

Synthese und Charakterisierung funktioneller Lithium-basierter Dünnschichten zur Anwendung in Energiespeichersystemen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Fabian Michel

angefertigt bei
PD Dr. Angelika Polity
I. Physikalisches Institut
Justus-Liebig-Universität Giessen

Giessen, Januar 2020

Abstract

This thesis deals with the synthesis and characterization of lithium-based thin films with respect to an application in energy storage systems. Polycrystalline thin films can act as a model system to understand the transport properties in the solid state on an atomic scale. Within this work, the focus lies on the two lithium-conducting materials LiPSON and LiCoO₂ (LCO). LiPSON functions as a solid electrolyte, whereas in LCO the ionic conductivity is complemented by an electronic one, enabling the application as an electrode material. Thin films of both materials were produced by means of reactive radiofrequency sputtering. Together with metallic lithium as anode material, the combination of LiPSON and LCO is a proper candidate to model a standard solid state battery as a so called microbattery by the use of a single deposition technique.

LiPSON is a LiPON-related material of the so-called Li(A,B)ON system (A,B=P, S, Si). This material has not been extensively studied in literature as LiPON was the dominating candidate of the Li(A,B)ON system for the use as a solid electrolyte and attracted most of the attention. In the present work, LiPSON thin films produced by reactive radiofrequency sputtering are reported for the first time. The structural and electrochemical properties of the LiPSON thin films have been characterized and optimized with regard to the ionic conductivity. The behavior of LiPSON in contact with metallic lithium, i.e. the interface between anode and electrolyte material in thin film solid state batteries has been investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and compared with LiPON as a current state-of-the-art solid electrolyte of this material class.

LiCoO₂ is a mixed ionic and electronic conductor and qualifies for application as cathode material. The charge and discharge performance will strongly depend on the crystallographic orientation of LCO as it crystallizes in a layered structure. Therefore, the deposition process of LCO has been optimized with regard to the orientation and physicochemical properties to enhance the life time, the gravimetric and volumetric energy density and capacity of a thin film solid state battery.

Abstract (German)

Diese Dissertation beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung von Dünnschichten auf Lithiumbasis im Hinblick auf eine Anwendung in Energiespeichersystemen. Polykristalline Dünnschichten können als Modellsystem dienen, um die Transporteigenschaften im festen Zustand im atomaren Maßstab zu verstehen. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf den beiden lithiumionenleitenden Materialien LiPSON und LiCoO₂ (LCO). LiPSON fungiert als Festelektrolyt, während bei LCO die Ionenleitfähigkeit durch eine elektronische Leitfähigkeit ergänzt wird, was wiederum die Anwendung als Elektrodenmaterial ermöglicht. Dünne Filme beider Materialien wurden mittels reaktiver Radiofrequenz (RF)-Kathodenzerstäubung (engl. rf sputter deposition) hergestellt. Zusammen mit metallischem Lithium als Anodenmaterial ist die Kombination von LiPSON und LCO ein geeigneter Kandidat für die Modellierung einer Standard-Festkörperbatterie als sogenannte Mikrobatterie unter Verwendung einer einzelnen Abscheidungs-methode.

LiPSON ist ein dem LiPON verwandtes Material des sogenannten Li(A,B)ON-Systems (A, B = P, S, Si). Dieses Material wurde in der Literatur nicht ausführlich untersucht, da LiPON der dominierende Kandidat des Li(A,B)ON-Systems für die Verwendung als Festelektrolyt war und die meiste Aufmerksamkeit auf sich zog. In der vorliegenden Arbeit werden erstmals LiPSON-Dünnschichten beschrieben, die durch reaktive RF-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden. Die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der LiPSON-Dünnschichten wurden hinsichtlich der Ionenleitfähigkeit charakterisiert und optimiert. Das Verhalten von LiPSON in Kontakt mit metallischem Lithium, d.h. der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolytmaterial in Dünnschicht-Festkörperbatterien, wurde durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht und mit LiPON als derzeitigem Festkörperelektrolyten der gleichen Materialklasse verglichen.

LiCoO₂ ist ein gemischter ionischer und elektronischer Leiter und kann daher als Kathodenmaterial verwendet werden. Die Lade- und Entladeleistung hängt stark von der kristallographischen Orientierung von LCO ab, da es in einer Schichtstruktur kristal-

liert. Daher wurde der Abscheidungsprozess von LCO im Hinblick auf die kristallographische Orientierung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften optimiert, um die Lebensdauer, die gravimetrische und volumetrische Energiedichte und die Kapazität einer Dünnschicht-Festkörperbatterie zu verbessern.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB)	5
2.1	Konzept und Funktionsweise	5
2.2	Negative Elektrode	8
2.3	Positive Elektrode	13
2.4	Elektrolyt	17
3	Zusammenfassung und Ausblick	27
4	Eigene Beiträge zu den Publikationen	29
5	Publikationen	31
5.1	Publikation I: Electrochemical and optical properties of lithium ion conducting LiPSON solid electrolyte	31
5.2	Publikation II: Investigations of the solid electrolyte interphase using in-situ experiments on lithium-based electrolyte LiPSON	39
5.3	Publikation III: Structural and electrochemical characterization of rf magnetron sputtered LiCoO ₂ thin films	45
6	Publikationsliste	55
7	Literaturverzeichnis	57
8	Selbstständigkeitserklärung	64
9	Danksagung	65

Abkürzungen

ALD	Atomlagenabscheidung (engl.: Atomic Layer Deposition)
ASSB	Festkörperbatterie (engl.: All Solid State Battery)
CV	Zyklovoltammetrie (engl.: Cyclic Voltammetry)
EC	Ethylencarbonat
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
DMC	Dymethylcarbonat
IBAD	Ionenstrahlgestützte Deposition (engl.: Ion Beam Assisted Deposition)
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LCO	Lithiumcobaltdioxid (LiCoO_2)
LNO	Lithiumnickeloxid (LiNiO_2)
LMO	Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4)
NCM	Lithiumnickelcobaltmanganoxid ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$)
LTO	Lithiumtitanoxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
LiPON	Lithiumphosphoroxynitrid
LiPOS	Lithiumschwefelphosphoroxid
LiPOSN/LiPSON	Lithiumschwefelphosphoroxynitrid
LiSiPON	Lithiumsiliziumphosphoroxynitrid
LiSON	Lithiumschwefeloxynitrid
MIEC	Ionen- und Elektronen-Leiter (engl.: mixed ionic electronic conductor)
MOCVD	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Metalorganic Chemical Vapor Deposition)
NIST	National Institute for Standards and Technologies
PLD	Gepulste Laserdeposition (engl.: Pulsed Laser Deposition)
RF	Radiofrequenz (engl.: radio frequency)
SEI	Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase (engl.: Solid Electrolyte Interphase)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (in Bragg-Brentano-Geometrie) (engl.: X-ray Diffraction)

1 Einleitung

In der heutigen Zeit wird der Energieproblematik eine immer größere Rolle in Gesellschaft und Politik beigemessen. Dies ist aufgrund der anhaltenden Forschung im Bereich erneuerbarer (grüner) Energie sowie der stetigen Optimierung bereits praktizierter Technologien klar erkennbar. Ziel dabei ist eine stetig fortschreitende Minimierung des Kohlenstoffausstoßes in Form von CO₂. Die Notwendigkeit der Forschung im Energiebereich mit Hinblick auf die CO₂-Emissionen lässt sich anhand des anwachsenden Primärenergieverbrauchs um 2,2 % im Vergleich zum Vorjahr verdeutlichen [1]. Der Weg führt weg von Kohle- und Atomkraft und hin zu Wind-, Wasser- und Solarkraft. Diese Tendenz ist in Deutschland sehr deutlich, bedenkt man die Schließung der letzten „Zeche“ im Ruhrgebiet im Laufe des Jahres 2018¹ und diverser Atomkraftanlagen in den letzten sowie den kommenden Jahren². Weltweit hat sich diese klare Tendenz zu erneuerbaren Energien noch nicht ganz durchgesetzt, doch immer mehr Staaten treiben die Förderung solcher Energietechnologien voran.

Einen weiteren wichtigen Aspekt im Bezug auf die Energieproblematik stellt die Energiespeicherung dar. Parallel zum Bereich der erneuerbaren Energien wird ebenso dem Bereich der Energiespeicherung ein großes Interesse in Forschung und Entwicklung beigemessen³. Eine Entwicklung neuer Energiespeichersysteme mit höherer Speicherkapazität und optimierter Energiedichte sowie einer längeren Lebensdauer wird stetig vorangetrieben. Ebenso wird versucht die Risikofaktoren durch beispielsweise den sauren oder leicht entzündlichen Flüssigelektrolyten zu minimieren. Als Beispiel für die Gefahr im alltäglichen Umgang mit Batterien und Akkumulatoren kann die Problematik bei Mobiltelefonen angesprochen werden. Ein großer Konzern im Bereich technischer Geräte hatte in 2018 immense Probleme mit Mobiltelefonen, die sich selbstständig entflamten und so zu weiteren Problemen führten (spontane Entzündung im Flugzeug, Verbrennungen, Rauchentwicklung, Ätzungen etc.)⁴. Aufgrund auch dieser be-

¹<https://www.spiegel.de/wirtschaft/bottrop-letztes-stueck-steinkohle-an-frank-walter-steinmeier-uebergeben-a-1245133.html> ; Stand: 02.07.2019

²<https://www.bmu.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/nukleare-sicherheit/aufsicht-ueber-kernkraftwerke/kernkraftwerke-in-deutschland/> ; Stand: 02.07.2019

³<https://forschung-energiespeicher.info/>

⁴https://www.deutschlandfunk.de/samsung-galaxy-note-7-fehlerhafte-akkus-loesten-braendenaus.766.de.html?dram:article_id=377108 ; Stand: 02.07.2019

kannten Zwischenfälle spielt die Sicherheit von Energiespeichersystemen eine immer wichtigere Rolle. Dabei geht die Tendenz zur sogenannten „All Solid State Battery (ASSB)“, einem Batteriesystem, welches den bisher üblichen Flüssigelektrolyten durch einen Festkörperelektrolyten ersetzt. Anhand der Anzahl der Firmen und Forschungsgruppen, die sich mit Energiespeichersystemen im Bereich der ASSB befassen, ist zu erkennen, dass weltweit der Forschung im Bereich dieser Systeme aktuell eine wichtige Rolle beigemessen wird. Weiterhin zeigt das System der ASSB große Perspektiven im Bezug auf Speicherkapazität und Lebensdauer auf. Aufgrund dieser Tatsachen spielt diese Variante von Energiespeichern eine immer größere Rolle, insbesondere, wenn man das Thema „E-Mobilität“ zur Sprache bringt, welches in der heutigen Gesellschaft einen immer größeren Stellenwert einnimmt⁵. Für die Anwendung im Automobilbereich kann durch den Einsatz von Festkörperzellen das Sicherheitsrisiko (z.B. durch Auslaufen und Entflammung der Zellen mit Flüssigelektrolyt) vermindert werden. Dies kann eben gerade durch das oben angeführte System der Festkörperbatterie realisiert werden. Es können bisherige Probleme wie die spontane Entzündung, die auf Kurzschlüsse und die dadurch entstehende Entflammung des flüssigen Elektrolyten zurückzuführen ist, weitestgehend vermieden werden. Es kommen jedoch auch neue Fragestellungen und Anforderungen hinzu.

Dazu gehören vor allem eine ausreichende Volumenleitfähigkeit des Festelektrolyten, aber auch eine Gewährleistung des Ladungsaustausches an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dabei spielt die Kristallstruktur der beiden Materialien eine hervorgehobene Rolle. Wenn vorhandene Transportpfade des Elektrodenmaterials auf blockierende Gitterpositionen des Elektrolyten treffen, kann der Ladungstransfer gehindert werden. Ein möglicher Lösungsansatz diese Problematik zu umgehen, ist die Wahl eines amorphen Materialsystems. Um diesen Lösungsansatz besser verstehen zu können, betrachten wir uns zuerst einmal die Kombination von polykristallinem Elektrodenmaterial mit ebenfalls polykristallinem Festelektrolyten (vgl. Abb.1.1 a)). Bei der Kombination zweier polykristallinen Materialien ist rein statistisch ein Ladungstransport nur zu einem gewissen Grad möglich, da auch blockierende Pfade vorliegen können. Geht man nun zu der Verwendung eines amorphen Festelektrolyten über, so erhöht sich die Wahrscheinlichkeit der leitenden Pfade im Vergleich zur Ausgangslage. Es können jedoch aufgrund des polykristallinen Elektrodenmaterials weiterhin auch blockierende Pfade vorliegen.

Ausgehend von dieser Situation, ist es aber möglich, die Statistik für den Ladungstrans-

⁵<https://www.vda.de/de/themen/innovation-und-technik/elektromobilitaet/elektromobilitaet-in-deutschland.html> ; Stand: 02.07.2019

port weiter zu verbessern. Um die Wahrscheinlichkeit für blockierende Pfade weiterhin zu verringern, liegt das Ziel darin, das Elektrodenmaterial mit einer Vorzugsorientierung herzustellen, die den Ladungstransport begünstigt (vgl. Abb.1.1 b)). Ist dies gelungen, so vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit für geeignete Transportpfade bei der Verwendung eines amorphen Festelektrolyten nochmals im Vergleich zur Situation in Abb.1.1 a).

Diesen Annahmen liegen zuerst einmal nur rein statistische und strukturelle Überlegungen zugrunde. Chemische Effekte oder Zersetzungsprodukte werden hierbei noch nicht berücksichtigt.

Beim Elektrodenmaterial muss es sich um ein System handeln, welches ionischen sowie elektronischen Transport ermöglicht. Solche Materialien werden als gemischt leitende Materialien bezeichnet (MIEC, engl.: mixed ionic electronic conductor). Um elektronisch leitend zu sein, ist eine Kristallstruktur, also eine Fernordnung innerhalb des Materials unabdingbar. Durch die erwähnte Fernordnung kommt es zur Ausbildung von leitenden Pfaden, wodurch sich im Weiteren ein sogenanntes Valenzband und Leitungsband ausbilden. Dies wird als Bandstruktur bezeichnet. Die Bandstruktur ist zwingend notwendig um elektronische Leitung zu gewährleisten.

Der Idealfall besteht also darin, ein Elektrodenmaterial mit einer Vorzugsorientierung mit einem kristallinen Festelektrolyten zu kombinieren, der ebenfalls Transportpfade in gleicher Richtung und passende Gitterparameter im Bezug auf das Elektrodenmaterial aufweist. Dadurch wird rein statistisch gesehen eine maximale Anzahl an Transportpfaden erreicht.

Während meiner Promotionszeit beschäftigte ich mich mit dem Thema der „All Solid State Battery“. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Herstellung von Festelektrolyt-Dünnschichten (LiPSON) mittels RF-Kathodenzerstäubung, der Charakterisierung der sich ausbildenden Zwischenphase im Kontakt mit metallischem Lithium, dem sogenannten „Solid Electrolyte Interphase (SEI)“, sowie der Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von LiCoO_2 -Dünnschichten als Kathodenmaterial, welches ebenfalls mittels RF-Kathodenzerstäubung hergestellt wurde.

Ein Vorteil von kathodenzerstäubtem LCO liegt darin, dass es technisch möglich ist, alle Materialien in einer Anlage herzustellen, so wie dies in meiner Arbeit der Fall war. Dadurch wird unnötiger Atmosphärenkontakt vermieden und auch Parameter wie die Gesamtprozessdauer sind im Vergleich zur Herstellung in unterschiedlichen Anlagen mit unterschiedlichen Herstellungsmethoden etwas vorteilhafter.

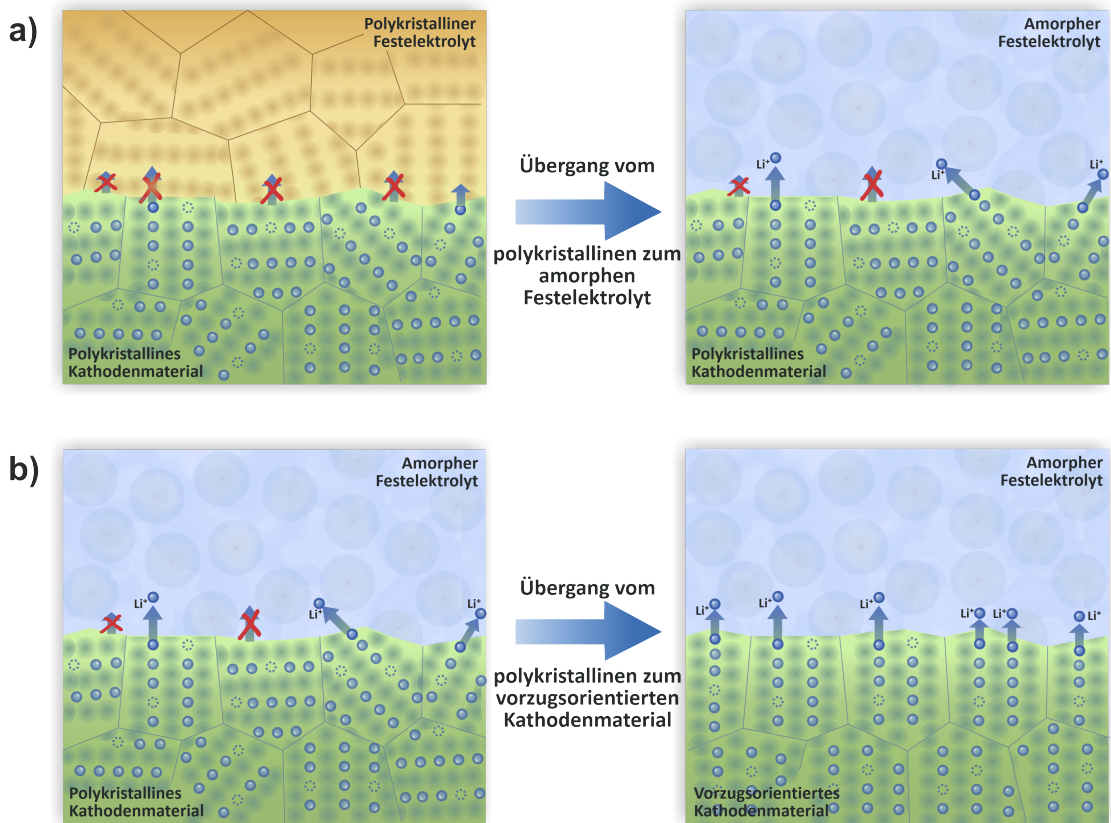


Abbildung 1.1: Überlegungen zur Optimierung des Kontaktes Elektrodenmaterial/Festelektrolyt. Abbildungsteil a) stellt den Austausch des Elektrolytmaterials zur Verbesserung des Li⁺-Transports durch die Grenzfläche dar. In Teil b) ist die Optimierung der Orientierung des Kathodenmaterials zur Begünstigung des Li-Ionen Transports durch die Grenzfläche veranschaulicht. Dabei spielen rein statistische Überlegungen eine Rolle.

2 Die Lithium-Ionen-Batterie (LIB)

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Lithium-Ionen-Batterie genauer beleuchtet. Für die Grundlagen im Bereich der Elektrodenmaterialien wird dabei auf die Lehrbücher von Reiner Korthauer (Handbuch Lithium-Ionen-Batterien [2]) sowie Andreas Jossen und Wolfgang Weydanz (Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen [3]) zurückgegriffen. Bezogen auf die Verwendung eines Festelektrolyten wird eine Übersicht über die in der Literatur bekannten LiPON-ähnlichen Festelektrolyte gegeben.

2.1 Konzept und Funktionsweise

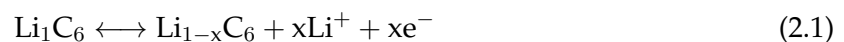
Der Ursprung der Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie liegt im Jahre 1962. Unterschieden werden muss zwischen nicht erneut aufladbaren Batteriesystemen (Primärbatterien) und aufladbaren Batteriesystemen (Sekundärbatterien). Die erste Primärbatterie wurde eben im Jahre 1962 vorgestellt und setzte sich aus metallischem Lithium (negative Elektrode) und Manganoxid (positive Elektrode) zusammen [2]. Als erwerbbares System und somit für den Massenmarkt tauglich wurde diese Batterie jedoch erst im Jahre 1972 vorgestellt. Im Jahre 1985 wurde dann die erste Sekundärbatterie von der Firma Moli Energy entwickelt. Diese basierte ebenfalls auf metallischem Lithium (negative Elektrode) und einer neuen positiven Elektrode, welche aus Molybdänsulfid bestand [2]. Aufgrund der Probleme von elektrochemisch abgeschiedenem Lithium, welches während des Ladens und Entladens zu dendritischem Wachstum¹ neigte und somit Kurzschlüsse innerhalb der Zelle verursachen konnte [4], wurde eine Rückrufaktion der Batterien von Moli Energy gegen Ende der 80er Jahre gestartet. Aufgrund dieser Tatsachen ist die Fachwelt seither skeptisch gegenüber Lithium als Material für die negative Elektrode in Sekundärbatterien. Die erste stabile Sekundärbatterie wurde schließlich 1991 von John Bannister Goodenough entwickelt und von der Firma Sony im selben Jahr kommerziell vertrieben [2]. Bei diesem System handelte es sich um Graphit als negative Elektrode, einem Separator, einer Elektrolytkombination aus organischen Carbonaten und Lithiumphosphorhexafluorid (LiPF_6) sowie Lithiumcobaltoxid (LCO) als positive Elektrode. Von einer stabilen Batterie ist hierbei die Rede, da in diesem System der nachteilige Effekt des dendritischen Lithiumwachstums nicht

¹ Ausbildung von Lithiumkanälen/nadeln am Interface des Lithiums

zu beobachten und die Batterie daher ohne Kurzschlüsse oder weitere Störungen wieder aufzuladen war.

Die Lithium-Ionen-Batterie weist im Vergleich eine deutlich höhere Energiedichte als Blei- oder Nickel-Cadmium-basierte Batteriesysteme auf. Auch das chemische Grundprinzip der Energiespeicherung unterscheidet die Lithium-Ionen-Batterie von anderen Systemen. Lithium stellt hierbei nur die aktive Spezies dar, die in den Elektroden jeweils im Wirtsgitter gespeichert wird. Als Elektrodenmaterialien können unterschiedliche Feststoffe dienen. Auf die meistverwendeten Varianten wird im Weiteren in den jeweiligen Kapiteln zur positiven (2.2) und negativen Elektrode (2.3) eingegangen. Betrachtet man den Ladeprozess einer LIB genauer, so werden dabei Lithium-Ionen von der positiven Elektrode durch einen lithiumbasierten Elektrolyten zur negativen Elektrode transportiert. An der negativen Elektrode nehmen die transportierten Lithium-Ionen Elektronen auf und die dadurch entstandenen Lithium-Atome werden in der Matrix des Elektrodenmaterials eingelagert. Beim Entladen lässt sich genau der umgekehrte Prozess beobachten. Die Li-Atome im Elektrodenmaterial werden ionisiert, die Ionen durch den Elektrolyten wieder zurück zur positiven Elektrode transportiert und dort nach der Aufnahme von Elektronen wieder in der Matrix des Elektrodenmaterials gespeichert. Der schematische Aufbau einer solchen Lithium-Ionen-Batterie ist in nachfolgender Abbildung zu erkennen (Abb. 2.1).

Ausgehend von den in dieser Abbildung verwendeten Aktivmaterialien der Elektroden ergeben sich beispielhaft für den Lade- und Entladevorgang einer LIB nachfolgende chemische Reaktionen. Gleichung 2.1 beschreibt die chemische Reaktion an der negativen Elektrode (nach rechts Entladevorgang, nach links Ladevorgang). Analog dazu beschreibt Gleichung 2.2 die chemische Reaktion an der positiven Elektrode (nach rechts Entladevorgang, nach links Ladevorgang):



Als Stromableiter fungieren üblicherweise dünne Metallschichten oder Folien. Dabei wird an der negativen Elektrode oft auf Kupfer, welches an der positiven Elektrode korrodiert, zurückgegriffen. An der positiven Elektrode dagegen kommt Aluminium zum Einsatz, da dieses dort chemisch stabil ist und an der negativen Elektrode mit Lithium reagieren würde. Bei den in Publikation III verwendeten Stromableitern handelt

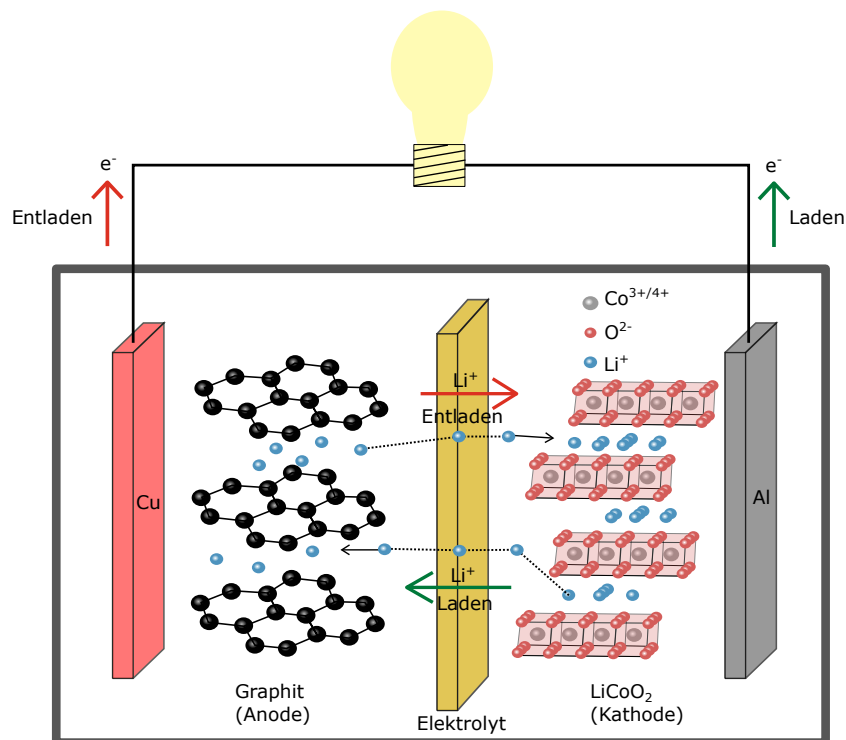


Abbildung 2.1: Schemazeichnung einer Lithium-Ionen-Batterie mit Lade- und Entlademechanismus.

es sich um Platin, da dies die gewünschten Eigenschaften an der positiven Elektrode zielführend beeinflussen soll und Nickel an der negativen Elektrode. Nickel wird hier statt Aluminium verwendet, da Aluminiumableiter zu Problemen bei bestimmten Messungen führten.

Aufgrund der stetig fortschreitenden Entwicklung neuer elektronischer Geräte, die häufig auf die LIB als Energiequelle zurückgreifen, kam es in Bezug auf eben jene LIBs zu einer immensen Anzahl an neuen oder weiterentwickelten Technologien. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf tragbaren elektronischen Geräten (z.B. Notebooks, Smartphones etc.), Elektroautos (z.B. Tesla Model S, BMW i8 usw.) sowie auf Energiespeichern für Haushalte (vor allem Tesla's Powerwall) [5].

Insgesamt ist von einer anhaltenden Forschung an Batteriesystemen auszugehen um die generell gestellten Anforderungen, hervorzuheben sind hierbei die Stabilität, Sicherheit und Langlebigkeit, stetig zu verbessern. Daher werden immer neue Kombinationen von Batteriematerialien untersucht, um so den Spannungsbereich einer Batterie

und somit die Stabilität (chemisch und thermisch) zu optimieren, ebenso wie eine Verbesserung der Transportkinetik und Minimierung der Grenzflächenwiderstände. Die ideale Batterie ist in der Lage viel Energie bereitzustellen, ist schnell aufladbar und dies über eine Vielzahl von Ladezyklen, was wiederum eine hohe Lebensdauer nach sich zieht. Über allem steht dabei weiterhin der Aspekt der Sicherheit.

2.2 Negative Elektrode

Zu der bereits im vorigen Kapitel (2.1) angesprochenen Verwendung von Lithium als negative Elektrode haben sich über die Jahre einige weitere Materialien als nutzbar hervorgetan. Nachfolgend wird nun auf die Materialien eingegangen, die dabei häufig verwendet werden.

Metallisches Lithium

In den frühen Jahren der Batterieentwicklung wurde oftmals auf metallisches Lithium als Material für die negative Elektrode zurückgegriffen. Lithium hat die höchste gravimetrische (spezifische Kapazität: 3860 mAh/g) und volumetrische (Kapazitätsdichte: 2100 mAh/ml) Kapazität [3,6]. Das Potential der Lithiumelektrode liegt per Definition bei 0.0 V vs. Li/Li⁺, wodurch eine maximale Zellspannung gegen eine beliebige positive Elektrode möglich ist. Dadurch stellt die Verwendung von metallischem Lithium als negative Elektrode im theoretischen Ansatz eine optimale Lösung dar. In der Praxis dagegen ist dies nicht der Fall. Aufgrund eines Lithiumverlustes von etwa 0.3 % pro Lade-/Entladezyklus muss die Lithiumelektrode zwei bis viermal soviel Lithium enthalten, wie theoretisch notwendig [3]. Dieser Lithiumverlust kommt dadurch zustande, dass sich das Lithium beim Laden nicht wieder vollständig auf der Elektrodenoberfläche abscheidet. Die erhöhte Lithiummenge ist dann notwendig, um eine Lebensdauer von mehreren hundert Zyklen zu gewährleisten, führt jedoch zu einer Verringerung der Energiedichte im praktischen Umgang.

Ein weiteres bekanntes Problem ist die Ausbildung von sogenannten Dendriten auf der Elektrodenoberfläche [7]. Als Dendriten werden die Lithiumnadeln bezeichnet, die bei der Rückabscheidung auf der Lithiumoberfläche durch morphologische Instabilitäten entstehen können. Die Ausbildung solcher Dendriten kann ein erhebliches Sicherheitsrisiko darstellen, da dadurch interne Kurzschlüsse innerhalb des Batteriesystems entstehen können. Daher wird simultan zum Lithium auf weitere Materialien gebaut, deren Eigenschaften sich für die Verwendung als negative Elektrode verwenden lassen.

Amorpher Kohlenstoff

Als geeignet hat sich dabei auch amorpher Kohlenstoff hervorgetan. 1991 wurde erfolgreich die Kommerzialisierung von LIBs mit amorpher Kohlenstoffelektrode vorangetrieben. Maßgeblich daran beteiligt war die Firma Sony. Es funktionierte amorpher Kohlenstoff derart zu präparieren, dass sich das Lithium im Kohlenstoffgitter einlagert, wodurch die vom metallischen Lithium bekannten Sicherheitsrisiken deutlich minimiert werden konnten. Bei der Einlagerung eines Materials in einer anderen Matrix wird dabei als Interkalation bezeichnet. Aufgrund der Interkalation im Kohlenstoffgitter war schlicht kein metallisches Lithium mehr vorhanden, welches zur Ausbildung von Dendriten führen konnte.

Im Vergleich zur metallischen Lithiumelektrode konnten mit den amorphen Kohlenstoffelektroden Kapazitäten von ungefähr 180-200 mAh/g erreicht werden [3, 6]. Die Kapazität ergibt sich hierbei über die Anzahl der im Kohlenstoffgitter eingelagerten Lithiumatome. Pro idealisierter C₆-Formeleinheit ist eine reversible Einlagerung von 0.5-0.6 Lithiumatomen möglich.

Die Einlagerung von Lithium erfolgt dabei über folgende Reaktion:



Bei der Einlagerung von Li⁺ im amorphen Kohlenstoff konnte je nach Beladungszustand ein Potential zwischen 50-700 mV im Bezug zur Li/Li⁺-Referenzelektrode gemessen werden [3]. Dies hat eine stetig fallende Entladekurve zur Folge, was wiederum im Anwendungsbereich eine stark variierende Versorgungsspannung nach sich zieht. Dadurch wird die Energiedichte solcher Zellen ebenfalls vermindert. Als weiteren Unterschied zur Zelle mit metallischem Lithium als negative Elektrode weist die Zelle mit amorphem Kohlenstoff bei der Entladung eine geringere Spannung auf.

Graphit

Aufgrund dieser sich negativ auswirkenden Faktoren, wurde im weiteren Verlauf auch an der Verwendung von Graphit als negative Elektrode geforscht [3]. Im Vergleich zum amorphen Kohlenstoff weist der graphitische Kohlenstoff weitere Vorteile auf. Im Sicherheitsaspekt sind amorpher und graphitischer Kohlenstoff zwar vergleichbar, jedoch ist ein deutlicher Unterschied in der Speicherkapazität zu erkennen. Graphitischer Kohlenstoff kann theoretisch ein Lithiumatom pro C₆-Formeleinheit reversibel einlagern, was einer Verbesserung um nahezu 100 % im Vergleich zum amorphen Kohlenstoff entspricht [3, 6, 8]. Die bei der Einlagerung des Lithium ablaufende Reaktion

kann wie folgt beschrieben werden:



Die Einlagerung von einem Lithiumatom pro Formeleinheit entspricht hierbei einer Kapazität von 372 mAh/g [6,8]. Im realen Betrieb erfolgt nur eine Einlagerung von ungefähr 0.9 Lithiumatomen als reversibler Wert. Betrachtet man auch hier das Potential gegen Li/Li^+ , so ergibt sich dieses in einem Bereich von 50-250 mV. Dieses relativ enge Potentialfenster bewirkt dann eine konstante Entladespannung der Zelle sowie eine deutlich höhere Kapazität des Aktivmaterials.

Beobachtet werden konnte beim Graphit, dass sich unterschiedliche, kleinere Potentialstufen ausbilden, die Rückschlüsse auf die Anordnung der Lithiumatome im Graphitgitter zulassen [3]. Im Detail wird zuerst der Zwischenraum zwischen jeder vierten Graphitlage besetzt. Anschließend wird dann jeder zweite Zwischenraum befüllt, bevor abschließend jeder Zwischenraum im Graphitgitter mit Lithiumatomen angereichert ist. Diese unterschiedlichen Einlagerungsstufen sind dabei mit verschiedenen Kristallstrukturen zu vergleichen. Bei der Einlagerung von Lithiumatomen im Graphit, der sogenannten Interkalation, verändert sich das Graphit dahingehend nur schwach, dass es sein Volumen um 9.2 % vergrößert [3]. Aufgrund durchgeführter Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Speicherung von Lithiumatomen im Graphit erst ab einem Potential unter 250 mV einsetzt, dabei jedoch über nahezu tausend Zyklen fast komplett reversibel durchführbar ist.

Bei der Verwendung von graphitischem Kohlenstoff kommen hauptsächlich drei Arten dieses Kohlenstoffs zur Anwendung in Lithiumzellen. Es handelt sich dabei um natürlichen Graphit, synthetischen Graphit oder auch MCMB (engl.: "meso carbon micro beads"). Diese Variante (MCMB) zeichnet sich zwar durch gute, reversible Speichereigenschaften aus, wurde aufgrund der relativ hohen Kosten weitestgehend von anderen Kohlenstoffvarianten verdrängt bzw. ersetzt. In der heutigen Zeit gibt es die unterschiedlichsten natürlichen oder synthetischen graphitischen Kohlenstoffe, die speziell für die Verwendung in einer LIB entwickelt worden sind. Preislich sind kaum Unterschiede zwischen Graphit und amorphem Kohlenstoff erkennbar, jedoch hat sich Graphit aufgrund der Reinheit, der geringeren irreversiblen Verluste und der fast zweimal so hohen Speicherkapazität im Vergleich zum amorphen Kohlenstoff durchgesetzt und als Standardmaterial für die negative Elektrode in heutigen Lithium-Ionen-Batteriesystemen etabliert.

Lithiumlegierungen

Desweiteren besteht auch die Möglichkeit, auf diverse Legierungen mit Lithium zurückzugreifen. Explizit hervorgeraten haben sich dabei neben Aluminium besonders die Elemente Silizium, Germanium, Zinn und Blei [3]. Da es sich bei der „Einlagerung“ von Lithium in diese Systeme um mehrstufige Reaktionen mit Phasenumwandlungen handelt, liegt der größte Nachteil dieser Materialien in der mit der Phasenumwandlung einhergehenden Volumenzunahme, die im Extremfall bis etwa 400 % zwischen lithiiertem und delithiiertem Zustand betragen kann. Dadurch ergeben sich meist unüberwindbare Hindernisse im Bezug auf die Elektrodenstruktur. Aufgrund dieser Problematik sind solche Systeme zwar ausreichend charakterisiert, jedoch im realen Anwendungsbereich kaum vertreten. Hier wird oftmals auf eine einfache und kostengünstige Herstellung Wert gelegt und nicht auf hohe Kapazitäten oder Lebensdauern. Kommerzielle Aluminium-Knopfzellen beispielsweise weisen nur eine maximale Entladezahl von 50 Zyklen auf.

Betrachtet man sich die gravimetrische Speicherkapazität der Lithium-Silizium-Legierung, so ist auffällig, dass diese mit ca. 3990 mAh/g sogar etwas höher als bei metallischem Lithium ist. Dies liegt daran, dass die Lithiumdichte im voll geladenen Zustand in der Siliziumverbindung ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) höher als im reinen Lithium ist. Die Lithiierung verläuft dabei über einen mehrstufigen Prozess an dessen Ende rechnerisch pro Siliziumatom 4,4 Lithiumatome entfallen.

Lithiumtitanoxid

Weiterhin hervorgeraten hat sich für die Verwendung als negative Elektrode Lithiumtitanoxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, kurz LTO). Dabei handelt es sich im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Systemen um ein oxidisches Material. Seine praktische Speicherkapazität liegt bei ungefähr 150-175 mAh/g und damit unterhalb der Speicherkapazität von Graphit [3,9]. Theoretisch sollte sogar eine Speicherkapazität von 233 mAh/g möglich sein, diese konnte jedoch im realen Betrieb noch nicht nachgewiesen werden. Aufgrund des oxidischen Materials liegt das Potential gegen Li/Li⁺ bei etwa 1.55 V [8]. Dadurch verringert sich die Zellspannung auf ca. 2.0-2.5 V bei einer Verwendung der heutzutage gängigen Materialien für die positive Elektrode.

Eine Besonderheit des LTO ist die quasi nicht vorhandene Volumenänderung von delithiiertem zu lithiiertem Zustand. Die bisher betrachteten Verbindungen weisen eine Volumenänderung von minimal 10 % bis hin zu mehreren hundert Prozent (Lithiumlegierungen) auf. Dadurch sind die mechanischen Belastungen und somit Anforderun-

gen an die Substanz während des Ladens und Entladens minimal. Geschuldet dieser Tatsache wird LTO auch als „stressfreies“ (engl.: zero strain) Material beschrieben [10]. Ein weiterer großer Unterschied zu den bisher aufgeführten Stoffen ist die deutlich verbesserte Stabilität und Lebensdauer des LTO [11–15]. Zyklenzahlen von 800-1000 Zyklen, welche für andere Materialien bereits als sehr gut angesehen werden, sind mit LTO ohne weiteres realisierbar. Die Zyklenzahl kann hier sogar mehrere tausend Zyklen betragen.

Zur Anwendung in kleineren Bereichen eignet sich LTO bereits, jedoch wird es sich nach aktuellen Erwartungen aufgrund einer geringeren Energiedichte und Zellspannung nicht in den großen Anwendungsbereichen durchsetzen [3].

Abschließend zum Kapitel der Werkstoffe für negative Elektroden sind die wichtigsten Eigenschaften zum besseren Vergleich nachfolgend tabellarisch aufgelistet (Tab. 2.1).

	metallisches Lithium	amorpher Kohlenstoff	Graphit	Lithiumlegierungen	LTO
Potential (mV vs. Li/Li⁺)	0	100-700	50-300	50-600	1400-1600
Kapazität (mAh/g)	3860	ca. 200	372	3990 (für Si) bzw. 1000 (für Sn)	150-175
Sicherheit	-	+	+	o	++
Stabilität	-	+	+	-	++
Preis	+	o	+	++	o

Tabelle 2.1: Übersicht über verschiedene Aktivmaterialien zur Verwendung als negative Elektrode in LIBs. [3,5]

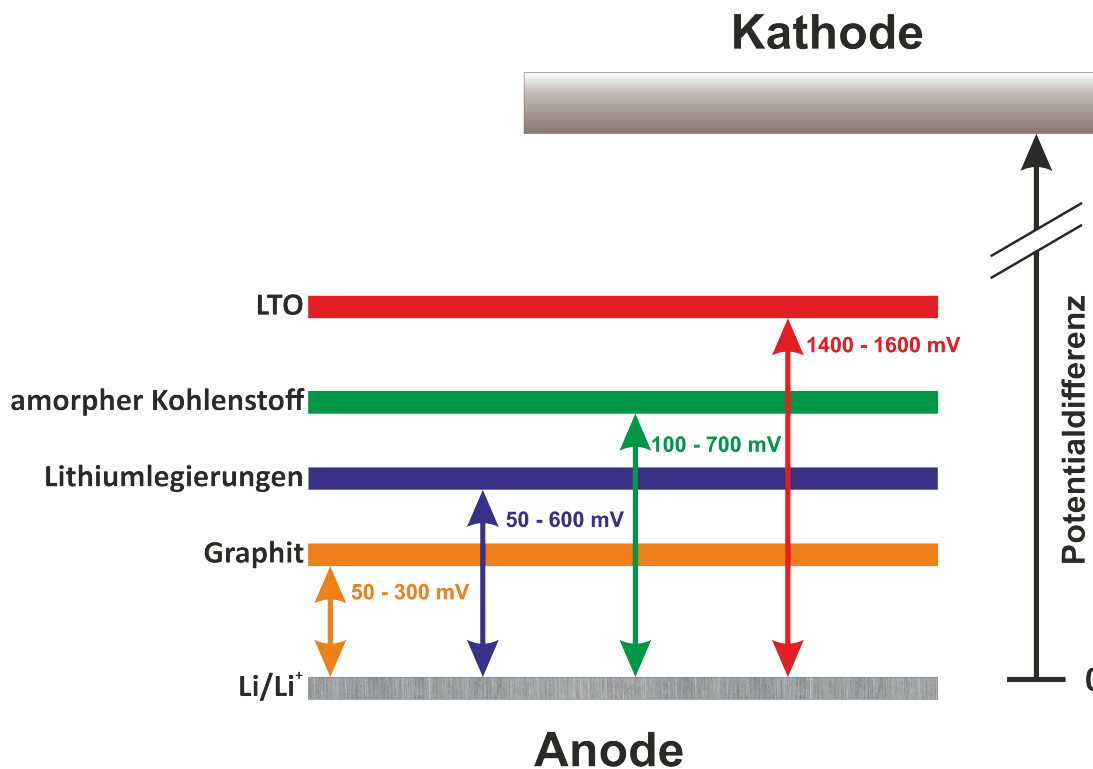


Abbildung 2.2: Schemazeichnung der unterschiedlichen Anodenmaterialien bezogen auf metallisches Lithium. Das Spannungsfenster einer Batterie ergibt sich hier über die Differenz zwischen Kathodenpotential bezogen auf metallisches Lithium und der Spannung des jeweils verwendeten Anodenmaterials bezogen auf metallisches Lithium.

2.3 Positive Elektrode

Wie bei der negativen Elektrode gibt es auch bei der positiven Elektrode eine Vielzahl an Materialien, die sich in den letzten Jahren besonders hervor getan haben. Auf die gebräuchlichsten Verbindungen soll im Folgenden etwas genauer eingegangen werden.

Lithiumcobaltoxid

Als führendes Material in der Verwendung in LIBs ist das Lithiumcobaltdioxid (LiCoO_2 , kurz LCO) zu nennen, welches ebenfalls eine Rolle in dieser Arbeit einnimmt (Kap. 5.3). LCO ist aktuell das Standardmaterial für die positive Elektrode in Sekundärbatterien. Die Entladespannung gegenüber Lithium-Metall beträgt 3,6-4,4 V [16, 17], wodurch eine praktische Kapazität von ungefähr 150 mAh/g erreicht werden kann [3, 16, 18]. Die

theoretische Kapazität liegt jedoch etwas höher, bei 172 mAh/g [12].

Ein Nachteil dieses Materials ist jedoch für Spannungen oberhalb von 4,4 V oder hohen Temperaturen auszumachen. Dort läuft unter Abgabe von Sauerstoff eine stark exotherme Reaktion ab, welche ihren Ursprung in der Zersetzung des Materials hat. Aufgrund dieser Problematik ist es unbedingt notwendig, Zellen solcher Bauart während des Betriebs zu kontrollieren. Dies ist zum Beispiel durch eine elektronische Schaltung möglich. Diese muss dann die Spannung an der Zelle im Betrieb und dabei vor allem während des Ladevorgangs auf 4,2 V begrenzen, sodass ein Beginn dieser Zersetzungsreaktion unterbunden werden kann. Dadurch und aufgrund des Einbaus weiterer Sicherheitselemente, wie z.B. die Beschichtung des Aktivmaterials zur Stabilitätsverbesserung oder das Schmelzen des Separators ab einer bestimmten Temperatur (irreversible Selbstabschaltung), kann die Zelle problemlos betrieben werden und wird dies auch in weltweit mehr als einigen Milliarden Zellen [3]. Die ersten Zellen mit LCO als Material der positiven Elektrode werden dabei seit über zehn Jahren verwendet [6]. Weltweit beschäftigen sich viele Gruppen mit der Erforschung des LCO und dies bereits seit mehreren Jahren [19–35].

LCO ist weiterhin ein interessantes Material für die Verwendung in LIBs, da es gute physikalische sowie elektrochemische Eigenschaften aufweist. Dies führt dazu, dass LCO trotz der aufkommenden Debatten im Hinblick auf Naturverträglichkeit und Ressourcenmanagement weiterhin als interessantes Material gilt.

Ogleich der guten Eigenschaften und der Etablierung als Elektrodenmaterial ist eine teilweise Abkehr von LCO als Aktivmaterial im Gange. Dies hängt hauptsächlich mit dem stetig steigenden Cobaltpreis sowie der notwendigen Sicherheitselektronik zusammen. Weiterhin handelt es sich bei Cobalt um ein toxisches Element, wodurch die Ersetzung dieses Materials immer mehr in den Vordergrund rückt.

Als möglicher Ersatz wird aktuell an LCO-ähnlichen Systemen wie Lithiumnickeloxid (LiNiO_2 , kurz: LNO), Lithiummanganoxid (LiMn_2O_4 , kurz: LMO) sowie Lithiumnickelcobaltmanganoxid ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, kurz: NCM) geforscht.

Lithiumnickeloxid

LNO weist mit einer Entladespannung gegen Li/Li^+ von 3,8 V einen vergleichbaren Wert zum LCO (3,9 V) auf. Die praktisch annehmbare Kapazität von 170 mAh/g ist ebenfalls mit der des LCO vergleichbar [3]. Die Energiedichte ist aufgrund der leicht niedrigeren Entladespannung und der etwas höheren Kapazität im Vergleich zum LCO geringfügig erhöht. LNO schien zuerst aussichtsreich aufgrund der verbesserten Stabilität bei hohen Strombelastungen, jedoch wurde ein noch schlechteres Verhalten im

Bezug auf den Sicherheitsaspekt als beim LCO festgestellt. Dieser Tatsache und dem kaum günstigeren Preis von Nickel im Vergleich zu Cobalt geschuldet, wird LNO in seiner reinen Form kaum als Material in aktuellen Batteriesystemen verwendet.

Lithiummanganoxid

LMO wird in der Literatur oft auch als sogenanntes Manganspinell bezeichnet, da es sich um ein lithiiertes Manganoxid, welches in Spinell-Struktur kristallisiert, handelt. Die Entladespannung des LMO liegt bei 4,0 V gegen Li/Li^+ , also etwas über den Entladespannungen des LCO und LNO [16]. Der Manganspinell weist eine theoretische Kapazität von 140 mAh/g auf [12]. Die praktische Kapazität dagegen liegt mit 120 mAh/g leicht unterhalb der Kapazitäten von LCO und LNO [3, 16]. Die Energiedichte einer Zelle mit LMO als Aktivmaterial liegt daher ca. 15-20 % unter jener, der bereits vorgestellten Materialien.

Problematisch beim Manganspinell ist die Tatsache, dass dieses Material unterhalb von etwa 3,1 V vs. Li/Li^+ eine Instabilität in der Kristallstruktur aufweist. Diese Instabilität wird als Jahn-Teller-Verzerrung bezeichnet. Bei häufiger Entladung nahe des unbeladenen Zustands kommt es hier zu beschleunigter Alterung, d.h. einem erhöhten Kapazitätsverlust. Selbiges Phänomen ist auch bei der Lagerung einer Zelle mit LMO als Aktivmaterial der positiven Elektrode im teilbeladenen Zustand zu beobachten. Dieses Verhalten tritt erheblich weniger häufig auf, wenn auf nicht reines LMO als Aktivmaterial zurückgegriffen wird. Heutzutage sind solche stabilisierten Systeme in kommerziellen Systemen zu finden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Kapazität dieser Systeme mit nur ca. 100 mAh/g bei einer Ladung bis 4,2 V deutlich unter den Kapazitäten des LCO und LNO liegt [3]. Üblicherweise wird der Manganspinell daher nicht in reiner Form eingesetzt, sondern als Gemisch mit LCO und LNO.

Seinen Einsatz findet der Manganspinell häufig in Hochstromanwendungen, bei denen die Energiedichte nicht das ausschlaggebende Kriterium darstellt. Aber auch im Konsumbereich wird der Manganspinell eingesetzt, meist in einer Mischung mit LCO. Bei solchen Gemischen konnte beobachtet werden, dass sich die Schwächen der einzelnen Aktivmaterialien gegenseitig vermindern und die Stärken beider Materialien deutlich hervorgehoben werden. Dieser positive Effekt wirkt sich ebenfalls auf die Energiedichte aus, deren Reduzierung im Gemisch deutlich geringer als im reinen Manganspinell ist.

Lithiumnickelcobaltmanganoxid

Ein weiteres Materialsystem, welchem in den letzten Jahren immer mehr Beachtung geschenkt wurde, ist das sogenannte NCM. Dabei handelt es sich um eine Kombination von LCO, LNO und LMO und die chemische Summenformel ergibt sich zu $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$. Bezeichnet wird das NCM oftmals anhand der prozentualen Anteile von Nickel, Cobalt und Mangan. NCM622 beispielsweise steht für $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ mit 60 % Nickel- und jeweils 20 % Cobalt- und Mangan-Anteil. Dieser Notation folgend gibt es diverse andere Zusammensetzungen des NCM.

Ziel dieser Kombinationen ist es, die positiven Eigenschaften der einzelnen Materialsysteme, wie z.B. die hohe Kapazität des LCO sowie die Hochstromfähigkeit des LNO und die Überladestabilität des LMO, zu vereinen. Aktuellen Ergebnissen zufolge scheint dies mit dieser Materialklasse gelungen zu sein. Je nach Mischungsverhältnis von Nickel, Cobalt und Mangan liegt die erzielbare Kapazität leicht unterhalb der Kapazität des LCO bei circa 130-160 mAh/g bei einer mittleren Spannung von 3,9 V gegen Lithium [3,16]. Abschließend werden in nachfolgender Tabelle (Tab. 2.2) nochmals vergleichend die unterschiedlichen Materialien mit ihren charakteristischen Größen aufgeführt.

	LiCoO_2	LiNiO_2	LiMn_2O_4	$\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$
mittl. Spannung (V vs. Li/Li⁺)	3,6 - 4,4	3,8	4,1	3,8 - 4,0
Kapazität (mAh/g)	140 - 150	170	100 - 120	130 - 170
Sicherheit	-	-	+	o
Stabilität	-	-	o	o
Preis	-	-	+	o

Tabelle 2.2: Übersicht über verschiedene Aktivmaterialien zur Verwendung als positive Elektrode in LIBs [3,5,17].

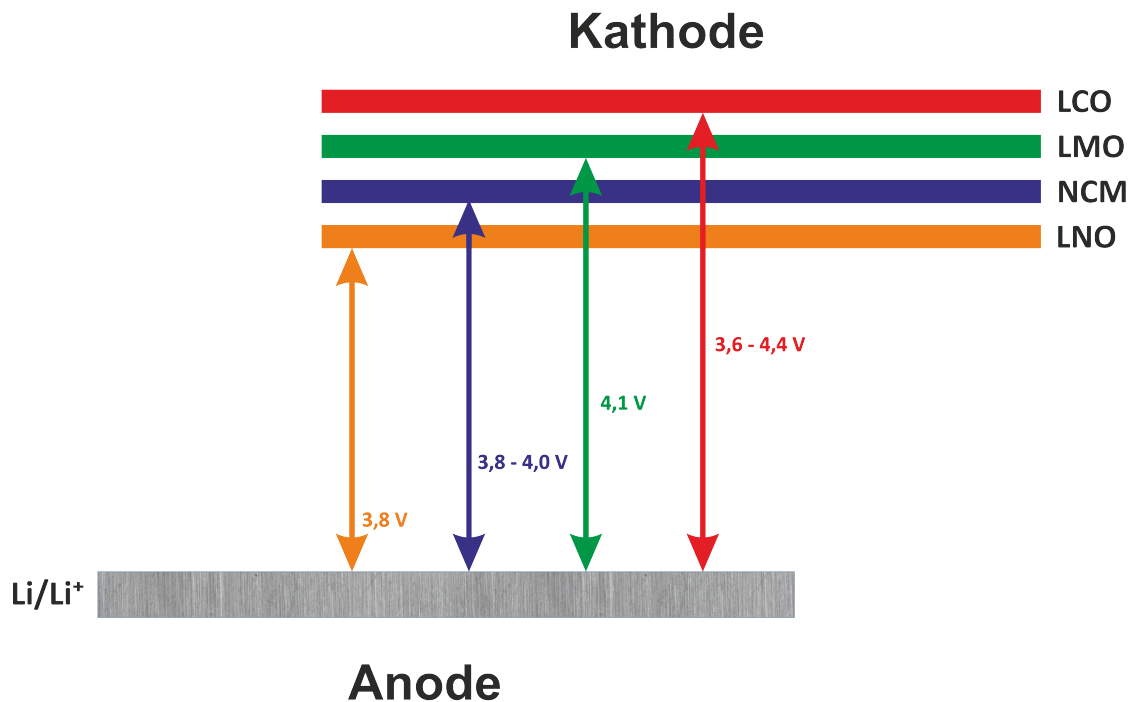


Abbildung 2.3: Schemazeichnung der unterschiedlichen Kathodenmaterialien bezogen auf metallisches Lithium. Die hier angeführte Spannung gibt direkt das Spannungsfenster einer Batterie mit metallischem Lithium als Anodenmaterial und dem jeweiligen Kathodenmaterial wieder.

2.4 Elektrolyt

Im alltäglichen Sprachgebrauch wird die Lithium-Ionen-Batterie immer mit einem Batterietyp mit flüssigem Elektrolyten in Verbindung gebracht. Üblicherweise handelt es sich dabei um die Kombination von Lithiumphosphorhexafluorid, kurz LiPF_6 , und Ethylencarbonat / Dimethylcarbonat (EC/DMC). Batterien mit diesem flüssigen Elektrolyten und den unterschiedlichen Varianten der bisher vorgestellten Elektroden sind weit verbreitet und kommerziell bereits gut erprobt. Im Zuge der Sicherheitsdiskussionen im Hinblick auf Energiespeicher, man bedenke die „Katastrophe“ des Lithium-Ionen-Akkus in einigen Mobiltelefonen der Firma Samsung, und die stetig wachsenden Anforderungen an Speicherkapazität und Leistung findet aktuell eine Abkehr von den flüssigen Elektrolyten hin zu Feststoffeinktrolyten statt. Als prominentestes Beispiel ist hier der von Dudney und Neudecker im Jahre 1999 eingeführte Festelektrolyt „LiPON“ zu nennen [36]. Dabei handelt es sich um einen amorphen (glasartigen), lithiumbasierten Elektrolyten, dessen Struktur weiterhin durch Phosphor-, Sauerstoff- und

Stickstoffatome gebildet wird. Die von Dudney und Neudecker eingeführte Variante eines Festelektrolyten weist zwar nur eine ionische Leitfähigkeit im Bereich einiger weniger $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf, jedoch sind andere Eigenschaften wie z.B. die hohe Stabilität gegen Lithiummetall für das anfängliche große Interesse an LiPON verantwortlich. Aufgrund der relativ kostengünstigen Herstellung mittels RF-Kathodenzerstäubung konnte sich das LiPON sehr schnell als Festelektrolyt im Bereich der Forschung etablieren. LiPON dient in der heutigen Zeit als Referenzfestelektrolyt [37–42]. Dadurch handelt es sich beim LiPON heutzutage um einen gut erforschten und im Verhalten zu anderen Materialien bekannten Festelektrolyten.

Im Weiteren soll auf die LiPON-ähnlichen Festelektrolyte genauer eingegangen werden, da diese Gegenstand der vorliegenden Arbeit waren. Als LiPON-ähnliche Systeme sind vor allem LiSON und LiSiPON bekannt. Bei LiPSON, dem im Rahmen dieser Arbeit behandelten Festelektrolyten, handelt es sich aktuell noch um einen weniger erforschten Elektrolyten. Ähnlich wie beim Kathodenmaterial wird hier eine Atomspezies anteilig durch eine andere Atomspezies ersetzt. Dies wird besonders durch die geringe Anzahl an Veröffentlichungen zu diesem System deutlich [43, 44]. Nachfolgend werden die elektrochemischen Eigenschaften der genannten Systeme angeführt und in Relation zu LiPON eingeordnet. Zu bedenken ist hierbei, dass Zellkonzepte mit Dünnschicht-Festelektrolyten zum heutigen Stand noch nicht als Batteriesysteme verwendet werden können, die mehrere hunderte mAh/g an Kapazität aufbringen können. Als Modellsysteme für spätere Anwendungen können diese jedoch heutzutage sehr gut benutzt werden. Sie dienen in der Forschung dann dazu, Transportvorgänge auf atomarer Ebene verstehen zu können und in der Folge weiter zu optimieren indem gezielt die Aktivierungsbarrieren einzelner Prozesse abgesenkt werden. Im Hinblick darauf sind die bindenden Wechselwirkungen und die strukturelle Anordnung (Koordinationspolyeder) der unterschiedlichen Materialsysteme von Bedeutung.

Nachfolgend wird auf die in der Literatur bekannten Elektrolyte des sogenannten Li(A,B)ON-Systems (A,B= P, S, Si) und deren Eigenschaften eingegangen.

LiPON

Der glasartige amorphe Festelektrolyt LiPON wurde, wie bereits erwähnt, 1999 von Dudney und Neudecker [36] als funktionierendes System in Lithium-Ionen-Batterien vorgestellt. Seit dieser Zeit wurde viel Forschung auf dem System LiPON betrieben, so dass die Eigenschaften des LiPON und sein Verhalten in Kontakt mit diversen Elektrodenmaterialien heutzutage weitestgehend bekannt sind. Es weist eine ionische Leitfähigkeit im Bereich einiger $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf [41]. Seine Vorteile liegen ganz klar in der chemi-

schen Stabilität und guten Zyklisierbarkeit. Weiterhin wurde bereits von mehr als 10000 Lade-/Entladezyklen berichtet [45]. Als Methode der Wahl hat sich die RF-Kathodenzerstäubung hervorgetan. Die Proben für viele Arbeiten wurden mittels dieser Methode hergestellt [37,40,41,46]. Aber auch andere Synthesemethoden, wie z. B. die Atomlagenabscheidung wurden getestet, jedoch lag die ionische Leitfähigkeit dieser Schichten (ca. $1,45 \times 10^{-7}$ S/cm) deutlich unterhalb jener der RF-kathodenzerstäubten Schichten [38].

In Bezug auf die ionische Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie der dadurch hergestellten Dünnschichten wurde eine Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt im Plasma während des Abscheidungsprozesses entdeckt (Abb. 2.4) [47]. Theoretische Erkenntnisse über

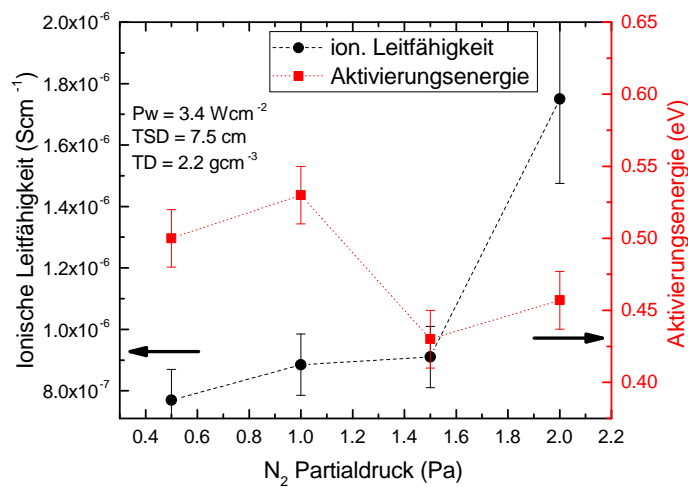


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie gesputterter LiPON-Dünnschichten vom Stickstoffpartialdruck, nach [47]. (Pw: RF-Leistung, TSD: Target-Substrat-Distanz, TD: Target-Dichte)

die Struktur dieses amorphen Festelektrolyten wurden von Sicolo et al. publiziert [48]. In dieser Arbeit wurden amorphe Strukturen simuliert, welche die aus Experimenten bekannten unterschiedlich koordinierten Atome beinhalten. Dabei handelt es sich um zweifach- (blaue Tetraeder in Abb. 2.5) und dreifach-gebundenen Stickstoff (orange Tetraeder in Abb. 2.5) sowie überbrückenden und nicht überbrückenden Sauerstoff (Abb. 2.5). In der Veröffentlichung von Sicolo et al. konnte ebenfalls gezeigt werden, dass Ladungsdefekte in diesem Material vorherrschend sind, so wie es für einen Ionenleiter erwartet wird [39]. Zwischengitterplätze werden häufig von Lithium-Ionen besetzt und sind mobiler als die Leerstellen im Materialsystem. Dabei spielt es keine Rolle,

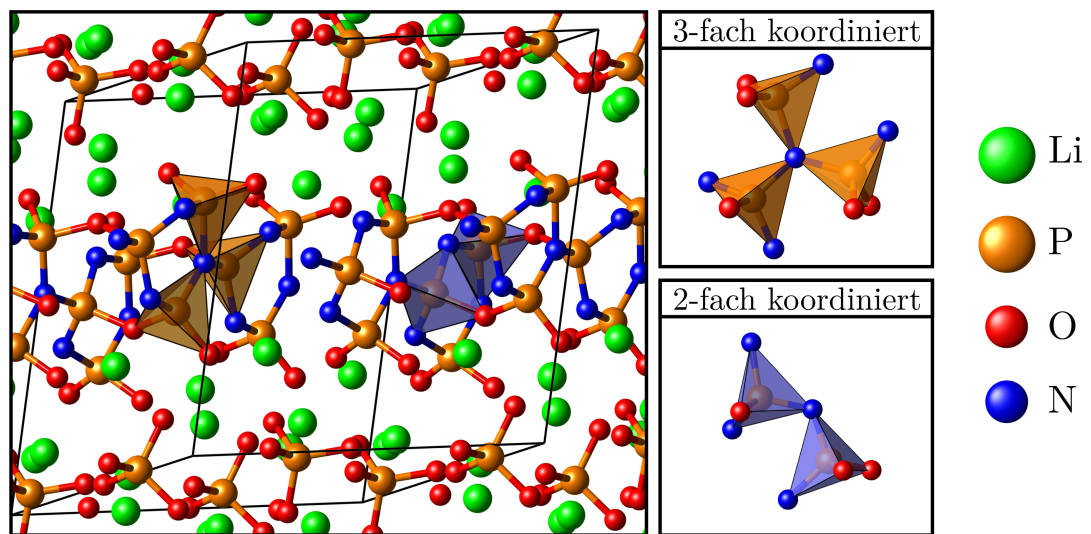


Abbildung 2.5: LiPON-Struktur mit den bekannten zweifach- und dreifachkoordinierten Stickstoffatomen. Die Lithiumatome lagern sich dabei zwischen den Sauerstoff-Phosphor-Stickstoff-Bindungen ein [48]. Diese Darstellung ist der Darstellung in [48] nachempfunden und wurde von Pascal Henkel (AG Mollenhauer, Phys. Chem. Institut, JLU Giessen) zur Verfügung gestellt.

ob als Lithiumreservoir metallisches Lithium oder LCO dienen. Bei der von Siculo et al. vorgestellten Struktur handelt es sich nur um eine von vielen möglichen Varianten derselben Zusammensetzung. Diese können sich zwar in ihrer Struktur unterscheiden, jedoch eint sie ein vergleichbares Verhalten im Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften [48].

Die optische Bandlücke dieses Systems wird in einer Publikation von Yu et al. untersucht. Mittels optischer Absorptionsmessungen und spektroskopischer Ellipsometrie wurde die Bandlücke auf einen Bereich zwischen 3,45 eV und 3,75 eV eingegrenzt [49]. Yu et al. erwägten aufgrund der optischen Transparenz des LiPON bereits eine mögliche Anwendung in elektrochromen Bauteilen. Dieser Ansatz wurde von Su et al. weiterverfolgt. Dabei wird von LiPON mit einer optischen Bandlücke von 2,95 eV [50] bis 3,07 eV [51] berichtet. Ebenso wurde die Möglichkeit in Erwägung gezogen, LiPON als Schutzschicht zwischen Lithiumanode und Elektrolyt in handelsüblichen Lithium-Polymer-Batterien zu verwenden. Bereits hier ist zu erkennen, dass das Verhalten zwischen Elektrolyt und Elektrode eine wichtige Eigenschaft für Batteriesysteme darstellt. Viele weitere Arbeiten beschäftigten sich daher mit der Untersuchung des Verhaltens

an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Anoden- bzw. Kathodenmaterial. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei dem Ladungstransfer, strukturellen Übergängen oder auch ablaufenden chemischen Reaktionen an diesen Grenzflächen gewidmet. Auch hier konnten Sicolo et al. theoretische Ergebnisse präsentieren. Diese wurden direkt mit den Resultaten aus zugehörigen Experimenten verglichen. Für den Kontakt zwischen Lithiumanode und LiPON konnten in der Arbeit von Sicolo et al. Theorie und Experiment verknüpft und dadurch verifiziert werden [39]. Im Kontakt zwischen Lithium und LiPON bildet sich eine Zwischenphase aus. Dabei handelt es sich um die bereits mehrfach erwähnte SEI-Schicht. Diese setzt sich hierbei aus drei unterschiedlichen Nebenprodukten zusammen. Dabei handelt es sich um das Oxid (Li_2O), das Phosphid (Li_3P) und das Nitrid (Li_3N) des Lithiums [39]. Weiterhin ist Lithiumphosphat (Li_3PO_4) nachweisbar [52]. Die Ausbildung dieser Zwischenphasen (vorrangig Li_3P und Li_3N) an der Grenzschicht zwischen LiPON und metallischem Lithium wirkt sich positiv auf die Stabilität des Elektrolyten aus. Die Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase (engl.: Solid Electrolyte Interphase, kurz: SEI) dient als Passivierungsschicht, welche den Elektrolyten vor weiterer Zersetzung aufgrund der im Betrieb angelegten Spannung an der Lithiumanode schützt [39]. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass aus der angedachten schützenden Schicht keine den Ladungstransport blockierende Schicht wird.

Nicht nur der Kontakt zwischen LiPON und Lithium war Gegenstand der Forschung, sondern auch das Verhalten am Kathodenmaterial stellt in der Forschung einen wichtigen Ansatzpunkt dar. Jacke et al. [37] und Fingerle et al. [53] setzten sich mit dieser Problemstellung am Kontakt LCO-LiPON auseinander. Experimentell wurde dabei festgestellt, dass es bei der Deposition von LiPON auf LCO ebenfalls Nebenphasen ausgebildet werden. An der Oberfläche des LCO kommt es bei der Deposition von LiPON zur Ausbildung von LiNO_2 . Diese Fremdphase lässt sich durch Erhitzen bei niedrigen Temperaturen wieder beseitigen. Bei hohen Temperaturen kommt es dagegen zu einer anfänglichen strukturellen Veränderung des LiPON-Netzwerkes. Diese Änderung des LiPON-Netzwerks hat zunächst die Entstehung von Co_3O_4 zur Folge. Im weiteren Verlauf wird dann das LiPON-Netzwerk zerstört [53]. Jacke et al. stellten bei ihren Untersuchungen fest, dass bei der Deposition von LiPON auf LCO die Ausbildung von Zwischenphasen an der Grenzfläche beobachtet werden kann. Anhand von röntgenspektroskopischen Untersuchungen wurde herausgefunden, dass es sich dabei um stickstoffhaltige Spezies wie etwa NO_2^- oder NO_3^- handelt. Die sich ausbildende Schicht der Zwischenphasen besitzt dabei eine ungefähre Dicke von 10 Ångström. Simultan konnte ein Anwachsen des Verhältnisses von brückendem zu nicht-brückendem Sauerstoff

und ebenso ein Abfallen des Verhältnisses von dreifach- zu zweifach-koordiniertem Stickstoff festgestellt werden (vgl. Abb. 2.5). Dies ist in guter Übereinstimmung mit der erwarteten Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff an der Grenzfläche des LCO und LiPON. Eine Veränderung des Oxidationszustandes des Cobalts konnte während der Deposition des LiPON nicht beobachtet werden [37]. Parallel zu den Forschungen am Kontakt LiPON-Elektrode an mittels Kathodenzerstäubung hergestellten LiPON-Schichten wurden ebenfalls Dünnschichten aus anderen Herstellungsmethoden untersucht. Kozen et al. setzten sich mit der Herstellung von LiPON mittels Atomlagenabscheidung (ALD) auseinander [38]. Dabei konnten Dünnschichten mit einer ionischen Leitfähigkeit von $1,45 \times 10^{-7} \pm 3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ hergestellt werden. Die ionische Leitfähigkeit dieser Schichten liegt zwar deutlich unterhalb der ionischen Leitfähigkeit von kathodenzerstäubten LiPON-Dünnschichten, jedoch ist es mittels ALD möglich, den Stickstoffanteil in der Schicht zwischen 0 und 16,3 % zu variieren. Die Variation wird durch die Änderung der Stickstoffdosis in der ALD-Sequenz erreicht, also dem Zeitpunkt, zu dem Stickstoff im ALD-Prozess verwendet wird [38]. Die Abscheidung mittels ALD eignet sich dabei nach Meinung von Kozen et al. besonders für hochkomplexe Elektrodengeometrien in Nanostrukturen.

Weitere Methoden, welche zur LiPON Dünnschicht-Herstellung untersucht wurden, sind die metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (kurz: MOCVD) sowie die ionenstrahlgestützte Deposition (kurz: IBAD).

Fujibayashi et al. berichten von LiPON-Dünnschichten, die eine ionische Leitfähigkeit von $5,3 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ - $5,9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ in Abhängigkeit der Schichtdicke aufweisen [42,54]. Die mittels IBAD produzierten Schichten weisen bei Raumtemperatur eine ionische Leitfähigkeit von $4,5 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ auf [42,55].

LiSON

Ein weiteres Materialsystem, das für die Verwendung als Festelektrolyt interessant sein könnte, ist das sogenannte LiSON. Dabei handelt es sich um ein dem LiPON ähnliches System, in welchem Phosphor durch Schwefel ersetzt wurde. In der Literatur ist dieses weit weniger bekannt als LiPON. Joo et al. zeigten in ihrer Arbeit, dass sie LiSON mit einer Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,29}\text{S}_{0,28}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,09}$ mittels Kathodenzerstäubung herstellen können [56]. Die ionische Leitfähigkeit dieses Materials liegt dabei etwa eine Größenordnung höher als beim LiPON, bei 2×10^{-5} S/cm [56]. LiSON weist ähnlich dem LiPON eine gute Zyklisierbarkeit über mehr als 10.000 Lade- und Entladezyklen auf [45]. Ein Grund dafür, dass jedoch auf dem System LiSON kaum weiterführende Forschung betrieben wurde, ist die geringe chemische Stabilität gegenüber Luft und metallischem Lithium.

LiSiPON

Weiterhin ist der LiPON-ähnliche Festelektrolyt LiSiPON bekannt. Wie bei den bisher vorgestellten glasartigen Festelektrolyten ist die Herstellungsmethode der Wahl auch beim LiSiPON die RF-Kathodenzerstäubung. Mit zunehmender Stickstoffkonzentration konnte hierbei eine Verbesserung der Leitfähigkeit des Systems $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ erreicht werden. Ebenso konnte mit ansteigendem Verhältnis von Silizium zu Phosphor eine Verminderung der Aktivierungsenergie für die ionische Leitung beobachtet werden [57]. Die Leitfähigkeit erreicht dabei Werte von bis zu $1,24 \times 10^{-5}$ S/cm für ein Verhältnis von Si:P von 3,5 und der Festelektrolyt ist bis zu einer Spannung von 5,5 V elektrochemisch stabil [57]. Aufgrund dieser Resultate lässt sich LiSiPON als Alternative zum LiPON einordnen. Su et al. erreichten für RF-kathodenzerstäubte LiSiPON-Dünnschichten im Vergleich zu Lee et al. etwas geringere ionische Leitfähigkeiten von $9,7 \times 10^{-6}$ S/cm bei einer Aktivierungsenergie von 0,41 eV. Ausserdem reduzierte sich die optische Bandlücke aufgrund des Siliziumgehalts im Vergleich zum LiPON. Die elektrochemische Stabilität konnte jedoch leicht erhöht werden auf bis zu 6 V gegen Edelstahl [58]. Ein weiterer Nachteil des LiSiPON ist jedoch die geringere Zyklisierbarkeit im Vergleich zu denen von LiPON und LiSON. Erste Batteriesysteme mit LiSiPON als Elektrolyt wurden bereits von Lee et al. getestet. Die LiSiPON-Elektrolytschicht weist hierbei eine Zusammensetzung von $\text{Li}_{1,9}\text{Si}_{0,28}\text{P}_{1,0}\text{O}_{1,1}\text{N}_{1,0}$ auf [59]. Als Elektroden wurden dabei LCO und Si-V verwendet. Im Spannungsbereich zwischen 2 und 3,9 V zeigten diese Batterien hervorragende Eigenschaften in Bezug auf Zyklisierbarkeit und Performance. Belädt man eine solche Batterie jedoch bis zu einer Spannung oberhalb von 3,9 V, so ist sehr schnell ein Abfallen der Batterieleistung zu erkennen [59].

LiPOS

Ebenfalls in der Literatur bekannt ist das glasartige System LiPOS, welches von einem Target mit der Komposition $6\text{LiI}-4\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ durch Kathodenzerstäubung abgeschieden wurde [60]. Die hergestellten Dünnschichten weisen eine vergleichbar hohe ionische Leitfähigkeit von 2×10^{-5} S/cm und gute Zyklisierbarkeit auf, sind jedoch aufgrund der starken internen Verspannungen instabil und neigen dadurch zu Frakturen im Material und zu Kurzschlüssen. Aufgrund dieser Nachteile konnte sich das System LiPOS in der Forschung nicht etablieren.

LiPSON

Auf dem in dieser Arbeit behandelten System LiPSON (oder auch LiPOSN) sind zum aktuellen Stand der Forschung wenige Arbeiten bekannt. In der Veröffentlichung von Mascaraque et al. wurden auf zwei verschiedene Wege erste amorphe Festelektrolyte der Struktur LiPOSN hergestellt. Zum einen wurden diese amorphen Elektrolyte über einen mehrstufigen Schmelzprozess erzeugt, bei dem ein $\text{Li}_{1,22}\text{PO}_{2,84}\text{N}_{0,32}$ -Festelektrolyt mit Li_2S gemischt und eingeschmolzen wurde [43]. Dadurch konnte ein Festelektrolyt mit der Summenformel $\text{Li}_{1,62}\text{PO}_{2,84}\text{S}_{0,11}\text{N}_{0,32}$ erhalten werden. Dieser Festelektrolyt weist eine ionische Leitfähigkeit von 2.95×10^{-7} S/cm bei Raumtemperatur auf. Bei dem Vergleich der ionischen Leitfähigkeiten mit den Ergebnissen in der Arbeit von Mascaraque et al. ist zu beachten, dass es sich um LiPOSN-Glas handelt, wohingegen es sich bei den untersuchten Proben in den in Kapitel 4 angeführten Veröffentlichungen um mittels Kathodenzerstäubung hergestellte Dünnschichten handelt. Bei Betrachtung der XPS-Daten bei Mascaraque et al. wurde das Photoelektronensignal des Schwefels (S 2p) mit zwei Kurven angefüttet, die zwei unterschiedlichen Spezies zugeordnet wurden. Die Auswirkungen der Spin-Bahn-Kopplung wurden dabei nicht berücksichtigt. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ergibt sich für das S 2p-Signal jedoch eine Aufspaltung in S 2p_{3/2} und S 2p_{1/2}. Die Energiedifferenz zwischen beiden Signalen beträgt dabei nach aktuellem Wissenstand und den NIST-Datenbanken² gerade etwa 1,2 eV. Dies entspricht auch der Energiedifferenz der in Mascaraque et al. [43] angenommenen unterschiedlichen Spezies im S 2p-Signal. Aufgrund dieser Tatsache ist zu überlegen, ob im Schwefelsignal tatsächlich zwei unterschiedliche Spezies identifiziert wurden?

²<https://srdata.nist.gov/xps>

Bei der zweiten Herstellungsmethode von Mascaraque handelt es sich um einen mechanischen Mahlprozess eines Gemisches bestehend aus Li_2S und LiPON-Glas. Für dieses Gemisch konnten ionische Leitfähigkeiten von $1,58 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ bis zu $6,76 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ bei Raumtemperatur erreicht werden [44]. Zu beachten ist bei dieser Veröffentlichung, dass es sich dabei um die ionische Leitfähigkeit eines gepressten Pellets handelt. Wie in [43] ist ebenfalls die Anpassung des S 2p Photoelektronensignals für zwei unterschiedliche Spezies mit einer Energiedifferenz von 1,8 eV zu beobachten. Missachtet wurde hierbei ebenso die Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in $\text{S } 2p_{3/2}$ und $\text{S } 2p_{1/2}$. Jedoch konnte auch in dieser Veröffentlichung beobachtet werden, dass das abnehmende Verhältnis von brückendem zu nicht-brückendem Sauerstoff und der zunehmende Schwefelgehalt zu einer höheren Mobilität der Li^+ -Ionen führt und somit die ionische Leitfähigkeit verbessert. Die höchste Leitfähigkeit konnte dabei für ein Gemisch von Li_2S und LiPON mit einem Anteil von 45 mol% Li_2S bestimmt werden. Die Herstellung von Dünnschichten auf Basis der in [44] vorgestellten Pellets bietet einen Forschungsansatz, der vielversprechend klingt. In Kap. 5.1 wird zum ersten Mal von kathodenzerstäubten Festelektrolyt-Dünnschichten des Systems LiPSON berichtet.

In nachfolgender Tabelle (Tab. 2.3) sind die wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen Varianten der Festelektrolyte des Systems Li(A,B)ON , soweit diese bereits bekannt sind inklusive der hier vorliegenden Arbeit, nochmals zusammengefasst.

	ion. Leitfähigkeit (S/cm)	Zyklisier- barkeit (Zyklen)	Aktivierungs- energie (eV)	Stabilität vs. Li/Li⁺ (V)
LiPON	1,45 × 10 ⁻⁷ – 5,90 × 10 ⁻⁶	> 10.000	0,46	0 - 5,0
LiSON	1,00 × 10 ⁻⁵ – 2,00 × 10 ⁻⁵	> 10.000	0,47	0 - 5,5
LiSiPON	9,70 × 10 ⁻⁶ – 1,24 × 10 ⁻⁵	≈ 1500	0,41	0 - 5,5
LiPOS	2,00 × 10 ⁻⁵ – 2,00 × 10 ⁻⁵	-	-	-
LiPSON	2,95 × 10 ⁻⁷ – 1,50 × 10 ⁻⁵	-	0,49	-

Tabelle 2.3: Übersicht über verschiedene Festelektrolyte des Systems Li(A,B)ON (A,B=P,S,Si)

3 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Herstellung von Dünnschichtbatterien lassen sich anhand der in dieser Arbeit angeführten Materialien viele unterschiedliche Kombinationen realisieren. Bei einem zum aktuellen Stand bereits verwendetem und funktionierendem System handelt es sich um die Kombinationen LCO/LiPON/Li oder LCO/LiPON/Graphit. Generell agieren Dünnschichtbatteriesysteme aktuell als Modellsystem für Forschung und Entwicklung. Als Elektroden und Festelektrolyt dienen dabei diverse Materialien, deren Kombinationen noch nicht vollständig erforscht sind. Daher befassen sich weltweit viele Arbeitsgruppen an Universitäten wie auch große Firmen mit der Erforschung bekannter und neuer Komponenten für Batteriesysteme.

Aber auch die Grundlagenforschung auf den sogenannten Li(A,B)ON-Systemen (A,B=P, S, Si) wird weiterhin betrieben. Dahingehend wurden in dieser Arbeit Dünnschichten des Materialsystem LiPSON, einer schwefelhaltigen Variante des LiPON untersucht.

Die in dieser Arbeit angeführten Veröffentlichungen zeigen, dass ein stetig anwachsendes Interesse an Materialien, welche sich für Batterieanwendungen eignen, besteht. Der Fokus der Veröffentlichungen liegt hierbei auf der grundsätzlichen Charakterisierung des Systems LiPSON als Dünnschicht-Modellsystem sowie weiterführend der Erforschung der sogenannten Festkörper-Elektrolyt-Zwischenphase, welche sich in der Grenzschicht im Kontakt zwischen LiPSON und metallischem Lithium ausbildet.

Ebenfalls Teil dieser Arbeit ist die Optimierung und Charakterisierung des Kathodenmaterials LiCoO_2 im Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften, welche das Hauptkriterium für die Anwendung in Energiespeichersystemen darstellen.

Die Herstellungsmethode der Wahl war bei beiden Dünnschicht-Systemen die RF-Kathodenzerstäubung, da es sich dabei um eine vergleichsweise kosteneffiziente Methode handelt und weiterhin die Hochskalierung auf industrielle Maßstäbe leichter zu realisieren ist als bei anderen Methoden wie beispielsweise der gepulsten Laserdeposition (kurz PLD, engl.: pulsed laser deposition).

Aufbauend auf den in dieser Arbeit geleisteten Untersuchungen, stellt die Erlangung von Wissen über den Kontakt zwischen Elektrolyt und positiver Elektrode einen wichtigen Schritt dar. Eine Untersuchung dieses Kontaktes und der eventuell gebildeten Zwischenphasen an diesem, erweist sich als einen sinnvollen Anschluss an diese Arbeit. Wird ebenfalls zum Kontakt LiPSON-Lithium auch der Kontakt LiPSON-LCO untersucht und verstanden, so zeigt dies eine sehr gute Grundlage für ein Modellsystem einer ASSB auf, welches nicht LiPON als Festelektrolyt verwendet.

Weiterhin können selbstverständlich auch Modellsysteme mit diversen anderen Kombinationen von Elektrolyten und Elektroden untersucht werden. Als eine gute Variante stellt sich der Festelektrolyt $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (kurz LLZO) heraus. Beim LLZO handelt es sich um einen Festelektrolyten des sogenannten Granat-Typs. Die ionische Leitfähigkeit der kubischen Phase dieses Systems liegt im Bereich von 10^{-4} S/cm und damit deutlich höher als die ionische Leitfähigkeit des bereits bekannten Elektrolyten LiPON oder der in dieser Arbeit vorgestellten schwefelhaltigen Variante des LiPON, LiPSON. Zu diesem Materialsystem laufen bereits erste Untersuchungen an kathodenzerstäubten Dünnschichten an, jedoch ist dies in der Literatur bisher noch nicht weit verbreitet [61].

Insgesamt kann die Forschung an Batteriematerialien aufgrund der unterschiedlichsten Möglichkeiten, die sich bei der Herstellung einer Festkörperbatterie bieten, weiterhin als zukunftssträchtiges und sehr spannendes Thema angesehen werden.

Die Hauptanwendung wird sich vermutlich im Bereich der E-Mobilität finden lassen und die Forschung an umweltfreundlicheren Antrieben wird stetig vorangetrieben werden.

Werden Aspekte wie z.B. die CO_2 -Emission bei der Herstellung solcher Batteriesysteme weiter nach unten korrigiert oder die Substitution der einzelnen Rohstoffe durch vermehrt verfügbare Elemente vorangetrieben, so wird diese Technologie noch stärker an Interesse und Notwendigkeit gewinnen.

4 Eigene Beiträge zu den Publikationen

Im Folgenden würde ich gerne erläutern, wie genau meine eigenen Beiträge zu den in dieser Arbeit behandelten Publikationen ausgesehen haben.

- **Publikation I**

In Publikation I wird speziell auf die Herstellung sowie die physikalische und elektrochemische Charakterisierung der Festelektrolyt-Dünnschichten im lithiumbasierten System LiPSON eingegangen. Hergestellt wurden die Dünnschichten mittels RF-Kathodenzerstäubung. Die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe diverser Analysemethoden wie zum Beispiel der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenbeugung (XRD) und der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS).

Die in dieser Publikation angesprochenen Festelektrolyt-Dünnschichten wurden von mir selbst mittels RF-Kathodenzerstäubung hergestellt sowie analysiert. Weiterhin wurden die erhaltenen Messdaten ausgewertet, interpretiert und im wissenschaftlichen Zusammenhang mit den Co-Autoren diskutiert. Abschließend wurde die Veröffentlichung von mir geschrieben.

- **Publikation II**

Aufbauend auf den in Publikation I erzielten Ergebnissen liegt das Augenmerk in dieser Publikation auf dem Verhalten des verwendeten Festelektrolyten LiPSON im Kontakt mit metallischem Lithium, welches als Anodenmaterial in der Lithium-Ionen-Batterie dienen kann. Ziel hierbei war es, Informationen über die Ausbildung des sogenannten SEI zu erlangen. Für diese Untersuchungen wurde ein in-situ-Experiment durchgeführt. Bei diesem Experiment handelt es sich um die schrittweise Deposition von Lithium, mittels eines eigens für dieses Experiment konstruierten Probenhalters, auf den RF-kathodenzerstäubten LiPSON-Dünnschichten und der röntgenspektroskopischen Untersuchung der sich ausbildenden Schicht nach den jeweiligen Depositionsschritten. Genauere Angaben sind in der entsprechenden Veröffentlichung zu finden.

Dabei wurden die Proben von mir präpariert und das hier zugrundeliegende In-situ-Experiment durchgeführt sowie wissenschaftlich analysiert. Auch die An-

fertigung der wissenschaftlichen Abhandlung in Absprache mit den Co-Autoren oblag meiner Verantwortung.

- **Publikation III**

Abschließend zu dieser Arbeit wird in Publikation III über RF-kathodenzerstäubtes LiCoO_2 auf die Optimierung und Charakterisierung dieser Dünnschichten für die Anwendung als Kathodenmaterial in Lithium-Ionen-Batteriesystemen eingegangen. Vergleichbar mit der Analyse der Festelektrolyt-Dünnschichten wird dabei auf Charakterisierungsmethoden wie XPS, XRD und EIS zurückgegriffen. Weiterhin werden die Methoden der Raman-Spektroskopie und Zyklovoltammetrie (CV) zu Rate gezogen, um zum einen die vorliegende Phase (Hochtemperatur- oder Tieftemperaturphase) des LiCoO_2 zu bestimmen und zum anderen Informationen über die für Batterieanwendungen typischen Größen wie z.B. die Energiedichte liefern zu können.

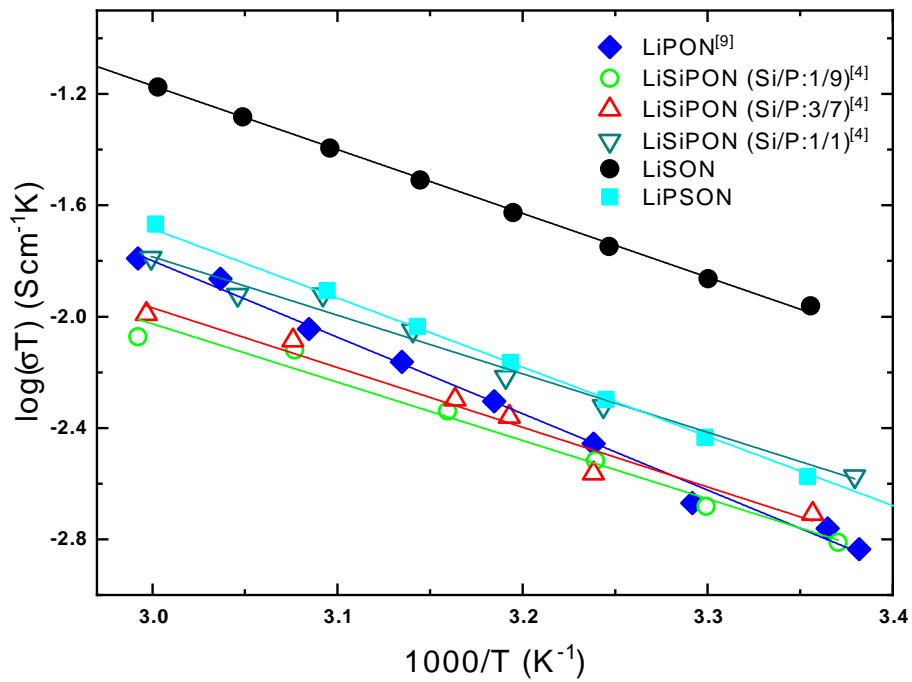
Die in Publikation III angeführten röntgenspektroskopischen Messungen wurden von mir durchgeführt und ausgewertet. Weiterhin wurde die wissenschaftliche Arbeit in Form einer Abschlussarbeit zur Erlangung des Grades M. Sc. von mir betreut und dadurch alle weiteren Messungen in Absprache mit mir durchgeführt. Ebenso wurden die Ergebnisse im Team diskutiert und wissenschaftlich eingeordnet. Abschließend war ich maßgeblich an der Fertigstellung des Manuskripts beteiligt.

5 Publikationen

5.1 Publikation I: Electrochemical and optical properties of lithium ion conducting LiPSON solid electrolyte

F.Michel, F. Kuhl, M. Becker, J. Janek, and A. Polity, *Electrochemical and Optical Properties of Lithium Ion Conducting LiPSON Solid Electrolyte Films*, Phys. Status Solidi B **2019**, 1900047

DOI: 10.1002/pssb.201900047



Im Rahmen der nachfolgend angefügten Veröffentlichung „Electrochemical and optical properties of lithium ion conducting LiPSON solid electrolyte“ wurde sich mit der Herstellung von Festelektrolyt-Dünnschichten des Systems LiPSON beschäftigt. Die Methode der Wahl war dabei die RF-Kathodenzerstäubung. Durch Variation der Gasflüsse in den diversen Prozessen sollte die Zusammensetzung der deponierten Schicht verändert werden. Die Schichten der unterschiedlichen Kompositionen wurden anschließend charakterisiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die ionische Leitfähigkeit, welche eine wichtige physikalische Größe für Festelektrolyten darstellt, sich schon mit einem geringen Schwefelgehalt in den Schichten deutlich verbessert im Vergleich zu der ionischen Leitfähigkeit im reinen LiPON (10^{-6} S/cm). In dieser publizierten Arbeit konnten ionische Leitfähigkeiten der LiPSON-Dünnschichten von bis zu $15,8 \mu\text{S/cm}$ erzielt werden. Im Vergleich zu LiPON liegt die ionische Leitfähigkeit des LiPSON ungefähr eine Größenordnung über jener, der LiPON-Dünnschichten in der bekannten Literatur [45,46,58].

Im Hinblick auf weitere mögliche Anwendungsgebiete dieser Festelektrolyt-Dünnschichten wurde auch die optische Transmission der hergestellten Proben untersucht. Es zeigte sich, dass die optische Bandlückenenergie dabei eine Verschiebung aufweist. Die optischen Bandlücken der bei verschiedenen Gasflüssen hergestellten und im Nachhinein charakterisierten Dünnschichten variierten im Bereich zwischen 3,7 bis hin zu 5,3 eV, wodurch dieser Festelektrolyt in bestimmten architektonischen Bereichen aufgrund seiner relativ hohen Transmission im sichtbaren Bereich ($\lambda = 400 - 800$ nm) auch für Anwendungen in beispielsweise elektrochromen Bauteilen einsetzbar ist. Betrachtet man abschließend die ionische Leitfähigkeit der mittels unterschiedlicher Methoden hergestellten LiPSON-Dünnschichten, so stehen die kathodenzerstäubten Dünnschichten besonders hervor. Die ionische Leitfähigkeit bei kathodenzerstäubten Schichten liegt deutlich höher als in anderen Arbeiten, bei denen auf andere Techniken zurückgegriffen wurde [43,44].

Electrochemical and Optical Properties of Lithium Ion Conducting LiPSON Solid Electrolyte Films

Fabian Michel,* Florian Kuhl, Martin Becker, Juergen Janek, and Angelika Polity

Lithium phosphorous sulfuric oxynitrides (LiPSON) with different compositions have been prepared by rf-sputtering using sputter targets with various mixtures of Li_3PO_4 and Li_2SO_4 . Morphology, composition, and electrochromic properties of the fabricated thin films were investigated using solid state analysis methods like scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), optical transmission spectroscopy, and electrochemical impedance spectroscopy. The composition of the thin films changes due to the varying fractions of process gases. The highest fraction of sulfur is about 1.3 at% validated using XPS. The optical bandgap shifts in the range of 3.7 eV up to 5.3 eV for the different fractions of process gases. Transmission in the UV range is above 60% for most of the sputtered solid electrolyte thin films whereas in the visible range of the electromagnetic spectrum a transmission above 80% is observed. The highest ionic conductivity is identified for the thin films with 4 sccm nitrogen and no additional argon as process gas. However, ionic conductivity is expected to increase with increasing sulfur content and with change of the ratio between different nitrogen coordinations.

1. Introduction

Solid electrolytes (SE) may play an important role in future battery cell concepts.^[1] The hope for improved safety, higher energy density (by potentially enabling the use of the lithium metal anode) and a wider temperature range of operation drives intensive research efforts world-wide. Solid lithium electrolytes are already used in thin-film microbatteries, where LiPON (glassy lithium phosphorous oxynitride) has been introduced in 1999 by Neudecker and Dudney.^[2] Today, LiPON can be

considered as a kind of thin film reference material, and its preparation by sputter deposition is well studied and reported. The use of SE for the construction of larger scale thick-film or bulk-type batteries is projected but still in the state of research and early development. Two different types of SE may be used in thick-film batteries with competitive performance^[3]: A solid electrolyte with very high ionic conductivity ($\sigma(\text{Li}^+) > 1 \frac{\text{mS}}{\text{cm}}$) is required for the construction of the cathode composite. As in microbatteries, a solid electrolyte with lower ionic conductivity, but processability as thin film and stability versus lithium metal, is required for the preparation of the ion-conducting separator. In order to expand our knowledge on thin film electrolytes and to explore alternatives to LiPON we prepared LiPSON thin films fabricated using sputter deposition, that is, films that are solid solutions of LiPON and LiSON (lithium sulfur oxynitride). Both SE LiPON and LiSON are known, but there are much

less reports on LiSON.^[2,4-6] LiPON is known to have a higher stability in air and against lithium metal than LiSON whereas LiSON is known to exhibit a higher ionic conductivity ($\sigma_{\text{LiPON}} = 3.3 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$,^[5] $\sigma_{\text{LiSON}} = 20 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ ^[6] at room temperature). Therefore, by combination of Li_3PO_4 and Li_2SO_4 in the sputter target we aim to improve the electrochemically relevant properties of the SE significantly. The resulting LiPSON films are expected to have a higher stability in air than LiSON and a higher ionic conductivity than LiPON.


LiPON and other glassy variants also play a role as transparent thin film electrolytes for the construction of electrochromic (EC) devices, that can be considered as optically optimized thin film batteries. For EC devices and solid state batteries the solid electrolyte is required to be a good ionic conductor^[7] with negligible electronic conductivity and high transparency in the UV-vis range (only for EC devices).^[8] Again, LiPSON is a promising candidate because of the combined properties of LiPON and LiSON.

In the present study different rf-sputter series of LiPSON films were prepared by changing either the composition of the sputter target or the flux ratios of the sputter gases. The optical properties and the ionic conductivity were determined and correlated to the composition of the prepared LiPSON films. The ionic conductivity was found to depend on the sulfur content and the ratio between triple coordinated and double coordinated nitrogen.

F. Michel, F. Kuhl, Dr. M. Becker, Dr. A. Polity
Institute for Exp. Physics I
Justus-Liebig-University Giessen
Giessen, Germany
E-mail: fabian.michel@exp1.physik.uni-giessen.de

Prof. J. Janek
Institute of Physical Chemistry
Justus-Liebig-University Giessen
Giessen, Germany

F. Michel, F. Kuhl, Dr. M. Becker, Dr. A. Polity, Prof. J. Janek
Center for Material Research (ZfM/LaMa)
Justus-Liebig-University Giessen
Giessen, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.201900047>.

DOI: 10.1002/pssb.201900047

2. Experimental Section

Sputter targets with compositions of 50 wt% Li_3PO_4 /50 wt% Li_2SO_4 and 70 wt% Li_3PO_4 /30 wt% Li_2SO_4 provided by *Sindlhauser Materials* were used for thin film fabrication via rf magnetron sputtering. Soda-lime glass was mounted as substrate at 5.3 cm distance of the sputtering target. The base pressure of the chamber was in the range of 10^{-7} mbar. The fluxes of the sputter gases argon and nitrogen were varied in order to optimize the nitrogen and sulfur incorporation in the films and subsequently to increase the ionic conductivity of the as-deposited films. Each thin film was deposited at $1.1 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ sputter power. During the processes the chamber pressure was in the range of 10^{-4} – 10^{-2} mbar depending on the gas fluxes. Three series with different fractions of argon and nitrogen were prepared for each target – series I with 70 sccm argon flux, series II with 16 sccm argon flux and series III with pure nitrogen flux.

Surface morphology and film thickness were investigated by scanning electron microscopy (SEM) using a *Zeiss-Merlin* setup. The thickness of the films was about 600 nm corresponding to a deposition rate of $5 \frac{\text{nm}}{\text{min}}$. Surface roughness was evaluated using atomic force microscopy. X-ray diffraction was used to clarify morphology using a *Siemens Bruker D5000*. Composition of the thin films and information concerning the chemical bonds were determined via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) by use of a *PHI VersaProbe*. X-rays were produced using an Al-anode ($\text{Al}_{K\alpha} = 1486.6 \text{ eV}$). Measurements were performed with a source angle of 45° . All experiments were realized with charge neutralization on the sample surface and all spectra were referenced to the carbon 1s signal (C 1s) at 284.8 eV. Depth profiles were measured using in situ argon ion etching with acceleration voltage of 1 kV. To avoid a high amount of atmospheric impurities the samples were welded in aluminum foil in the glove box directly after deposition and before transfer to the XPS setup.

Optical transmission spectroscopy was performed using a *Perkin-Elmer Lambda900*. Ionic conductivity was determined via electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a *Biological VMP300* potentiostat. Frequency range was chosen from 7 MHz down to 100 mHz. For each sample of the different sputter series ionic conductivities were calculated from the resistance that was evaluated from the impedance (equivalent circuit of the type of

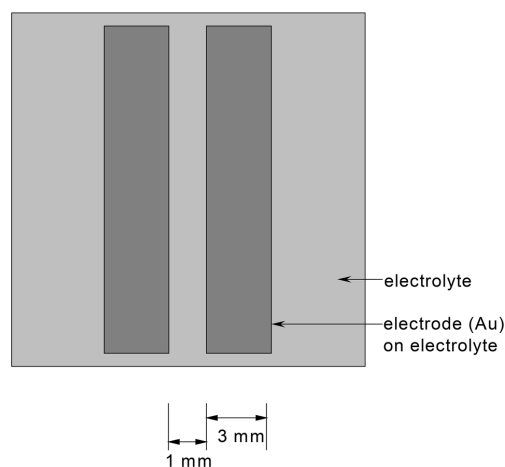


Figure 1. Scheme of the electrode structure used for EIS measurements.

C1/R1). Figure 1 illustrates a scheme of the electrode structure used for the lateral electrochemical impedance measurements. Besides, dc-type polarization measurements (chrono-amperometry) using a *Keithley Instruments Parameter Analyzer* were performed to determine the electronic conductivity. For this purpose, gold contacts were evaporated on top of the thin film samples.

3. Results and Discussion

3.1. Structure and Morphology

Figure 2a shows a typical X-ray diffractogram of a deposited LiPSON thin film. As expected no other reflections than the one stemming from the soda-lime glass substrate can be observed. Thus, the diffractograms confirm that the investigated as-deposited LiPSON films are amorphous. Corresponding SEM

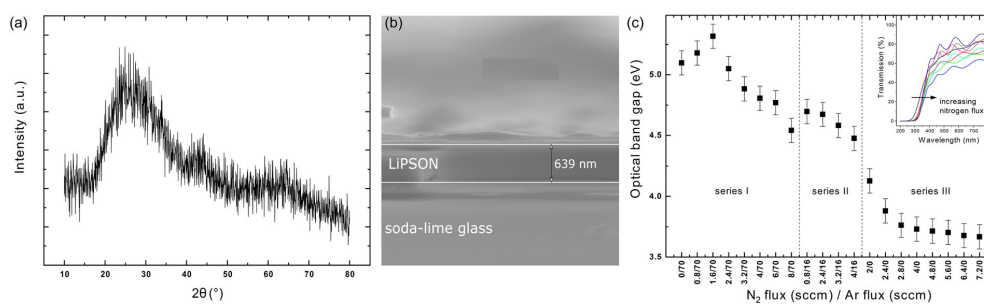


Figure 2. a) XRD pattern of a LiPSON film sputtered with a mixture of 70 sccm argon and 10 sccm nitrogen as process gases. b) SEM image of the breaking edge of an amorphous LiPSON sample. The thickness of the sputtered films is about 600 nm. There are no pinholes or cracks visible. c) Optical transmission data of thin films sputtered with various nitrogen content show an overall shift toward higher wavelengths (inset) which translates to a shift of the direct optical band gap toward lower values.

images show no cracks or pinholes, a necessary requirement in order to avoid short-circuits in the electrochemical cells to be built. The film thicknesses were determined via measuring the sample's breaking edges in SEM to be about 600 nm, cf. exemplarily Figure 2b. Those thicknesses were then used in section 3.4 for the calculation of the ionic conductivity. The root mean square (rms) roughness of the thin films is about 7.5 nm.

3.2. Optical Properties

The transmittance of the solid electrolyte films was investigated with optical transmission spectroscopy in the wavelength range between 200 and 860 nm, cf. inset in Figure 2c for series I with 70 sccm argon flux. With increasing nitrogen flux during deposition the transmission spectra show an overall shift toward higher wavelengths, independent of the argon flux used during growth. In contrast, for series I with 70 sccm argon flux a deviation from this behavior might be interpreted, cf. Figure 2c. In detail, the solid electrolyte films first become even more transparent with increasing nitrogen flux during sputtering, however, from a certain reversal point the behavior is similar to that of series II and III, respectively. The corresponding direct optical band gaps change between 3.7 eV (4 sccm nitrogen, no argon) up to 5.3 eV (1.6 sccm nitrogen and 70 sccm argon) for the different fractions of process gases. Thus, the use of these SE films in EC devices seem to be feasible.

3.3. XPS Survey of Chemical Structure and Composition

Each sample of series I–III was analyzed by XPS. Since earlier works showed a preferential sputtering effect observable in the first few nanometers of the SE films, the concentrations shown in this section all correspond to the bulk material after distinct argon ion sputtering.

The most striking feature in the XPS data is an increasing amount of nitrogen for higher nitrogen fluxes let into the sputter chamber during growth. This tendency is independent of the argon flux, cf. Figure 3. Furthermore, one observes a carbonate signal at the surface of the samples. This signal is somewhat expected, since the samples have to be transferred from the sputter chamber to the XPS machine and are thus subject to direct contact to air for a short time-period. Hence, the signal might be attributed to contaminations from the glove-box used.^[9] As a consequence, lithium carbonate might form on the surface of the LiPSON layers.^[10] The line shape of the corresponding signal was considered in fitting the XPS Li signal.

Figure 3 depicts the elemental concentrations of the layer's constituents for the three different sputter series performed for the 50 wt% Li_3PO_4 /50 wt% Li_2SO_4 target. One can see a high fraction of nitrogen and sulfur for a mixture of argon and nitrogen as process gases. The sulfur content for the different samples deposited from the 50% Li_3PO_4 /50% Li_2SO_4 and 70% Li_3PO_4 /30% Li_2SO_4 target is shown in Figure 4 in more detail. The sulfur content is clearly enhanced for series I (70 sccm argon) compared with the other two series and especially higher for the target with composition of 50 wt% Li_3PO_4 /50 wt% Li_2SO_4

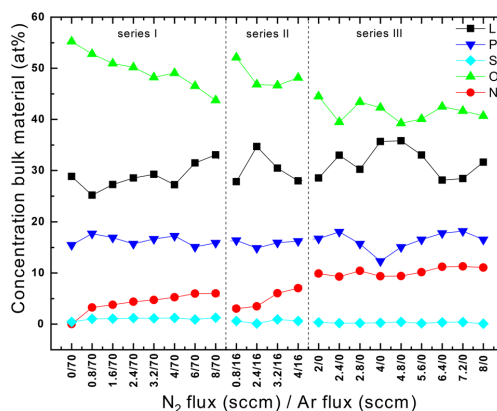


Figure 3. Bulk atomic fractions of the five constituent elements in rf-sputtered LiPSON samples using the 50 wt% Li_3PO_4 /50 wt% Li_2SO_4 target determined by XPS.

than for the target with composition of 70 wt% Li_3PO_4 /30 wt% Li_2SO_4 , cf. Figure 4.

Why exactly the sulfur concentration increases with increasing nitrogen flux during the processes is not clear yet. However, it might be due to a sulfur-related change in the electronic structure of the amorphous film. This change then is compensated by incorporation of nitrogen into the structure. Accordingly, in all three series nitrogen is found to increase at cost of decreasing oxygen concentration, cf. Figure 3, that is, oxygen has been partially substituted by nitrogen. However, the stronger increase of sulfur concentration for additional argon content in the sputter atmosphere hints toward a more complex

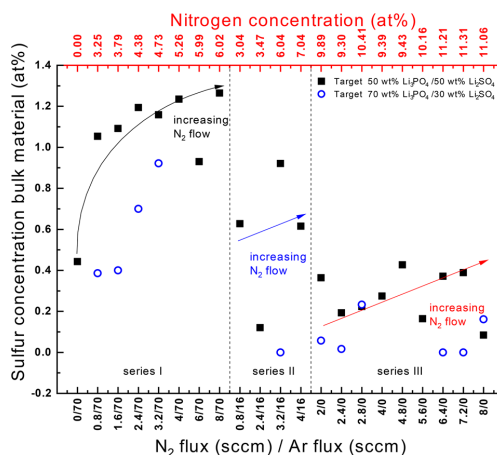


Figure 4. In-depth sulfur content of thin films deposited from the sputtering targets with composition of 50% Li_3PO_4 /50% Li_2SO_4 (black squares) and 70% Li_3PO_4 /30% Li_2SO_4 (open blue circles), respectively.

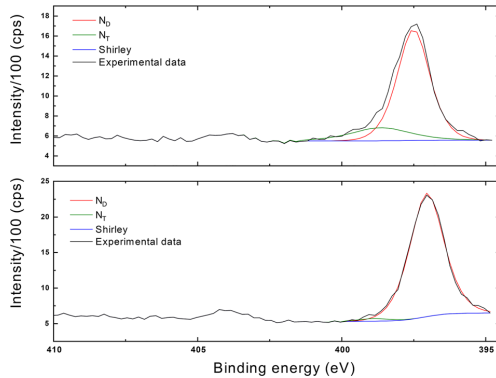


Figure 5. Comparison of N 1s photoelectron lines with triple- (N_T) and double-coordinated nitrogen (N_D) for two LiPSON thin films with different sputtering parameters (16 sccm Ar/3.2 sccm N_2 (top); 70 sccm Ar/8 sccm N_2 (bottom)).

interplay of plasma physics and material chemistry. Further experimental investigations and theoretical calculations to clarify this behavior are ongoing but beyond the scope of this work.

With a higher fraction of incorporated nitrogen in the thin film one can see a slight change in the shape of the N 1s line, cf. **Figure 5**, known from literature to express the formation of both a double-coordinated and a triple-coordinated nitrogen component bonded to phosphorous in the solid electrolyte structure.^[11,12] Compared with the double-coordinated structural unit more P–O bonds will be removed by the formation of the triple-coordinated nitrogen.^[13] As shown exemplarily in **Figure 5** the ratio between the double-coordinated nitrogen (N_D) and the triple-coordinated nitrogen (N_T) is changing with the deposition parameters. **Figure 6** shows this dependence in more

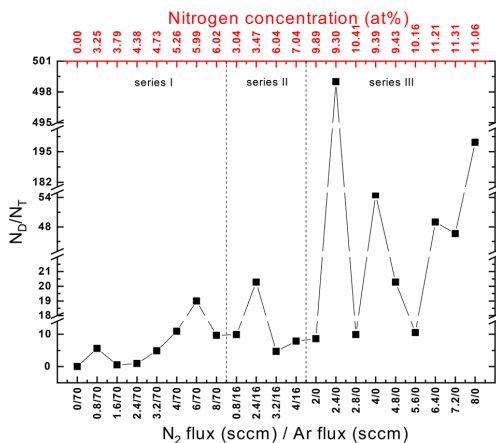


Figure 6. Ratio between double- and triple-coordinated nitrogen for the different process gas fractions.

detail. Obviously, the ratio N_D/N_T is smallest for the series with 70 sccm argon mixed with nitrogen as process gas, whereas the ratio increases when the argon flux is reduced. Furthermore the ratio N_D/N_T increases with the overall nitrogen flux. Thus, the maximum ratio N_D/N_T in each series is observed for nitrogen contents of about 7 at% in series I or of about 11.3 at% nitrogen content in the films in series III.

On account of these results the ionic conductivity is expected to increase due to the change of the N_D/N_T ratio^[14,15] and be highest for series III. In comparison to LiPON^[9] and LiSiPON^[4] one can expect an additional increase in ionic conductivity. The electrostatic energy of the P–O bond is decreased by replacement of P–N bond in the oxynitride glass^[14] which leads to an improved ionic conductivity.^[16] Besides, one might expect an increase in ionic conductivity with increasing sulfur content in the bulk. This, however, would favor the layers of series I. Because of the different ways to increase the ionic conductivity the aim is to deposit SE with the best combination of sulfur content and contribution of the different phosphorous-nitrogen bonds. To verify the best parameters for the thin films electrochemical measurements are necessary. The results of these measurements are shown in the following section.

3.4. Electrochemical Properties

EIS measurements were performed in order to identify the deposition parameters best suited to obtain a high ionic conductivity. Applying a constant dc voltage of about 1V to the thin films a transient current drop is observed, with the remaining stationary current then corresponding to the partial electronic current, cf. **Figure 7**. The measured electronic conductivity is about $\sigma_{el} = 4.9 \times 10^{-4} \frac{\mu S}{cm}$ at room temperature and yields an electronic transference number of about $t_{el} = 3.1 \times 10^{-5}$. Thus, the present LiPSON films indeed show themselves as SE with minor electronic conductivity.

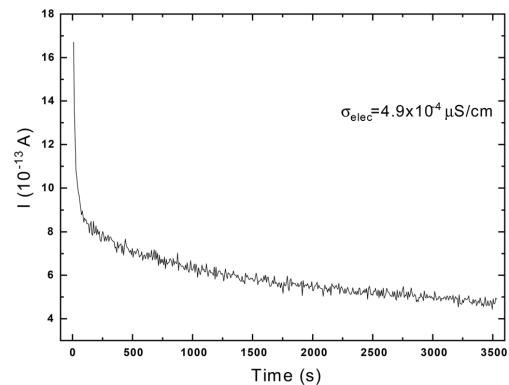


Figure 7. DC polarization measurement as function of time of a typical LiPSON thin film (power of 50 W and 5.6 sccm N_2 flux) with gold electrodes at a polarization voltage of 1V.

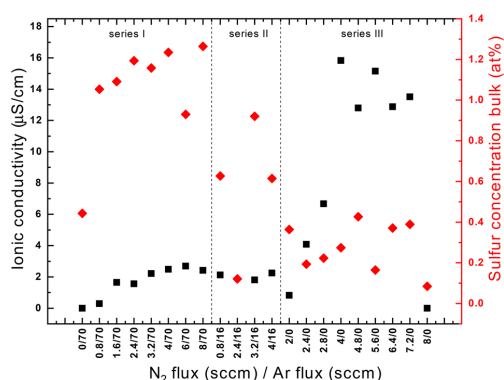


Figure 8. Ionic conductivity (black squares) and sulfur concentration in bulk material (red diamonds) for the different fractions of process gases. Highest ionic conductivity is obtained for the film sputtered with 4 sccm nitrogen and no additional argon as process gas.

Figure 8 illustrates the ionic conductivity as function of the gas flux ratios applied during thin film synthesis. Each sputter series exhibits an increase of the ionic conductivity with increasing fraction of nitrogen in the process gas. Thus, the expected increase in ionic conductivity related to the N_D/N_T ratio and the overall nitrogen content is confirmed comparing series I–III. Taking a closer look on each sputter series on its own, the ionic conductivity is found to increase with both higher nitrogen and higher sulfur concentration in the bulk of the LiPSON films, highlighting the higher conductivity of LiSON-based electrolyte compared to LiPON-based electrolyte.

The overall measured conductivities for the different samples are in the range of 1.5–15.8 $\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$, cf. Figure 8. These conductivity values compare well to those of LiSON films investigated by Joo et al.,^[6] who report an ionic conductivity of 20.0 $\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$. As one can see the ionic conductivity is improved for samples with sulfur content up to 0.5 at% and a ratio for the

double- to triple-coordinated nitrogen of about 10 or 54. Overall, we find the highest ionic conductivity for thin films prepared in pure nitrogen plasma.

An Arrhenius plot for different glassy thin film SE of the type LiABON (A,B = P, S, Si) is shown in **Figure 9**. LiPSON films show activation energies of about 0.49 eV, close to those of other LiABON films. As expected the ionic conductivity of LiPSON films lies between the ionic conductivity values of LiPON and LiSON films, respectively. Indeed, the ionic conductivity at room temperature is higher than that for LiPON thin films,^[5,17] lower than that for LiSON thin films^[6] and much higher than that for LiPSON thin films prepared by a two-step melting process or ball-milling.^[18,19] Activation energy is in the typical range for SE in between 0.4 and 0.5 eV.^[5]

4. Conclusion

LiPSON thin films were deposited by rf sputtering applying different process gas mixtures. Transmission in the visible range is above 80% and the optical band gap shifts from 3.7 to 5.3 eV depending on the process gas fractions. Varying the ratio of argon and nitrogen content the sulfur incorporation in the thin films as well as the ratio of double-coordinated and the triple-coordinated nitrogen species can be changed. Accordingly, the key measure of ionic conductivity is found to change. Electrochemical impedance spectroscopy measurements show an increased ionic conductivity for the thin films deposited without argon as process gas, for which the amount of nitrogen is about 11 at% in the films, in comparison to around 3–7 at% nitrogen content when using additional argon as process gas. The highest ionic conductivity of the LiPSON thin films prepared in this work is about 15.8 $\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$ which is higher by one order of magnitude than that observed for LiPON films^[4,5,17] and resembles approximately the ionic conductivity of LiSON films.^[6] Furthermore, rf-sputter deposition is found to be superior for producing LiPSON thin films in comparison to other processing methods.^[18,19]

Acknowledgements

Financial support was provided by the DFG (Research Training Group) 2204 “Substitute Materials for sustainable Energy Technologies.” The authors thank the workgroup of Prof. Mollenhauer in Giessen for the helpful discussions on the theoretical behavior of LiPON-based thin films.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest

Keywords

electrochemical properties, inorganic solid electrolytes, LiPSON, X-ray photoelectron spectroscopy

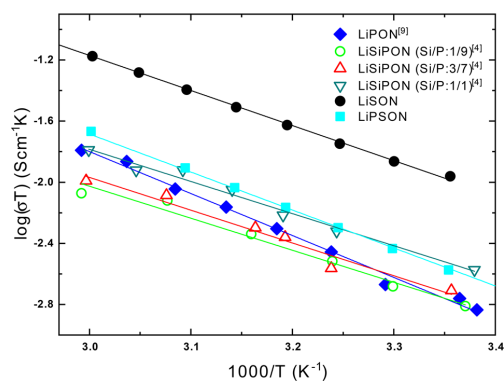


Figure 9. Arrhenius plots of different rf sputtered solid electrolytes. As expected the solid electrolyte LiPSON (full squares) exhibits second best properties.

Received: January 24, 2019

Revised: March 27, 2019

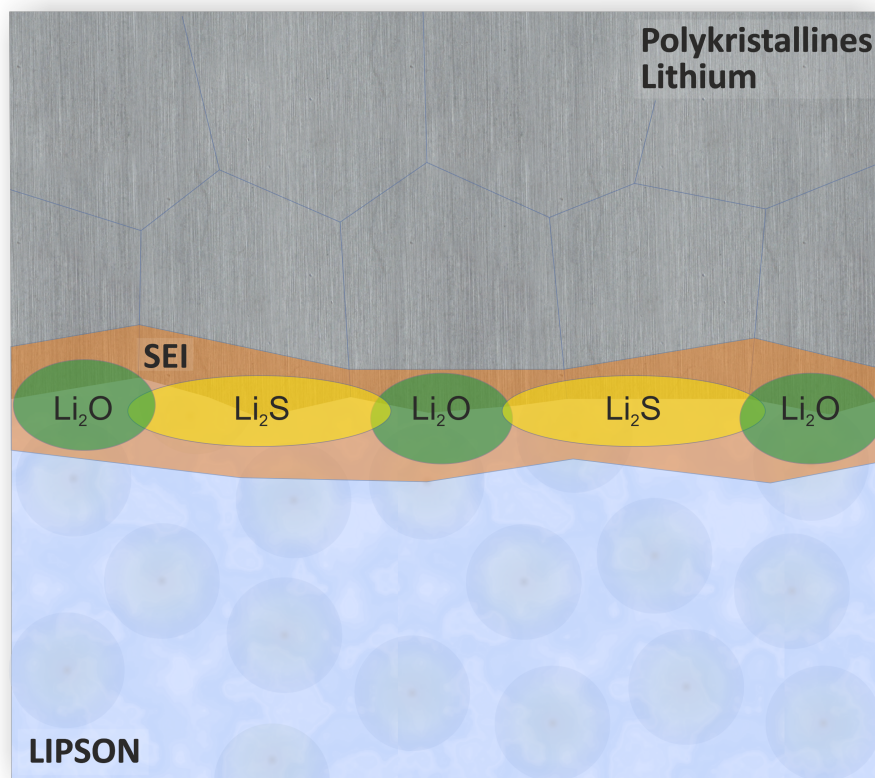
Published online:

- [1] J. Janek, W. Zeier, *Nat. Energy* **2016**, 1, 16141.
- [2] N. J. Dudney, B. J. Neudecker, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, 4, 479.
- [3] J. G. Kim, B. SOn, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, S. Park, *J. Power Sources* **2015**, 282, 299.
- [4] Y. Su, J. Falgenhauer, T. Leichtweiss, M. Geiss, C. Lupo, A. Polity, S. Zhou, J. Obel, D. Schlettwein, J. Janek, B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B* **2017**, 254, 1600088.
- [5] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, 180, 911.
- [6] K. H. Joo, H. J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Electrochem. Solid State Lett.* **2004**, 7, A256.
- [7] S. J. Yoo, J. W. Lim, Y.-E. Sung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90, 477.
- [8] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* **2014**, 564, 1.
- [9] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiss, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, B. K. Meyer, *Solid State Ionics* **2015**, 282, 63.
- [10] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2006**, 177, 257.
- [11] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P. A. Rolland, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, 123, 231.
- [12] N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Munoz, *Solid State Ionics* **2013**, 233, 73.
- [13] B. C. Bunker, D. R. Tallant, C. A. Balfe, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, M. R. Reidmeyer, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70, 675.
- [14] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2011**, 186, 29.
- [15] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2012**, 206, 72.
- [16] H. Unuma, K. Komori, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, 95–96, 913.
- [17] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, T. Shiga, *Solid State Ionics* **2011**, 191, 49.
- [18] N. Mascaraque, H. Takebe, G. Tricot, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Munoz, *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, 405, 159.
- [19] N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Munoz, Y. Ito, Y. Hibi, R. Harada, A. Kato, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Res.* **2015**, 30, 2940.

5.2 Publikation II: Investigations of the solid electrolyte interphase using in-situ experiments on lithium-based electrolyte LiPSON

F.Michel, M. Becker, J. Janek, and A. Polity, *Investigations of the solid electrolyte interphase using in-situ experiments on lithium-based electrolyte LiPSON*, Phys. Status Solidi B **2019**, 1900336

DOI: 10.1002/pssb.201900336



Ziel dieser Untersuchungen war es, das Verhalten der bereits bekannten LiPSON-Dünnschichten aus Publikation I im Kontakt mit metallischem Lithium zu untersuchen. Dieser Kontakt spielt im Hinblick auf den Einsatz von LiPSON in sogenannten All-Solid-State-Devices eine wichtige Rolle. Metallisches Lithium agiert in Festkörperbatterien als Standardmaterial für die negative Elektrode. Mittels eines in-situ-Experiments, bei welchem metallisches Lithium von einer Lithiumfolie schrittweise durch Beschuss mit Argonionen auf einer LiPSON-Dünnschicht abgeschieden und anschließend mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie direkt analysiert wurde, wurde die sich ausbildende Zwischenphase untersucht. Diese Zwischenphase wird als „Solid-Electrolyte-Interphase“, kurz SEI, bezeichnet. Das Verhalten von LiPON-Dünnschichten im Kontakt mit metallischem Lithium ist aus diversen Veröffentlichungen bekannt und dient als Referenz für dieses Experiment [39]. Es konnte festgestellt werden, dass LiPSON im Kontakt mit metallischem Lithium an der Grenzfläche die Phasen Li_2O und Li_2S ausbildet. Diese Verbindungen weisen eine relativ schlechte elektrische Leitfähigkeit auf, was wiederum die Performance einer ASSB mit LiPSON als Festelektrolyt und metallischem Lithium als Elektrodenmaterial im Vergleich zur Nutzung von LiPON als Festelektrolyt, nicht begünstigt. Zu Bedenken ist hierbei aber, dass es sich bei diesem Grenzflächenverhalten aktuell um einen Prozess handelt, der noch nicht detailliert verstanden wird. Eine Möglichkeit, dieses negative Verhalten zu verhindern, ist der Einsatz einer sogenannten Schutzschicht zwischen dem Elektrolyten und dem Lithium. Untersuchungen dazu sind weiterhin durchzuführen, sodass der im Vergleich zum LiPON (Hauptmerkmal ist die ionische Leitfähigkeit) bessere Elektrolyt LiPSON ebenfalls für die Anwendung in Festkörperbatterien interessant wird.

Investigations of the Solid Electrolyte Interphase Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy In situ Experiment on the Lithium-Based Solid Electrolyte LiPON

Fabian Michel,* Martin Becker, Juergen Janek, and Angelika Polity*

Lithium phosphorus sulfuric oxide nitride (LiPON) is prepared by radio frequency (RF) sputtering using a sputter target with compositions of 50 wt% Li_3PO_4 and 50 wt% Li_2SO_4 . Knowledge about the present phases at the solid electrolyte–lithium anode interface, the so-called solid electrolyte interphase (SEI), is achieved by performing an in situ sputtering of metallic lithium on the electrolyte and subsequently measuring the chemical bonding by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Information about the SEI is of essential interest to understand the process of lithium-ion conduction in the half cell. Therefore, the information about the formation of lithium phases in the SEI is crucial.


1. Introduction

Solid electrolytes are increasingly gaining importance for future battery cell concepts.^[1] Worldwide exploration of such materials is driven by the hope for improved safety, higher energy density (through the potential use of lithium as an anode material), and a wider operating temperature range. Lithium-based solid electrolytes are currently used in thin-film microbatteries, with the solid electrolyte glassy lithium phosphorus oxide nitride (LiPON), introduced by Dudney and Neudecker,^[2] being one of the popular choices for such applications. Due to the inherent safety and good thermal stability of LiPON and the resulting rapid charge transport, several systems based on LiPON are very promising.^[3]

F. Michel, Dr. M. Becker, Dr. A. Polity
Institute for Experimental Physics I
Justus-Liebig-University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany
E-mail: fabian.michel@exp1.physik.uni-giessen.de;
angelika.polity@exp1.physik.uni-giessen.de

F. Michel, Dr. M. Becker, Prof. J. Janek, Dr. A. Polity
Center for Material Research (ZfM/LaMa)
Justus-Liebig-University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

Prof. J. Janek
Institute of Physical Chemistry
Justus-Liebig-University Giessen
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.201900336>.

© 2019 The Authors. Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/pssb.201900336

Considering the multilayer structure of battery cells based on thin films, the reaction of the electrolyte with the anode is an important factor for solid-state battery performance. Nowadays, mostly used anode materials are carbon based or lithium alloys, which have been reported to form films with positive effects on the battery performance.^[4] This surface film then is commonly identified as the so-called solid electrolyte interphase (SEI). Manifold surface species are formed in contact between the solid electrolyte and the anode material.

The SEI layer acts as a conductor for Li^+ ions and an insulator for electron flow. Moreover, the SEI layer limits the electrolyte decomposition which in turn improves the cycle life performance, Coulombic efficiency, and safety of lithium-ion batteries. The SEI is known to grow in thickness or become nonprotective under certain battery operation conditions like prolonged electrochemical cycles, high temperature (above 60 °C), and high charge rates.^[4] This leads to a degradation of the half-cell performance. With regard to a possible use in all solid-state batteries, the information gained concerning the SEI plays an important role. A lot of groups focused their work on SEI-related investigations by use of different solid electrolytes. Schwoebel et al. and Sicolo et al. are working on the system LiPON.^[5,6] From their publications, it is known that various side reactions take place in contact between LiPON and metallic lithium.^[5,6] However, formation of an SEI is not a phenomenon limited to LiPON. Wenzel et al. were dealing with solid electrolytes $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$,^[7] $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$,^[8] and $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$.^[9] The formation of an SEI was also obtained for these lithium-based solid electrolytes.

Here, we will focus on the SEI between the lithium-based sulfur-containing LiPON-like solid electrolyte lithium phosphorus sulfuric oxide nitride (LiPON) and metallic lithium. Its properties such as the composition and the high ionic conductivity ($\sigma_{\text{ion}} \approx 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) pretend to be more beneficial for lithium-based microbatteries than the properties of the well-known solid electrolyte LiPON (e.g., $\sigma_{\text{ion}} \approx 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$). The properties of the LiPON thin film and the dependency on its deposition parameters are already discussed in a previous publication.^[10]

2. Experimental Section

A sputter target with composition of 50 wt% Li_3PO_4 and 50 wt% Li_2SO_4 was used for thin-film fabrication via radio frequency

(RF) magnetron sputtering. The thin film was produced using argon and nitrogen as sputter gases. Soda-lime glass was mounted as the substrate in 5.3 cm distance of the sputtering target. The base pressure of the deposition chamber was in the range of 10^{-7} mbar. The composition of the thin film and information about the chemical bonds were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a PHI VersaProbe. X-rays were produced using an Al anode ($\text{Al K}\alpha = 1486.6$ eV). Measurements were performed with a source angle of 45° . The experiment was realized with charge neutralization on the sample surface, and all spectra were referenced to the carbon signal (C 1s) at 284.8 eV binding energy. The core peaks were analyzed using a nonlinear Shirley-type background, and peak positions and areas were obtained by a weighted least-square fitting of model curves (60% Gaussian and 40% Lorentzian) to the experimental data. For the in situ XPS measurement, the sample was mounted on a sample holder in front of a lithium foil, as shown in Figure 1. With this setup, we were able to deposit lithium on our sample using the argon ion gun of the XPS setup and additionally perform an in situ measurement of the modified sample surface without any contact to atmosphere. A more detailed description of this setup can be found in a previous study.^[7]

The photoelectron spectra were measured with 50 ms time per step, an energy step size of 0.2 eV, and a pass energy of 23.5 eV. To improve the signal-to-noise ratio, around 30 sweeps were performed for each signal. After the measurement of each signal, lithium was sputtered on top of the film. In situ argon-ion sputtering for lithium deposition was performed with an acceleration voltage of 4 kV of the argon ions. Lithium deposition was performed using different sputter time steps. The first three cycles were performed with a sputter time of 1 min. After that, five cycles with 2 min argon-ion sputtering were performed. For the last seven cycles, a sputter time of 5 min was chosen.

It should be noted that there was no voltage or any heating temperature applied to the sample. The reactions described later are therefore not triggered by any external force.

3. Results and Discussion

LiPON is a well-known type of glassy solid electrolyte.^[2,5,6,11–24] For the use in all solid-state batteries the behavior in contact with

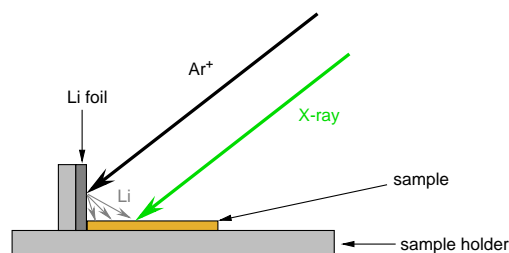


Figure 1. Scheme of the XPS setup for the in situ measurements. The sample is mounted in front of a lithium foil. Using the argon-ion gun, it is possible to deposit lithium on top of our thin film and investigate the modified surface using XPS.

the electrodes is crucial. Schwoebel et al. focused their work on the contact between LiPON and metallic lithium determining the changes using XPS.^[5] However, in contrast to Schwoebel et al., we additionally have sulfur in our glassy system. To clarify the amount of the different elements in our RF-sputtered thin film, their concentration was determined using XPS. The overall amount of the different elements as a function of the time of lithiation is shown in Figure 2. Evidently, the lithium content is increasing with lithiation time up to about 67 at% after 2880 s of lithiation. The amount of nitrogen and phosphorus is decreasing antiproportional to the increasing lithium. Oxygen is decreasing to around 30 at%. After about 800 s of lithiation, the amount of nitrogen and phosphorus is decreased to nearly 1 at%. However, the amount of sulfur is nearly constant at around 1 at% during the lithiation time.

An effect which is observable in all spectra is the slight shift of the signals toward higher binding energies, as shown in Figure 3. This shift can be related to charging effects.

In the following paragraphs, we want to take a closer look at the different photoelectron signals of the constituent elements and their evolution while proceeding the lithiation process. From previous works on LiPON, it is known that the photoelectron signals O 1s, N 1s, and P 2p are expected to change.^[5] Related to the addition of lithium on top new phases were detected.

Namely, a rising signal related to Li_3N was observed. Furthermore, a lithium oxide signal was detected in the oxygen signal of the glassy LiPON, and the phosphorus photoelectron signal showed a modification in its structure. With increasing lithium on top a phosphide phase was detected.^[5,6] Accordingly, we observe changes in all photoelectron signals evaluated in this work, O 1s, N 1s, S 2p, and P 2p, respectively, as shown in Figure 3a–d. In the following paragraphs, we will discuss these changes in more detail.

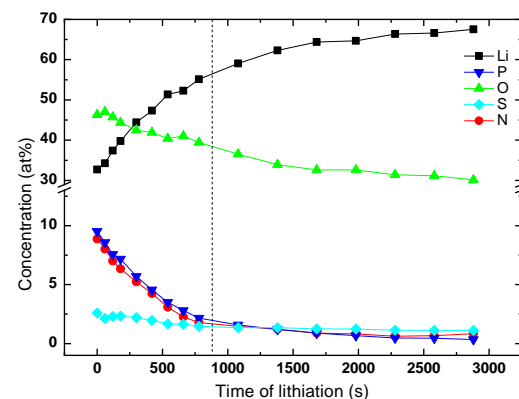


Figure 2. Bulk atomic fractions of the five elements in the LiPON thin film during the in situ experiment evaluated from XPS measurements. The lithium content is increasing rapidly with time of lithiation. Nitrogen and phosphorus concentrations decrease strongly, nearly proportional to the lithium increase. Oxygen and sulfur contents are also declining into a plateau, which can be related to the uprising phases of the SEI.

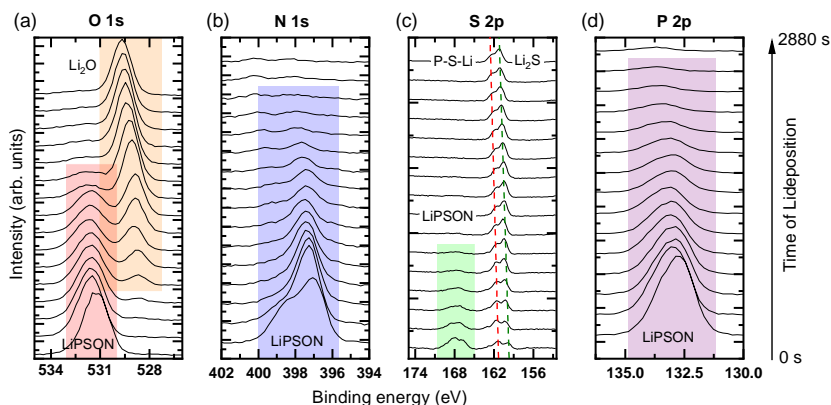


Figure 3. Evolution of the measured photoelectron signals during the lithiation process. As shown, there are no changes observable in the b) N 1s and d) P 2p signals, whereas the structure of the a) O 1s and c) S 2p photoelectron signals is changing and new species, e.g., Li_2O and Li_2S , are occurring. The step size of lithiation time in the diagram follows strictly the argon-ion sputter time mentioned in Experimental Section.

At first, we will focus on the nitrogen signal (N 1s) of our glassy film. As shown in Figure 3b, the nitrogen signal related to the LiPSON structure vanishes with time of lithiation. After a few steps of lithium deposition, no more nitrogen-related signals are observable. Therefore, the nitrogen in the LiPSON structure in contact with lithium does not react like the nitrogen in the LiPON structure, where an additional signal (assigned to a nitrogen bond in lithium nitride Li_3N) is rising at about 394 eV binding energy.^[5] However, the network containing double- and triple-coordinated nitrogen is decomposed.

The more or less same behavior is observed for the phosphorus signal, as shown in Figure 3d. The LiPSON-related signal structure vanishes after a few steps of lithiation, and there is no signal left in the P 2p region. Schwobel et al.^[5] detected a new signal structure at ≈ 127 eV binding energy. This new signal was attributed to phosphides, i.e., Li_3P . In the system LiPSON, this additional signal is not detected after the exposure to lithium metal, so we tentatively exclude side products containing phosphorus to be formed during the lithiation process.

The phosphorus signal is detected for a few more lithiation steps than nitrogen. This seems reasonable, because nitrogen is placed below the surface and the phosphorus is placed directly at the surface of the LiPSON thin film. The information depth of the XPS method is about 10 nm, and due to the in situ lithiation process, only about 0.25 nm min^{-1} lithium is deposited on top of the investigated thin film. This deposition rate was calculated from XPS measurements of such in situ lithium deposition on MgO single-crystal substrates. One has to assume that the deposition rate of 0.25 nm min^{-1} is just an estimation for a purely metallic overlayer. This procedure of thickness calculation is already reported in studies by Wenzel et al.^[7] Due to the use of different substrates during this in situ experiment, the final deposition rate can be slightly different.

On the contrary, we observe a new signal structure rising in the oxygen region, as shown in Figure 3a. The LiPSON-related signal at around 531.5 eV decreases with time of lithiation, and

after a few seconds, a side product structure at 529.7 eV can be identified. This structure is related to Li_2O . The formation of this side product is known from previous theoretical and experimental publications.^[5,6,24] The small amount of sulfur seems not to have a significant effect on the side reaction of the additional lithium offered due to lithiation and the surface oxygen contained in the LiPSON thin film. Thus, the oxygen in our LiPSON thin film shows similar reactions known from LiPON thin films.^[5,6]

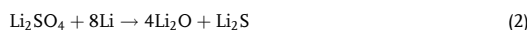
The most evident changes are detected in the photoelectron signal of sulfur. In Figure 3c, it is shown that the LiPSON-related sulfur signal decreases immediately upon surface lithiation, and a new structure at lower binding energies is formed. The signal at around 160 eV thereby is related to a sulfide, e.g., Li_2S . The signal at 161.5 eV is attributed to a $\text{P}-\text{S}^--\text{Li}^+$ bond.^[25]

Altogether, the findings of the individual signals upon lithiation underline that the LiPSON network at the surface is decomposed, and an SEI containing Li_2S and Li_2O is formed. Li_2O is known for its poor electronic conductivity. Considering the fact that a weak electronic conductivity is aimed at for applications Li_2O may not be a bad candidate. However, because of its also poor ionic conductivity in the range of $10^{-9} \text{ S cm}^{-2}$ Li_2O is not the species of choice upon SEI formation.^[26] The same holds true for the Li_2S phase. Therefore, the ionic conductivity of the formed SEI does not satisfy the essential properties of a thin film, which has a positive effect on the battery properties.

One possible reason for the formation of Li_2S and Li_2O might be the fact that at the surface of the LiPSON thin films nearly the same structures as for LiPON are present, e.g., a PO_4 tetrahedral structure.^[6] From former works, it is known that phosphorus is replaced by sulfur in our LiPSON thin films.^[10] Due to this, we state that at the surface, only phosphorus, oxygen, and sulfur exist. Consequently, the reaction between the lithium offered by the lithiation process proceeds primarily with the oxygen and sulfur species from the structures at the surface. If one considers the Gibbs energies from similar structures, the reaction products Li_2O and Li_2S may be the preferred ones. A negative

Gibbs energy indicates a reaction which is expiring spontaneously. The Gibbs energies of the similar structures H_2S and H_2O are way more negative than the Gibbs energies of H_3N and H_3P .^[27] Because of this, one cannot observe a signal related to Li_3N or Li_3P in the spectra.

We propose the following reactions between lithium and the LiPSON thin film at the surface



However, no Li_3P -related signal is monitored in the P 2p photoelectron signal, so the second reaction might be the more prominent one at the interface between LiPSON and metallic lithium which also makes sense if the Gibbs energies of similar structures were considered.

In summary, one must consider that the known LiPON-like SEI formation does not apply for the contact of LiPSON and lithium. Here, one has to respect the fact that ion-isolating species, e.g., Li_2O and Li_2S , form at the interface prominently. Related to this behavior LiPON as a glassy electrolyte seems to be the superior choice for thin-film solid-state batteries compared with LiPSON.

4. Conclusions

After exposing a LiPSON thin film to metallic lithium, we found evidence for different chemical reactions at the surface. Similar to LiPON, a clear decrease in the amount of network-forming structure units was visible. The reactions between LiPSON and metallic lithium lead to a decomposition into smaller units like Li_2O and Li_2S . However, LiPON-typical reaction products like Li_3P and Li_3N were not detected. The small amount of sulfur is responsible for the formation of a different SEI, containing only Li_2S and Li_2O phases. Considering the SEI formation at the glassy electrolyte LiPON in contact with metallic lithium, the formation of the SEI for LiPSON in contact with metallic lithium is not as beneficial. However, the SEI formation of LiPSON and metallic lithium so far is not a well-studied process and further investigations have to be conducted. A possible solution for the negative influence of the SEI could be a protection layer in between the solid electrolyte and metallic lithium. Investigations to tackle this problem are ongoing.

Acknowledgements

Financial support was provided by the DFG via GRK (Research Training Group) 2204 "Substitute Materials for sustainable Energy Technologies." The authors thank the group of Professor Mollenhauer for helpful discussions.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

inorganic solid electrolytes, lithium phosphorus sulfuric oxide nitride, solid electrolyte interphases, X-ray photoelectron spectroscopy

Received: June 14, 2019

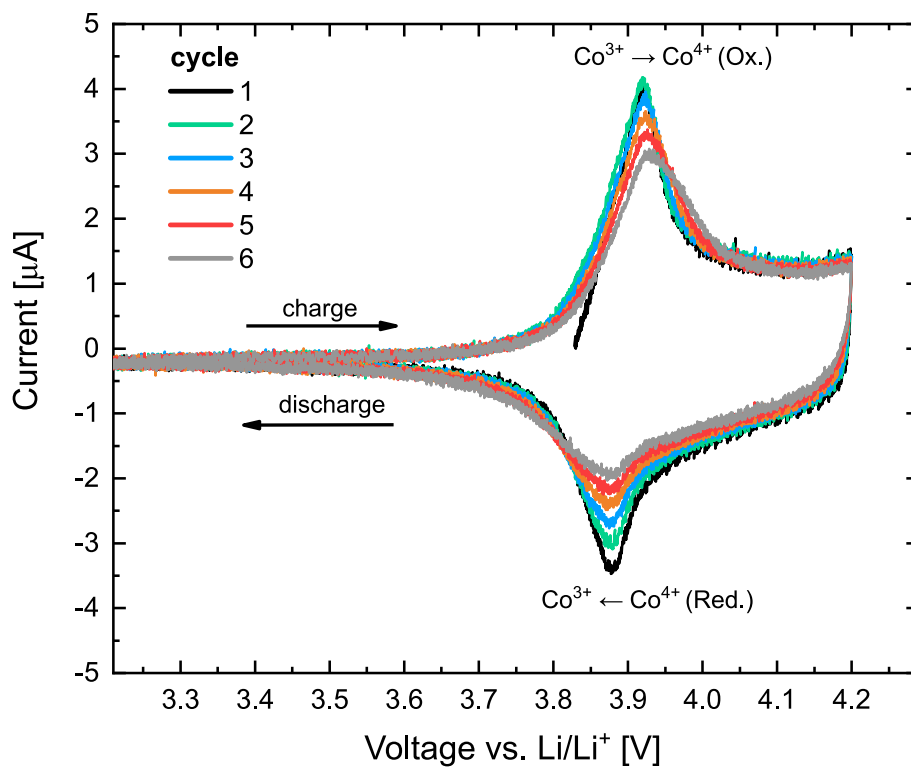
Revised: September 26, 2019

Published online:

- [1] J. Janek, W. Zeier, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 16141.
- [2] N. J. Dudney, B. J. Neudecker, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 479.
- [3] J. G. Kim, B. Son, S. Mukherjee, N. Schuppert, A. Bates, O. Kwon, M. J. Choi, H. Y. Chung, S. Park, *J. Power Sources* **2015**, *282*, 299.
- [4] V. A. Agubra, J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 153.
- [5] A. Schwoebel, R. Hausbrand, W. Jaegermann, *Solid State Ionics* **2015**, *273*, 51.
- [6] S. Siculo, M. Fingerle, R. Hausbrand, K. Albe, *J. Power Sources* **2017**, *354*, 124.
- [7] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, J. Janek, *Solid State Ionics* **2015**, *278*, 98.
- [8] S. Wenzel, D. A. Weber, T. Leichtweiss, M. R. Busche, J. Sann, J. Janek, *Solid State Ionics* **2016**, *286*, 24.
- [9] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiss, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 2400.
- [10] F. Michel, M. Becker, F. Kuhl, J. Janek, A. Polity, *Phys. Status Solidi B* **2019**, *256*, 1900047.
- [11] Y. Su, J. Falgenhauer, T. Leichtweiss, M. Geiss, C. Lupo, A. Polity, S. Zhou, J. Obel, D. Schlettwein, J. Janek, B. K. Meyer, *Phys. Status Solidi B* **2017**, *254*, 1600088.
- [12] P. Knauth, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 911.
- [13] S. J. Yoo, J. W. Lim, Y.-E. Sung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 477.
- [14] C. G. Granqvist, *Thin Solid Films* **2014**, *564*, 1.
- [15] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiss, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, B. K. Meyer, *Solid State Ionics* **2015**, *282*, 63.
- [16] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 257.
- [17] T. Pichonat, C. Lethien, N. Tiercelin, S. Godey, E. Pichonat, P. Roussel, M. Colmont, P. A. Rolland, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 231.
- [18] N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, A. Durán, F. Munoz, *Solid State Ionics* **2013**, *233*, 73.
- [19] B. C. Bunker, D. R. Tallant, C. A. Balfe, R. J. Kirkpatrick, G. L. Turner, M. R. Reidmeyer, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, *70*, 675.
- [20] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2011**, *186*, 29.
- [21] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid State Ionics* **2012**, *206*, 72.
- [22] H. Unuma, K. Komori, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* **1987**, *95–96*, 913.
- [23] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, T. Shiga, *Solid State Ionics* **2011**, *191*, 49.
- [24] K. Leung, A. J. Pearce, A. A. Talin, E. J. Fuller, G. W. Rubloff, N. A. Modine, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1956.
- [25] R. Koerver, F. Walther, I. Aygun, J. Sann, C. Dietrich, W. G. Zeier, J. Janek, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22750.
- [26] B. A. Boukamp, R. A. Huggins, *Phys. Lett.* **1979**, *72A*, 464.
- [27] P. Atkins, J. De Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed., Oxford University Press, Oxford, New York **2006**, ISBN: 9780198700722.

5.3 Publikation III: Structural and electrochemical characterization of rf magnetron sputtered LiCoO₂ thin films

F.Michel, M. Couturier, M. Becker, J. Janek, and A. Polity, *Structural and electrochemical characterization of rf magnetron sputtered LiCoO₂ thin films*, submitted to Journal of Applied Physics 2020



Publikation III befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung von LCO, welches seine Anwendung ebenfalls in Festkörperbatterien als Aktivmaterial für die positive Elektrode findet. Um die zu untersuchenden LCO-Dünnschichten herzustellen, wurde auch hier auf die Methode der Kathodenzerstäubung zurückgegriffen. Durch Anpassung der Gasflüsse und Substrattemperaturen in den einzelnen Prozessen, wurde die Auswirkung dieser Parameter auf die elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Das Ziel dieser Arbeit, Kathodenschichten mit möglichst hoher Lade-/Entladekapazität und stabilem Lade- bzw. Entladeprozess zu produzieren, konnte im Vergleich mit den Literaturangaben annähernd erreicht werden. Verschiedene Veröffentlichungen zeigen stark variierende Kapazitäten in Abhängigkeit von Substratmaterial, Herstellungsparametern und Messparametern [23, 24]. Die für diese Arbeit hergestellten LCO-Dünnschichten wurden auf einem Saphirsubstrat, welches mit einer Platinschicht von 100 nm Dicke bedeckt wurde, abgeschieden. Anhand von Röntgendiffraktometrie und Raman-Spektroskopie wurden Informationen über die vorliegende LCO-Phase sowie die Orientierung der Kristallite gewonnen. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Dünnschichten ab einer Substrattemperatur von circa 450 °C vorzugsweise eine (104)-Orientierung aufweisen und es sich bei der vorliegenden Phase um die den Ladungstransport begünstigende rhomboedrische Hochtemperaturphase handelt. Die Lade- und Entladekapazität der Schichten wurde mittels Durchführung von Zyklovoltammetrie-Messungen bestimmt. Es ergaben sich maximale Entladekapazitäten von 70 mAh/g ($31,5 \mu\text{Ah}/\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$) für den ersten Zyklus. Mit zunehmender Zyklenzahl konnte ein Kapazitätsverlust von 0,7 % pro Zyklus festgestellt werden, wobei die Coulombeffizienz, also das Verhältnis von Entlade- zu Ladekapazität bei 93 % in jedem Zyklus lag. Nach dem 20. Zyklus betrug die Entladekapazität aufgrund des bereits erwähnten geringfügigen Kapazitätsverlustes nur noch 60 mAh/g ($27 \mu\text{Ah}/\text{cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$). Insgesamt konnten die untersuchten Zellen in einem Spannungsbereich von 3,5 - 4,2 V betrieben werden.

Structural and electrochemical characterization of rf magnetron sputtered LiCoO₂ thin films

F. Michel,¹ M. Couturier,¹ M. Becker,¹ and A. Polity¹

Institute for Exp. Physics I and Center for Materials Research (LaMa), Justus-Liebig-University Giessen, Germany

(Dated: 6 December 2019)

LiCoO₂ thin films have been grown by rf-magnetron sputter-deposition on platinum-coated Al₂O₃ (c-sapphire) substrates. Deposition parameters such as substrate temperature and the partial pressure ratio between O₂ and Ar were varied in order to find suitable parameters for a cathode offering reversible intercalation and deintercalation of lithium ions. Structural characterization was carried out using X-ray diffraction and Raman spectroscopy, revealing that the orientation as well as the crystallinity of the deposited LiCoO₂ films can be influenced by varying the O₂/Ar ratio and simultaneously applying a sufficient substrate temperature during deposition. Furthermore, both the atomic composition and the atomic distribution were determined using X-ray photoelectron spectroscopy and secondary ion mass spectrometry. Results showed that the films possess surface contaminations of Li and oxygen-rich compounds but have a homogeneous atomic distribution throughout the depth profile. For electrochemical characterization, LiCoO₂ thin films were charged and discharged against lithium metal while using a liquid electrolyte consisting of LiPF₆ dissolved in a mixture of ethylene carbonate/dimethyl carbonate with a molar fraction of 1:1. Reversible discharge capacities in the order of up to 70 mAh/g or 32.40 μAh cm⁻² μm⁻¹ could be achieved for optimized LiCoO₂ thin films.

Keywords: cathode material, electrochemical properties, LCO, sputter deposition.

I. INTRODUCTION

As known, the rechargeable lithium-ion battery (LIB) is the most representative candidate when it comes to powering portable, electrical devices such as cell phones or laptops. LiCoO₂ proposed by Goodenough et al. in 1980, was the first commercially used cathode material in such a lithium-ion battery. Even today, LiCoO₂ is one of the most important cathode materials due to its high energy density (125 Wh/kg, 440 Wh/l), the high reversible capacity (140 mAh/g) and an achievable battery voltage of over 4 V¹. However, due to the ever increasing energy needs of humanity, it is important to further increase the energy density and to continue to ensure or even improve the safety of the batteries. These ideas should be satisfied by the so-called all-solid-state-battery (solid state battery), a battery made entirely of solid state materials. Easy miniaturization, no leakage of electrolyte or ignition, and prolonged lifetime are the major advantages that result from the use of a solid electrolyte. In recent years there has been a severe interest in the application of thin-film cathodes in micro-electromechanical systems (MEMS), smart cards or implantable medical devices. For example, a miniaturized solid state battery should serve as a so-called "on-chip power supply element" and enable a direct emergency power supply². LiCoO₂ is an extremely promising cathode material due to its excellent electrochemical properties. To date, many studies have focused on LiCoO₂ thin-film cathodes fabricated using common techniques such as rf-magnetron sputtering³⁻⁵, PLD^{6,7}, spray methods⁸, sol-gel coating⁹ and chemical vapor deposition^{10,11}. LiCoO₂ crystallizes in the rhombohedral high temperature (HT) or cubic low temperature (LT) phase, depending on the manufactur-

ing conditions. In battery applications, the HT phase is preferred because of its suitable electrochemical properties such as increased capacity and better cycle stability compared to the LT phase. Furthermore, there is a desire to obtain the HT-LiCoO₂ film in a suitable orientation in growth direction, since the efficiency of the Li⁺ diffusion can be further enhanced. An overview of the properties of rf sputtered LCO is given by Julien et al.¹². In this paper, we will investigate the deposition of LiCoO₂ thin films via rf-magnetron sputtering on heated platinum-coated c-sapphire substrates. Compared to the parameters given in Julien et al. we gain additional information about the thin film by use of a different substrate and deposition temperature. Structural characterization of the films was carried out as a function of the substrate temperature and the oxygen-to-argon ratio during the deposition. Elemental distribution of atomic compounds near the surface of optimized films were analyzed. Also the electrochemical performance of a LiCoO₂ film was evaluated.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

LiCoO₂ thin films were produced via rf-magnetron sputtering. Stoichiometric LiCoO₂ with a purity of 99.7% from the company Kurt J. Lesker was used as sputtering target. C-sapphire (Al₂O₃) has been coated with a dense layer of 100 nm platinum and was used as substrate. The platinum layer served as a current collector and was realized by a rf sputtering process of a metallic platinum target using 200 sccm Ar and a power density of 0.55 W/cm². For the deposition of the LiCoO₂ thin films the substrate deposition temperatures (407, 432,

454 and 471 °C), as well as the partial pressure ratio between the O₂ reactive gas and the Ar sputter gas (0:1, 1:1, 1:2, 1:3 and 1:4) were varied. A sputtering power density of 2.2 W/cm² was applied to the LiCoO₂ target. In a prior work the sputtering power and working pressure were determined as sufficient for these values. Also the optimal temperature range for our setup was identified at about 400 to 460 °C. If one considers the temperature range of Zhu et al.¹³ the temperature range in this work seems reasonable. The gas working pressure during deposition was set constant to 10⁻³ mbar. The substrate temperature was measured in advance, contacting the platinum surface of the substrates with a thermocouple while heating to the desired values. Raman spectroscopy was used to specify the thin films possible structural components such as LT-LiCoO₂, HT-LiCoO₂ and Co₃O₄. Light with the wavelength of 514 nm was produced by an Ar-ion laser and focused to a 15.9 μm² sized spot on the thin films surfaces, resulting in a power density of approximately 84 mW/μm². The crystalline phase and the orientation of the produced thin films were examined by X-ray diffraction (XRD) in Bragg-Brentano geometry using a Siemens Bruker D5000. Aluminum K_α radiation (K_α = 1486 eV) was accelerated on the films surfaces while the angle of incidence was changed with a rate of 2 °/min. Information concerning the chemical bonds were determined via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) by use of a PHI VersaProbe. X-rays were produced using an Al-anode (K_α = 1486 eV). Measurements were performed with a source angle of 45°. All experiments were realized with charge neutralization on the sample surface and all spectra were referenced to the carbon signal (C 1s) at 284.8 eV. Depth profiles were measured via in situ argon ion etching with acceleration voltage of 1 kV. Atomic distribution of the films was determined performing secondary-ion mass spectrometry (SIMS). The surface morphology, cross section and thus the thickness of thin films were examined by scanning electron microscopy (SEM) using a Zeiss-Merlin setup. Surface roughness was evaluated utilizing atomic force microscopy (AFM). For LiCoO₂ cathodes with a defined electrode area, substrates were provided with a temperature stable ceramic mask during the LiCoO₂ sputter deposition, resulting in electrode areas of 6 x 5 mm². Electrochemical half cells were then assembled following the scheme in Fig.1. Fiberglass filters served as a separator and 1 M LiPF₆ in ethylene carbonate/ dimethyl carbonate (EC/DMC, 1:1 by vol.%) was used as the electrolyte. The charge/discharge testing and cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out using a VMP300 potentiostat. The cells were cycled over the voltage range of 3.5 - 4.2 V at a specific current of 11.6 μA/cm² or rather 0.35 C. For CV measurements a sweep rate of 1 mV/s was used.

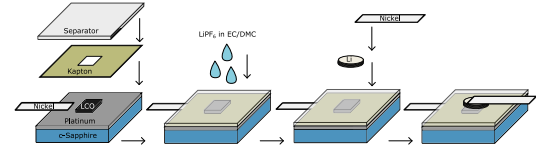


FIG. 1. Schematic representation for the construction of electrochemical half cells with the sequence LiCoO₂|separator + LiPF₆ in EC/DMC|Li.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structure and morphology

Figure 2(a) shows the growth rate of LiCoO₂ depending on the used O₂/Ar ratio at a present substrate temperature of 454 °C during deposition. Film thicknesses were determined using SEM images of the breaking edges of the samples, cf. exemplary inset in Fig.2(a). An increase of the growth rate (9 - 20 nm/min) can be observed when the O₂/Ar ratio is changed from 1:1 to 0:1.

Since the working pressure was set constant, the mean

$p(\text{O}_2) : p(\text{Ar})$	$d(\text{LiCoO}_2)$ [nm]
1:1	524
1:2	561
1:3	590
1:4	653
Ar	1195

TABLE I. Film thicknesses of LiCoO₂ deposited at 454 °C for one hour, depending on the O₂/Ar ratio used.

free path of particles was not influenced. The increasing growth rate with decreasing O₂/Ar ratio can thus simply be attributed to an increased amount of Ar ions, which are mainly responsible for the removal of atoms or clusters out of the LiCoO₂ target. Fig. 2(b) reveals a rather small increase on the growth rate (8 - 9 nm/min) when the substrate temperature is enhanced from 407 °C up to 471 °C. Consequently the increased kinetic energy of the film forming particles led to increased film thicknesses. According to these results desorption processes can most likely be excluded. Resulting thicknesses of the thin films for a sputter duration of one hour at 454 °C are shown in Tab I. Fig. 3(a) shows the Raman spectra of the LiCoO₂ thin films which were grown for one hour under the different O₂/Ar partial pressure ratios while applying a constant substrate temperature of 454 °C. Factor-group analysis of the lattice vibrations in rhombohedral HT-LiCoO₂ with the space group $R\bar{3}m$ reveals two Raman active vibrational modes, A_{1g} and E_g. The A_{1g} and E_g modes are caused by the vibration of oxygen-atoms along the c-axis and along the a-b plane in the LiCoO₂ lattice, respectively¹⁴. As shown in Fig. 3(a) the A_{1g} and E_g modes of HT-LiCoO₂ are observed at 595 cm⁻¹ and 488 cm⁻¹, respectively. With

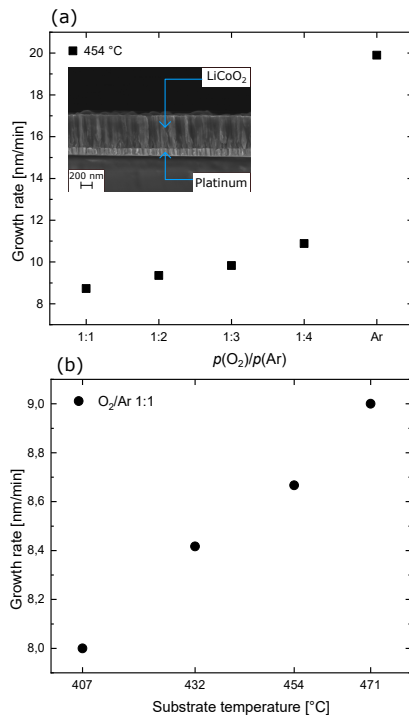


FIG. 2. Growth rate of sputtered $LiCoO_2$ thin films with respect to the used O_2/Ar ratio (a) and the substrate temperature (b) during deposition.

increasing proportion of oxygen in the sputter chamber during deposition an increase of the modes intensity can be observed. Most likely an oxidation of the target surface occurs, suppressing the formation of Co_3O_4 and thus favoring the formation of $LiCoO_2$ ¹⁵. Also it has to be considered that increasing the oxygen partial pressure can lead to an increase of the Li/Co ratio in $LiCoO_2$ as it was already observed by Liao et al.¹⁶. In addition, a change of the absorption coefficient α takes place when the Li/Co ratio is changed¹⁴. At a photon energy of 2.41 eV (514 nm), which was used during the Raman experiments, for $x = 0.87$ and $x = 0.53$ in Li_xCoO_2 the resulting values for α are $0.16 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ and $0.34 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, respectively¹⁷. The penetration depth of the laser can then be calculated to 62.5 nm for $x = 0.87$ and 29.4 nm for $x = 0.53$. The minimum film thickness for the examined $LiCoO_2$ films in Fig. 3(a) is 524 nm. Consequently the absorption coefficient α of $LiCoO_2$ films which were sputtered under high oxygen partial pressure might be increased thus leading to a detection of additional vibrational modes of oxygen-atoms in deeper regions of these samples. Fig. 3(b) shows the Raman spectra of $LiCoO_2$ thin films sputtered at differ-

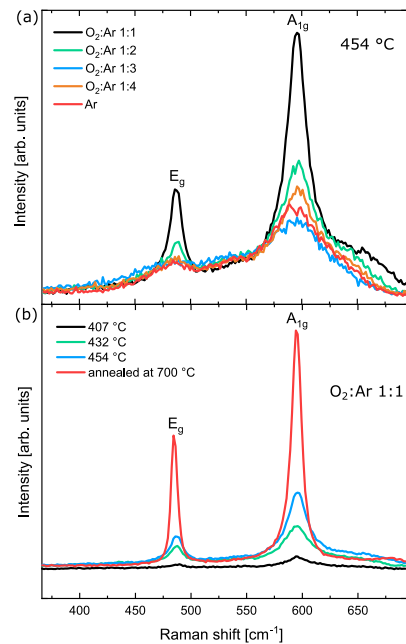


FIG. 3. Raman spectra of $LiCoO_2$ films, deposited under different O_2/Ar ratios at 454 °C (a) and deposited at different substrate temperatures at a constant O_2/Ar ratio of 1:1 (b).

ent substrate temperatures as well as the spectra of a $LiCoO_2$ thin film post-annealed at 700 °C. With increasing temperature an increase of the A_{1g} and E_g modes can be observed, indicating a gain in crystallinity of the thin films. Through the post annealing the formation of the HT-phase could be further improved. Raman modes of LT- $LiCoO_2$ and Co_3O_4 as determined experimentally by Mendoza et al. are not observed for the deposited films¹⁸. In addition to Mendoza et al. a Raman study of LCO thin films is shown by Pan et al. where a clear difference between the signal structure presented in there and the signal structure obtained from our samples is visible¹⁹. According to the Raman results $LiCoO_2$ thin films mainly consist of HT- $LiCoO_2$, if a homogeneous growth through the entire depth profile is assumed. While the formation of LT- $LiCoO_2$ during sputtering at a substrate temperature of 454 °C seems to be highly unlikely^{20,21}, the formation of Co_3O_4 might not be entirely excluded. A formation of Co_3O_4 at the interface between the substrate and the $LiCoO_2$ thin films could already be observed²² and is, because of the low penetration depth of the Raman laser, not detectable with our experimental Raman setup.

Fig. 4(a) shows the X-ray patterns of the $LiCoO_2$ thin films deposited for one hour under different O_2/Ar partial pressure ratios while applying a constant substrate

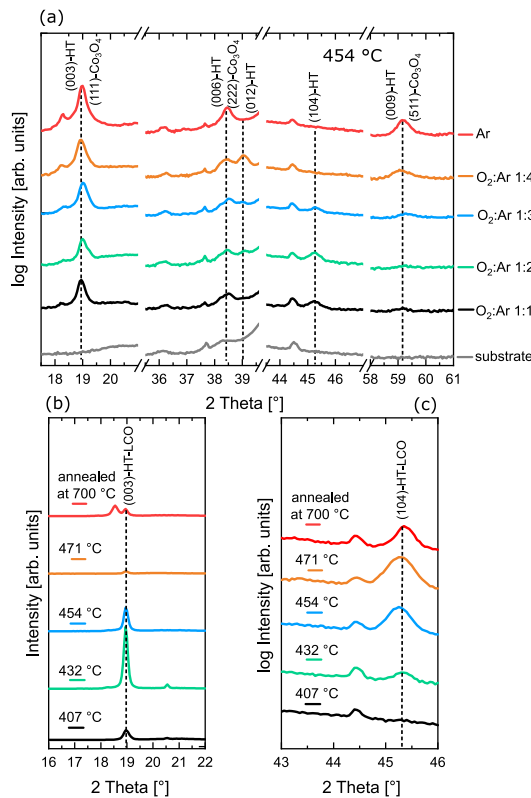


FIG. 4. XRD spectra of LiCoO₂ thin films, deposited under different O₂/Ar ratios at 454 °C (a) and deposited at different substrate temperatures at a constant O₂/Ar ratio of 1:1 (b, c).

temperature of 454 °C. Polycrystalline HT-LiCoO₂ and Co₃O₄ exhibit X-ray reflexes under nearly the same Bragg angles which makes it very difficult to distinguish between these two materials based on XRD results²³. According to the Raman results shown, the existence of Co₃O₄ in deeper regions of the sample can not be excluded. Thus, HT-LiCoO₂ as well as Co₃O₄ were considered for the XRD peak classification. The LiCoO₂ thin films show reflexes at angles of 19 °, 38.5 ° and 59.3 °, respectively, which might either be attributed to (003)-oriented HT-LiCoO₂ in first, second and third order or to (111)-, (222)- and (511)-oriented Co₃O₄, cf. Fig. 4(a). Assuming these reflexes originate from Co₃O₄ might be meaningful especially for the thin films produced with less oxygen or even pure Ar, since a reducing environment can lead to the formation of Co₃O₄¹⁵. Nevertheless with increasing the O₂/Ar ratio an increase in the (104) orientation, favorable for LIBs, can be observed. Figs. 4(b) and (c) show the influence of the substrate

temperature on the (003) and (104) peak intensity when sputtering occurred under an O₂/Ar ratio of 1/1. Excluding the film deposited at 407 °C a decrease in (003) and an increase in (104) orientation with rising substrate temperature is observed. Optimized LiCoO₂ thin films

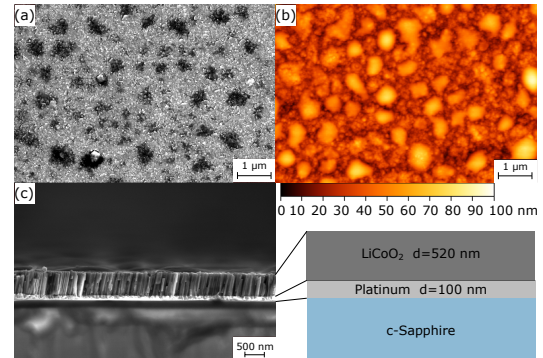


FIG. 5. Surface morphology of an optimized LiCoO₂ thin film recorded via SEM (a) and AFM (b) and a cross section of the sample with the layer sequence c-sapphire|platinum|LiCoO₂.

were repetitively sputtered at a substrate temperature of 454 °C and an O₂/Ar ratio of 1/1, showing high intensity Raman modes as well as a mixture of (003)- and (104)-oriented LiCoO₂ grains, i.e. a reproduction of the thin films structural properties could be achieved. The surface of an optimized film is shown in Fig. 5 via REM (a) and via AFM (b), revealing a dense layer of LiCoO₂ with atomic agglomerations with diameters of up to 400 nm on the surface. In a cross section of the thin film a Volmer-Weber island growth mechanism of LiCoO₂ on platinum layer is visible, cf. Fig. 5(c). This growth mechanism was observed previously for LiCoO₂ sputtered onto a platinum layer²⁴. The surface agglomerations might be a consequence of the island growth mechanism and could be reduced with a reduction of the sputtering power and thus the growth rate. Yet an average surface roughness of 8.2 nm could be estimated for the optimized LiCoO₂ film.

B. Phase determination via XPS

The XP spectra of an optimized thin film are shown in Fig. 6. Beside the XP-signal of the surface three additional spectra were recorded, each after 120 s of Ar⁺-etching. Fig. 6(a) shows the Co 2p core levels with its components 2p_{3/2} and 2p_{1/2} at binding energies of 780 eV and 795.5 eV which arise as a result of the spin-orbit coupling. The accompanying satellite structures at 789 eV and 804 eV can be attributed to Co³⁺ as it is expected for LiCoO₂. The intensity of the Co 2p photoelectron signal is increased continuously when Ar⁺ etching was accomplished, indicating the presence of phases without Co on

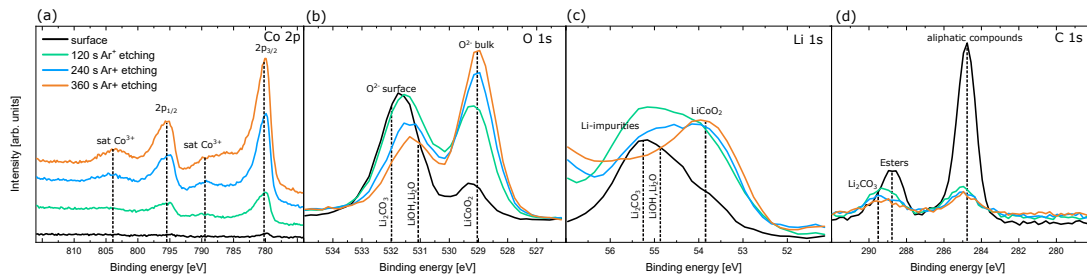


FIG. 6. Photoelectron signals Co 2p (a), O 1s (b), Li 1s (c) and C 1s (d) of the optimized LiCoO₂ thin film. Beside the surface signal (black) three additional spectra (green, blue, orange) were recorded, each after 120 s of Ar⁺ etching.

the surface of the film. The O 1s spectrum of the film exhibits two peaks labeled O²⁻-surface and O²⁻-bulk at binding energies of 529 eV and 531.6 eV. O²⁻-bulk can be attributed to lattice oxygen in the LiCoO₂ network while O²⁻-surface arises as a consequence of oxygen containing surface species such as Li₂CO₃, LiOH and Li₂O²⁵. The Li 1s signal of the LiCoO₂ surface in Fig. 6(c) occurs at a binding energy of 55 eV while the Li 1s photoelectron of LiCoO₂ is expected to arise at binding energies of approximately 54 eV^{26,27}. As already described for the O 1s signal, species Li₂CO₃, LiOH and Li₂O can be obtained within the Li 1s signal in the surface region of the thin film, shifting the signal to higher binding energies. For the C 1s spectrum of the analyzed film three different types of carbon-containing species can be observed. A strong peak arises due to the contamination of the surface by aliphatic compounds at 284.8 eV. Furthermore a contamination of esters as well as the already specified compound Li₂CO₃ are observed at binding energies of 288.9 eV and 289.6 eV, respectively. In summary the LiCoO₂ thin films possess surface contaminations of Li₂CO₃, LiOH and Li₂O which are still detectable after 360 s of Ar⁺ etching, implying that just a few nm of the thin film were removed by the etching process. These circumstances hinder a meaningful evaluation of the atomic concentration of Li, Co and O in the LiCoO₂ thin film. Nevertheless, mass spectrum of the thin film was recorded via SIMS in order to obtain the atomic relation between Co and Li, revealing a homogeneous distribution of Li and Co through the entire depth profile of the sample (not shown here).

C. Electrochemical characterization

The measured cyclic voltammogram of the electrochemical half cell containing the optimized LiCoO₂ thin film as a positive electrode is shown in Fig. 7. The characteristic oxidation peak during charging can be observed at a voltage of 3.92 V vs. Li/Li⁺. The reduction peak during the discharge occurs at 3.88 V, which yields a peak separation of about 40 mV characteristic for HT-LiCoO₂²⁸.

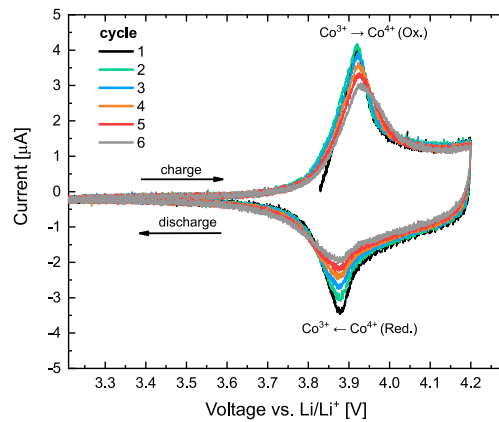


FIG. 7. Cyclic voltammogram of the optimized LiCoO₂ thin film. The cyclic voltammogram was recorded using a sweep rate of 1 mV/s.

The charge and discharge capacities of the electrochemical half cell containing the optimized LiCoO₂ thin film are shown in Fig. 8. For calculating the mass of the 524 nm thick LiCoO₂ film, the gravimetric density was estimated to be approximately 4.5 g/cm³ (90 % of the literature value). Consequently the used specific current of 11.6 μA/cm² corresponded to a charge rate of 0.35. Fig. 8(a) displays the charge curves of the cell for the first 20 cycles. The charge plateau is found to be at 3.9 V. The charge capacities reached for the different cycles can be read off at the intersections between curves and the upper axis of abscissae in units of mAh/g. While upon the first charge, a capacity of 72 mAh/g or 32.4 μAh cm⁻² μm⁻¹ can be observed, the capacity continuously faded by 0.7 % per cycle down to a value of 62 mAh/g or 27.9 μAh cm⁻² μm⁻¹ for the 20th cycle. Discharging the cell for the first time delivered a discharge capacity of 70 mAh/g or 31.5 μAh cm⁻² μm⁻¹. Cycling of the cell delivered a capacity fading of 0.7 % per cycle, similar to the behavior of the charge capacity.

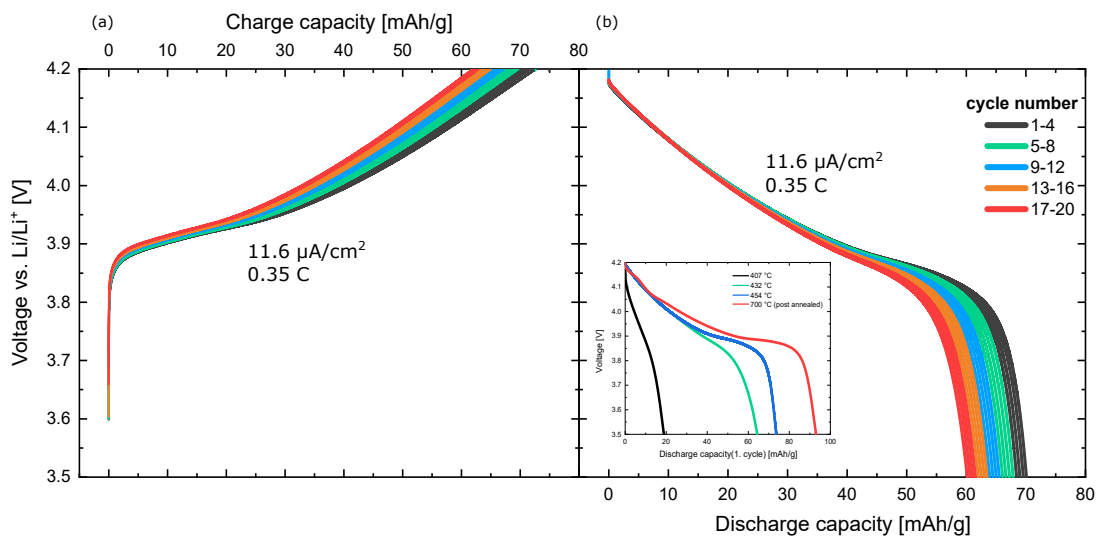


FIG. 8. Charging (a) and discharging (b) curves of an electrochemical half cell including the optimized LiCoO_2 thin film. The cell with the sequence $\text{LiCoO}_2|\text{separator} + \text{LiPF}_6 \text{ in EC/DMC}|\text{Li}$ was cycled over the voltage range of 3.5 - 4.2 V at a specific current of $11.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ or rather 0.35 C.

The corresponding coulomb efficiency is roughly 93% for every charge/discharge cycle. The obtained discharge capacities of the first cycle are higher than for a sputter power optimized LCO thin film like it is shown in Jan et al.²⁹. Although the discharge capacities in Zhu et al. are quite higher than for the thin films presented in this work, the coulombic efficiency of 93 % is higher in this case¹³. However, the capacity fading in the publication of Zhu et al. is even bigger ($\approx 3.7\%$)¹³ than for the films reported in here ($\approx 0.7\%$). Most likely, this capacity fading is related to a degradation of the electrolyte used and might be further reduced by lowering this degradation. Additionally to the discharge curves of the optimized LiCoO_2 thin film, Fig. 8(b) contains an inset showing the discharge curves of LiCoO_2 sputtered under different substrate temperatures as well as a post-annealed LiCoO_2 film. One can observe that the substrate temperature leads to an increase in the discharge capacity. This can most likely be understood in terms of the higher crystallinity of these films, which allows a more efficient intercalation and deintercalation of Li^+ within the LiCoO_2 network. The highest discharge capacity of 93 mAh/g or $41.85 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ can be found for the electrochemical cell including the post-annealed LiCoO_2 thin film. By post annealing a further increase of discharge capacity due to a almost higher crystallinity of the deposited films can be observed. So one has to decide if a higher deposition temperature or a post annealing step is suitable for production of high discharge capacity LCO material. Regarding the review on rf sputtered LCO thin films by Julien et al. a new substrate/thin film combination at

different substrate temperatures and Ar/ O_2 ratios was tested obtaining a moderate discharge capacity of about $32.4 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ for the films deposited at substrate temperature of 454°C and $41.85 \mu\text{Ah cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ for the post annealed films¹². The experimental conditions and results are finally listed in the following table (Tab. II).

IV. CONCLUSION

The rf-magnetron sputter deposition of LiCoO_2 thin films was successfully optimized by adjusting the deposition parameters such as substrate temperature and the oxygen-to-argon ratio in the plasma. By using a substrate temperature of 454°C and adding oxygen as a reactive gas to the deposition, the formation of rhombohedral HT- LiCoO_2 as well as (104)-orientated LiCoO_2 grains could be established. Best results were obtained for an O_2/Ar partial pressure ratio of 1:1 and a substrate temperature of 454°C , in terms of the most intense A_{1g} and E_g modes in Raman spectra and an increased proportion of (104)-orientated grains. Based on SEM images of the cross section of the samples, a Volmer-Weber growth of LiCoO_2 on platinum was detected. As a result of this growth mechanism particle agglomerations with diameters of up to 400 nm on the sample surfaces were observed. The average surface roughness was calculated to be 8.9 nm via AFM. XP spectra revealed impurity phases in the surface region such as Li_2CO_3 , Li_2O and LiOH . After surface etching with Ar^+ ions, however, the signal Li 1s could be clearly assigned to LiCoO_2 . Electrochemi-

$p(\text{O}_2) : p(\text{Ar})$	$P (\text{W}/\text{cm}^2)$	$d_{\text{LCO}} (\text{nm})$	$T (^\circ\text{C})$	Substrate	Discharge capacity	Structure
1:1	2.2	524	454	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	$32.40 \mu\text{Ah cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	favorable (104)-orientation
1:1	2.2	524	700 (post annealed)	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$	$41.85 \mu\text{Ah cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$	favorable (104)-orientation

TABLE II. Deposition parameter and properties of the LCO thin films obtained in this work.

cal half cells with the layer sequence $\text{LiCoO}_2||\text{LiPF}_6$ in EC:DMC 1:1||Li were produced and successfully charged and discharged in a voltage range of 3.5 -4.2 V vs. Li/Li⁺. While CV measurements approved the presence of HT-LiCoO₂, cycling the cell at a specific current of 11.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ or rather 0.35 C led to discharge capacities of 70 mAh/g or 31.5 $\mu\text{Ah cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$. A fade of the capacity of 0.7 % per cycle was observed leading to a remaining capacity of 60 mAh/g or 27 $\mu\text{Ah cm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ after 20 cycles. Coulombic efficiency was observed to be constant at around 93 %.

V. ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support was provided by the DFG via GRK (Research Training Group) 2204 "Substitute Materials for sustainable Energy Technologies".

- ¹T. Ohzuku and Y. Makimura. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries, *Chemistry Letters*, 30(7):642-643, 2001.
- ²J.-K. Park, *Principles and applications of lithium secondary batteries*, Wiley- VCH, Weinheim, 2012.
- ³D. Lin, Y. Liu, W. Chen, G. Zhou, K. Liu, B. Dunn, and Y. Cui, Conformal lithium fluoride protection layer on three-dimensional lithium by nonhazardous gaseous reagent freon, *Nano letters*, 17(6):3731-3737, 2017.
- ⁴M. Yamamoto, Y. Terauchi, A. Sakuda, and M. Takahashi, Binder-free sheet-type all-solid-state batteries with enhanced rate capabilities and high energy densities, *Scientific reports*, 8(1):1212, 2018.
- ⁵V. Thangadurai, D. Pinzar, S. Narayanan, and A.K. Baral, Fast solid-state Li ion conducting garnet-type structure metal oxides for energy storage, *The journal of physical chemistry letters*, 6(2):292-299, 2015.
- ⁶J. Cho, Y.J. Kim, and B. Park, Novel LiCoO₂ cathode material with Al₂O₃ coating for a Li ion cell. *Chemistry of Materials*, 12(12):3788-3791, 2000.
- ⁷M.N. Obrovac and V.L. Chevrier. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical reviews*, 114(23):11444-11502, 2014.
- ⁸M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Materials Research Bulletin*, 18(4):461-472, 1983.
- ⁹D. Aurbach, M.D Levi, K. Gamulski, B. Markovsky, G. Salitra, E. Levi, U. Heider, L. Heider, and R. Oesten, Capacity fading of Li₂Mn₂O₄ spinel electrodes studied by xrd and electroanalytical techniques, *Journal of Power Sources*, 81-82:472-479, 1999.
- ¹⁰R. Korthauer, *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- ¹¹C.-Z. Zhao, P.-Y. Chen, R. Zhang, X. Chen, B.-Q. Li, X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, and Q. Zhang, An ion redistributor for dendrite-free lithium metal anodes, *Science advances*, 4(11):eaat3446, 2018.
- ¹²C. M. Julien, A. Mauger and O.M. Hussain, Sputtered LiCoO₂ Cathode Materials for All-Solid-State Thin -Film Lithium Microbatteries, *Materials* 2019, 12, 2678.
- ¹³X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang and H. Liu, LiCo₂ cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries, *Surface & Coatings Technology*, 204, 1710-1714, 2010.

- ¹⁴Y. Matsuda, N. Kuwata, T. Okawa, A. Dorai, O. Kamishima and J. Kawamura, In situ spectroscopy of Li₂CoO₂ cathode in Li/Li₃PO₄/LiCoO₂ all-solid-state thin-film battery, *Solid State Ionics*, 335: 7-14, 2019.
- ¹⁵J. Trask, A. Anapolsky, B. Cardozo, E. Januar, K. Kumar, M. Miller, R. Brown, and R. Bhardwaj, Optimization of 10, sputtered, LiCoO₂ cathodes to enable higher energy density solid state batteries, *Journal of Power Sources*, 350:56-64, 2017.
- ¹⁶C.-L. Liao, Y.-H. Lee, and K.-Z. Fung, The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 436(1-2):303-308, textbf2007.
- ¹⁷H.L. Liu, T.Y. Ou-Yang, H.H. Tsai, P.A. Lin, H.T. Jeng, G.J. Shu, and F.C. Chou, Electronic structure and lattice dynamics of Li_xCoO₂ single crystals, *New Journal of Physics*, 17(10):103004, 2015.
- ¹⁸L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, and J.P. Pereira-Ramos. Raman evidence of the formation of LT-LiCoO₂ thin layers on NiO in molten carbonate at 650 °C, *Applied Surface Science*, 225(1-4):356-361, 2004.
- ¹⁹H. Pan and Y. Yang, Effects of radio-frequency sputtering powers on the microstructures and electrochemical properties of LiCoO₂ thin films, *Journal of Power Sources*, 180, 633-637, 2009.
- ²⁰H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, C. Bourbon, and S. Franger. Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO₂ cathode powders as a function of the post-annealing temperature, *Vibrational Spectroscopy*, 62:152-158, 2012.
- ²¹D. Depla and S. Mahieu, *Reactive sputter deposition, volume 109 of Springer series in materials science*, Springer, Berlin and Heidelberg, 2008.
- ²²T. Sander, Monitoring defect-induced perturbations of the ideal crystal structure of ZnO and Cu₂O by Raman spectroscopy, *Dissertation, JLU-Giessen*, Giessen, 2015.
- ²³S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, and R. Salot. High performance sputtered LiCoO₂ thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect, *Electrochimica Acta*, 60:121-129, 2012.
- ²⁴Y. Zhang, C. Chung, and M. Zhu. Growth of HT-LiCoO₂ thin films on pt-metalized silicon substrates. *Rare Metals*, 27(3):266-272, 2008.
- ²⁵K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Z.-I. Takehara. XPS analysis for the lithium surface immersed in -butyrolactone containing various salts, *Electrochimica Acta*, 40(7):913-921, 1995.
- ²⁶L. Daheron, H. Martinez, R. Dedryvere, I. Baraille, M. Menetrier, C. Denage, C. Delmas, and D. Gonbeau. Surface properties of LiCoO₂ investigated by xps analyses and theoretical calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(14):5843-5852, 2009.
- ²⁷N. Schulz, R. Hausbrand, L. Dimesso, and W. Jaegermann, XPS-surface analysis of sei layers on Li-ion cathodes: Part i. investigation of initial surface chemistry, *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5):A819-A832, 2018.
- ²⁸D. Ensling, Photoelektronenspektroskopische Untersuchung der elektronischen Struktur dünner Lithiumcobaltoxidschichten, *Dissertation, TU-Darmstadt*, Darmstadt, 2006.
- ²⁹D.-J. Jan, C.-C. Lee, Y.-J. Yu and H.-W. Chiang, Evaluation of lithium cobalt oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering as thin film battery cathodes, *Japanese Journal of Appl. Phys.* 58, 085501 2019.

6 Publikationsliste

Nachfolgend möchte ich alle Publikationen anführen, an denen ich, zusätzlich zu den für diese Dissertation relevanten Arbeiten, mitgewirkt habe.

- [62] J. Jiang, Y. Lu, B. Kramm, F. Michel, C. T. Reindl, M. E. Kracht, P. J. Klar, B. K. Meyer, and M. Eickhoff. Nitrogen incorporation in SnO₂ thin films grown by chemical vapor deposition. *physica status solidi (b)*, 253, 2016
- [63] M. Kracht, A. Karg, J. Schoermann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. J. Klar, J. Janek, and M. Eickhoff. Tin-Assisted Synthesis of ϵ -Ga₂O₃ by Molecular Beam Epitaxy. *Physical Review Applied*, 8, 2017
- [64] M. Becker, F. Michel, A. Polity, and P. J. Klar. Impact of composition x on the refractive index of Ni _{x} O. *Physica Status Solidi (B)*, 255, 2017
- [65] F. Michel, B. Kramm, M. Becker, K. P. Hering, D. M. Hofmann, and P. J. Klar. Band alignment of Al _{x} Ga_{1- x} N/Cu₂O heterojunctions in dependence on alloy composition x and its effect on the photovoltaic properties. *Journal of Applied Physics*, 123, 2018
- [66] M. Becker, F. Michel, A. Polity, and P. J. Klar. Analysis of the optical parameters of amorphous ternary oxides Sn_{1- x} Zn _{x} O and Sn_{1- x} Ni _{x} O processed by combinatorial ion-beam sputter deposition. *Journal of Applied Physics*, 124, 2018
- [67] M. Becker, F. Michel, A. Polity, and P. J. Klar. Assessing the growth window of stannous oxide by ion beam sputter deposition (IBSD). *Journal of Crystal Growth*, 498, 2018
- [68] M. Becker, P. Riedl, J. Kaupe, F. Michel, A. Polity, and S. Mitić. Assessing a growth anomaly in ion-beam sputtered non-stoichiometric NiO _{x} . *Journal of Applied Physics*, 126(13):134901, 2019

7 Literaturverzeichnis

- [1] BP. Bp statistical review of world energy. 67th Edition, 2018.
- [2] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [3] A. Jossen and W. Weydanz. *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*, volume 1. Inge Reichhardt Verlag, 2006.
- [4] C.-Z. Zhao, P.-Y. Chen, R. Zhang, X. Chen, B.-Q. Li, X.-Q. Zhang, X.-B. Cheng, and Q. Zhang. An ion redistributor for dendrite-free lithium metal anodes. *Science Advances*, 4(11):eaat3446, 2018.
- [5] K. I. Ozoemena and S. Chen, editors. *Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors*. Springer International Publishing, 2016.
- [6] K. Brandt. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 69, 1994.
- [7] K. Brandt and F. C. Laman. Reproducibility and reliability of rechargeable lithium/molybdenum disulfide batteries. *Journal of Power Sources*, 25(4):265–276, 1989.
- [8] Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, J.-Z. Lu, H.-L. Wang, Y.-D. Chen, and X.-Y. Ji. Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method. *Journal of Power Sources*, 158(2):1358–1364, 2006.
- [9] C. P. Sandhya, B. John, and C. Gouri. Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review. *Ionics*, 20(5):601–620, 2014.
- [10] Z. Choi, D. Kramer, and R. Moenig. Correlation of stress and structural evolution in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 240:245–251, 2013.
- [11] J. Christensen, V. Srinivasan, and J. Newman. Optimization of lithium titanate electrodes for high-power cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(3):A560, 2006.

- [12] E. Ferg. Spinel anodes for lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(11):L147, 1994.
- [13] W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, and K. Amine. Electrochemical and thermal investigation of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(2):A114, 2007.
- [14] A. D. Pasquier, A. Laforgue, and P. Simon. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device. *Journal of Power Sources*, 125(1):95–102, 2004.
- [15] P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, J. Garche, M. Wohlfahrt-Mehrens, and M. Wachtler. A safe, low-cost, and sustainable lithium-ion polymer battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(12):A2138, 2004.
- [16] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, and L. Liu. A review of blended cathode materials for use in li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 248:91–100, 2014.
- [17] C. Julien, M. A. Camacho-Lopez, L. Escobar-Alarcon, and E. Haro-Poniatowski. Fabrication of LiCoO_2 thin-film cathodes for rechargeable lithium microbatteries. *Materials Chemistry and Physics*, 68(1-3):210–216, 2001.
- [18] R. B. Goldner, S. Slaven, T. Y. Liu, T. E. Haas, F. O. Arnt, and P. Zerigian. Properties of a carbon negative electrode in completely inorganic thin film li-ion batteries with a LiCoO_2 positive electrode. *MRS Proceedings*, 369, 1994.
- [19] K. M. Abraham. Discharge rate capability of the LiCoO_2 electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(2):482, 1998.
- [20] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. J. Neudecker, F. X. Hart, H. P. Jun, and S. A. Hackney. Preferred orientation of polycrystalline LiCoO_2 films. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(1):59, 2000.
- [21] J. Cho, Y. J. Kim, and B. Park. Novel LiCoO_2 cathode material with Al_2O_3 coating for a li ion cell. *Chemistry of Materials*, 12(12):3788–3791, 2000.
- [22] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, and A. Tasaka. Raman study of layered rock-salt LiCoO_2 and its electrochemical lithium deintercalation. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, 1997.

- [23] D.-J. Jan, C.-C. Lee, Y.-J. Yu, and H.-W. Chiang. Evaluation of lithium cobalt oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering as thin-film battery cathodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58(8):085501, 2019.
- [24] C. M. Julien, A. Mauger, and O. M. Hussain. Sputtered LiCoO_2 cathode materials for all-solid-state thin-film lithium microbatteries. *Materials*, 12(17):2687, 2019.
- [25] K. Hara, T. Yano, K. Suzuki, M. Hirayama, T. Hayashi, R. Kanno, and M. Hara. Raman imaging analysis of local crystal structures in LiCoO_2 thin films calcined at different temperatures. *Analytical Sciences*, 33(7):853–858, 2017.
- [26] C.-L. Liao and K.-Z. Fung. Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering. *Journal of Power Sources*, 128(2):263–269, 2004.
- [27] C.-L. Liao, Y.-H. Lee, and K.-Z. Fung. The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO_2 thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 436(1-2):303–308, 2007.
- [28] H. L. Liu, T. Y. Ou-Yang, H. H. Tsai, P. A. Lin, H. T. Jeng, G. J. Shu, and F. C. Chou. Electronic structure and lattice dynamics of Li_xCoO_2 single crystals. *New Journal of Physics*, 17(10):103004, 2015.
- [29] H. Xia, Y.S. Meng, L. Lu, and G. Ceder. Electrochemical behavior and li diffusion study of LiCoO_2 thin film electrodes prepared by pld. *Advanced Materials for Micro- and Nano-Systems (AMMNS)*, 2007.
- [30] H. Pan and Y. Yang. Effects of radio-frequency sputtering powers on the microstructures and electrochemical properties of LiCoO_2 thin film electrodes. *Journal of Power Sources*, 189(1):633–637, apr 2009.
- [31] H. Porthault, R. Baddour-Hadjean, F. Le Cras, C. Bourbon, and S. Franger. Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO_2 cathode powders as a function of the post-annealing temperature. *Vibrational Spectroscopy*, 62:152–158, 2012.
- [32] S. Tintignac, R. Baddour-Hadjean, J.-P. Pereira-Ramos, and R. Salot. High performance sputtered LiCoO_2 thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect. *Electrochimica Acta*, 60:121–129, 2012.

- [33] J. Trask, A. Anapolsky, B. Cardozo, E. Januar, K. Kumar, M. Miller, R. Brown, and R. Bhardwaj. Optimization of 10- μm , sputtered, LiCoO_2 cathodes to enable higher energy density solid state batteries. *Journal of Power Sources*, 350:56–64, 2017.
- [34] C. Y. Yao, T. H. Kao, C. H. Cheng, J. M. Chen, and W.-M. Hurng. Studies of electrochemical properties of lithium cobalt oxide. *Journal of Power Sources*, 54(2):491–493, 1995.
- [35] X. Zhu, Z. Guo, G. Du, P. Zhang, and H. Liu. LiCoO_2 cathode thin film fabricated by RF sputtering for lithium ion microbatteries. *Surface and Coatings Technology*, 204(11):1710–1714, 2010.
- [36] N. J. Dudney and B. J. Neudecker. Solid state thin-film lithium battery systems. *Solid State & Material Science* 4, 1999.
- [37] S. Jacke, J. Song, G. Cherkashinin, L. Dimesso, and W. Jaegermann. Investigation of the solid-state electrolyte/cathode $\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ interface by photoelectron spectroscopy. *Ionics*, 16(9):769–775, 2010.
- [38] A. C. Kozen, A. J. Pearse, C.-F. Lin, M. Noked, and G. W. Rubloff. Atomic layer deposition of the solid electrolyte LiPON . *Chemistry of Materials*, 27(15):5324–5331, 2015.
- [39] S. Siculo, M. Fingerle, R. Hausbrand, and K. Albe. Interfacial instability of amorphous LiPON against lithium: A combined density functional theory and spectroscopic study. *Journal of Power Sources*, 354:124–133, 2017.
- [40] L. Le Van-Jodin, F. Ducroquet, F. Sabary, and I. Chevalier. Dielectric properties, conductivity and Li^+ ion motion in LiPON thin films. *Solid State Ionics*, 253:151–156, 2013.
- [41] W. C. West, J. F. Whitacre, and J. R. Lim. Chemical stability enhancement of lithium conducting solid electrolyte plates using sputtered LiPON thin films. *Journal of Power Sources*, 126(1-2):134–138, 2004.
- [42] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 389:198–213, 2018.
- [43] N. Mascaraque, H. Takebe, G. Tricot, J. L. G. Fierro, A. Duran, and F. Munoz. Structure and electrical properties of a new thio-phosphorus oxynitride glass electrolyte. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 405:159–162, 2014.

- [44] N. Mascaraque, J. L. G. Fierro, F. Munoz, A. Duran, Y. Ito, Y. Hibi, R. Harada, A. Kato, A. Hayashi, and M. Tatsumisago. Thio-oxynitride phosphate glass electrolytes prepared by mechanical milling. *Journal of Materials Research*, 30(19):2940–2948, 2015.
- [45] Philippe Knauth. Inorganic solid li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*, 180(14-16):911–916, 2009.
- [46] N. Suzuki, S. Shirai, N. Takahashi, T. Inaba, and T. Shiga. A lithium phosphorous oxynitride (LiPON) film sputtered from unsintered Li_3PO_4 powder target. *Solid State Ionics*, 191:49–54, 2011.
- [47] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur. Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of lipon thin films. *Solid State Ionics*, 177, 2006.
- [48] S. Sicolo and K. Albe. First-principles calculations on structure and properties of amorphous $\text{Li}_5\text{P}_4\text{O}_8\text{N}_3$ (LiPON). *Journal of Power Sources*, 331:382–390, 2016.
- [49] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart. A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1997.
- [50] Y. Su, J. Falgenhauer, A. Polity, T. Leichtweiß, A. Kronenberger, J. Obel, S. Zhou, D. Schlettwein, J. Janek, and B. K. Meyer. LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering. *Solid State Ionics*, 282, 2015.
- [51] Y. Su, J. Zhang, S. Shokhovets, A. Polity, and B.K. Meyer. Spectroscopic ellipsometry and optical transmission study of LiPON thin films prepared by RF sputtering. *physica status solidi (b)*, 254, 2016.
- [52] A. Schwoebel, R. Hausbrand, and W. Jaegermann. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ x-ray photoemission. *Solid State Ionics*, 273, 2015.
- [53] M. Fingerle, R. Buchheit, S. Sicolo, K. Albe, and R. Hausbrand. Reaction and space charge layer formation at the LiCoO_2 –LiPON interface: Insights on defect formation and ion energy level alignment by a combined surface science–simulation approach. *Chemistry of Materials*, 29(18):7675–7685, 2017.

- [54] T. Fujibayashi, Y. Kubota, K. Iwabuchi, and N. Yoshii. Highly conformal and high-ionic conductivity thin-film electrolyte for 3d-structured micro batteries: Characterization of LiPON film deposited by MOCVD method. *AIP Advances*, 7(8):085110, 2017.
- [55] G. Li, M. Li, L. Dong, X. Li, and D. Li. Low energy ion beam assisted deposition of controllable solid state electrolyte LiPON with increased mechanical properties and ionic conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(30):17466–17472, 2014.
- [56] K.-H. Joo, H.-J. Sohn, P. Vinatier, B. Pecquenard, and A. Levasseur. Lithium ion conducting lithium sulfur oxynitride thin film. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7(8):A256, 2004.
- [57] S.-J. Lee, J.-H. Bae, H.-W. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee. Electrical conductivity in li-si-p-o-n oxynitride thin-films. *Journal of Power Sources*, 123(1):61–64, 2003.
- [58] Y. Su, J. Falgenhauer, T. Leichtweiss, M. Geiss, C. Lupo, A. Polity, S. Zhou, J. Obel, D. Schlettwein, J. Janek, and B. K. Meyer. Electrochemical properties and optical transmission of high li⁺ conducting lisipon electrolyte films. *physica status solidi (b)*, 254(2):1600088, 2016.
- [59] S.-J. Lee, H.-K. Baik, and S.-M. Lee. An all-solid-state thin film battery using LI-SIPON electrolyte and si-v negative electrode films. *Electrochemistry Communications*, 5(1), 2003.
- [60] S. D. Jones, J. R. Akridge, and F. K. Shokoohi. Thin film rechargeable li batteries. *Solid State Ionics*, 69, 1994.
- [61] S. Lobe, C. Dellen, M. Finsterbusch, H.-G. Gehrke, D. Sebold, C.-L. Tsai, S. Uhlenbruck, and O. Guillon. Radio frequency magnetron sputtering of Li₇La₃Zr₂O₁₂ thin films for solid-state batteries. *Journal of Power Sources*, 307:684–689, 2016.
- [62] J. Jiang, Y. Lu, B. Kramm, F. Michel, C. T. Reindl, M. E. Kracht, P. J. Klar, B. K. Meyer, and M. Eickhoff. Nitrogen incorporation in SnO₂ thin films grown by chemical vapor deposition. *physica status solidi (b)*, 253, 2016.
- [63] M. Kracht, A. Karg, J. Schoermann, M. Weinhold, D. Zink, F. Michel, M. Rohnke, M. Schowalter, B. Gerken, A. Rosenauer, P. J. Klar, J. Janek, and M. Eickhoff. Tin-Assisted Synthesis of ϵ -Ga₂O₃ by Molecular Beam Epitaxy. *Physical Review Applied*, 8, 2017.

- [64] M. Becker, F. Michel, A. Polity, and P. J. Klar. Impact of composition x on the refractive index of Ni_xO . *Physica Status Solidi (B)*, 255, 2017.
- [65] F. Michel, B. Kramm, M. Becker, K. P. Hering, D. M. Hofmann, and P. J. Klar. Band alignment of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunctions in dependence on alloy composition x and its effect on the photovoltaic properties. *Journal of Applied Physics*, 123, 2018.
- [66] M. Becker, F. Michel, A. Polity, and P.J. Klar. Analysis of the optical parameters of amorphous ternary oxides $\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ and $\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ processed by combinatorial ion-beam sputter deposition. *Journal of Applied Physics*, 124, 2018.
- [67] M. Becker, F. Michel, A. Polity, and P. J. Klar. Assessing the growth window of stannous oxide by ion beam sputter deposition (IBSD). *Journal of Crystal Growth*, 498, 2018.
- [68] M. Becker, P. Riedl, J. Kaupe, F. Michel, A. Polity, and S. Mitić. Assessing a growth anomaly in ion-beam sputtered non-stoichiometric NiO_x . *Journal of Applied Physics*, 126(13):134901, 2019.

8 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig, ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Giessen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Ort, Datum

Fabian Michel

9 Danksagung

Hier möchte ich all denen Personen danken, die direkt und indirekt zum Entstehen und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt hierbei:

- PD Dr. Angelika Polity für die Ermöglichung dieser Dissertation. Herzlichen Dank für die engagierte Betreuung, viele Hilfestellungen, Diskussionen und die angenehme und unkomplizierte Zusammenarbeit.
- Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Finanzierung dieser Arbeit im Zuge des Graduiertenkollegs 2204 „Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies“
- Prof. Dr. Jürgen Janek für die Erstellung des Zweitgutachtens und die hilfreichen Diskussionen im Bezug auf physicochemische Problemstellungen.
- Prof. Dr. Detlev Hofmann für die Teilnahme an der Prüfungskommission sowie den stets freundlichen und lockeren Umgang im Arbeitsalltag.
- Prof. Dr. Peter Klar für die Teilnahme an der Prüfungskommission.
- Dr. Martin Becker für die ertragreichen Diskussionen im Bezug auf meine Arbeit sowie das stets freundliche und lockere Miteinander im täglichen Umgang.
- Der AG Mollenhauer und dabei insbesondere Pascal Henkel für die theoretische Berechnung der gezeigten LiPON-Struktur.
- Meinen Kollegen und Freunden im I. Physikalischen Institut und den benachbarten Instituten. Insbesondere Florian Kuhl, Philip Klement, Sebastian Benz, Hannes Giese, Mario Gies, Hans-Peter Jorde sowie den ehemaligen Mitarbeitern Marcel Couturier, Jan Philipps, Jan Müßener, André Portz, Benedikt Kramm, Daniel Reppin und Philipp Schurig. Ihr habt stets für ein angenehmes und lockeres Arbeitsklima gesorgt.
- Allen Mitgliedern des Graduiertenkollegs 2204 „Substitute Materials for Sustainable Energy Technologies“.

- Den technischen und administrativen Mitarbeitern der Institute sowie den Mitarbeitern in den Werkstätten.
- Ganz besonderer Dank an meine Familie und Freundin, durch die mir dieses Studium erst ermöglicht wurde und die mir in schweren Zeiten immer zur Seite standen.