Übergangsbereich zwischen Substrat und abgeschiedener Schicht gezeigt. Auch in diesem Bereich hat sich ein Fasernetzwerk ausgebildet, wobei die Fasern zum Teil etwas dicker als 100 nm sind. Dass sich diese Faserstruktur durch die komplette Schicht bis zum Titannitrid zieht, ist durch Bild c) verdeutlicht. Hier ist der Übergang zwischen der Titannitrid-Schicht und der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht bei einer höheren Vergrößerung gezeigt.

Durch das ausgebildete Fasernetzwerk hat sich die Oberfläche der gesamten Probe im Vergleich zu der bei 500 °C abgeschiedenen Schicht noch einmal deutlich erhöht. Daher kann die größere Oberfläche als weiterer Grund für die höhere erzielbare Kapazität angeführt werden [71, 83]. Hierbei ist zu beachten, dass das Substrat ebenfalls einen Einfluss auf die resultierende Schichtstruktur haben kann. Da die elektrochemische Charakterisierung an $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten auf Titannitrid mit Titanfolie als Substrat erfolgte, muss überprüft werden, ob sich auch hier eine vergleichbare Struktur ausgebildet hat. Dies erfolgt in Abschnitt 5.6.2.

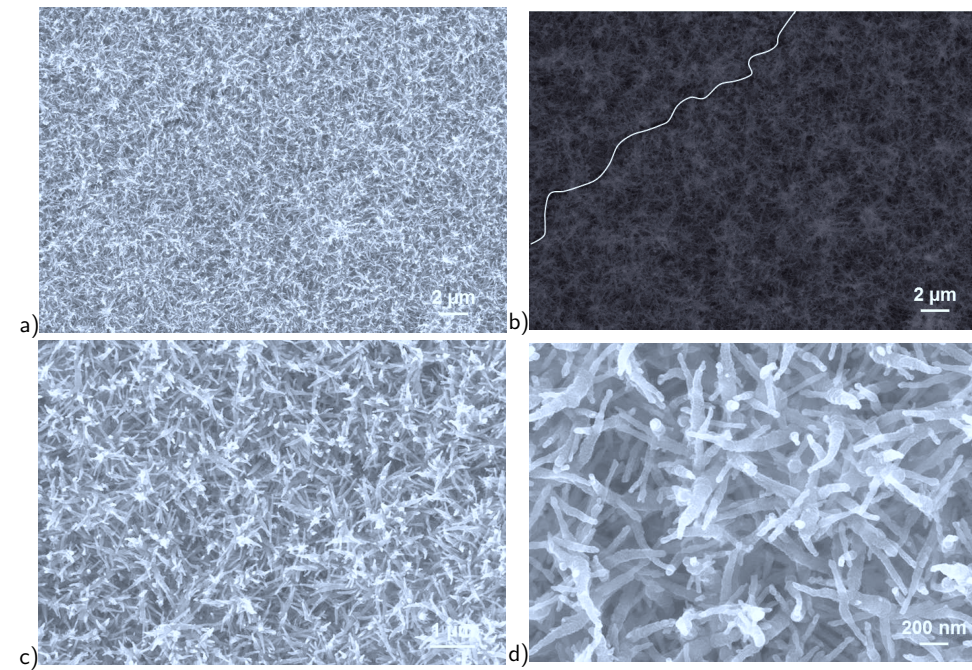


Abbildung 5.45: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht. Das Basissubstrat ist ein thermisch oxidierter Siliziumwafer. Das Bild a) zeigt ein Sekundärelektronenbild und Bild b) ein Rückstreuелеlektronenbild der Oberfläche bei geringerer Vergrößerung. Die Bilder c) und d) zeigen Sekundärelektronenbilder der Oberfläche bei höheren Vergrößerungen.

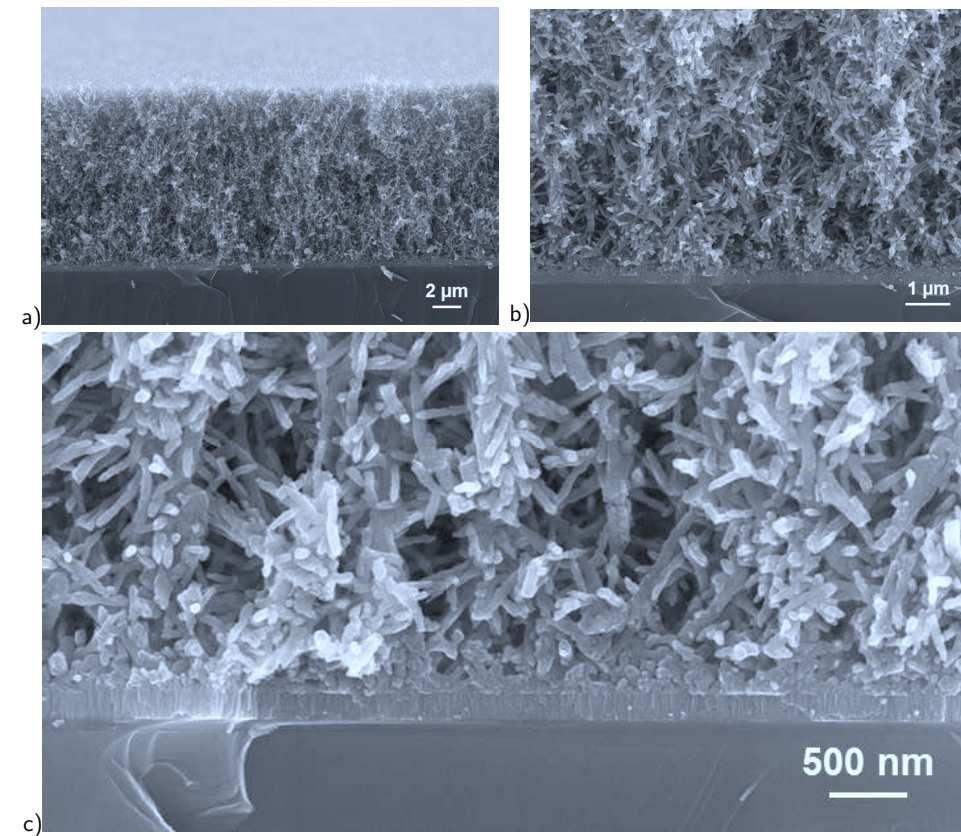


Abbildung 5.46: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer bei 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf einer Titannitrid-Zwischenschicht. Das Basissubstrat ist ein thermisch oxidiertes Siliziumwafer. In Bild a) ist der Querschnitt der gesamten Schicht als Sekundärelektronenbild gezeigt. In Bild b) und c) zeigen den Übergang zwischen Titannitrid-Schicht und abgeschiedener $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht bei höheren Vergrößerungen.

Zusammenfassung

Die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten können bei Abscheidetemperaturen von 500 °C und 600 °C in die geforderte Olivin-Kristallstruktur überführt werden. Hierbei weist die bei 600 °C abgeschiedene Schicht eine höhere Kristallinität auf. Bei Abscheidetemperaturen von 300 °C und 400 °C sind lediglich Eisenreflexe zu beobachten. Mittels Raman-Spektroskopie kann sowohl bei der bei 500 °C als auch bei der bei 600 °C abgeschiedenen Schicht Kohlenstoff nachgewiesen werden. Die elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die bei 500 °C und 600 °C abgeschiedenen Schichten das geforderte elektrochemische Verhalten aufweisen, wobei diese bei der bei 600 °C abgeschiedenen Schicht deutlich besser sind. Die Rasterelektronenmikroskopie ergab, dass sich bei einer Abscheidetemperatur von 600 °C eine faserige Netzwerkstruktur ausbildet, die sich über die gesamte Schicht zieht. Hierdurch ist die Oberfläche im Vergleich zu den anderen Schichten deutlich vergrößert, so dass, neben der erhöhten Kristallinität, die größere Oberfläche der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht als weiterer Grund für die deutlich verbesserten elektrochemischen Eigenschaften angeführt werden kann.

5.6.2 Eigenschaften von Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff in Abhängigkeit der Schichtdicke

Die verschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichtdicken wurden durch Abscheidezeiten von 30, 60, 120, und 180 Minuten eingestellt. Weiterhin sind zusätzlich die Ergebnisse der für 240 Minuten abgeschiedenen Schicht aus dem vorherigen Abschnitt gezeigt. Da die bei 600 °C abgeschiedenen Schichten mit Abstand die besten Eigenschaften aufweisen, wurden alle in diesem Abschnitt beschriebenen Schichten bei dieser Temperatur abgeschieden. Als Substrat wurde Titannitrid-beschichtete Titanfolie mit einem Durchmesser von 16 mm und einer Dicke von 125 µm verwendet. Die Substrate waren während der Abscheidung auf Position P3 platziert.

Kristallisationsverhalten

In Abbildung 5.47 sind die Beugungsmuster des Substrats und der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit den unterschiedlichen Abscheidezeiten gezeigt. Alle abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten weisen Reflexe auf, die dem LiFePO_4 zugeordnet werden können. Bei den abgeschiedenen Schichten weist in allen Fällen der (011)-Reflex bei $2\theta \approx 21^\circ$ gegenüber den übrigen LiFePO_4 -Reflexen die höchste Intensität auf. Da bei der Referenz der (131)-Reflex bei $2\theta \approx 35,7^\circ$ am stärksten ausgeprägt ist, deutet dies auf eine Texturierung der abgeschiedenen Schichten hin.

Wie schon in Abbildung 5.36 gezeigt, sind bei der für 240 Minuten abgeschiedenen Schicht Reflexe sichtbar, die Fe_2P zugeordnet werden können. Diese Reflexe sind im Beugungsmuster mit einem

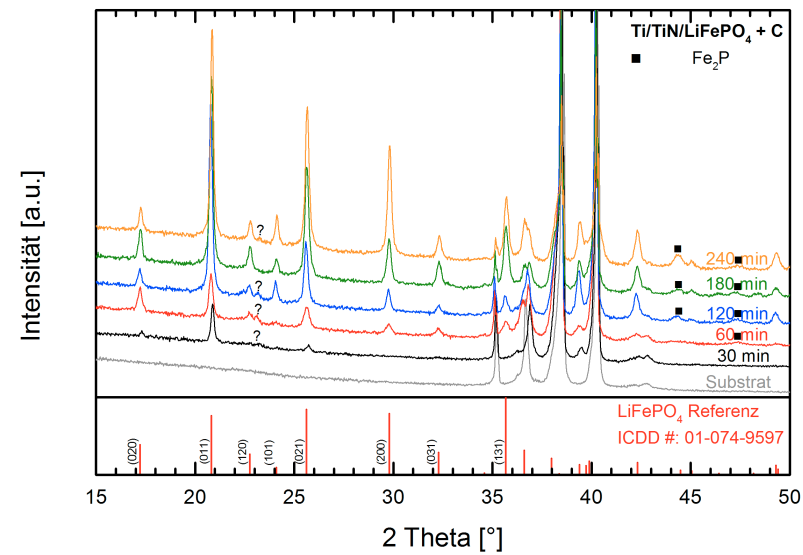


Abbildung 5.47: Beugungsmuster von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit unterschiedlicher Abscheidezeit zwischen 30 Minuten und 240 Minuten. Die zugehörige Abscheidezeit ist rechts neben dem Beugungsmuster angegeben. Die Schichten wurden bei 600°C auf Titannitrid-beschichteten Titansubstraten abgeschieden. Unterhalb der Beugungsmuster sind die Reflexlagen einer LiFePO_4 -Referenz angezeigt. Fremdphasenreflexe sind mit einem „?“ oder ■ gekennzeichnet.

■ Symbol gekennzeichnet. Dieses Reflexe sind auch in der für 180, 120 und teilweise in der für 60 Minuten abgeschiedenen Schicht zu erkennen. Bei der für 30 Minuten abgeschiedenen Schicht sind diese Reflexe nicht sichtbar. Die Ursache hierfür könnte in einer der kürzeren Abscheidezeit liegen, wodurch sich weniger Fe_2P gebildet hat und dessen Reflexe von der Untergrundstrahlung überlagert werden.

Weitere Fremdphasenreflexe sind bei einem 2θ -Winkel von etwa 23° zu sehen. Dieser Fremdphasenreflex ist mit einem „?“ markiert und besonders gut bei den für 60 und 120 Minuten abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten zu erkennen. Der Ursprung dieser Fremdphase ist unklar. Vermutlich wird dieser Reflex durch eine stickstoffhaltige Fremdphase erzeugt, da er auf Substraten ohne Stickstoff nicht zu beobachten ist. Eine möglich Fremdphase könnte Li_3N (ICDD: 00-055-0452) sein.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren der für 30, 60, 120, 180 und 240 Minuten bei 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten sind in Abbildung 5.48 gezeigt.

Alle Schichten weisen eine Mode bei 950 cm^{-1} auf, die der PO_4 -Gruppe zugeordnet werden kann. Bei der für 30 Minuten abgeschiedenen Schicht sind neben der Mode bei 950 cm^{-1} keine weiteren zu erkennen, so dass hier kein Kohlenstoff nachgewiesen werden kann. Die Ursache, weshalb in diesem Fall kein Kohlenstoff nachgewiesen werden kann, ist unklar. Hierfür sind weitere Untersuchungen nötig, die im Rahmen der Doktorarbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Bei den übrigen Schichten sind die charakteristischen D- und G-Moden des Kohlenstoffs bei 1380 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} zu beobachten, die bestätigen, dass in diesen Schichten Kohlenstoff vorhanden ist. Bei diesen Schichten haben die Raman-Spektren eine vergleichbare Form und D/G-Intensitätsverhältnisse. Dieses liegt in allen Fällen bei 1,00 bis 1,01. Daher kann angenommen werden, dass der Kohlenstoff hier in nahezu identischer Form vorliegt.

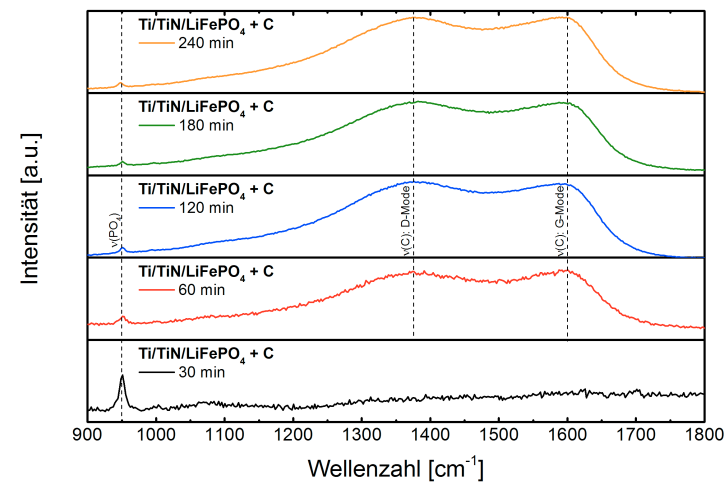


Abbildung 5.48: Raman-Spektren von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten, die für 30, 60, 120 und 240 Minuten bei 600 °C abgeschieden wurden. Charakteristische Merkmale sind mit einer gestrichelten Linie und der entsprechenden Wellenzahl gekennzeichnet.

Rasterelektronenmikroskopie an Lithiumeisenphosphat mit additivem Kohlenstoff

In Abbildung 5.49 sind die Oberflächen von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten gezeigt, die bei 600°C mit variierender Abscheidedauer auf Titannitrid-beschichteter Titanfolie abgeschieden wurden.

Die für 30 Minuten abgeschiedene Schicht besitzt eine vergleichsweise ebene Oberfläche, bei der die erkennbaren Strukturen im Wesentlichen durch die verwendete Titanfolie hervorgerufen werden. Nach einer Abscheidedauer von 60 Minuten hat sich die Oberfläche der Probe verändert und weist eine gewisse Strukturierung auf. Die Oberfläche der Probe ist immer noch relativ eben, jedoch haben sich globulare Objekte an der Oberfläche gebildet. Einige dieser kugelförmigen Strukturen sind mit Pfeilen markiert. Die Struktur des Titansubstrates ist immer noch zu erkennen.

Nach einer Abscheidedauer von 120 Minuten tritt eine wesentliche Veränderung der Probe auf. Die Oberfläche ist rauer geworden und die Struktur der Titanfolie nicht mehr zu erkennen. Die Schichten mit einer Abscheidedauer von 180 und 240 Minuten haben ein vergleichbares Erscheinungsbild wie die für 120 Minuten abgeschiedene Schicht.

Um genauere Aussagen über die Oberflächenstruktur der Schichten treffen zu können, sind in Abbildung 5.50 die Oberflächen der Proben bei einer höheren Vergrößerung dargestellt. Diese Abbildung bestätigt, dass die für 30 und 60 Minuten abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten eine verhältnismäßig ebene Oberfläche besitzen, wobei die für 60 Minuten abgeschiedene Schicht eine höhere Rauigkeit aufweist.

Nach einer Abscheidezeit von 120 Minuten hat sich eine Faserstruktur ausgebildet. Diese Faserstruktur ist auch bei den für 180 Minuten und 240 Minuten abgeschiedenen Schichten zu erkennen. Die Fasern in Bild c) und d) unterscheiden sich geringfügig von den Fasern in Bild e). Während die Spitzen der Fasern in Bild c) und d) keine oder nur wenige Verästelungen haben, scheinen die Enden der Fasern in Bild e) Verästelungen aufzuweisen, wodurch sich mehrere Spitzen ausbilden. Ferner wachsen die Fasern in Bild e) senkrecht nach oben, wohingegen die Fasern in Bild c) und d) leicht verkippt sind, wodurch die Flanken der Fasern besser sichtbar sind. Die Ursache für die leicht unterschiedliche Struktur und Aufwuchsrichtung könnte in der Position liegen, auf der sich die Substrate während der Abscheidung befanden. So befanden sich die Substrate der Proben von Bild c) und d) auf Position P3 und das Substrat der Probe von Bild e) auf Position P2.

Aus einem Vergleich mit den Bildern in Abbildung 5.45, wo ein Siliziumwafer als Substrat verwendet wurde, kann geschlossen werden, dass das Substrat einen Einfluss auf die resultierende Struktur hat. Bei Verwendung eines Siliziumwafers bildet sich eine noch feingliedrige und stärker verästelte Faserstruktur aus. Hierdurch ist die Oberfläche bei diesen Schichten noch größer.

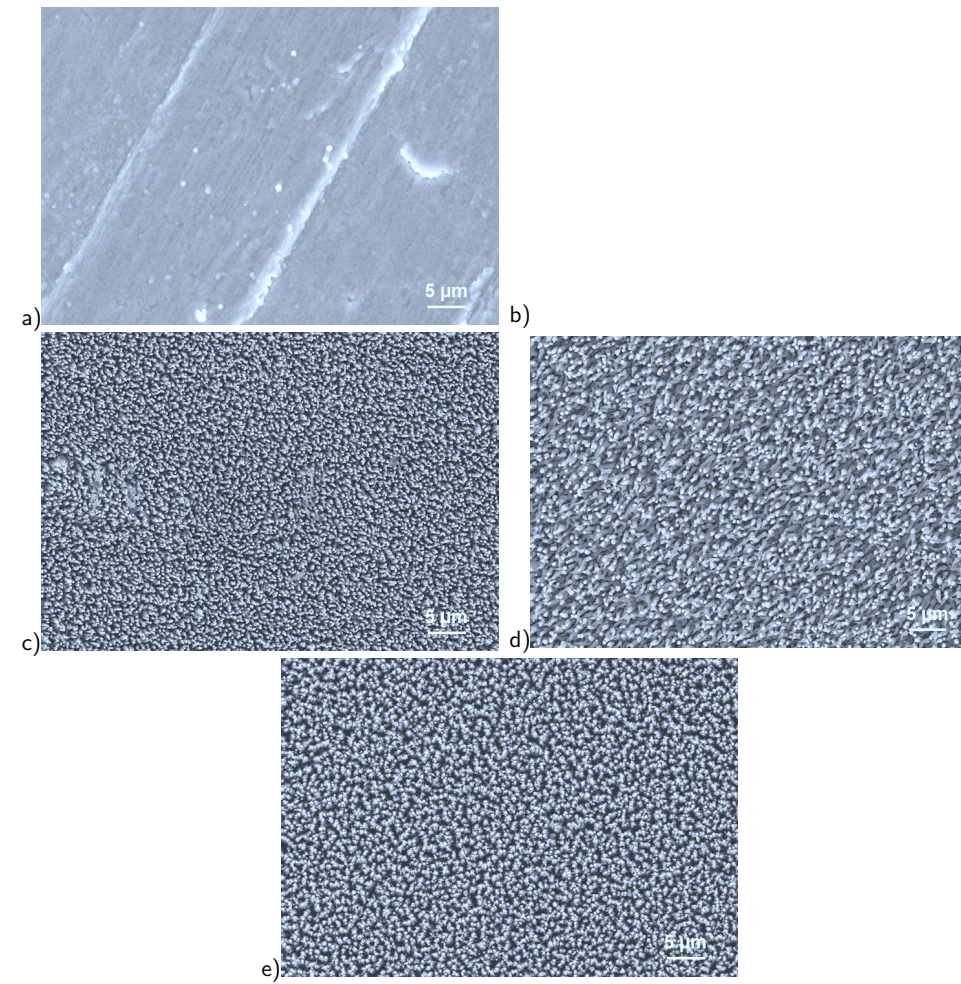


Abbildung 5.49: Sekundärelektronenbilder der Oberfläche von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten, die für a) 30 Minuten, b) 60 Minuten, c) 120 Minuten, d) 180 Minuten und e) 240 Minuten bei 600 °C abgeschieden worden sind. Das Substrat ist eine Titannitrid-beschichtete Titanfolie. Alle Bilder dieser Abbildung sind mit der gleichen Vergrößerung aufgenommen worden.

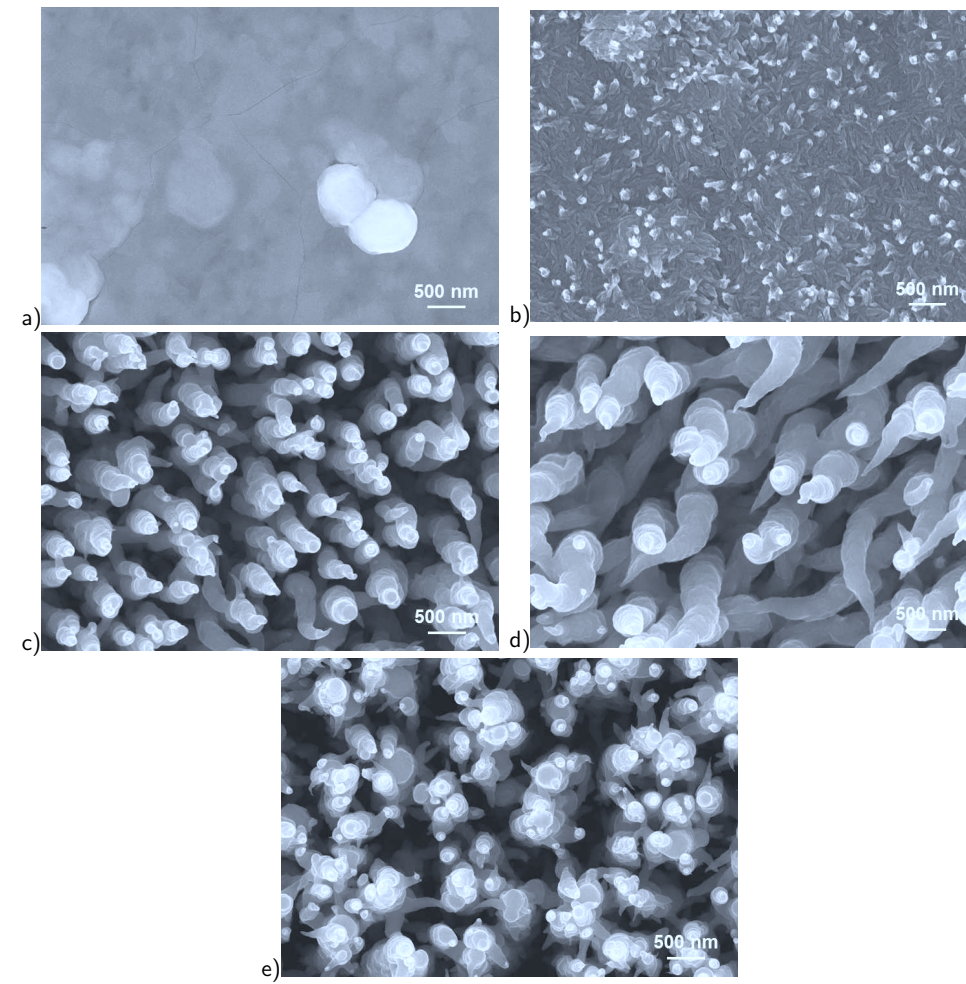


Abbildung 5.50: Darstellung der Oberflächen von LiFePO₄ + C-Schichten bei einer höheren Vergrößerung. Die Sekundärelektronbilder zeigen die für a) 30 Minuten, b) 60 Minuten, c) 120 Minuten, d) 180 Minuten und e) 240 Minuten bei 600 °C abgeschiedenen Schichten. Das Substrat ist eine Titannitrid-beschichtete Titanfolie. Alle Bilder dieser Abbildung sind mit der gleichen Vergrößerung aufgenommen worden.

Elektrochemische Eigenschaften

Die Zyklovoltammogramme der abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten sind in Abbildung 5.51 gezeigt. Alle Zyklovoltammogramme weisen ein Redoxpaar bei etwa 3,4 V auf und zeigen somit das typische elektrochemische Verhalten von LiFePO_4 . Weitere Redoxpaare sind nicht zu erkennen, so dass es keine Hinweise auf Fremdphasen gibt.

Den Zyklovoltammogrammen kann weiter entnommen werden, dass sich die Maximal- und Minimalströme der einzelnen Schichten unterscheiden. Dies zeigt sich insbesondere bei den für 30 Minuten und 60 Minuten abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten, bei denen der Maximal- und Minimalauerschlag nahezu nicht zu erkennen ist. Dies deutet auf sehr unterschiedliche Kapazitäten der Schichten hin.

Schließlich liegt bei der für 120 Minuten abgeschiedenen Schicht das Strommaximum und -minimum verhältnismäßig weit auseinander, was für einen relativ hohen inneren Widerstand spricht. Die Ursache hierfür ist unklar.

Die galvanostatischen Lade- und Entladekurven wurden mit einer Stromdichte von $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aufgenommen und sind in Abbildung 5.52 dargestellt. Hier ist jeweils der zweite Lade- und Entladezyklus gezeigt. Vor den galvanostatischen Messungen wurden die Proben für 19 Zyklen zykvoltammetrisch untersucht, so dass die tatsächliche Zyklenzahl um 19 erhöht ist.

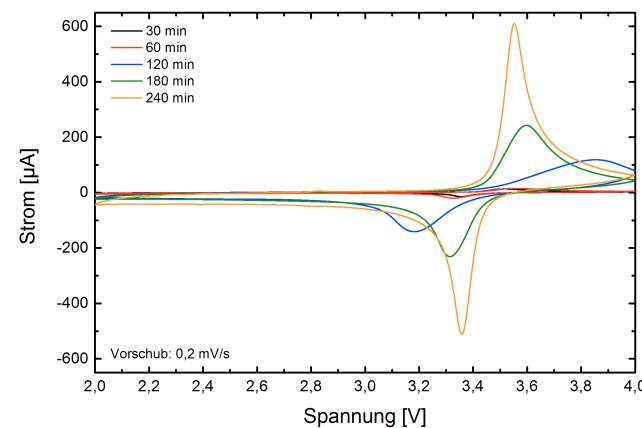


Abbildung 5.51: Zyklovoltammogramme von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit Abscheidezeiten zwischen 30 Minuten und 240 Minuten. Die Schichten wurden bei 600°C auf Titanitrid-beschichteten Titansubstraten abgeschieden. Die Messung wurde innerhalb eines Spannungsbereichs zwischen 2,0 V und 4,0 V bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,2 \text{ mV/s}$ durchgeführt.

Die Lade- und Entladekurven bestätigen die Erkenntnisse aus den Zyklovoltammogrammen. Die für 30 Minuten und 60 Minuten abgeschiedenen Schichten weisen eine deutlich geringere Kapazität pro Fläche auf als die übrigen Schichten. Die Entladekapazität liegt bei etwa $1,6 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ und $2,3 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ für die 30 Minuten respektive 60 Minuten lang abgeschiedene Schicht. Die Entladekapazitäten der übrigen Schichten liegen bei $46 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ für die 120 Minuten, bei $61 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ für die 180 Minuten und bei $108 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ für die 240 Minuten lang abgeschiedene Schicht. Daneben zeigt sich, dass die Spannungsdifferenz zwischen dem Lade- und dem Entladeplateau bei der für 120 Minuten abgeschiedenen Schicht größer als bei den übrigen ist. Wie bei der Zyklovoltammetrie beschrieben, ist dies auf einen höheren Innenwiderstand zurückzuführen, dessen Ursache noch unklar ist.

In der Abbildung 5.53 a) sind die auf die Fläche normierten Entladekapazitäten der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Zyklenzahl gezeigt. Alle $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten können stabil zyklisiert werden und weisen eine nahezu konstante Entladekapazität über mindestens 15 Zyklen auf. Aus den gemessenen Entladekapazitäten wurde eine mittlere Entladekapazität pro Fläche bestimmt, die in Tabelle 5.7 angegeben ist. Weiterhin sind in dieser Tabelle die absolute und die auf die Masse normierte Kapazitäten gelistet.

Die Kapazität wurde auf die Masse normiert, da die Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass das Volumen nicht linear mit der Abscheidezeit zunimmt. Daher bietet es sich an, die Kapazität auf die

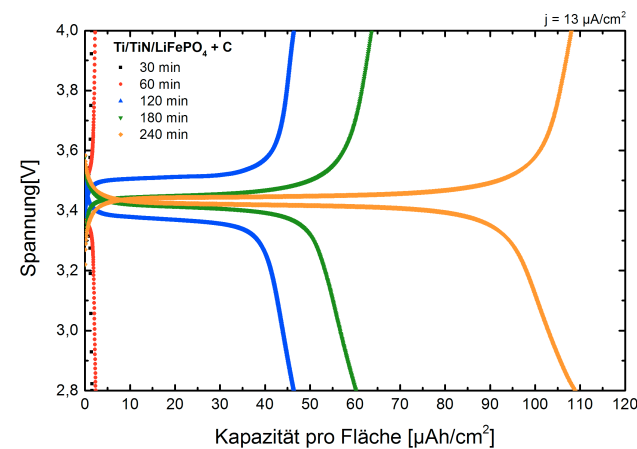


Abbildung 5.52: Galvanostatische Lade- und Entladekurven von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit Abscheidezeiten zwischen 30 Minuten und 240 Minuten. Die Schichten wurden bei 600°C auf Titannitridbeschichteten Titansubstraten abgeschieden. Die Messung wurde innerhalb eines Spannungsbereichs zwischen $2,8\text{ V}$ und $4,0\text{ V}$ bei einer Stromdichte von $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durchgeführt.

Masse zu normieren, da bei dieser angenommen wird, dass sie linear mit der Abscheidezeit ansteigt. Die Masse der abgeschiedenen Schicht wurde anhand der Massenabscheidungsrate bestimmt, die in Abschnitt 5.6.1 ermittelt wurde. Sie beträgt $3,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{h}$. Mit Hilfe der Masse wurde die theoretische Kapazität und die Ausnutzung der abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht berechnet. Diese Daten sind neben der angelegten Stromdichte und der Abscheidedauer ebenfalls in Tabelle 5.7 aufgelistet.

Die spezifische Kapazität (linke Ordinate) und die äquivalente Ausnutzung (rechte Ordinate) in Abhängigkeit der Abscheidezeit sind in Abbildung 5.53 b) dargestellt. Die Ausnutzung der für 30 Minuten und 60 Minuten abgeschiedenen Schichten liegt im Bereich von etwa 5 %. Bei einer Abscheidezeit von 120 Minuten und 180 Minuten steigt die Ausnutzung auf etwa 40 % und erreicht bei einer Abscheidedauer von 240 Minuten den Höchstwert von über 50 %.

Dies zeigt, dass die alleinige Anwesenheit von Kohlenstoff nicht zwangsläufig die Ausnutzung erhöhen muss. Im Gegensatz zur 60 Minuten lang abgeschiedenen Schicht konnte bei der für 30 Minuten abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht mittels Raman-Spektroskopie kein Kohlenstoff nachgewiesen werden. Dennoch ist bei der für 60 Minuten abgeschiedenen Schicht keine höhere spezifische Kapazität feststellbar, sondern im Gegenteil sogar eine geringere.

Erst bei einer Abscheidedauer von 120 Minuten kann eine signifikante Steigerung in der nutzbaren Kapazität erreicht werden. Wie anhand der Raman-Spektren gezeigt, liegt der Kohlenstoff sowohl in der für 60 Minuten als auch in der für 120 Minuten abgeschiedenen Schicht in nahezu identischer

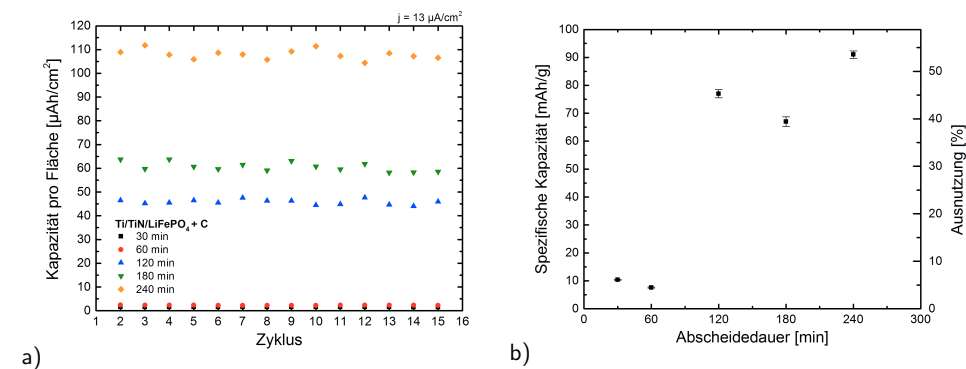


Abbildung 5.53: Die Entladekapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit unterschiedlicher Abscheidedauer ist in Bild a) gezeigt. Die Proben wurden mit einer Stromdichte von $13 \mu\text{A/cm}^2$ gemessen. Die spezifische Kapazität und entsprechende Ausnutzung in Abhängigkeit der Abscheidezeit ist in Bild b) dargestellt.

Tabelle 5.7: Ermittelte Entladekapazität in Abhängigkeit der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Abscheidedauer (t), sowie auf Fläche (A) und Masse (m) normierte Werte der Kapazität. Weiterhin ist die angelegte Stromdichte (j) und theoretische Kapazität der Schicht angegeben.

Ti/TiN/LiFePO ₄ + C						
t	Theo. Kapazität	j	Kapazität	Kapazität/A	Kapazität/m	Ausnutzung
[min]	[μAh]	[μA/cm ²]	[μAh]	[μAh/cm ²]	[μAh/g]	[%]
30	38	13	2,3	1,6	10	6
60	76	13	3,4	2,3	8	4
120	151	13	69	46	77	45
180	228	13	90	61	67	39
240	303	13	162	108	91	54
Fläche			1,5 cm ²			
Kapazitätsdichte LiFePO ₄			61,2 μAh/cm ² μm			

Form vor, so dass die Form des Kohlenstoffs nicht wesentlich zur Steigerung der Ausnutzung beigetragen haben kann. Es ist eher anzunehmen, dass die mittels Rasterelektronenmikroskopie beobachtete Veränderung der Struktur und damit Vergrößerung der Oberfläche zwischen einer Abscheidezeit von 60 Minuten und 120 Minuten für die Steigerung in der Ausnutzung verantwortlich ist. Der Einfluss der Struktur auf die elektrochemischen Eigenschaften wird abschließend im folgenden Abschnitt 5.7 diskutiert.

5.7 Diskussion der elektrochemischen Eigenschaften von reinen und
von Lithiumeisenphosphatschichten mit additivem Kohlenstoff.

In diesem Abschnitt werden die elektrochemischen Eigenschaften von reinen LiFePO_4 -Schichten mit denen von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten verglichen. Als Vergleichsgrundlage wird die Elektrodenmasse gewählt, da sich die Schichtdicke bei den $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten nicht linear ändert. Die Elektrodenmassen werden mit Hilfe der Massenabscheiderate ermittelt. Die Massenabscheiderate von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ wurde bereits in Abschnitt 5.6.1 bestimmt und beträgt $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^2\text{h}$. Die Massenabscheiderate von reinem LiFePO_4 bei einer Leistung von 600 W wurde ebenfalls über die Massendifferenz nach einer längeren Abscheidung bestimmt. In diesem Fall wurde eine Fläche von $3,14 \text{ cm}^2$ für acht Stunden mit LiFePO_4 beschichtet. Hier konnte eine Massenabscheiderate von $4,8 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^2\text{h}$ ermittelt werden. Im Vergleich zum $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Target ist die Massenabscheiderate von reinem LiFePO_4 circa sechsmal kleiner. Als mögliche Ursachen für die höhere Abscheidungsrate des $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Targets kann die veränderte Matrixstruktur und die erhöhte elektrische Leitfähigkeit angeführt werden. Die sechsmal höhere Massenabscheiderate ist in guter Übereinstimmung mit der Dickenabscheiderate (Einheit $[\text{nm}/\text{min}]$), die beim LiFePO_4 ebenfalls sechsmal kleiner ist. Die aus den Massenabscheideraten ermittelten Elektrodenmassen sind in Tabelle 5.8 angegeben.

Tabelle 5.8: Ermittelte Elektrodenmassen (m) in Abhängigkeit der Abscheidedauer (t) für LiFePO_4 - und $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten. Zusätzlich ist die verwendete Massenabscheidungsrate (Rate) von LiFePO_4 und $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ sowie Fläche (A) angegeben.

t	A	Rate	Rate	Masse	Masse
[h]	$[\text{cm}^2]$	$[\text{g}/\text{cm}^2\text{h}]$	$[\text{g}/\text{cm}^2\text{h}]$	[g]	[g]
		LiFePO_4	$\text{LiFePO}_4 + \text{C}$	LiFePO_4	$\text{LiFePO}_4 + \text{C}$
0,5	1,54	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$
1	1,54	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$7,39 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$
2	1,54	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$9,58 \cdot 10^{-4}$
3	1,54	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
4	1,54	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$
5	1,54	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-3}$

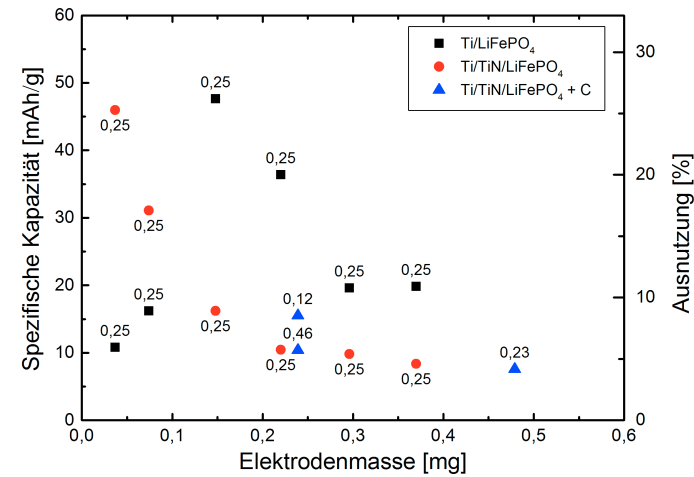


Abbildung 5.54: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse für LiFePO₄ und LiFePO₄ + C auf Titan und Titannitrid bis 0,6 mg. Die Zahlen an den Symbolen gebe die entsprechende C-Rate an. Auf der rechten Ordinate ist die zur spezifischen Kapazität äquivalente relative Ausnutzung angegeben.

5.7.1 Spezifische Kapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse

Die spezifischen Entladekapazitäten in Abhängigkeit der Elektrodenmasse ist in Abbildung 5.54 dargestellt. In dieser Abbildung werden Proben bis zur einer Elektrodenmasse von etwa 0,5 mg betrachtet. Bezogen auf die LiFePO₄ + C Schichten sind in dieser Abbildung daher nur die für 30 und 60 Minuten abgeschiedenen Schichten dargestellt.

Innerhalb dieses Massenbereichs weisen die LiFePO₄ + C-Schichten vergleichbare spezifische Kapazitäten auf wie reine LiFePO₄-Schichten. Die LiFePO₄ + C-Schicht mit einer Elektrodenmassen von 0,24 mg hat zwei Messpunkte, da sie bei zwei unterschiedlichen C-Raten gemessen wurde. Diese Schicht besitzt bei einer C-Rate von 0,46 C eine vergleichbare spezifische Kapazität wie die reine LiFePO₄-Schicht auf Titannitrid. Da die LiFePO₄ + C-Schicht mit einer etwas höheren C-Rate geladen wurde, sind die elektrochemischen Eigenschaften minimal besser. Bei Erniedrigung der C-Rate auf 0,12 C, und damit unter die C-Rate der reinen LiFePO₄-Schichten, wird die spezifische Kapazität von 10 mAh/g auf 15 mAh/g zwar gesteigert, jedoch ist diese Steigerung bezogen auf eine erwartete spezifische Kapazität von 170 mAh/g nur gering. Dies verdeutlicht, dass die LiFePO₄ + C-Schicht tatsächlich nur minimal bessere elektrochemische Eigenschaften aufweist.

Im Vergleich zu den reinen LiFePO₄-Schichten auf Titan fallen die spezifischen Kapazitäten der

$\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ mit einer Elektrodenmasse von 0,24 mg sogar geringer aus. Da in dieser $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht (Abscheidedauer 30 Minuten) mittels Raman-Spektroskopie kein Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, könnte dies als Ursache für die vergleichbaren Eigenschaften angeführt werden. Jedoch besitzt auch die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht mit einer Masse von 0,48 mg (Abscheidedauer 60 Minuten) keine größere spezifische Kapazität. Bei dieser Schicht konnte mittels Raman-Spektroskopie Kohlenstoff nachgewiesen werden.

In Abbildung 5.55 ist die spezifische Kapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse bis zu einer Masse von etwa 2 mg aufgetragen, so dass auch die übrigen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten (Abscheidedauer größer 60 Minuten) dargestellt werden. Die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten mit einer Elektrodenmasse größer 0,6 mg erreichen eine deutlich höhere spezifische Kapazität und damit bessere elektrochemische Eigenschaften.

Ein vergleichbares Bild ergibt sich auch bei der Betrachtung der Innenwiderstände der untersuchten $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten. Die Innenwiderstände wurden wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben anhand von Zyklovoltammogrammen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s bestimmt. In Abbildung 5.56 sind die Innenwiderstände der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Elektrodenmasse gezeigt. Bis zu einer Masse von 0,48 mg haben die untersuchten Schichten einen Innenwiderstand im Bereich

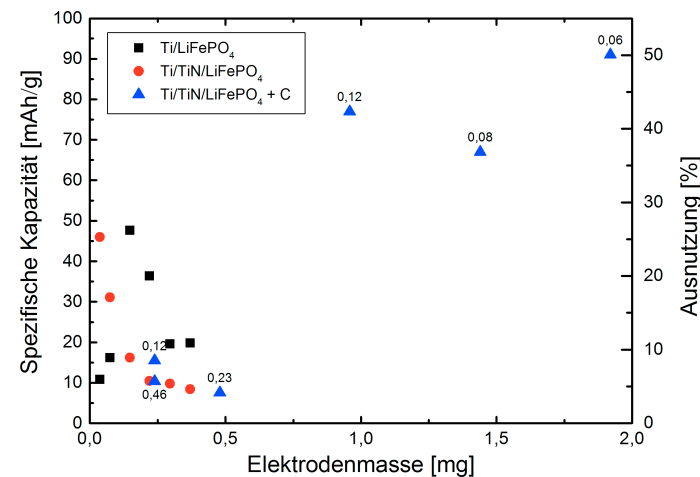


Abbildung 5.55: Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse für LiFePO_4 und $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ auf Titan und Titannitrid. Die Zahlen an den Symbolen geben die entsprechende C-Rate an. Auf der rechten Ordinate ist die zur spezifischen Kapazität äquivalente relative Ausnutzung angegeben.

von $3\text{ k}\Omega$ bis $4\text{ k}\Omega$. Dies ist vergleichbar mit den Innenwiderständen der reinen LiFePO_4 Schichten, die auch im $\text{k}\Omega$ -Bereich liegen. Für eine bessere Übersichtlichkeit der Abbildung 3.2.3 sind die Innenwiderstände reiner LiFePO_4 Schichten nicht eingezeichnet, sondern in Tabelle 5.9 gelistet.

Ab einer Elektrodenmasse von 0,96 mg fallen die inneren Widerstände der Zelle deutlich geringer aus. Da sowohl bei der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht mit einer Elektrodenmasse von 0,48 mg als auch bei der Schicht mit einer Masse von 0,96 mg Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, liegt die Ursache für den geringeren Innenwiderstand tendenziell nicht im Kohlenstoff. Die Abnahme des inneren Widerstands korreliert mit der beobachteten Strukturänderung. Um dies zu verdeutlichen sind über dem Graphen die aus Abbildung 5.50 bekannten Oberflächenbilder der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten gezeigt. Diese können mittels des angegebenen Buchstabens den entsprechenden Messpunkten zugeordnet werden.

Durch die Ausbildung der Faserstruktur bei den Elektrodenmasse zwischen 0,96 mg und 1,9 mg hat sich die Oberfläche der Elektrode deutlich vergrößert. Der flüssigelektrolyt kann in die Schicht eindringen, wodurch die Lithium-Ionen über den Elektrolyten tiefer in die Schicht transportiert werden können und erst dort in das LiFePO_4 -Material übergehen. Hierdurch wird ein größeres Volumen und damit eine höhere Kapazität zugänglich. Der wesentliche Einfluss der Oberfläche auf die nutzbare Kapazität wurde auch in der Literatur beschrieben [71, 83].

Dieses Verhalten unterstützt die These, dass nicht nur die elektronische, sondern genauso die ionische Leitfähigkeit die elektrochemischen Eigenschaften von LiFePO_4 limitieren [69, 71, 76, 83, 165]. Bei einer Limitierung nur durch die elektronische Leitfähigkeit wäre zu erwarten, dass die alleinige Anwesenheit von Kohlenstoff zur Erhöhung der spezifischen Kapazität ausreicht. Die spezifische Kapazität konnte jedoch erst durch die Strukturänderung erhöht werden, durch die der flüssigelektrolyt in die $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Elektrode eindringen und so ionische Leitpfade in dieser erzeugen konnte.

Demnach kann eine hohe Ausnutzung von LiFePO_4 -Elektroden durch eine große Oberfläche, die vollständig mit einem flüssigelektrolyten benetzt ist und kurze Diffusionswege erreicht werden [67, 72, 76]. Elektroden mit großen Oberflächen sind jedoch für den Einsatz in Dünnschicht-Festkörperbatterien nicht geeignet, da eine vollständige Beschichtung dieser Strukturen mit einem Festelektrolyt durch physikalische Gasphasenabscheidung nicht möglich ist.

Zur Erhöhung der Ausnutzung von LiFePO_4 -Elektroden, die für den Einsatz in Dünnschicht-Festkörperbatterien geeignet sind, müssten ionische und elektronische Leitpfade in diese eingebracht werden, ohne eine raue Oberfläche zu erzeugen. Um dies zu erreichen, könnten Additive wie zum Beispiel RuO_2 [166] verwendet werden, die sowohl eine gute ionische als elektronische Leitfähigkeit besitzen.

Abbildung 5.56: Innerer Widerstand in Abhängigkeit der Elektrodenmasse für $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten auf Titannitrid. Oberhalb des Graphen sind Rasterelektronenmikroskopie-Bilder der betrachteten Schichten gezeigt. Anhand des Buchstabens über dem Messpunkt kann dem Punkt ein REM Bild zugeordnet werden.

Tabelle 5.9: Innenwiderstand (R_{innen}) mit Fehler in Abhängigkeit der Elektrodenmasse (m) für LiFePO_4 -Schichten auf Titan und Titannitrid.

t	m	R_{innen}	Fehler	R_{innen}	Fehler
[h]	[mg]	[k Ω]	[k Ω]	[k Ω]	[k Ω]
	LiFePO ₄	Ti/LiFePO ₄		Ti/TiN/LiFePO ₄	
0,5	0,04			1,4	±0,2
1	0,07	2,7	±0,1	1,1	±0,3
2	0,15	1,9	±0,6	1,7	±0,4
3	0,22	1,0	±0,2	2,9	±0,8
4	0,30	1,1	±0,2	1,7	±0,2
5	0,37	1,3	±0,5	1,9	±0,3

6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, mit Hilfe von LiFePO_4 Elektrodenstrukturen zu entwickeln, die für den Einsatz in Dünnschicht-Festkörperbatterien geeignet sind. Zur Realisierung dieses Ziels wurden LiFePO_4 -Schichten mit Hilfe der Radiofrequenz-Magnetron-Kathodenzerstäubung hergestellt. Reine LiFePO_4 -Schichten wurden mit Hilfe eines selbst hergestellten LiFePO_4 -Pulvertargets auf Titan, Titannitrid und Aluminium abgeschieden.

Diese Arbeit zeigte, dass durch die Abscheidung und Kristallisation von LiFePO_4 -Schichten auf Titan und Aluminium eisenreiche Partikel an der Oberfläche der abgeschiedenen Schichten entstehen. Insbesondere auf Titan konnte dargestellt werden, dass diese Partikel eine drastische Auswirkung auf die resultierende Morphologie haben. So haben die Partikel zum Teil eine säulenartige Struktur mit einer Länge von mehreren hundert Nanometern. Diese Strukturen sind für die Fertigung einer Dünnschicht-Festkörperbatterie nicht geeignet.

Mit Hilfe der Sekundärionen-Massenspektrometrie wurde belegt, dass eine Interdiffusion zwischen der abgeschiedenen Schicht und dem Titansubstrat stattfindet. Die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenanalyse ließen darauf schließen, dass das Titan das Eisen aus der Schicht verdrängt. Diese Interdiffusion hat weitere Konsequenzen.

- Neben den eisenreichen Partikeln bilden sich Titanphosphat- und Eisenphosphat-Fremdphasen aus.
- Bei einer Schichtdicke von 80 nm besitzt die abgeschiedene Schicht weder die geforderte Kristallstruktur noch elektrochemische Aktivität von LiFePO_4 .
- Erst bei einer Schichtdicke von 160 nm kann die LiFePO_4 -Kristallstruktur nachgewiesen und das charakteristische elektrochemische Verhalten beobachtet werden.
- Ab einer Schichtdicke von 320 nm ist die LiFePO_4 -Kristallstruktur deutlich ausgebildet. Dies hat zur Folge, dass die elektrochemische Aktivität der LiFePO_4 -Phase im Vergleich zu den Fremdphasen am größten ist.

Durch die Verwendung einer Titannitrid-Zwischenschicht kann die Interdiffusion zwischen Titansubstrat und abgeschiedener Schicht deutlich reduziert werden. Infolge dessen wird die Ausbildung

der eisenreichen Partikel verhindert, wodurch die LiFePO_4 -Schichten mikroskopisch glatte Oberflächen aufweisen, die Grundvoraussetzung für die Herstellung einer funktionierenden Dünnschicht-Festkörperbatterie sind. Weitere Konsequenzen der reduzierten Wechselwirkung sind, dass

- sich keine Fremdphasen ausbilden,
- alle Schichten mit Dicken zwischen 80 nm und 800 nm die geforderte Kristallstruktur und elektrochemische Aktivität aufweisen.

Bei Schichtdicken von 80 nm und 160 nm sind die elektrochemischen Eigenschaften der LiFePO_4 -Schichten auf der Titannitrid-Zwischenschicht gegenüber den Eigenschaften der LiFePO_4 -Schichten auf Titan überlegen. Ab einer Schichtdicke von 320 nm kehrt sich dieses Verhalten um und die LiFePO_4 -Schichten auf Titan weisen die besseren elektrochemischen Eigenschaften auf. Dieses Verhalten deutet daraufhin, dass sich ein nicht zu großer Fremdphasenanteil positiv auf die elektrochemischen Eigenschaften von LiFePO_4 -Schichten auswirkt. Generell wiesen alle abgeschiedenen Schichten jedoch nur eine begrenzte spezifische Kapazität auf.

Zur Erhöhung der spezifischen Kapazität wurden LiFePO_4 -Schichten mit additivem Kohlenstoff ($\text{LiFePO}_4 + \text{C}$) auf Titannitrid-Zwischenschichten abgeschieden. Diese Schichten wurde mit einem kommerziellen LiFePO_4 -Massivtarget mit 7 Masse% hergestellt, wobei dieses Target eine sechsmal größere Abscheiderate erzielte als das selbst hergestellte LiFePO_4 -Pulvertarget.

Durch den Einsatz des additiven Kohlenstoffs können die elektrochemischen Eigenschaften gesteigert werden. Diese Steigerung tritt jedoch nur nach einer gewissen Abscheidezeit auf, durch die eine LiFePO_4 -Schicht mit faserartiger Struktur und vergrößerter Oberfläche entstanden ist. Bei kürzeren Abscheidezeiten von 30 Minuten und 60 Minuten ist die Oberfläche der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten eben und sie besitzen vergleichbare Kapazitäten wie die reinen LiFePO_4 -Schichten. Dies spricht dafür, dass die alleinige Anwesenheit von Kohlenstoff nicht zur Steigerung der spezifischen Kapazität ausreicht, sondern vielmehr die vergrößerte Oberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die spezifische Kapazität hat.

Solche faserartigen Strukturen sind für den Einsatz in Dünnschicht-Festkörperbatterien nicht geeignet, da ein Festelektrolyt mittels physikalischer Gasphasenabscheidung nicht gleichmäßig deckend auf solche Strukturen abgeschieden werden kann. Wie im folgenden Ausblick gezeigt wird, sind die faserartigen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Elektrodenstrukturen dennoch hochinteressant.

6.1 Ausblick

Die reinen LiFePO_4 -Schichten auf Titannitrid besitzen eine gute Haftung und eine ebene Oberfläche. Daher könnten diese genutzt werden, um erstmals eine Lithium-Ionen-Dünnschicht-Festkörperbatterie mit einer LiFePO_4 -Elektrode herzustellen. Aufgrund der geringer werdenden Kapazitätsausnutzung mit zunehmender Schichtdicke wäre es hinreichend, Schichten mit einer geringen Dicke (unter 200 nm) abzuscheiden.

Zur Erhöhung der spezifischen Kapazität von reinen LiFePO_4 -Elektroden könnte untersucht werden, wie stark Anti-Site-Defekte auftreten. Bei diesem Defekt befindet sich Eisen auf Lithiumplätzen und Lithium auf Eisenplätzen. Durch das Eisen werden die Diffusionspfade des Lithiums blockiert, wodurch die Diffusivität und damit die ionische Leitfähigkeit des Lithiums stark eingeschränkt wird [64].

Die faserartige Struktur von LiFePO_4 + C-Schichten ist hochinteressant, da sie für eine Anwendung im Bereich von Flüssigbatterien oder Festkörperbatterien mit dreidimensionaler Struktur in Frage kommt. Bei dreidimensionalen Festkörperbatterien können kompliziertere Elektrodenstrukturen verwendet werden, da hier der Festelektrolyt mit Verfahren aufgebracht wird, die es erlauben Hinterschneidungen und poröse Strukturen zu beschichten (z.B. chemische Gasphasenabscheidung oder elektrochemische Abscheidungen) [23, 43, 167]. Im Bereich der Flüssigbatterien sind nanostrukturierte und nanofaserige Elektroden ein aktuelles Forschungsthema, da sie viele Vorteile, wie zum Beispiel eine verkürzte Diffusionsstrecke bei guter elektrischer Kontaktierung zum Substrat bieten [155, 168]. Auch im Bereich von LiFePO_4 -Elektroden werden Faserstrukturen erforscht [169–171].

Während bisher LiFePO_4 -Nanofasern in der Regel über Elektrosponnen hergestellt wurden [170, 171], konnten in dieser Arbeit sehr feinfaserige Strukturen mit Hilfe des Magnetron-Kathodenzerstäubens hergestellt werden. Es konnte keine Veröffentlichung gefunden werden, in der vergleichbare feinfaserige LiFePO_4 -Strukturen mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt wurden.

Daher ist sehr interessant aufzuklären, weshalb sich unter den gegebenen Parametern eine faserige Struktur ausbildet. In diesem Zusammenhang könnten die Parameter und die Faserstruktur optimiert werden. Ferner kann untersucht werden, ob eine faserige Struktur auch bei andern Elektrodenmaterialien, wie zum Beispiel LiMnPO_4 , erzielt werden kann.

Generell könnte die faserigen Strukturen umfassender charakterisiert werden, wodurch unter Umständen weitere Anwendungsfelder erschlossen werden können. Bei der Raman-Spektroskopie zeigte sich zum Beispiel, dass das nanostrukturierte LiFePO_4 das verwendete Laserlicht sehr stark absorbierte. Das LiFePO_4 neben der Nutzung als Elektrodenmaterial generell für weitere Anwendungen wie um Beispiel als Sensormaterial in Frage kommen kann, wird in der Literatur gezeigt [172, 173].

Die Herstellung von Faserstrukturen über Magnetron-Kathodenzerstäuben ist auch aus kommerzieller Sicht interessant, da die Schichten ohne zusätzlichen Binder direkt auf Stromsammler abgeschieden werden könnten und dieses Verfahren hochskaliert werden kann.

Durch die Faserstruktur der LiFePO_4 -Elektroden öffnet sich ein neues Themenfeld, das sich weg von der Dünnschicht-Festkörperbatterie bewegt, jedoch viele neue und interessante Fragestellungen aufwirft, die den Rahmen dieser Doktorarbeit überschreiten. Daher sollte dieses Thema weiter verfolgt und detaillierter beantwortet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] SAINI, Angela ; BRICK, Steve ; SCHÜTH, Ferdi: Germany's Energiewende pushes for renewables, *MRS Bulletin* 39 (2014), Nr. 09, S. 770–771
- [2] KIM, T. H. ; PARK, J. S. ; CHANG, S. K. ; CHOI, S. ; RYU, J. H. ; SONG, H. K.: The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase, *Advanced Energy Materials* 2 (2012), Nr. 7, S. 860–872
- [3] HOU, Y. ; VIDU, R. ; STROEVE, P.: Solar Energy Storage Methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), Nr. 15, S. 8954–8964
- [4] BOICEA, V. A.: Energy Storage Technologies: The Past and the Present, *Proceedings of the Ieee* 102 (2014), Nr. 11, S. 1777–1794
- [5] *Kapitel 1 - Basic Concepts* In: LINDEN, D.: Handbook of Batteries McGraw-Hill, 2002, S. 1.3 – 1.17
- [6] *Kapitel 2 - Battery Categories and Types* In: PISTOIA, Gianfranco: Battery Operated Devices and Systems Amsterdam : Elsevier, 2009, S. 17–73
- [7] BALAKRISHNAN, P. G. ; RAMESH, R. ; PREM KUMAR, T.: Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* 155 (2006), Nr. 2, S. 401–414
- [8] TAKADA, K.: Progress and prospective of solid-state lithium batteries, *Acta Materialia* 61 (2013), Nr. 3, S. 759–770
- [9] KNAUTH, P.: Inorganic solid Li ion conductors: An overview, *Solid State Ionics* 180 (2009), Nr. 14-16, S. 911–916 Knauth, Philippe
- [10] GOODENOUGH, J. B. ; KIM, Y.: Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chemistry of Materials* 22 (2010), Nr. 3, S. 587–603
- [11] PARK, M. ; ZHANG, X. C. ; CHUNG, M. D. ; LESS, G. B. ; SASTRY, A. M.: A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 24, S. 7904–7929

- [12] *Kapitel 9* - All Solid-State Lithium Secondary Battery with Highly Ion Conductive Glassy Electrolyte In: KONDO, S.: Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance Wiley-VCH, 1998, S. 199 – 217
- [13] RUZMETOV, Dmitry ; OLESHKO, Vladimir P. ; HANEY, Paul M. ; LEZEC, Henri J. ; KARKI, Khim ; BALOCH, Kamal H. ; AGRAWAL, Amit K. ; DAVYDOV, Albert V. ; KRYLYUK, Sergiy ; LIU, Yang ; HUANG, JianY ; TANASE, Mihaela ; CUMINGS, John ; TALIN, A. A.: Electrolyte Stability Determines Scaling Limits for Solid-State 3D Li Ion Batteries, *Nano Letters* 12 (2011), Nr. 1, S. 505–511
- [14] JONES, S. D. ; AKRIDGE, J. R. ; SHOKOOHI, F. K.: Thin film rechargeable Li batteries, *Solid State Ionics* 69 (1994), Nr. 3-4, S. 357–368
- [15] JULIEN, C. ; YEBKA, B. ; GUESDON, J. P.: Solid-State Lithium Microbatteries, *Ionics* 1 (1995), Nr. 4, S. 316–327
- [16] PATIL, A. ; PATIL, V. ; SHIN, D. W. ; CHOI, J. W. ; PAIK, D. S. ; YOON, S. J.: Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, *Materials Research Bulletin* 43 (2008), Nr. 8-9, S. 1913–1942
- [17] *Kapitel 1* - Deposition Technologies: An Overview In: MARTIN, Peter M.: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition) Boston : William Andrew Publishing, 2010, S. 1–31
- [18] LARCHER, D. ; TARASCON, J. M.: Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat Chem* 7 (2015), Nr. 1, S. 19–29
- [19] RODEL, J. ; JO, W. ; SEIFERT, K. T. P. ; ANTON, E. M. ; GRANZOW, T. ; DAMJANOVIC, D.: Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009), Nr. 6, S. 1153–1177
- [20] GONG, Z. L. ; YANG, Y.: Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science* 4 (2011), Nr. 9, S. 3223–3242
- [21] ELLIS, B. L. ; LEE, K. T. ; NAZAR, L. F.: Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries, *Chemistry of Materials* 22 (2010), Nr. 3, S. 691–714
- [22] LI, Z. H. ; ZHANG, D. M. ; YANG, F. X.: 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

- [23] OUDENHOVEN, J. F. M. ; BAGGETTO, L. ; NOTTEN, P. H. L.: All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts, *Advanced Energy Materials* 1 (2011), Nr. 1, S. 10–33
- [24] ZHOU, Y. N. ; XUE, M. Z. ; FU, Z. W.: Nanostructured thin film electrodes for lithium storage and all-solid-state thin-film lithium batteries, *Journal of Power Sources* 234 (2013), S. 310–332
- [25] KÖHLER, Mathias ; BERKEMEIER, Frank ; GALLASCH, Tobias ; SCHMITZ, Guido: Lithium diffusion in sputter-deposited lithium iron phosphate thin-films, *Journal of Power Sources* 236 (2013), Nr. 0, S. 61–67
- [26] LINDEN, David: Handbook of batteries 3rd ed. New York : McGraw-Hill, 2002
- [27] WAKIHARA, M.: Recent developments in lithium ion batteries, *Materials Science & Engineering R-Reports* 33 (2001), Nr. 4, S. 109–134
- [28] TARASCON, J. M. ; ARMAND, M.: Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001), Nr. 6861, S. 359–367
- [29] CHO, Young I. ; CHEE, Dong-Wook: Thermal Analysis of Primary Cylindrical Lithium Cells, *Journal of The Electrochemical Society* 138 (1991), Nr. 4, S. 927–930
- [30] WINTER, M. ; BESENHARD, J. O.: Rechargeable batteries, *Chemie in Unserer Zeit* 33 (1999), Nr. 6, S. 320–332
- [31] BRUCE, P. G.: Solid-state chemistry of lithium power sources, *Chemical Communications* (1997), Nr. 19, S. 1817–1824
- [32] *Kapitel 1 - Materials Aspects: An Overview* In: MANTHIRAM, A.: Lithium Batteries - Science and Technology Springer Science And Business Media, 2009, S. 3 – 41
- [33] WHITTINGHAM, M. S.: Lithium batteries and cathode materials, *Chemical Reviews* 104 (2004), Nr. 10, S. 4271–4301
- [34] *Kapitel 7 - Insertion electrodes I: Atomic and electronic structure of the hosts and their insertion compounds* In: MCKINNON, W. R.: Solid State Electrochemistry Cambridge University Press, 1994, S. 163–198
- [35] GOODENOUGH, J. B.: Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries, *Accounts of Chemical Research* 46 (2013), Nr. 5, S. 1053–1061

- [36] LI, G. H. ; AZUMA, H. ; TOHDA, M.: LiMnPO₄ as the cathode for lithium batteries, *Electrochemical and Solid State Letters* 5 (2002), Nr. 6, S. A135–A137
- [37] AMINE, K. ; YASUDA, H. ; YAMACHI, M.: Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries, *Electrochemical and Solid State Letters* 3 (2000), Nr. 4, S. 178–179
- [38] ZHOU, F. ; COCCIONI, M. ; KANG, K. ; CEDER, G.: The Li intercalation potential of LiMPO₄ and LiMSiO₄ olivines with M = Fe, Mn, Co, Ni, *Electrochemistry Communications* 6 (2004), Nr. 11, S. 1144–1148
- [39] GOODENOUGH, J. B.: Rechargeable batteries: challenges old and new, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012), Nr. 6, S. 2019–2029
- [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
- [41] YAZAMI, R.: Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode, *Electrochimica Acta* 45 (1999), Nr. 1-2, S. 87–97
- [42] PELED, E.: THE ELECTROCHEMICAL-BEHAVIOR OF ALKALI AND ALKALINE-EARTH METALS IN NON-AQUEOUS BATTERY SYSTEMS - THE SOLID ELECTROLYTE INTER-PHASE MODEL, *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979), Nr. 12, S. 2047–2051
- [43] LONG, J. W. ; DUNN, B. ; ROLISON, D. R. ; WHITE, H. S.: Three-dimensional battery architectures, *Chemical Reviews* 104 (2004), Nr. 10, S. 4463–4492
- [44] DUDNEY, N. J.: Solid-state thin-film rechargeable batteries, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 116 (2005), Nr. 3, S. 245–249
- [45] JEON, E. J. ; SHIN, Y. W. ; NAM, S. C. ; CHO, W. I. ; YOON, Y. S.: Characterization of all-solid-state thin-film batteries with V₂O₅ thin-film cathodes using ex situ and in situ processes, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 4, S. A318–A322
- [46] BATES, J. B. ; DUDNEY, N. J. ; NEUDECKER, B. ; UEDA, A. ; EVANS, C. D.: Thin-film lithium and lithium-ion batteries, *Solid State Ionics* 135 (2000), Nr. 1-4, S. 33–45
- [47] BABA, M. ; KUMAGAI, N. ; FUJITA, H. ; OHTA, K. ; NISHIDATE, K. ; KOMABA, S. ; KAPLAN, B. ; GROULT, H. ; DEVILLIERS, D.: Multi-layered Li-ion rechargeable batteries for a high-voltage and high-current solid-state power source, *Journal of Power Sources* 119 (2003), S. 914–917

- [48] LEE, S. H. ; LIU, P. ; TRACY, C. E. ; BENSON, D. K.: All-solid-state rocking chair lithium battery on a flexible Al substrate, *Electrochemical and Solid State Letters* 2 (1999), Nr. 9, S. 425–427
- [49] KIM, H. K. ; SEONG, T. Y. ; YOON, Y. S.: Fabrication of a thin film battery using a rapid-thermal-annealed LiNiO₂ cathode, *Electrochemical and Solid State Letters* 5 (2002), Nr. 11, S. A252–A255
- [50] LI, C. L. ; FU, Z. W.: All-solid-state rechargeable thin film lithium batteries with Li_xMn₂O₄ and Li_xMn₂O₄-0.5ZrO(2) cathodes, *Electrochimica Acta* 52 (2007), Nr. 20, S. 6155–6164
- [51] BATES, J. B. ; DUDNEY, N. J. ; GRUZALSKI, G. R. ; ZUHR, R. A. ; CHOUDHURY, A. ; LUCK, C. F. ; ROBERTSON, J. D.: ELECTRICAL-PROPERTIES OF AMORPHOUS LITHIUM ELECTROLYTE THIN-FILMS, *Solid State Ionics* 53 (1992), S. 647–654
- [52] YU, X. H. ; BATES, J. B. ; JELLISON, G. E. ; HART, F. X.: A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 2, S. 524–532
- [53] NEUDECKER, B. J. ; ZUHR, R. A. ; BATES, J. B.: Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySi₃TiO₇N): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics, *Journal of Power Sources* 81 (1999), S. 27–32
- [54] Li-ION thin-film batteries with tin and indium nitride and subnitride anodes MeN_x (Me = Sn, In) Bd. 99 Pennington : Electrochemical Society Inc, 2000 (Intercalation Compounds for Battery Materials, Proceedings) 295–304 S
- [55] NEUDECKER, B. J. ; DUDNEY, N. J. ; BATES, J. B.: "Lithium-free"thin-film battery with in situ plated Li anode, *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 2, S. 517–523
- [56] Kapitel 35 - Lithium-Ion Batteries In: EHRLICH, G. M.: Handbook of Batteries 3rd McGraw-Hill, 2002, S. 35.1 – 35.9
- [57] KNOOPS, H. C. ; BAGGETTO, L. ; LANGEREIS, E. ; SANDEN, M. C. d. ; KLOOTWIJK, J. H. ; ROOZEBOOM, F. ; NIESSEN, R. A. ; NOTTEN, P. H. ; KESSELS, W. M.: Deposition of TiN and TaN by Remote Plasma ALD for Cu and Li Diffusion Barrier Applications, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008), Nr. 12, S. G287–G294
- [58] RAPP, Bastian E. ; VOIGT, Achim ; DIRSCHKA, Marian ; LÄNGE, Kerstin: Deposition of ultrathin parylene C films in the range of 180 nm to 1420 nm: Controlling the layer thickness

- and assessing the closeness of the deposited films, *Thin Solid Films* 520 (2012), Nr. 15, S. 4884–4888
- [59] NAKAZAWA, H. ; SANO, K. ; BABA, M.: Fabrication by using a sputtering method and charge-discharge properties of large-sized and thin-filmed lithium ion rechargeable batteries, *Journal of Power Sources* 146 (2005), Nr. 1-2, S. 758–761
- [60] PADHI, A. K. ; NANJUNDASWAMY, K. S. ; GOODENOUGH, J. B.: Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 4, S. 1188–1194
- [61] MORGAN, D. ; VEN, A. Van d. ; CEDER, G.: Li conductivity in Li_xMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) olivine materials, *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004), Nr. 2, S. A30–A32
- [62] ISLAM, M. S. ; DRISCOLL, D. J. ; FISHER, C. A. J. ; SLATER, P. R.: Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material, *Chemistry of Materials* 17 (2005), Nr. 20, S. 5085–5092
- [63] NISHIMURA, S. ; KOBAYASHI, G. ; OHYAMA, K. ; KANNO, R. ; YASHIMA, M. ; YAMADA, A.: Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 , *Nature Materials* 7 (2008), Nr. 9, S. 707–711
- [64] MALIK, R. ; ABDELLAHI, A. ; CEDER, G.: A Critical Review of the Li Insertion Mechanisms in LiFePO_4 Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013), Nr. 5, S. A3179–A3197
- [65] AMIN, R. ; BALAYA, P. ; MAIER, J.: Anisotropy of electronic and ionic transport in LiFePO_4 single crystals, *Electrochemical and Solid State Letters* 10 (2007), Nr. 1, S. A13–A16
- [66] AMIN, R. ; MAIER, J. ; BALAYA, P. ; CHEN, D. P. ; LIN, C. T.: Ionic and electronic transport in single crystalline LiFePO_4 grown by optical floating zone technique, *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 27-32, S. 1683–1687
- [67] YAMADA, A. ; CHUNG, S. C. ; HINOKUMA, K.: Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001), Nr. 3, S. A224–A229
- [68] RAVET, N. ; CHOUINARD, Y. ; MAGNAN, J. F. ; BESNER, S. ; GAUTHIER, M. ; ARMAND, M.: Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *Journal of Power Sources* 97-8 (2001), S. 503–507

- [69] DELACOURT, C. ; LAFFONT, L. ; BOUCHET, R. ; WURM, C. ; LERICHE, J. B. ; MORCRETTE, M. ; TARASCON, J. M. ; MASQUELIER, C.: Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn}$) electrode materials, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (2005), Nr. 5, S. A913–A921
- [70] HU, Y. Q. ; DOEFF, M. M. ; KOSTECKI, R. ; FINONES, R.: Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 8, S. A1279–A1285
- [71] SAUVAGE, F. ; BAUDRIN, E. ; GENGEMBRE, L. ; TARASCON, J. M.: Effect of texture on the electrochemical properties of LiFePO_4 thin films, *Solid State Ionics* 176 (2005), Nr. 23-24, S. 1869–1876
- [72] DELACOURT, C. ; POIZOT, P. ; LEVASSEUR, S. ; MASQUELIER, C.: Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders, *Electrochemical and Solid State Letters* 9 (2006), Nr. 7, S. A352–A355
- [73] SHIN, H. C. ; CHO, W. I. ; JANG, H.: Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources* 159 (2006), Nr. 2, S. 1383–1388
- [74] YUN, N. J. ; HA, H. W. ; JEONG, K. H. ; PARK, H. Y. ; KIM, K.: Synthesis and electrochemical properties of olivine-type LiFePO_4/C composite cathode material prepared from a poly(vinyl alcohol)-containing precursor, *Journal of Power Sources* 160 (2006), Nr. 2, S. 1361–1368
- [75] *Kapitel 8 - LiFePO_4 : From an Insulator to a Robust Cathode Material* In: MIRAN, Gaberček ; JANEZ, Jamnik ; KATJA, Weichert ; DOMINIK, Samuelis ; JOACHIM, Maier: *Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries* Pan Stanford Publishing, 2013, S. 259–311
- [76] GABERSCEK, M. ; DOMINKO, R. ; JAMNIK, J.: Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes, *Electrochemistry Communications* 9 (2007), Nr. 12, S. 2778–2783
- [77] KIM, I. ; PARK, J. ; NAM, T. H. ; KIM, K. W. ; AHN, J. H. ; PARK, D. S. ; AHN, C. ; WANG, G. ; AHN, H. J.: Electrochemical properties of an as-deposited LiFePO_4 thin film electrode prepared by aerosol deposition, *Journal of Power Sources* 244 (2013), S. 646–651
- [78] MA, J. ; QIN, Q. Z.: Electrochemical performance of nanocrystalline LiMPO_4 thin-films prepared by electrostatic spray deposition, *Journal of Power Sources* 148 (2005), S. 66–71

- [79] MOSA, J. ; APARICIO, M. ; DURAN, A. ; LABERTY-ROBERT, C. ; SANCHEZ, C.: Nano-crystalline mesoporous LiFePO₄ thin-films as cathodes for Li-ion microbatteries, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), Nr. 9, S. 3038–3046
- [80] YADA, C. ; IRIYAMA, Y. ; JEONG, S. K. ; ABE, T. ; INABA, M. ; OGUMI, Z.: Electrochemical properties of LiFePO₄ thin films prepared by pulsed laser deposition, *Journal of Power Sources* 146 (2005), Nr. 1-2, S. 559–564
- [81] SONG, S. W. ; READE, R. P. ; KOSTECKI, R. ; STRIEBEL, K. A.: Electrochemical studies of the LiFePO₄ thin films prepared with pulsed laser deposition, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 1, S. A12–A19
- [82] LU, Z. G. ; CHENG, H. ; LO, M. F. ; CHUNG, C. Y.: Pulsed laser deposition and electrochemical characterization of LiFePO₄-Ag composite thin films, *Advanced Functional Materials* 17 (2007), Nr. 18, S. 3885–3896
- [83] SAUVAGE, F. ; BAUDRIN, E. ; LAFFONT, L. ; TARASCON, J. M.: Origin of electrochemical reactivity enhancement of post-annealed LiFePO₄ thin films: Preparation of heterosite-type FePO₄, *Solid State Ionics* 178 (2007), Nr. 1-2, S. 145–152
- [84] LU, Z. G. ; LO, M. F. ; CHUNG, C. Y.: Pulse laser deposition and electrochemical characterization of LiFePO₄-C composite thin films, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 17, S. 7069–7078
- [85] TANG, K. ; SUN, J. P. ; YU, X. Q. ; LI, H. ; HUANG, X. J.: Electrochemical performance of LiFePO₄ thin films with different morphology and crystallinity, *Electrochimica Acta* 54 (2009), Nr. 26, S. 6565–6569
- [86] TANG, K. ; YU, X. Q. ; SUN, J. P. ; LI, H. ; HUANG, X. J.: Kinetic analysis on LiFePO₄ thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochimica Acta* 56 (2011), Nr. 13, S. 4869–4875
- [87] IRIYAMA, Y. ; YOKOYAMA, M. ; YADA, C. ; JEONG, S. K. ; YAMADA, I. ; ABE, T. ; INABA, M. ; OGUMI, Z.: Preparation of LiFePO₄ thin films by pulsed laser deposition and their electrochemical properties, *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004), Nr. 10, S. A340–A342
- [88] SAUVAGE, F. ; BAUDRIN, E. ; MORCRETTE, M. ; TARASCON, J. M.: Pulsed laser deposition and electrochemical properties of LiFePO₄ thin films, *Electrochemical and Solid State Letters* 7 (2004), Nr. 1, S. A15–A18

- [89] MATSUMURA, T. ; IMANISHI, N. ; HIRANO, A. ; SONOYAMA, N. ; TAKEDA, Y.: Electrochemical performances for preferred oriented PLD thin-film electrodes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiFePO_4 and LiMn_2O_4 , *Solid State Ionics* 179 (2008), Nr. 35-36, S. 2011–2015
- [90] SAUVAGE, F. ; LAFFONT, L. ; TARASCON, J. M. ; BAUDRIN, E.: Factors affecting the electrochemical reactivity vs. lithium of carbon-free LiFePO_4 thin films, *Journal of Power Sources* 175 (2008), Nr. 1, S. 495–501
- [91] SUN, J. P. ; TANG, K. ; YU, X. Q. ; LI, H. ; HUANG, X. J.: Needle-like LiFePO_4 thin films prepared by an off-axis pulsed laser deposition technique, *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 8, S. 2618–2622
- [92] LEGRAND, C. ; DUPONT, L. ; TANG, K. ; LI, H. ; HUANG, X. J. ; BAUDRIN, E.: Structural and textural characterization of LiFePO_4 thin films prepared by pulsed laser deposition on Si substrates, *Thin Solid Films* 518 (2010), Nr. 19, S. 5447–5451
- [93] PALOMARES, V. ; LARRAMENDI, I. R. ; ALONSO, J. ; BENGOCHEA, M. ; GONI, A. ; MIGUEL, O. ; ROJO, T.: LiFePO_4 thin films grown by pulsed laser deposition: Effect of the substrate on the film structure and morphology, *Applied Surface Science* 256 (2010), Nr. 8, S. 2563–2568
- [94] LEGRAND, C. ; DUPONT, L. ; DAVOISNE, C. ; LE MARREC, F. ; PERRIERE, J. ; BAUDRIN, E.: Unexpected formation by pulsed laser deposition of nanostructured Fe/olivine thin films on MgO substrates, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011), Nr. 2, S. 351–356
- [95] CHIU, K. F.: Optimization of synthesis process for carbon-mixed LiFePO_4 composite thin-film cathodes deposited by bias sputtering, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 2, S. A129–A133
- [96] CHIU, K. F. ; TANG, H. Y. ; LIN, B. S.: High conductivity LiFePO_4/C composite thin films with Ti underlayers deposited by radio frequency sputtering, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 4, S. A364–A368
- [97] HONG, Jian ; WANG, Chunsheng ; DUDNEY, Nancy J. ; LANCE, Michael J.: Characterization and Performance of LiFePO_4 Thin-Film Cathodes Prepared with Radio-Frequency Magnetron-Sputter Deposition, *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), Nr. 8, S. A805–A809
- [98] CHIU, K. F. ; CHEN, P. Y.: Structural evolution and electrochemical performance of LiFePO_4/C thin films deposited by ionized magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 203 (2008), Nr. 5-7, S. 872–875

- [99] XIE, J. ; IMANISHI, N. ; ZHANG, T. ; HIRANO, A. ; TAKEDA, Y. ; YAMAMOTO, O.: Li-ion diffusion kinetics in LiFePO₄ thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Electrochimica Acta* 54 (2009), Nr. 20, S. 4631–4637
- [100] ZHU, Xian-Jun ; CHENG, Long-Bin ; WANG, Cheng-Gang ; GUO, Zai-Ping ; ZHANG, Peng ; DU, Guo-Dong ; LIU, Hua-Kun: Preparation and Characteristics of LiFePO₄ Thin Film by Radio Frequency Magnetron Sputtering for Lithium Microbatteries, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 32, S. 14518–14522
- [101] CHIU, K. F. ; CHEN, C. L.: Electrochemical performance of magnetron sputter deposited LiFePO₄(4)-Ag composite thin film cathodes, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 5, S. 1642–1646
- [102] CHIU, K. F. ; CHEN, C. C. ; CHIANG, M. H. ; HO, W. H.: Plasma Induced Low Temperature Crystallization of Lithium Transition-Metal Oxide Thin Films for Lithium Microbatteries, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010), Nr. 2, S. A130–A135
- [103] BAJARS, G. ; KUCINSKIS, G. ; SMITS, J. ; KLEPERIS, J. ; LUSIS, A.: Characterization of Li-FePO₄/C Composite Thin Films Using Electrochemical Impedance Spectroscopy, *International Conference on Functional Materials and Nanotechnologies 2012* 38 (2012)
- [104] EFTEKHARI, A.: Electrochemical deposition and modification of LiFePO₄ for the preparation of cathode with enhanced battery performance, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 11, S. A1816–A1819
- [105] BAJARS, Gunars ; KUCINSKIS, Gints ; SMITS, Janis ; KLEPERIS, Janis: Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C thin films deposited by direct current and radiofrequency magnetron sputtering, *Solid State Ionics* 188 (2011), Nr. 1, S. 156–159
- [106] LETHIEN, C. ; ZEGAOU, M. ; ROUSSEL, P. ; TILMANT, P. ; ROLLAND, N. ; ROLLAND, P. A.: Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery, *Microelectronic Engineering* 88 (2011), Nr. 10, S. 3172–3177
- [107] AKITA, Yasuhiro ; SEGAWA, Midori ; MUNAKATA, Hirokazu ; KANAMURA, Kiyoshi: In-situ Fourier transform infrared spectroscopic analysis on dynamic behavior of Li^{+} electrolyte solution on LiFePO₄ cathode, *Journal of Power Sources* 239 (2013), Nr. 0, S. 175–180
- [108] ROSAIAH, P. ; HUSSAIN, O. M.: Microstructural and electrochemical properties of rf-sputtered LiFePO₄ thin films, *Ionics* 20 (2014), Nr. 8, S. 1095–1101

- [109] DESAI, P. D. ; JAMES, H. M. ; HO, C. Y.: Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 13 (1984), Nr. 4, S. 1131–1172
- [110] MUNSTER, A.: PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TITANIUM NITRIDE AND TITANIUM CARBIDE, *Angewandte Chemie-International Edition* 69 (1957), Nr. 9, S. 281–290
- [111] WANG, C. C. ; AKBAR, S. A. ; CHEN, W. ; PATTON, V. D.: Electrical properties of high-temperature oxides, borides, carbides, and nitrides, *Journal of Materials Science* 30 (1995), Nr. 7, S. 1627–1641
- [112] SADEQ, A. ; CAI, Z. ; WOODY, R. D. ; MILLER, A. W.: Effects of interfacial variables on ceramic adherence to cast and machined commercially pure titanium, *Journal of Prosthetic Dentistry* 90 (2003), Nr. 1, S. 10–17
- [113] WITTMER, M. ; MELCHIOR, H.: APPLICATIONS OF TIN THIN-FILMS IN SILICON DEVICE TECHNOLOGY, *Thin Solid Films* 93 (1982), Nr. 3-4, S. 397–405
- [114] NORSTROM, H. ; NYGREN, S. ; WIKLUND, P. ; OSTLING, M. ; BUCHTA, R. ; PETERSSON, C. S.: LIMITATION OF TI/TIN DIFFUSION BARRIER LAYERS IN SILICON TECHNOLOGY, *Vacuum* 35 (1985), Nr. 12, S. 547–553
- [115] WANG, D. Y. ; CHANG, C. L. ; WONG, K. W. ; LI, Y. W. ; HO, W. Y.: Improvement of the interfacial integrity of (Ti,Al)N hard coatings deposited on high speed steel cutting tools, *Surface & Coatings Technology* 120 (1999), S. 388–394
- [116] WILLIAMS, W. S.: Transition metal carbides, nitrides, and borides for electronic applications, *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society* 49 (1997), Nr. 3, S. 38–42 Williams, WS
- [117] SREEHARSHA, K. S.: Principles of physical vapor deposition of thin films K.S. Sree Harsha. [E-Book] 1st ed. Amsterdam ; : Elsevier, 2006 1 online resource (xi, 1160 p.) : ill. S
- [118] OHRING, Milton: Materials science of thin films deposition and structure 2nd ed. San Diego, CA : Academic Press, 2002 1 online resource (1 v.) : ill. S
- [119] ELLMER, K.: Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *Journal of Physics D-Applied Physics* 33 (2000), Nr. 4, S. R17–R32
- [120] KELLY, P. J. ; ARNELL, R. D.: Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000), Nr. 3, S. 159–172

- [121] SAVVIDES, N. ; WINDOW, B.: UNBALANCED MAGNETRON ION-ASSISTED DEPOSITION AND PROPERTY MODIFICATION OF THIN-FILMS, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 4 (1986), Nr. 3, S. 504–508
- [122] NYAIESH, A. R. ; HOLLAND, L.: THE DEPENDENCE OF DEPOSITION RATE ON POWER INPUT FOR DC AND RF MAGNETRON SPUTTERING, *Vacuum* 31 (1981), Nr. 7, S. 315–317
- [123] *Kapitel 12 - Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View* In: GREENE, J. E.: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings* (Third Edition) Boston : William Andrew Publishing, 2010, S. 554–620
- [124] THORNTON, J. A.: INFLUENCE OF APPARATUS GEOMETRY AND DEPOSITION CONDITIONS ON STRUCTURE AND TOPOGRAPHY OF THICK SPUTTERED COATINGS, *Journal of Vacuum Science & Technology* 11 (1974), Nr. 4, S. 666–670
- [125] *Kapitel 5 - Plasma and ion beam processing of thin films* In: OHRING, Milton: *Materials science of thin films deposition and structure* San Diego : Academic Press, 2002, S. 203–275
- [126] *Kapitel 3 - Instrumentation* In: REED, S. J. B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* Cambridge University Press, 2005, S. 21–40
- [127] *Kapitel 4 - Scanning electron microscopy* In: REED, S. J. B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* Cambridge University Press, 2005, S. 41–75
- [128] *Kapitel 2 - Electron-specimen interactions* In: REED, S. J. B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* Cambridge University Press, 2005, S. 7–20
- [129] *Kapitel 2 - Introduction to Optical Characterization of Materials* In: SOARES, Julio A. N. T.: *Practical Materials Characterization* Springer New York, 2014, S. 43–92
- [130] BLACK, D. L. ; MCQUAY, M. Q. ; BONIN, M. P.: Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications, *Progress in Energy and Combustion Science* 22 (1996), Nr. 3, S. 267–306
- [131] *Kapitel 3 - Beugung von Röntgenstrahlung* In: SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* Vieweg+Teubner, 2009, S. 41–94

- [132] *Kapitel 6 - Phasenanalyse* In: SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* Vieweg+Teubner, 2009, S. 217–256
- [133] *Kapitel 11 - Röntgenographische Texturanalyse* In: SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* Vieweg+Teubner, 2009, S. 383–442
- [134] *Kapitel 5 - Methoden der Röntgenbeugung* In: SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* Vieweg+Teubner, 2009, S. 155–216
- [135] *Kapitel 13 - Untersuchungen an dünnen Schichten* In: SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker* Vieweg+Teubner, 2009, S. 453–486
- [136] *Kapitel 28 - X-Ray Microanalysis in the Scanning Electron Microscope* In: ROOMANS, G. M. ; DRAGOMIR, A.: *Electron Microscopy: Methods and Protocols*. Bd. 1117 New York : Springer Science and Business Media, 2014, S. 639 – 661
- [137] *Kapitel 5 - X-ray spectrometers* In: REED, S. J. B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* 2nd Cambridge University Press, 2005, S. 76 –96
- [138] *Kapitel 7 - X-ray analysis (1)* In: REED, S. J. B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* 2nd Cambridge University Press, 2005, S. 107 –132
- [139] *Kapitel 4 - Secondary Ion Mass Spectrometry* In: BAKER, Judith E.: *Practical Materials Characterization* Springer New York, 2014, S. 133–187
- [140] *Kapitel Electrochemical Techniques - Cyclic Voltammetry* In: BOCARSLY, Andrew B.: *Characterization of Materials* John Wiley & Sons, Inc., 2002, S. 837 – 850
- [141] MURARKA, S. P. ; FRASER, D. B.: Thin film interaction between titanium and polycrystalline silicon, *Journal of Applied Physics* 51 (1980), Nr. 1, S. 342–349

- [142] PADHI, A. K. ; NANJUNDASWAMY, K. S. ; MASQUELIER, C. ; OKADA, S. ; GOODENOUGH, J. B.: Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 5, S. 1609–1613
- [143] PADHI, A. K. ; NANJUNDASWAMY, K. S. ; MASQUELIER, C. ; GOODENOUGH, J. B.: Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 8, S. 2581–2586
- [144] DELMAS, C. ; NADIRI, A.: THE CHEMICAL SHORT-CIRCUIT METHOD - AN IMPROVEMENT IN THE INTERCALATION-DEINTERCALATION TECHNIQUES, *Materials Research Bulletin* 23 (1988), Nr. 1, S. 65–72
- [145] PATOUX, Sebastien ; MASQUELIER, Christian: Lithium Insertion into Titanium Phosphates, Silicates, and Sulfates, *Chemistry of Materials* 14 (2002), Nr. 12, S. 5057–5068
- [146] GOVER, R. K. B. ; TOLCHARD, J. R. ; TUKAMOTO, H. ; MURAI, T. ; IRVINE, J. T. S.: Investigation of ramsdellite titanates as possible new negative electrode materials for Li batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999), Nr. 12, S. 4348–4353
- [147] WANG, Z. H. ; PANG, Q. Q. ; DENG, K. J. ; YUAN, L. X. ; HUANG, F. ; PENG, Y. L. ; HUANG, Y. H.: Effects of titanium incorporation on phase and electrochemical performance in LiFePO_4 cathode material, *Electrochimica Acta* 78 (2012), S. 576–584
- [148] BÜNTING, A. ; UHLENBRUCK, S. ; DELLEN, C. ; FINSTERBUSCH, M. ; TSAI, C. L. ; SEBOLD, D. ; BUCHKREMER, H. P. ; VASSEN, R.: 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), Nr. 0, S. 326–333
- [149] MAISSEL, Leon: Thermal Expansion of Silicon, *Journal of Applied Physics* 31 (1960), Nr. 1, S. 211–211
- [150] BLECH, I. ; COHEN, U.: Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films, *Journal of Applied Physics* 53 (1982), Nr. 6, S. 4202–4207
- [151] HUBBEL, J.H. ; SELTZER, S.M.: Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients (version 1.4) <http://physics.nist.gov/xaamdi> Version:2004 Zugriff: 06.12.2014
- [152] *Kapitel 2 - Erzeugung und Eigenschaften von Röntgenstrahlung* In: SPIESS, Lothar ; TEICHERT, Gerd ; SCHWARZER, Robert ; BEHNKEN, Herfried ; GENZEL, Christoph: *Moderne*

- Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker Vieweg+Teubner, 2009, S. 5–40
- [153] BENNINGHOVEN, A.: CHEMICAL-ANALYSIS OF INORGANIC AND ORGANIC-SURFACES AND THIN-FILMS BY STATIC TIME-OF-FLIGHT SECONDARY-ION MASS-SPECTROMETRY (TOF-SIMS), *Angewandte Chemie-International Edition in English* 33 (1994), Nr. 10, S. 1023–1043
- [154] KRINGS, L. H. M. ; TAMMINGA, Y. ; BERKUM, J. van ; LABOHM, F. ; VEEN, A. van ; ARNOLDBIK, W. M.: Lithium depth profiling in thin electrochromic WO₃ films, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* 17 (1999), Nr. 1, S. 198–205
- [155] MAI, Liqiang ; TIAN, Xiaocong ; XU, Xu ; CHANG, Liang ; XU, Lin: Nanowire Electrodes for Electrochemical Energy Storage Devices, *Chemical Reviews* 114 (2014), Nr. 23, S. 11828–11862
- [156] *Kapitel 4 - Wärmelehre* In: STÖCKER, H. (Hrsg.): *Handbuch der Physik*. Bd. 5 Harri Deutsch Verlag, 2004, S. 565 – 734
- [157] ARNOLD, G. ; GARCHE, J. ; HEMMER, R. ; STROBELE, S. ; VOGLER, C. ; WOHLFAHRT-MEHRENS, A.: Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique, *Journal of Power Sources* 119 (2003), S. 247–251
- [158] XU, Y. B. ; LU, Y. J. ; YAN, L. ; YANG, Z. Y. ; YANG, R. D.: Synthesis and effect of forming Fe₂P phase on the physics and electrochemical properties of LiFePO₄/C materials, *Journal of Power Sources* 160 (2006), Nr. 1, S. 570–576
- [159] AIT-SALAH, A. ; ZAGHIB, K. ; MAUGER, A. ; GENDRON, F. ; JULIEN, C. M.: Magnetic studies of the carbothermal effect on LiFePO₄, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* 203 (2006), Nr. 1, S. R1–R3
- [160] HERLE, P. S. ; ELLIS, B. ; COOMBS, N. ; NAZAR, L. F.: Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates, *Nature Materials* 3 (2004), Nr. 3, S. 147–152
- [161] MARZEC, J. ; OJCZYK, W. ; MOLEND, J.: Delithiation of olivine - structured LiFe_xMn_{1-x}PO₄ cathode materials. Mossbauer studies, *Materials Science-Poland* 24 (2006), Nr. 1, S. 69–74
- [162] FERRARI, A. C. ; ROBERTSON, J.: Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362 (2004), Nr. 1824, S. 2477–2512

- [163] REICH, S. ; THOMSEN, C.: Raman spectroscopy of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362 (2004), Nr. 1824, S. 2271–2288
- [164] DOEFF, M. M. ; HU, Y. Q. ; MCLARNON, F. ; KOSTECKI, R.: Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO₄, *Electrochemical and Solid State Letters* 6 (2003), Nr. 10, S. A207–A209
- [165] KANG, B. ; CEDER, G.: Battery materials for ultrafast charging and discharging, *Nature* 458 (2009), Nr. 7235, S. 190–193
- [166] HU, Y. S. ; GUO, Y. G. ; DOMINKO, R. ; GABERSCEK, M. ; JAMNIK, J. ; MAIER, J.: Improved electrode performance of porous LiFePO₄ using RuO₂ as an oxidic nanoscale interconnect, *Advanced Materials* 19 (2007), Nr. 15, S. 1963–+
- [167] ROLISON, D. R. ; LONG, R. W. ; LYTLE, J. C. ; FISCHER, A. E. ; RHODES, C. P. ; MCEVOY, T. M. ; BOURGA, M. E. ; LUBERS, A. M.: Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, *Chemical Society Reviews* 38 (2009), Nr. 1, S. 226–252
- [168] WANG, Y. ; CAO, G. Z.: Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries, *Advanced Materials* 20 (2008), Nr. 12, S. 2251–2269
- [169] LIM, S. Y. ; YOON, C. S. ; CHO, J. P.: Synthesis of nanowire and hollow LiFePO₄ cathodes for high-performance lithium batteries, *Chemistry of Materials* 20 (2008), Nr. 14, S. 4560–4564
- [170] ZHU, C. B. ; YU, Y. ; GU, L. ; WEICHERT, K. ; MAIER, J.: Electrospinning of Highly Electroactive Carbon-Coated Single-Crystalline LiFePO₄ Nanowires, *Angewandte Chemie-International Edition* 50 (2011), Nr. 28, S. 6278–6282
- [171] LI, M. J. ; SUN, L. Q. ; SUN, K. ; YU, S. H. ; WANG, R. S. ; XIE, H. M.: Synthesis of nano-LiFePO₄ particles with excellent electrochemical performance by electrospinning-assisted method, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012), Nr. 11, S. 3581–3586
- [172] NIZAMIDIN, Patima ; YIMIT, Abliz ; DE WANG, Ji ; ITOH, Kiminori: Optical properties and sensing applications of lithium iron phosphate thin films, *Thin Solid Films* 520 (2012), Nr. 19, S. 6250–6255
- [173] LE POUL, N. ; BAUDRIN, E. ; MORCRETTE, M. ; GWIZDALA, S. ; MASQUELIER, C. ; TARASCON, J. M.: Development of potentiometric ion sensors based on insertion materials as sensitive element, *Solid State Ionics* 159 (2003), Nr. 1-2, S. 149–158

- [174] RAO, R. P. ; REDDY, M. V. ; ADAMS, S. ; CHOWDARI, B. V. R.: Preparation, temperature dependent structural, molecular dynamics simulations studies and electrochemical properties of LiFePO_4 , *Materials Research Bulletin* 66 (2015), S. 71–75

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau einer Lithium-Ionen Batterie	6
2.2	Relative Lage des Fermi-Niveaus verschiedener Übergangsmetallklassen	9
2.3	VB und LB Lagen im Elektrolyten	10
2.4	Schematischer Aufbau einer Dünnschicht-Festkörperbatterie	13
2.5	LiFePO ₄ Struktur	16
2.6	Nutzbare Kapazität in Abhängigkeit der Schichtdicke	18
3.1	Aufbau einer Kathodenzerstäubungskammer	24
3.2	Vergleich der Abscheideraten von RF und DC kathodenzerstäubten Schichten . . .	25
3.3	Strahlengang eines Rasterelektronenmikroskops	27
3.4	Graphische Darstellung der Bragg-Bedingung	29
3.5	Schematische Darstellung der Erzeugung charakteristischer Röntgenstrahlung . . .	30
3.6	Komponenten eines Sekundärionen Massenspektrometers	31
3.7	Typischer Verlauf eines Zyklovoltammogramms	34
4.1	Targethalterung und Pressmatrix sowie gepresstes Target	38
4.2	Schematischer Aufbau der Zerstäubungsanlage sowie Darstellung des verwendeten Probenhalters	39
5.1	Beugungsmuster des synthetisierten LiFePO ₄ -Pulvers	44
5.2	Partikelgrößenverteilung des synthetisierten LiFePO ₄ -Pulvers	45
5.3	Lade- und Entladekapazität des synthetisierten LiFePO ₄ -Pulvers	45
5.4	Schichtdicke in Abhängigkeit der Abscheidezeit und Abscheiderate in Abhängigkeit der Leistung	46
5.5	Abscheiderate in Abhängigkeit des Energieeintrages	47
5.6	Schichtdickenverteilung	48
5.7	Beugungsmuster und Partikelgrößenverteilung des LiFePO ₄ -Pulvers vor und nach den Zerstäubungsprozessen	49
5.8	Beugungsmuster von LiFePO ₄ Dünnschichten auf Titan	52

5.9	Beugungsmuster von bei erhöhten Temperaturen abgeschiedenen LiFePO_4 -Dünnschichten auf Titan	53
5.10	Beugungsmuster von bei erhöhten Temperaturen abgeschiedenen LiFePO_4 Dünnschichten auf Silizium	54
5.11	Beugungsmuster von LiFePO_4 Dünnschichten auf Titan mit unterschiedlicher Schichtdicke	57
5.12	Fremdphasen einer 160 nm LiFePO_4 Dünnschichtprobe auf Titan	58
5.13	Fremdphasen einer 160 nm LiFePO_4 Dünnschichtprobe auf Titan	59
5.14	Zyklovoltammogramme von LiFePO_4 auf Titan	61
5.15	REM Oberflächenbilder einer LiFePO_4 -Schicht auf Titan	63
5.16	EDX Analyse der Oberfläche einer LiFePO_4 -Schicht auf Titan	64
5.17	Bruchflächenbild einer LiFePO_4 Schicht auf Titan	67
5.18	Oberflächendefekt aufgrund von Nadelwachstum	68
5.19	Beugungsmuster von LiFePO_4 -Dünnschichten auf Titannitrid Zwischenschichten mit unterschiedlicher Schichtdicke	70
5.20	Zyklovoltammogramme von LiFePO_4 auf Titannitrid	71
5.21	REM Oberflächenbilder einer LiFePO_4 -Schicht auf Titannitrid	72
5.22	Bruchflächenbild einer LiFePO_4 Schicht auf Titannitrid	73
5.23	Sekundärionen-Massenspektrometrie an LiFePO_4 auf Titan und Titannitrid	74
5.24	Lade und Entladeverhalten der LiFePO_4 -Schichten auf Titannitrid	76
5.25	Lade und Entladeverhalten der LiFePO_4 Schichten auf Titan	77
5.26	Lade- und Entladekapazitäten sowie Ausnutzung der LiFePO_4 Schichten auf Titan und Titannitrid	80
5.27	Direkter Vergleich der Bruchflächen von LiFePO_4 -Schichten auf Titan und Titannitrid	81
5.28	Beugungsmuster von LiFePO_4 auf Aluminium bei verschiedenen Temperaturen	84
5.29	Zyklovoltammogramm der bei 400 °C geheizten LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium	85
5.30	Zyklovoltammogramm der bei 400 °C, 500 °C und 550 °C geheizten LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium	86
5.31	Lade- und Entladekurven der bei 400 °C, 500 °C und 550 °C geheizten LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium	86
5.32	Rasterelektronenmikroskopbild und energiedispersive Röntgenanalyse der bei 500 °C geheizten LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium	87
5.33	Beugungsmuster einer Titannitridbeschichteten Aluminiumfolie	88
5.34	Zyklovoltammogramme einer LiFePO_4 -Schicht auf Aluminium und auf Titannitridbeschichtetem Aluminium. Die Proben wurde bei 500 °C geheizt. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 0,5 mV/s	88

5.35 Oberflächenbild einer mit Titanitrid und LiFePO_4 beschichteten Aluminiumfolie. Die Probe wurde bei 500 °C geheizt.	88
5.36 Beugungsmuster von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ auf Titanitrid in Abhängigkeit der Abscheide- temperatur	91
5.37 Raman Messung an $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten auf Titanitrid in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur	93
5.38 Zyklovoltammogramme der bei 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ - Schichten	94
5.39 Lade- und Entladekurven der bei 500 °C und 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ - Schichten	95
5.40 REM Oberflächenbilder einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ - Schicht auf Titanitrid	96
5.41 REM Bruchflächenbilder einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ - Schicht auf Titanitrid	97
5.42 REM Bruchflächenbilder einer bei Raumtemperatur abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ - Schicht auf Titanitrid nach Kontakt mit Luft	98
5.43 REM Oberflächenbilder einer bei 500 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf Titanitrid	99
5.44 REM Bruchflächenbild einer bei 500 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf Titanitrid	100
5.45 REM Oberflächenbilder einer bei 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schicht auf Titanitrid	101
5.46 REM Bruchflächenbilder einer bei 600 °C abgeschiedenen $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schicht auf Titanitrid	102
5.47 Beugungsmuster von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ auf Titanitrid in Abhängigkeit der Abscheidezeit	104
5.48 Raman Messung an $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten auf Titanitrid in Abhängigkeit der Abscheidedauer	105
5.49 REM Oberflächenbilder von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten auf Titanitrid die zwischen 30 und 240 Minuten abgeschieden wurden	107
5.50 REM Oberflächenbilder von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ Schichten auf Titanitrid die zwischen 30 und 240 Minuten abgeschieden worden	108
5.51 Zyklovoltammogramme von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ auf Titanitrid in Abhängigkeit der Ab- scheidezeit	109
5.52 Galvanostatische Lade- und Entladekurven von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ auf Titanitrid in Abhängigkeit der Abscheidezeit	110
5.53 Entladekapazitäten sowie Ausnutzung der LiFePO_4 Schichten auf Titanitrid . . .	111

5.54	Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse bis 0,6 mg . . .	114
5.55	Spezifische Entladekapazität in Abhängigkeit der Elektrodenmasse	115
5.56	Innerer Widerstand von $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten in Abhängigkeit der Elektrodenmasse	117
7.1	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Dünnschicht- LiFePO_4 auf $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Titannitrid}$ - Substraten abgeschieden bei RT und geheizt bei 600°C	147
7.2	Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten	148
7.3	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen vom selbstsynthetisierten Pulver und eines kommerziellen Pulvers	149

Tabellenverzeichnis

5.1	Zusammensetzung des synthetisierten LiFePO_4 -Pulvers.	44
5.2	Zusammensetzung des synthetisierten LiFePO_4 -Pulvers vor und nach den Zerstäubungsprozessen.	50
5.3	Redoxpotentiale potentieller Fremdphasen gegenüber Lithium	60
5.4	Massenschwächungskoeffizienten zur Berechnung des Absorptionsverhaltens. Werte sind [151] entnommen.	65
5.5	Ermittelte Entladekapazität in Abhängigkeit der LiFePO_4 -Schichtdicke (d) auf Titan , sowie auf Fläche (A) und Volumen (V) normierte Werte der Kapazität. Weiterhin ist die angelegte Stromdichte (j) und theoretische Kapazität der Schicht angegeben. .	78
5.6	Ermittelte Entladekapazität in Abhängigkeit der LiFePO_4 -Schichtdicke (d) auf Titannitrid , sowie auf Fläche (A) und Volumen (V) normierte Werte der Kapazität. Weiterhin ist die angelegte Stromdichte (j) und theoretische Kapazität der Schicht angegeben.	79
5.7	Ermittelte Entladekapazität in Abhängigkeit der $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Abscheidedauer (t), sowie auf Fläche (A) und Masse (m) normierte Werte der Kapazität. Weiterhin ist die angelegte Stromdichte (j) und theoretische Kapazität der Schicht angegeben. .	112
5.8	Ermittelte Elektrodenmassen (m) in Abhängigkeit der Abscheidedauer (t) für LiFePO_4 - und $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ -Schichten. Zusätzlich ist die verwendete Massenabscheidungsrate (Rate) von LiFePO_4 und $\text{LiFePO}_4 + \text{C}$ sowie Fläche (A) angegeben.	113
5.9	Innenwiderstand (R_{innen}) mit Fehler in Abhängigkeit der Elektrodenmasse (m) für LiFePO_4 -Schichten auf Titan und Titannitrid.	117

7 Anhang

Rissbildung durch Wärmebehandlung

Die beobachtete Rissbildung in den LiFePO_4 -Schichten (siehe Abbildung 5.15 und 5.21) wird durch die zur Kristallisation der Schicht notwendige Wärmebehandlung hervorgerufen (siehe Abbildung 7.1). Die Rissbildung kann durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Schichten und durch die Umwandlung von der amorphen in die kristalline Struktur verursacht sein.

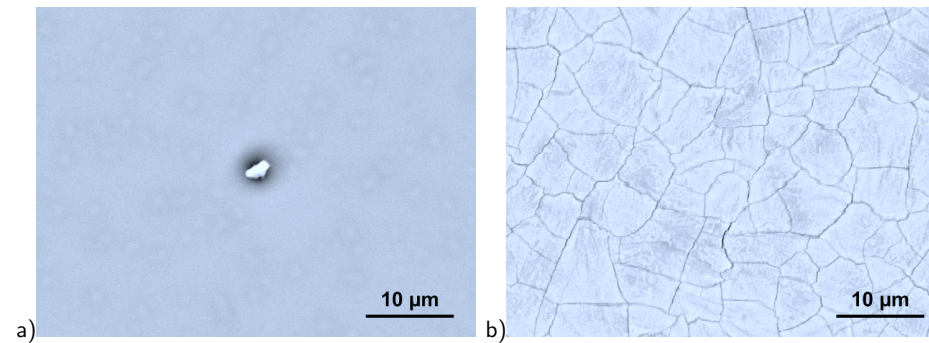


Abbildung 7.1: Rasterelektronenmikroskopie-Bilder von Dünnschicht- LiFePO_4 auf einem $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Titannitrid}$ -Substrat. Das Bild a) zeigt die Oberfläche der bei Raumtemperatur abgeschiedenen LiFePO_4 -Schicht. In der Mitte des Bildes ist eine Verunreinigung an der Oberfläche zu erkennen. Die darunter liegende amorphe LiFePO_4 -Schicht weist keine Risse auf. Das Bild b) zeigt die Oberfläche der LiFePO_4 -Schicht nach einer Wärmebehandlung für 2 Stunden bei 600°C in Argonatmosphäre. In der kristallinen LiFePO_4 -Schicht haben sich Risse ausgebildet. Die Bilder wurden mit dem Hitachi TM 3000 Tischelektronenmikroskop aufgenommen.

Bestimmung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Lithiumeisenphosphat

Der thermische Ausdehnungskoeffizient α von LiFePO_4 wurde mittels Dilatometrie an einem gesinterten LiFePO_4 -Stäbchen bestimmt. Die Messung fand in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 550°C in Argonatmosphäre statt. Die Heiz- und Abkühlrate betrug 3 K/Minute . Die prozentuale Dehnung in Abhängigkeit der Temperatur beim Aufheizen und beim Abkühlen ist in Abbildung 7.2 a) und respektive b) dargestellt. Die thermische Ausdehnungskoeffizient α ist wie folgt definiert

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT} \quad (7.1)$$

wobei L_0 gleich die Ausgangslänge der Probe und dL/dT gleich die Längenänderung in Abhängigkeit der Zeit ist. Somit ergibt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient aus der Steigung der Graphen in Abbildung 7.2 a) und b). Der ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient von LiFePO_4 im Bereich zwischen Raumtemperatur und 550°C beträgt $17 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$. Der ermittelte thermische Ausdehnungskoeffizient stimmt gut mit dem von Rao et al. ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizient α von etwa $15 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ überein [174].

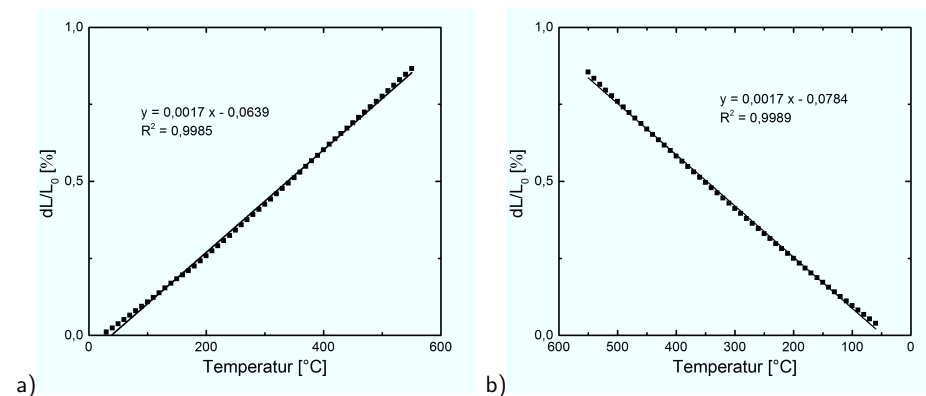


Abbildung 7.2: Bild a) zeigt die prozentuale Dehnung der LiFePO_4 -Probe in Abhängigkeit der Temperatur beim Aufheizen. In Bild b) ist die prozentuale Dehnung in Abhängigkeit der Temperatur beim Abkühlen gezeigt. Die Gleichungen beschreiben die angepassten Ausgleichsgraden.

Vergleich der Partikelgröße des selbst synthetisierten und eines kommerziellen Lithiumeisenphosphatpulvers

Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen des selbst synthetisierten LiFePO_4 - und eines kommerziellen LiFePO_4 - Pulvers (HIROSE Tech CO., LTD., Taiwan) sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Das kommerzielle LiFePO_4 -Pulver hat eine kleinere Primärpartikelgröße als das selbst synthetisierte LiFePO_4 -Pulver. Beim kommerziellen Pulver liegt die Partikelgröße im Submikrometerbereich, während beim selbst synthetisierten Pulver die Partikelgröße im Mikrometerbereich liegt.

a)

b)

c)

Abbildung 7.3: In Bild a) sind Pulverpartikel des selbst synthetisierten LiFePO_4 -Pulvers bei 5000-facher Vergrößerung abgebildet. In Bild b) und c) sind Pulverpartikel eines kommerziellen LiFePO_4 -Pulvers der Firma HIROSE, Taiwan dargestellt. Bild b) ist mit 5000-facher und Bild c) mit 25000-facher Vergrößerung aufgenommen. Die Bilder wurden am MEET Batteriezentrum in Münster aufgenommen. Beim selbst synthetisierten Pulver treten Aufladungseffekte auf, da dieses nicht mit Kohlenstoff beschichtet ist.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit, die am Institut für Energie und Klimaforschung: Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEK-1) des Forschungszentrums Jülich entstanden ist, haben in den letzten drei Jahren eine Vielzahl von Leuten beigetragen, denen ich herzlich danken möchte.

Zunächst sei hier mein Doktorvater Prof. Robert Vaßen erwähnt, dem ich für die Betreuung, wissenschaftlichen Diskussionen und Begutachtung der Arbeit danken möchte. Weiterhin danke ich Prof. Alfred Ludwig für die Anfertigung des Zweitgutachtens und Prof. Marcus Petermann für die Übernahme des Vorsitz der Prüfungskommission.

Dr. Sven Uhlenbruck danke ich für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung der Arbeit. Ich danke ihm, dass er für Probleme und wissenschaftlichen Fragen jederzeit ein offenes Ohr hatte und mir Freiräume zugestanden hat, eigene Ideen zu entwickeln und umzusetzen. Dr. H.P. Buchkremer möchte ich für sein großes Engagement in der Batterieforschung und das Ermöglichen von Teilnahmen an nationalen und internationalen Konferenzen danken.

Für diese Arbeit wurden zahlreiche Experimente durchgeführt, zu deren Gelingen eine Vielzahl von Menschen beigetragen haben, bei denen ich mich bedanken möchte. Ein großer Dank gebührt hier Frank Vondahlen und Thorsten Albrecht für die technische Unterstützung bei den Abscheidungsverfahren und der Instandhaltung der Zerstäubungsanlage. Weiterhin seien Dr. Qianli Ma für die Unterstützung bei der LiFePO_4 -Pulversynthese, Dr. Chih-Long Tsai für die Hilfen bei der Ausführung von elektrochemischen Messungen, Christian Dellen für die Durchführung der Sekundärionen-Massenspektrometrie, Dr. Doris Sebold für die REM Messungen und Dr. Yoo Jung Sohn für die Unterstützung bei XRD Messungen gedankt. Bei Volker Bader, Marie-Theres Gerhards, Andrea Hilgers und Sigrid Schwartz-Lückge möchte ich mich für die Ausführung von Wärmebehandlungen, Dilatometrie-Messungen, Partikelgrößenbestimmungen und BET Messungen bedanken.

Markus Hülsbeck vom IEK-5 danke ich für die Durchführung von Raman-Messungen und Alex Friesen vom MEET Batterieforschungszentrum Münster für die Durchführung von elektrochemischen Messungen und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen.

Ein besonderer Dank gilt den weiteren Mitgliedern der Batteriegruppe Dr. Martin Bitzer, Dr. Enkhtsetseg Dashjav, Dr. Jürgen Dornseifer, Dr. Martin Finsterbusch, Dr. Hans-Gregor Gehrke, Marie Guin, Dr. Eva-Maria Hammer, Dr. Manuell Krott, Dr. Sandra Lobe, Thorsten Reppert, Dr. Jennyfer Sierau, Georg Teucher, Dr. Frank Tietz, Dr. Tim Van Gestel, die nicht nur während der Gruppentreffen durch wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Bei Gerd Mattonet und Fred Oellers sowie allen Mitarbeitern der Werkstatt bedanke ich mich für die Anfertigung von speziellen Proben- und Targethalterungen. Vicky Rostin und Stefan Weitz danke ich für die Unterstützung bei allen administrativen Fragestellungen.

Ein großer Dank geht an alle weiteren Mitarbeiter des Institut für Energie- und Klimaforschung für die freundliche Aufnahme und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern Anne und Lübbe, meinen Brüdern Steffen und Sönke und meiner Freundin Janise, die mich fortwährend und bedingungslos unterstützt haben.

Band / Volume 264

**Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid
als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle**

T. Mandt (2015), iii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-058-6

Band / Volume 265

**Cluster analysis of European surface ozone observations
for evaluation of MACC reanalysis data**

O. Lyapina (2015), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-060-9

Band / Volume 266

**Real-time quantification of oxygen isotope exchange between carbon
dioxide and leaf/soil water in terrestrial ecosystems with laser-based
spectroscopy**

L. Gangi (2015), XX, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-061-6

Band / Volume 267

**Secondary Uranium Phases of Spent Nuclear Fuel
– CoXnite, USiO₄, and Studtite, UO₄·4H₂O – Synthesis, Characterization,
and Investigations Regarding Phase Stability**

S. Labs (2015), 153, xlii pp

ISBN: 978-3-95806-063-0

Band / Volume 268

**Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von
Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie**

A. Otto (2015), viii, 272 pp

ISBN: 978-3-95806-064-7

Band / Volume 269

**Energetische und wirtschaftliche Optimierung
eines membranbasierten Oxyfuel-Dampfkraftwerkes**

Y. Nazarko (2015), IV, 337 pp

ISBN: 978-3-95806-065-4

Band / Volume 270

**Investigation of light propagation in thin-film silicon solar cells
by dual-probe scanning near-field optical microscopy**

S. Lehnert (2015), 120 pp

ISBN: 978-3-95806-066-1

Band / Volume 271

Characterization of soil water content variability at the catchment scale using sensor network and stochastic modelling

W. Qu (2015), XVI, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-067-8

Band / Volume 272

Light Absorption and Radiative Recombination in Thin-Film Solar Cells

T. C. M. Müller (2015), ii, 146 pp

ISBN: 978-3-95806-068-5

Band / Volume 273

Innenbeschichtung poröser Körper mittels Atomlagenabscheidung zur Redoxstabilisierung anodengestützter Festoxidbrennstoffzellen

T. Keuter (2015), XII, 133 pp

ISBN: 978-3-95806-069-2

Band / Volume 274

Thermochemical Modeling of Laves Phase Containing Ferritic Steels

A. Jacob (2015), 200 pp

ISBN: 978-3-95806-070-8

Band / Volume 275

Lithiumbatterien für stationäre und mobile Anwendungen:

Benchmarking und experimentelle Umsetzung

T. Bergholz (2015), vi, 387 pp

ISBN: 978-3-95806-071-5

Band / Volume 276

Pyrochlore as nuclear waste form: actinide uptake and chemical stability

S. C. Finkeldei (2015), IX, 155 pp

ISBN: 978-3-95806-072-2

Band / Volume 277

Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

A. Bünting (2015), v, 151 pp

ISBN: 978-3-95806-073-9

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter

<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Herstellung von Elektrodenstrukturen für Lithium-Ionen-Dünnschichtbatterien

Aiko Bünting

Dünnschichtelektroden für Lithium-Ionen-Batterien

Aiko Bünting

Mitglied der Helmholtz-Gemeinschaft

