

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова»

На правах рукописи

Федоров Иван Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ
ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА МЕТОДОМ
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты,
микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах

Научный руководитель:
д.ф-м.н., профессор Рудый А.С.

Ярославль – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДАМ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	11
1.1 Истории поколений литий-ионных аккумуляторов	11
1.1.1 Общие принципы работы ЛИА	12
1.1.2 Материалы положительного электрода	15
1.2 Тонкопленочные положительные электроды	20
1.3 Электролиты для тонкопленочных аккумуляторов	23
1.4 Практические тонкопленочные аккумуляторы	23
1.5 Выводы	24
ГЛАВА 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	25
2.1 Изготовление экспериментальных образцов положительного электрода на основе оксидов ванадия	25
2.1.1 Подготовка поверхности металлической фольги	25
2.1.2 Установка магнетронного напыления	26
2.1.3 Отработка режимов магнетронного напыления пленок оксидов ванадия	27
2.1.4 Исследование морфологии пленок оксидов ванадия методом электронной микроскопии	29
2.1.5 Исследование элементного состава пленок оксидов ванадия методом энергодисперсионного микроанализа	37
2.1.6 Результаты исследования фазового состава пленок методом рентгеновской дифрактометрии	38
2.1.6.1 Пленки, нанесенные без отжига	38
2.1.6.2 Пленки, нанесенные при малом парциальном давлении O ₂	40
2.1.6.3 Пленки, полученные при высоком расходе O ₂ и отожженные при температурах выше 400°C	42
2.1.6.4 Пленки, отожженные при температурах ниже 400°C	45
2.2 Изготовление экспериментальных образцов отрицательного электрода	50

состава Si-O-Al	
2.3 Выводы	54
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ	55
3.1 Испытания положительных электродов в составе макетов полуэлементов	55
3.2 Испытания электродов в составе макета аккумулятора	62
3.3 Выводы	64
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА С ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ	65
4.1 Разработка структуры и изготовление макетов тонкопленочных литий- ионных аккумуляторов с твердотельным электролитом	65
4.2 Испытания макетов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с твердотельным электролитом	67
4.3 Исследование влияния твердого электролита на зарядно-разрядные характеристики тонкопленочного литий-ионного аккумулятора	70
4.3.1 Изготовление электродов Si-O-Al	70
4.3.2 Изготовление электродов состава V_xO_y	72
4.3.3 Нанесение твердого электролита LiPON	73
4.3.4 Сборка макетов двойных полуэлементов с твердым и жидким электролитом	75
4.3.5 Испытание макетов двойных полуэлементов с твердым и жидким электролитом	76
4.4 Выводы	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	79
ЛИТЕРАТУРА	81

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В течение последних лет в структуре энергопотребления неуклонно растет доля возобновляемой, и в первую очередь солнечной энергии. В виду циклического изменения мощности солнечных электростанций их функционирование невозможно без консервации энергии. Поэтому для солнечной энергетики актуальна проблема разработки энергоемких литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Не менее важной областью применения ЛИА является электроника, которой необходимы миниатюрные и высокоемкие аккумуляторы. Миниатюризация ЛИА предполагает переход на твердотельные аккумуляторы, которые найдут применение в устройствах микроэлектроники, гибкой электронике, смарт-картах, МЭМС-устройствах и приборах одноэлектроники. Как миниатюрные взрывобезопасные устройства они станут источниками питания имплантатов и кардиостимуляторов. По интегральной технологии могут изготавливаться как миниатюрные, так и крупногабаритные аккумуляторы, например, для автономных источников энергии. Переход на интегральные ЛИА позволит создать новые, экологически чистые аккумуляторные производства, которые смогут работать по «сухой» технологии.

Особенно остро стоит проблема разработки и производства полностью твердотельных ЛИА (в англоязычной литературе all solid-state lithium-ion battery). Для ряда устройств интегральной электроники требуются аккумуляторы в интегральном исполнении, размещенные на том же кристалле или подложке, что и само устройство. В этом случае замещение микроаккумулятора импортным источником тока физически невозможно. Таким образом, возникает задача разработки интегральной технологии изготовления ЛИА, причем для ряда устройств она должна быть совместимой с СБИС-технологией.

В пользу интегральной технологии говорит и тот факт, что традиционные материалы микроэлектроники, такие как кремний и ванадий одновременно являются наиболее перспективными электродными материалами для ЛИА. Действительно, оксиды ванадия со смешанными валентными состояниями представляют интерес как материалы для положительных электродов тонкопленочных ЛИА из-за высоких значений теоретической емкости, обусловленной их ламеллярной структурой. Например, теоретическая емкость пентоксида ванадия (V_2O_5) составляет 883 мА·ч/г. Применение наноструктурированных оксидов ванадия позволяет существенно повысить энергоемкость положительного тонкопленочного электрода по сравнению с его «намазными» аналогами.

Наиболее перспективным материалом для отрицательных электродов является кремний,

теоретическая емкость которого составляет 4211 мА·ч/г. Проблема состоит в том, что высокеемкие фазы оксидов ванадия и кремний наиболее подвержены разрушениям в процессе работы ЛИА из-за сильных напряжений, возникающих при внедрении лития в кристаллическую решетку. Поэтому усилия ведущих разработчиков аккумуляторной продукции в настоящее время направлены на решение проблемы повышения стабильности электродных материалов на основе кремния и ванадия.

Таким образом, разработка физических основ технологии изготовления тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов в интегральном исполнении и на основе оксидов ванадия и кремния является актуальной.

Цель и задачи работы

Цель исследования состоит в разработке физических основ технологии формирования тонкопленочного и толстопленочного (толщиной 3 - 4 мкм) пористого нанокompозита на основе оксидов ванадия и кремния методом магнетронного распыления и изучении влияния параметров распыления и последующих технологических операций на морфологию, элементный состав, фазовый состав, проводимость и емкостные характеристики пленок.

Поставленная цель достигается путем решения задач:

- Изготовления серий экспериментальных образцов положительных электродов состава V_xO_y методом реактивного магнетронного напыления при различных технологических параметрах.
- Изготовления серий экспериментальных образцов отрицательных электродов состава Si-O-Al методом реактивного магнетронного напыления при различных технологических параметрах.
- Разработки методики комплексного исследования морфологии, элементного и фазового состава пленок оксидов ванадия.
- Исследования морфологии поверхности и сколов пленок, их элементного и фазового состава методами: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (РСА и РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР).
- Исследования зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок оксидов ванадия методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии).
- Исследования зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок состава Si-O-Al методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии.
- Изготовления экспериментального образца полностью твердотельного ЛИА, имеющего

структуру Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

- Испытание экспериментального образца полностью твердотельного ЛИА структуры Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

Научная новизна работы

В диссертационной работе впервые:

1. Получены новые данные о влиянии морфологии поверхности подложки, параметров магнетронного напыления и кислородного отжига на морфологию, структуру, фазовый состав, зарядно-разрядные характеристики и стабильность пленок оксидов ванадия.

2. Реализован метод стабилизации пленок кремния за счет частичного окисления и введения добавок алюминия.

3. По результатам гальваностатического циклирования (более 1000 циклов заряд-разряд) установлены фазы оксида ванадия, наиболее подверженные деградации при обратимом внедрении лития. Показано, что в процессе циклирования практически полностью разрушается хорошо окристаллизованный V_2O_5 . Фаза V_3O_7 также претерпевает значительные изменения. Изменения фаз V_6O_{13} и VO_2 существенно меньше, поскольку они не столь интенсивно внедряют литий. Фаза V_2O_3 , имеющая плотную структуру типа корунда изменений не претерпевает и является «балластом».

4. Экспериментально показано, что в однофазных пленках V_2O_5 процесс заряда литирования не инициируется. Для инициирования интеркаляции лития необходимо наличие проводящих фаз оксида ванадия.

5. Изготовлен и испытан полностью твердотельный литий-ионный аккумулятор со структурой Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

Научная и практическая значимость работы

Научная значимость работы определяется новыми данными о влиянии параметров нанесения пленок оксидов ванадия на их морфологию, элементный и фазовый состав. Так, в частности, для метода магнетронного распыления определены режимы получения оптимального соотношения фаз $V_2O_5:VO_2$, соответствующих фазе V_3O_7 , образующейся на первых циклах заряд-разряд. Эта фаза имеет максимальную удельную емкость ~ 500 мА·ч/г и является предпочтительной для электродного материала.

Данные о модификации пленок оксидов ванадия при кислородном отжиге и их деградации в течение тысячи циклов заряд-разряд имеют практическую значимость для разработчиков ЛИА.

Полученные в диссертационной работе научно-технические результаты, такие как:

1. экспериментальные образцы тонкопленочных положительных электродов емкостью 350 мА · ч / г и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд;
2. экспериментальные образцы тонкопленочных отрицательных электродов емкостью до 3000 мА · ч / г и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд;
3. экспериментальный образец полностью твердотельный литий-ионный аккумулятор со структурой Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti;
4. методика комплексного анализа морфологии поверхности и сколов пленок, их элементного и фазового состава методами: СЭМ, ЭДА, РСА, РФА и СКР; имеют практическую ценность для производителей аккумуляторной продукции и разработчиков полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

Результаты работы определяют диапазон технологических параметров, в котором гарантированно получаются пленки требуемого фазового состава и морфологии. Это принципиально важно для такой системы как наноккомпозит оксидов ванадия в виду большого количества устойчивых фаз. Разработанная методика комплексного анализа морфологии, элементного состава и фазового состава пленок оксидов ванадия позволяет осуществлять выборочный контроль продукции при производстве тонкопленочных ЛИА или катодного материала.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта по соглашению № 14.574.21.0099 от 26 августа 2014 г. о предоставлении субсидии Министерством образования и науки РФ для выполнения работ по теме «Разработка научно-технических решений по созданию тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов на основе наноккомпозитов кремния и высших оксидов ванадия, обладающих повышенной удельной емкостью и скоростью зарядки» в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы». Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0099.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся:

1. Зависимость морфологии, структуры, фазового состава, зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок оксидов ванадия от параметров магнетронного напыления.
2. Результаты исследования стабильности в процессе циклирования основных фаз оксидов ванадия.
3. Метод стабилизации пленок кремния за счет частичного окисления и введения

добавок алюминия.

4. Метод изготовления полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора со структурой Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

5. Результаты испытаний полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора со структурой Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

6. Результаты идентификации неизвестной фазы оксида ванадия по данным спектроскопии комбинационного рассеяния.

Личный вклад соискателя

Соискателем самостоятельно получены и проанализированы дифрактограммы более 60-и экспериментальных образца электродов V_xO_y и Si-O-Al на титановой фольге и «свидетелей» на кремнии. Дифрактограммы получены на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra. Автором выполнена расшифровка дифрактограмм, идентификация фаз оксидов ванадия и определена степень аморфизации кремния в пленках Si-O-Al. Автором исследованы закономерности изменения фазового состава пленок V_xO_y при изменении технологических параметров напыления (структура поверхности подложки, мощность магнетрона, давление и расход аргоно-кислородной смеси, время напыления) и кислородного отжига (давление кислорода, температура, время отжига). Проанализировано влияние этих параметров на морфологию и элементный состав пленок и выработаны рекомендации по выбору оптимальных технологических параметров.

Соискателем самостоятельно выполнены измерения зарядно-разрядных характеристик экспериментальных образцов катодов на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе АЗРИВК1-0,05А-5В и многоканальном потенциостате Р-20Х8. Выполнены исследования зарядно-разрядных характеристик около 70% экспериментальных образцов катодов, определены их удельные емкости и установлена взаимосвязь морфологии и фазового состава пленок с их емкостными характеристиками и стабильностью.

Методом рентгенофазового анализа соискателем исследованы пленки V_xO_y после 1000 циклов заряд-разряд и установлена степень деградации «рабочих» фаз оксида ванадия. На основании полученных данных внесены коррективы в режимы нанесения и отжига пленок V_xO_y с целью повышения содержания наиболее емкой, стабильной и проводящей фазы V_3O_7 .

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных,

научно-обоснованных методов исследования и специализированного сертифицированного научного оборудования.

Все экспериментальные результаты получены с использованием стандартных методов анализа, таких как:

- сканирующая электронная микроскопия,
- энергодисперсионный анализ,
- рентгеноструктурный анализ,
- рентгенофазовый анализ,
- спектроскопия комбинационного рассеяния,
- импедансометрия,
- гальваностатическое циклирование,
- циклическая вольтамперометрия.

Все измерения на основе перечисленных выше методов выполнены по стандартным методикам. Результаты, полученные с помощью разработанных автором методик, контролировались дополнительными методами исследования. Приведенные в работе результаты по фазовому составу пленок оксидов ванадия получены расшифровкой экспериментальных результатов на основе международных баз данных.

Результаты исследования апробированы на международных и российских конференциях и согласуются с общепринятыми теоретическими моделями и экспериментальными данными.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на:

1. V Международной научно-практической конференции «Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях» (Курский государственный университет, 2014),
2. Национальной молодежной научной школе «СИН-нано-2015» (НИЦ «Курчатовский институт», 2015),
3. Первом международном форуме молодых ученых «Наука будущего - наука молодых» (Севастополь, 2015),
4. Второй Всероссийской молодежной конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2015),
5. XIV международной конференции «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems» (Суздаль, 2016).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 7 работ, из них 2 - статьи в рецензируемых

журналах, входящих в список изданий, рекомендованных ВАК при Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Ряд результатов работы опубликован в отчетах о прикладных научных исследованиях по Соглашению № 14.574.21.0099 от 26.08.2014 о предоставлении субсидии для финансового обеспечения затрат, связанных с выполнением прикладных научных исследований по теме: «Разработка научно-технических решений по созданию тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов на основе нанокompозитов кремния и высших оксидов ванадия, обладающих повышенной удельной емкостью и скоростью зарядки».

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ПОЛОЖИТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОДАМ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

1.1 История поколений литий-ионных аккумуляторов

Первые идеи использования литий-ионных аккумуляторов появились в начале 50-х годов. Первичные литиевые аккумуляторы были успешно коммерциализированы в 1960/70-ых и нашли применения в часах, калькуляторах и медицинских устройствах [1-4]. Однако долгосрочной целью исследователей источников тока всегда было конструирование вторичных аккумуляторов. В 1976, Whittingham предложил вторичный аккумулятор первого поколения, основанный на Li и интеркаляционном компаунде TiS_2 как материалы отрицательного и положительного электродов, соответственно [5-6].

Однако применение металлического лития создавало серьезные проблемы для безопасности устройств. Неоднородное распределение плотности тока на литиевом электроде приводило к росту игольчатых литиевых кристаллов (дендритов), которые могли проколоть сепаратор и стать причиной короткого замыкания, которое могло привести к взрыву аккумулятора. Хотя предпринимались попытки контроля формирования дендритов, в частности, вносились изменения в состав электролита, эти системы так и не получили распространения [2].

Первый прорыв в создании литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) связан с появлением в 1980-ых аккумуляторов второго поколения, так называемых «аккумуляторов-качелей», в которых оба электрода представляют собой интеркаляционные компаунды [7-8]. Однако, удельные энергии этих систем были ограничены из-за использования электрохимических систем с низкими напряжениями и материалов с низкой емкостью.

Окончательный прорыв связан с появлением систем третьего поколения с углеродным отрицательным электродом и успешной коммерциализацией вторичных ЛИА компанией Sony в 1991 [9-12]. Эта идея была предложена разработчиками из Оксфордского университета. Предложенные ими системы $C / LiCoO_2$ имели несколько преимуществ над старыми:

более высокую удельную энергию, благодаря низкому (отрицательному) потенциалу восстановления углерода;

возможность сборки аккумуляторов в разряженном состоянии (менее атмосферно-чувствительные ЛИА).

Применение графита позволило избежать возникновения «иголок» из лития, которые развивались на литиевом аноде. Однако эти аккумуляторы могли отдать не больше половины запасенной емкости, так как при более сильной разрядке катод разлагался с выделением кислорода и металлического кобальта, что также приводило к короткому замыканию и взрыву.

С тех пор технология литий-ионного аккумулятора быстро развивалась, и, к 2000, ее доля уже оценивалась в более чем 90% от общего объема на рынке вторичных аккумуляторов [2]. Сегодня литий-ионные аккумуляторы являются повсеместными, благодаря их широкому применению в портативной потребительской электронике, такой как мобильные телефоны и ноутбуки. Кроме того, они играют возрастающе важную роль в индустрии электрических автомобилей.

В 2003 году в Массачусетском технологическом институте впервые было предложено использовать в качестве катодного материала феррофосфат лития (LiFePO_4). Феррофосфат лития (теоретическая удельная емкость - $150 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{г}$) оказался очень удачным материалом для ЛИА. Он способен отдать практически весь накопленный литий, оставаясь устойчивым. Таким образом, третье поколение литий-ионных аккумуляторов оказалось безопасным, экологичным, но не очень энергоэффективным источником тока.

Все три поколения ЛИА изготавливались и изготавливаются по толстопленочным или так называемым намазным технологиям. Толщина пленок активного вещества электродов составляет десятки микрон, что отрицательно сказывается на массо-габаритных и зарядно-разрядных характеристиках ЛИА. Поскольку основным механизмом переноса заряда в материале электрода является диффузия лития, скорость зарядки и ток разряда ЛИА на основе толстопленочных электродов ограничены их толщиной.

1.1.1 Общие принципы работы ЛИА

Литий принадлежит к сильно-реактивной группы щелочных металлов и является легчайшим ($6,94 \text{ г/мол}$) и наиболее электроположительным ($- 3,04 \text{ В}$ отн. СВЭ - стандартного водородного электрода [13]) металлом в природе. Современная литий-ионная ячейка, использующая принцип "качелей", показана на рисунках 1.1 и 1.2. Термин «качели» означает, что литиевые ионы как бы качаются между двумя интеркаляционными компаундами [14]. На протяжении разряда, который является спонтанным процессом, литиевые ионы деинтеркалируются из материала отрицательного электрода (анод) и интеркалируются в материал положительного электрода (катод) через электролит и сепаратор, обеспечивающие ионную проводимость и электронную изоляцию соответственно. Т.е. материал отрицательного электрода окисляется, в то время как материал положительного электрода восстанавливается. Свободные электроны текут от анода к катоду посредством внешней цепи и могут быть использованы, чтобы отдать электрическую энергию в соответствии с уравнением

$$\Delta G = -zFU \quad (1.1)$$

где ΔG - изменение энергии Гиббса, z - число перемещенных элементарных зарядов, а U - разность потенциалов между материалами электродов. На протяжении заряда, эти процессы

обращаются за счет приложенного внешнего напряжения противоположной полярности.

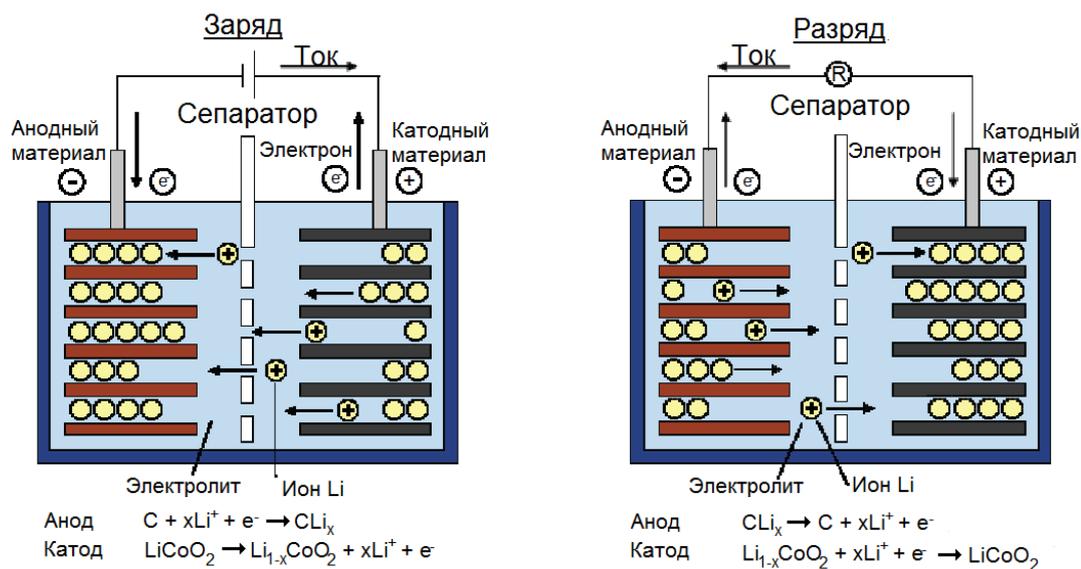


Рисунок 1.1 – Иллюстрация «принципа качелей» в литий-ионном аккумуляторе

В конструкцию тонкопленочного литий-ионного аккумулятора входят:

- отрицательный электрод (анод) в виде металлической фольги, покрытой активным анодным материалом;
- положительный электрод (катод) в виде металлической фольги, покрытой активным катодным материалом;
- сепаратор из нетканого полипропилена, расположенный между отрицательным и положительным электродами;
- неводный электролит, в состав которого входит литийсодержащая соль и растворитель.

На рисунке 1.2 показаны слоистые металлические оксиды и графит, два общих класса материалов положительных и отрицательных электродов соответственно. В порошковых толстопленочных аккумуляторах электрохимически активные материалы обычно смешиваются с проводящими добавками и полимерными связующими для улучшения электрической проводимости и адгезии соответственно. Алюминий и медь обычно выбираются как токовыводы для положительного и отрицательного электродов соответственно, так как они являются инертными/стабильными в требуемом диапазоне потенциалов. Электролит обычно состоит из смеси органических карбонатов и литиевой соли. Растворение литиевых ионов молекулами сольвента изображено схематически на рисунке 1.2. Наконец, корпус ячейки (не показан) разрабатывается для предотвращения попадания воздуха и влаги в систему.

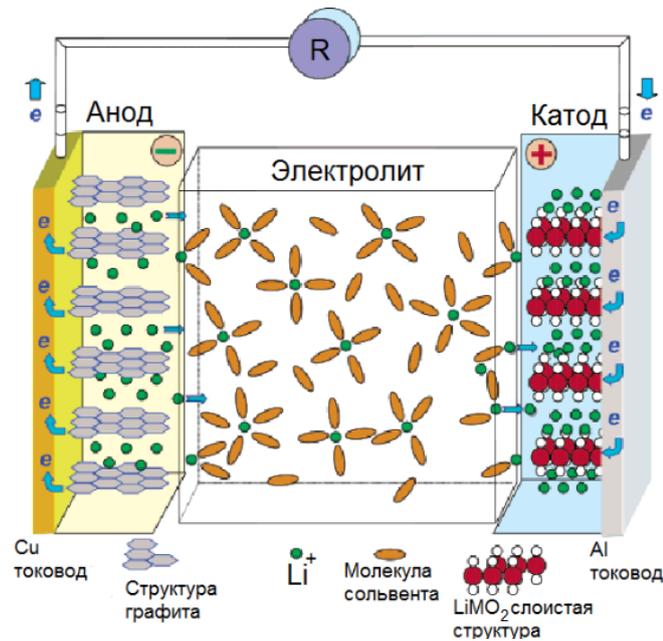
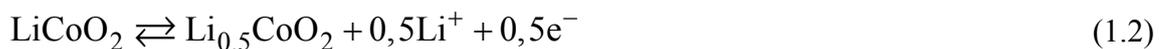


Рисунок 1.2 - Схема литий-ионной ячейки с графитом и слоистого металлического оксида как материалы отрицательного и положительного электрода, соответственно, на протяжении разряда. [2, 13]

Для классической ячейки C / LiCoO₂ полуэлементарные и общие реакции могут быть расписаны следующим образом.

Положительный электрод:



Отрицательный:



Общая:



Для полных ячеек, требуется тщательное балансирование удельных зарядов материалов электродов, с легким превалированием емкости материала отрицательного электрода для предотвращения кристаллизации лития.

Разница в восстановительном и окислительном потенциалах определяет напряжение ячейки. Материалы идеальных электродов имеют широкий диапазон обратимого литирования и низкую молярную массу (высокий удельный заряд), и обладают быстрой литий-ионной диффузией и хорошей электрической проводимостью (низким перенапряжением), состоят из дешевых и легко-синтезируемых материалов, имеют низкую токсичность и высокую обратимость процесса литирования [15]. Высокая обратимость обычно достигается

применением интеркаляционных компаундов, имеющих низкое механическое напряжение.

1.1.2 Материалы положительного электрода

В таблице 1.1 приведены некоторые материалы, используемые для положительных электродов ЛИА[1,3,16-17], от слоистого дихалькогенида и оксидов ванадия (1970-ые), слоистых оксидов (1980-ые), шпинелей, оливинов и смешанных слоистых оксидов (1990-ые) до перелитированных смешанных слоистых оксидов (2000-ые). Материалы положительного электрода даются в их разряженной (литированной или восстановленной) и заряженной (делитированной или окисленной) формах. Представлены потенциалы (средний потенциал или диапазон потенциалов) и удельные заряды (вычисленные или наблюдаемые). Все потенциалы даны относительно Li^+ / Li .

Таблица 1.1 - Некоторые материалы положительного электрода с их характеристиками [13]

Разряжаемый материал	Заряжаемый материал	Потенциал отн. Li^+/Li , В	Удел. заряд, мА·ч/г
Слоистые дихалькогениды (MX_2)			
LiTiS_2 [18]	TiS_2	2,1 ^(a) [18]	225 ^(b)
$\text{Li}_{0,8}\text{MoS}_2$ [18]	MoS_2	1,8 ^(a) [18]	129 ^(b)
Оксиды ванадия (V_xO_y)			
$\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ [18]	V_2O_5	3,1 ^(a) [18]	397 ^(b)
$\text{Li}_{3,6}\text{V}_6\text{O}_{13}$ [18]	V_6O_{13}	2,3 ^(a) [18]	179 ^(b)
Слоистые оксиды (LiMO_2)			
LiCoO_2	$\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ [18]	3,7 ^(a) [18]	137 ^(b)
LiNiO_2	$\text{Li}_{0,3}\text{NiO}_2$ [18]	3,5 ^(a) [18]	192 ^(b)
LiMnO_2	$\text{Li}_{0,5}\text{MnO}_2$ [18]	2,8 ^(a) [18]	143 ^(b)
Шпинели (LiM_2O_4) и оливины (LiMPO_4)			
LiMn_2O_4	Mn_2O_4 [18]	4,0-4,1 ^(c) [19]	148 ^(b)
LiFePO_4	FePO_4 [20]	3,5 [20]	170 ^(b)

Продолжение таблицы 1.1

Никель-кобальт-марганцевые оксиды (NCM, $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b})\text{O}_2$)			
$\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2^{(d)}$	3,5-4,2 [21]	150 ^(e) [21]
Перелитированные НКМО (HE-NCM, $\text{Li}_{1+\delta}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b})_{1-\delta}\text{O}_2$)			
$\text{Li}_{1+\delta}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b})_{1-\delta}\text{O}_2$	$\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b})_{1-\delta}\text{O}_y^{(f)}$	3,0-4,5 ^(g) [22]	>200 ^(h) [22]

(a) Средний разрядный потенциал;

(b) Вычислено, основываясь на массе разряженного (литированного) материала;

(c) Другое потенциальное плато при 3 В обычно не используется [3];

(d) Для $0 < x < 1$;

(e) Наблюдаемое значение (для $x=0$, теоретическое значение емкости - 278 мА·ч/г);

(f) x и y зависят от состава и условий заряда;

(g) Может достигать 5 В для гарантии полной электрохимической активации;

(h) В зависимости от точного состава и зарядных условий (т.е. 260 мА·ч/г для 5,0 В).

Выделяют два типа материалов положительного электрода, в зависимости от того, содержат ли они литий после синтеза. Слоистые дихалькогениды и оксиды ванадия обычно синтезируются в делитированном состоянии, тогда как слоистые оксиды, шпинели, оливины, смешанные слоистые оксиды обычно получают в литированном состоянии. Последний тип имеет преимущество в виде возможности объединения с делитированными отрицательными электродами (обычно углерод) в разряженном состоянии.

Слоистые дихалькогениды MX_2 (толсто пленочные)

Слоистые дихалькогениды (MX_2) были среди первого класса материалов положительного электрода, используемых во вторичных литиевых батареях [3, 15]. Они имеют структуру CdI_2 , состоящую из гексагонально плотно-упакованных слоев MX_2 , удерживаемых вместе слабыми связями, обеспечивающими легкий доступ лития к узлам при интеркаляции между этими слоями [15]. Типичными примерами дихалькогенидов являются TiS_2 и MoS_2 [18]. TiS_2 особенно привлекателен из-за его низкой массы, хорошей электрической проводимости [23] и того обстоятельства, что он образует с литием всего одну фазу во всем диапазоне концентраций [6]. Одним из основных недостатков этих материалов являются их относительно низкие (отрицательные) потенциалы, проявляющиеся в низких напряжениях ячейки и низких

удельных энергиях.

Оксиды ванадия V_xO_y (толсто пленочные)

Наиболее перспективными материалами для положительного электрода ЛИА являются высоковалентные оксиды ванадия [3]. Из них наибольшую емкость имеют V_2O_5 , V_6O_{13} и V_3O_7 [18]. Соединение V_2O_5 имеет слоистую структуру и состоит из квадратных пирамид, объединенных, как показано на рис. 1.3, и удерживаемых вместе слабыми связями, что и требуется для литиевой интеркаляции [3,15]. Их структурное поведение при литировании довольно сложное, с несколькими обратимыми и необратимыми фазовыми изменениями, происходящими на протяжении всего диапазона литирования от 0 до 6Li [3,15]. Хотя фаза V_2O_5 имеет высокий удельный заряд и хорошую стабильность циклирования [15], она демонстрирует относительно низкий отрицательный потенциал, которому соответствует наклонное потенциальное плато между значениями 4В и 2В [24].

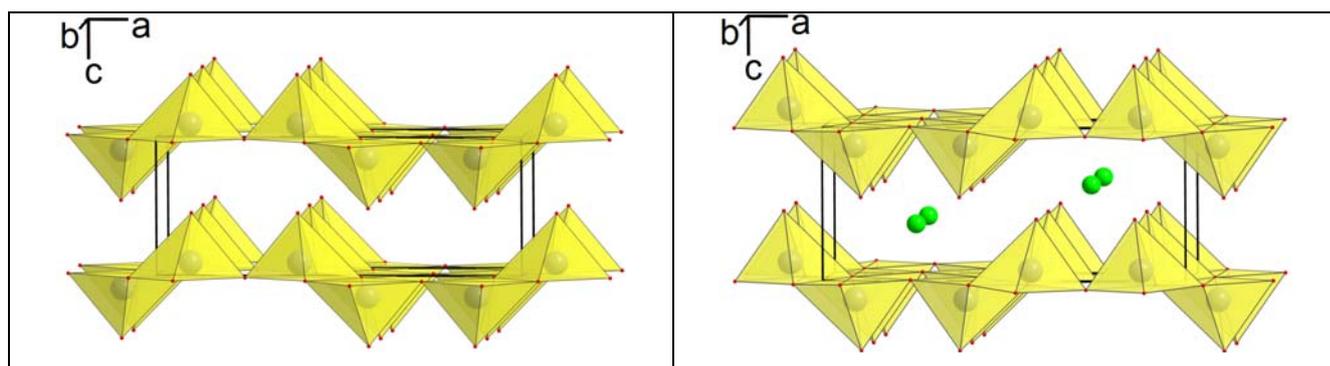


Рисунок 1.3 - Схематическое представление структуры V_2O_5 в чистом виде (слева) и с внедренным литием (справа)

Ванадиевый оксид смешанной валентности V_6O_{13} (рис. 1.4) состоит из чередующихся двойных и одинарных слоев искаженных октаэдров VO_6 и может обратимо внедрять 3,6 ионов лития на формульную единицу [3, 18]. Однако этот материал имеет плохую стабильность циклирования и, подобно V_2O_5 , относительно низкий (отрицательный) потенциал [15].

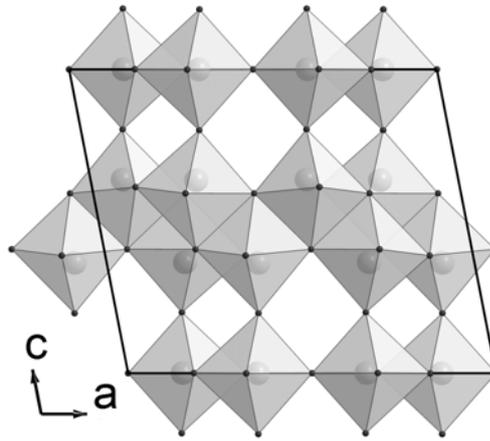


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение структуры соединения V_6O_{13}

Слоистые оксиды $LiMO_2$ (толсто пленочные)

С момента их разработки, слоистые оксиды ($LiMO_2$) были одними из наиболее важных классов материалов положительного электрода. Они имеют $\alpha - NaFeO_2$ структуру с кислородными ионами в кубическом плотноупакованном упорядоченном состоянии [3]. При этом за счет объединения ребер октаэдров MO_6 формируются слои MO_2 , а ионы переходного металла и литиевые ионы находятся в октаэдрических узлах [15]. Наиболее типичными представителями этого класса являются $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ и $LiMnO_2$.

Кобальтит лития традиционно доминирует на рынке литий-ионных аккумуляторов, благодаря коммерческому успеху $C/LiCoO_2$ ячейки, предложенной Sony в 1991 [9]. К числу его преимуществ относится высокая стабильность циклирования, высокий (положительный) средний потенциал и медленное анодное электролитное разложение [25-26]. Однако одним из его недостатков являются необратимые структурные изменения при деинтеркаляции более чем 0,5 Li на формульную единицу. При этом происходит переход к гексагональной плотноупакованной структуре CoO_2 [3], ограничивающей практический удельный заряд до ~ 140 мА·ч/г. Еще одной причиной для поиска альтернативы $LiCoO_2$ стала относительно высокая цена и токсичность кобальта. Поэтому применение $LiCoO_2$ может оказаться ограниченным малыми ячейками, используемыми в бытовой электронике [3].

$LiNiO_2$, обладая низкой стоимостью, в виду более высокой распространенности никеля по сравнению с кобальтом, представлялся многообещающей альтернативой $LiCoO_2$ [3,15]. Однако синтез слоистого $LiNiO_2$ оказался более сложным процессом, сопровождающимся высокой степенью замены $Ni \rightarrow Li$ из-за близости ионных радиусов Li^+ и Ni^{2+} [27-28]. Это

приводит к загрязнению литиевых слоев никелем, что влияет на скоростные характеристики и удельную энергию материала [3,15]. Кроме того, частично делитированный LiNiO_2 , как известно, показывает плохую термическую стабильность, что приводит к серьезным проблемам с безопасностью [29-30].

Наконец, LiMnO_2 является довольно интересным материалом из-за его низкой стоимости и экологичности. Однако он не может быть синтезирован в его слоистой форме обычными твердофазными реакциями при высоких температурах из-за его термодинамической нестабильности [3]. На практике его получают в ходе реакции ионного обмена слоистых компаундов [31-32] или обжигом $\delta\text{-MnO}_2$ и LiI [33]. К сожалению, слоистый LiMnO_2 сильно подвержен конверсии в термодинамически более стабильную структуру шпинели при электрохимическом циклировании, что мешает его успешной коммерциализации [3].

Шпинели (LiM_2O_4) и оливины (LiMPO_4) (толстоленочные)

Помимо двумерных структур, все больший интерес вызывают трехмерные структуры, такие как шпинели LiM_2O_4 и оливины LiMPO_4 , которые в целом демонстрируют меньшее объемное расширение при литировании [15]. LiMn_2O_4 и LiFePO_4 , обладая низкой стоимостью и слабым влиянием на окружающую среду марганца и железа, представляют наибольший интерес.

Структура шпинели LiMn_2O_4 , которая близка к структуре $\alpha\text{-NaFeO}_2$, состоит из кислородных ионов, находящихся в кубическом плотноупакованном упорядоченном состоянии. Однако, в отличие от $\alpha\text{-NaFeO}_2$, катионы занимают октаэдрические, а также тетраэдрические узлы [3]. Хотя существует два плато в потенциальном профиле LiMn_2O_4 , одно при 3В и второе при 4В, только последнее, соответствующее переходу $\text{Mn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{LiMn}_2\text{O}_4$, используется в практических литий-ионных аккумуляторах. Первый переход $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ обычно не используется из-за низко-окисленного состояния марганца. В этой шпинели может происходить разложение Mn^{2+} , что может влиять на стабильность циклирования при глубоком разряде LiMn_2O_4 [3,15]. Это разложение ускоряется кислотами, такими как HF , образующимися в результате реакции электролитной соли LiPF_6 с остатками воды [34]. К другим недостаткам LiMn_2O_4 следует отнести сравнительно низкий удельный разряд и быстрый саморазряд [3].

Феррофосфат лития LiFePO_4 - наиболее практически важный и наиболее изученный оливин, является полианионным компаундом с орторомбической структурой [35]. Он имеет

несколько привлекательных свойств, таких как конкурентноспособный удельный заряд в 170 мА·ч/г и высокую стабильность циклирования [36]. Хотя электропроводность LiFePO_4 очень низкая [37], эта проблема может быть решена за счет добавки углерода [38], снижения размеров композита до наноуровня [39] и/или их допированием (например, Nb) [40]. Однако есть и другие проблемы, включая относительно низкий (отрицательный) потенциал LiFePO_4 и низкую плотность, что приводит к снижению плотности энергии и мощности ЛИА. Последняя проблема усугубляется необходимостью добавления существенного количества проводящих присадок [3].

Смешанные слоистые оксиды (толстопленочные)

Еще один класс материалов образуют смешанные слоистые оксиды или, более детально, литий-никель-кобальт-марганцевые оксиды (NCM). После бинарных LiMO_2 компаундов никеля, кобальта и марганца были исследованы Ni/Co [41], Co/Mn [42] и Ni/Mn [43]. Поэтому следующим логическим шагом стал переход к тройным компаундам. Этот класс материалов положительного электрода имеет общую формулу $\text{Li}_{1+\delta}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b})_{1-\delta}\text{O}_2$.

1.2 Тонкопленочные положительные электроды

Обычно термин тонкопленочные электроды используется применительно к пленкам, нанесенным методами вакуумного осаждения. При этом толщина пленок может варьировать от десятков нанометров до нескольких микрометров (как правило, не более 5 мкм). В микроэлектронике толстыми считаются пленки более 3 мкм толщиной, но, чтобы не путать их с намазными пленками, далее термин «тонкие пленки» будет использоваться для напыленных пленок, даже если их толщина превышает 3 мкм. В большинстве случаев положительные тонкопленочные электроды изготавливаются традиционными физическими методами нанесения:

- высокочастотное магнетронное распыление и распыление на постоянном токе;
- термическое вакуумное испарение;
- лазерное испарение;
- электронно-лучевое испарение.

Как правило, используются методы нанесения и режимы осаждения, при которых пленки получают наноструктурированными и пористыми.

Наиболее обширная литература посвящена тонкопленочным электродам с традиционным LiCoO_2 . Такие электроды изготавливались практически всеми возможными способами, включая магнетронное напыление [45,46,58,59,134–144], электронный

циклотронный резонанс [145], импульсное лазерное осаждение [64,139,146–156], электронно-лучевое осаждение [44], химическое вакуумное напыление из паров металл-органических соединений [154], spin-coating [155], электростатическое напыление [156], окисление тонких пленок металлического кобальта расплавленными карбонатами в кислородной атмосфере [157,158], золь-гель метод с последующим отжигом [159, 160]. В [161] описаны электроды из $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, полученные импульсным лазерным осаждением, а в [162] – электроды из $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, полученные электронно-лучевым напылением.

При радиочастотном магнетронном напылении формируются, как правило, аморфные (или нанокристаллические) пленки LiCoO_2 . Для его кристаллизации применяют отжиг при температурах до 900°C . В работе [144] было показано преимущество быстрого отжига после радиочастотного магнетронного нанесения, а в [138] описан способ магнетронного нанесения тонких пленок с термообработкой при температурах не выше 300°C . Магнетронным напылением наносят пленки толщиной от 0,05 до 4 мкм. Электрохимические характеристики таких пленок, в общем, соответствуют характеристикам традиционного литированного оксида кобальта, хотя данные о стабильности при циклировании, приведенные в разных источниках различаются очень сильно. Например, в [134] отмечено снижение емкости в 2–5 раз (в зависимости от температуры отжига) уже за первые 40 циклов, тогда как в [45] декларируется снижение емкости 0,0001% за цикл в течение более 10 000 циклов. Так же как и для традиционных электродов, для тонкопленочных кобальтитовых электродов показано благотворное влияние покрытия наночастицами MgO [146] и AlPO_4 [45,150,151]. В то же время, отмечается определенное различие в электрохимическом поведении тонких пленок LiCoO_2 и его макроаналогов. В [134] и [146] было показано, что тонкие кобальтитовые пленки можно обратимо циклировать с анодным окислением почти до полного делитирования. Во многих работах отмечается также большое влияние подложки на структуру и свойства тонких пленок литированного оксида кобальта.

Тонкопленочные шпинельные положительные электроды также изготавливают методами импульсного лазерного нанесения [148,163-167], радиочастотного магнетронного напыления [96,168-172], электростатического напыления [173-178], электронно-лучевого напыления [179], золь-гель методом, который обычно сопрягают с так называемым spin-coating (нанесение с помощью центрифуги) [155,159,180-187]. При использовании золь-гель метода применяют добавки различных стабилизаторов, например, поливинилпирролидона [183] для предотвращения растрескивания пленок при термообработке.

Шпинельные тонкопленочные электроды также проявляют, в определенных случаях, отличие от своих макроаналогов. Так, в [166] показано, что электроды с пленками LiMn_2O_4

толщиной менее 100 нм не проявляют искажения за счет эффекта Яна-Теллера при низких потенциалах и нестабильности структуры при высоких потенциалах (при перезарядках), что обеспечило их более устойчивую работу в течение 500 циклов даже при температуре 55°C. В [165] и [171] отмечается, что тонкие пленки марганцевых шпинелей, легированных никелем или кобальтом ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ и $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4$ при $y \leq 0,26$), более стабильны при циклировании. В [179] установлено, что тонкие пленки шпинели, полученные электронно-лучевым напылением или радиочастотным магнетронным нанесением, обладают электрохимической активностью при потенциалах от 4 до 5 В, что отличает их от стандартных шпинелей. Это объясняется тем, что тонкие пленки можно рассматривать как взаимное прораствление двух шпинелей $\text{Li}_{8a}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{8b}[\text{Mn}_2]_{16c}\text{O}_4$, где 8a и 8b – тетраэдрические положения, а 16c и 16d – октаэдрические положения пространственной группы Fd3m.

Литература по другим тонкопленочным положительным электродам более скудна. Здесь следует, прежде всего, упомянуть работы по тонкопленочным электродам на основе оксидов ванадия. Кроме уже упомянутых физических методов нанесения тонких пленок, таких как радиочастотное магнетронное напыление V_2O_5 [44,188], импульсное лазерное осаждение [146,189], вакуумное напыление аморфного V_2O_5 [190-193] и вакуумное напыление, стимулированное плазмой [194], для нанесения тонких пленок оксидов ванадия применяется анодное [195] или термическое [196-198] окисление металла. В работах [199,200] описаны тонкопленочные электроды, приготовленные из ксерогелей V_2O_5 методом spin-coating.

Тонкопленочные электроды из композита LiFePO_4 с полипирролом описаны в [201]. Характерная особенность этих электродов состоит в отсутствии специальной подложки, на которую обычно наносится активный материал. Композит готовится электрополимеризацией суспензии LiFePO_4 в растворе смеси пиррола и NBu_4PF_6 в пропиленкарбонате и имеет вид электропроводной бумаги. Хотя удельная емкость таких электродов составляет всего 80 мА·ч/г, этот показатель можно считать вполне приемлемым для тонкопленочных электродов.

До некоторой степени экзотический положительный тонкопленочный электрод описан в [202]. Электрод представляет собой пленку аморфного $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$, содержащего две редокс-пары: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{W}^{6+}/\text{W}^{x+}$ ($x = 4$ или 5). Электрод готовился радиочастотным магнетронным напылением. Электрод показал устойчивое циклирование с емкостью около 110 мА·ч/г в течение 300 циклов.

Те же авторы предложили тонкопленочный электрод на основе наноразмерного CuWO_4 , который также изготавливается магнетронным напылением [203].

1.3 Электролиты для тонкопленочных аккумуляторов

В большинстве случаев в качестве электролита для тонкопленочных аккумуляторов предлагается LiPON, так что аккумулятор получается полностью твердотельным, что имеет свои достоинства и недостатки. Электролит получают магнетронным распылением мишени из ортофосфата лития Li_3PO_4 в азотной плазме [57,204]. Пленки электролита LiPON аморфны и обладают проводимостью по ионам лития с числом переноса равным единице. Удельная проводимость такого твердого электролита при комнатной температуре примерно на два порядка уступает проводимости обычных жидких электролитов, но при характерной толщине твердого электролита 1 мкм (когда уже гарантируется отсутствие сквозных пор), сопротивление электролита вполне приемлемо для нормального функционирования тонкопленочного аккумулятора. Электронная проводимость такого электролита ничтожна (удельное электронное сопротивление оценивается в 10^{14} Ом·см), что обеспечивает малый саморазряд аккумуляторов.

Помимо магнетронного напыления описаны и другие методы изготовления электролита LiPON, в частности, химическое напыление с плазменной стимуляцией (plasma enhanced chemical vapor deposition) и ионно-лучевое осаждение [205]. В последнем случае используется пучок ионов азота, а мишенью служит также Li_3PO_4 .

К другим неорганическим твердым электролитам относятся уже упомянутые силикатные литий-ванадиевые стекла [21,22], литий-бор-фосфорные стекла [206], материалы со структурой NASICON: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ [29,144] и $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-1.0$) [207].

Альтернативой электролиту LiPON могут служить полимерные электролиты, описанные, например, в [208], или гель-электролиты, такие как сополимеры винилиденфторида и гексафторпропилена [209]. Ну, и конечно, тонкопленочные аккумуляторы не исключают использования традиционного жидкого электролита в пористом полимерном сепараторе.

1.4 Практические тонкопленочные аккумуляторы

Несколько фирм объявили о начале промышленного выпуска или о готовности к промышленному выпуску тонкопленочных литиевых и литий-ионных аккумуляторов, в том числе, Cymbet Corp., Geomatec Co. Ltd., Excellatron, Solicore Inc., Front Edge Technology, Inc., Oak Ridge Micro-Energy, Inc., Infinite Power Solutions, Inc.. Как правило, аккумуляторы имеют емкость от 0,1 до 10 мА·ч. Ограничителем емкости тонкопленочных ЛИА является обычно положительный электрод.

В качестве примера приведем технические характеристики некоторых образцов тонкопленочных аккумуляторов. Компания Cymbet Corp. производит тонкопленочные

аккумуляторы с фирменным названием POWER Fab™ для смарт-карт. Аккумулятор размером $80 \times 48 \times 0,03$ мм весит 0,43 г и имеет номинальную емкость 30 мА·ч (в режиме 1 С). При разряде в режиме 5 С и 20 С аккумулятор отдает 75 и 30% номинальной емкости. Фирма-производитель гарантирует ресурс 70 000 циклов (что вызывает определенные сомнения) и саморазряд менее 1% в год.

Компания Front Edge Technology, Inc. производит тонкопленочные аккумуляторы с фирменным названием NanoEnergy®. Аккумуляторы основаны на электрохимической системе, разработанной в Oak Ridge National Laboratory: $\text{Li} / \text{LiPON} / \text{LiCoO}_2$. Они предназначены для смарт-карт, портативных датчиков, радиометок и т.п. Производятся аккумуляторы четырех стандартизованных типоразмеров: $20 \times 25 \times 0,1$ мм (номинальной емкостью 0,1 мА·ч), $20 \times 25 \times 0,3$ мм (1 мА·ч), $42 \times 25 \times 0,1$ мм (0,5 мА·ч) и $42 \times 25 \times 0,4$ мм (5 мА·ч). Нормально аккумуляторы заряжают при постоянном напряжении 4,2 В, при этом время полного заряда составляет около 20 мин. В ускоренном режиме аккумуляторы можно за 2 мин зарядить на 70%, а за 4 мин – на 100%. Аккумуляторы можно длительно разряжать в режиме 10 С (при этом емкость составит 50% от номинальной) и импульсами до 20 С. При циклировании в диапазоне напряжений 3,0–4,2 В снижение емкости составляет 10% за 1000 циклов. Скорость саморазряда не превышает 5% в год.

Компания Excellatron выпускает тонкопленочные аккумуляторы емкостью 0,1, 0,5, 1,0 и 10 мА·ч. Аккумулятор емкостью 1 мА·ч имеет размеры $50 \times 38 \times 0,37$ мм. Он выдерживает 1000 циклов с потерей менее 10% емкости.

1.5 Выводы

Разработка тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов значительно расширяет возможности современных миниатюрных устройств, таких как смарт-карты, имплантируемые медицинские приборы, микроэлектромеханические системы, блоки памяти, различные сенсоры, преобразователи, и т.п. Сфера применения таких устройств очень велика, что может вызвать существенное увеличение масштабов производства тонкопленочных аккумуляторов. Центральная проблема при создании тонкопленочных аккумуляторов сводится к разработке эффективных тонкопленочных электродов, и хотя в этом направлении уже достигнуты определенные успехи, проблему нельзя считать полностью решенной. Несомненно, что ключевым моментом в создании технологии тонкопленочных электродов является применение нанотехнологий и наноматериалов.

ГЛАВА 2. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

2.1 Изготовление экспериментальных образцов положительного электрода на основе оксидов ванадия

Положительные электроды на основе оксидов ванадия изготавливались методом магнетронного распыления ванадиевой мишени на установке Орастория 5. Оксиды ванадия наносились на титановую фольгу толщиной 15 мкм и на кремниевые пластины, выполнявшие роль свидетелей.

2.1.1 Подготовка поверхности металлической фольги

Одним из принципиальных вопросов при нанесении активного слоя положительного электрода на основе оксидов ванадия является выбор токопроводящей подложки. При анализе возможных подложек наиболее подходящей оказалась титановая фольга, так как коэффициенты линейного теплового расширения (КЛТР) ванадия и титана наиболее близки и составляют $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ и $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно. Опыт показывает, что высшие оксиды ванадия имеют хорошую адгезию к титану. Применение медной фольги или фольги из нержавеющей стали дает значительно худшие показатели по совместимости КЛТР.

Титановая фольга толщиной 10 – 50 мкм производится методом прокатки. Поверхность фольги имеет органические и неорганические загрязнения, поэтому, перед процессом нанесения пленки она должна подвергаться химической очистке для удаления загрязнений. На рисунке 2.1а представлено СЭМ-изображение исходной поверхности фольги.

Для достижения необходимой адгезии электродной пленки к титановой фольге была отработана технология очистки ее поверхности. Основной задачей являлся выбор кислотного травителя для титановой фольги, который, удаляя органические загрязнения с поверхности, снимал бы верхний слой фольги на глубину до 1 – 2 мкм и формировал необходимый рельеф поверхности. В качестве травителя для очистки поверхности фольги использовалась смесь $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$. За снятие органических загрязнений с поверхности фольги отвечала серная кислота, за травления верхнего слоя титана и его оксидов – плавиковая кислота.

Параметром, который требовал тщательного подбора, было соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$. При его выборе исходили из необходимой скорости травления, при которой изменение времени травления на величину $\pm 15\%$ не приводило бы к недотраву или перетраву поверхности фольги. Травитель $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$, взятый в пропорциях 50:40:1000, обеспечивает необходимый рельеф поверхности фольги. Вид поверхности Ti фольги после травления в $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ в течение 40 секунд при комнатной температуре

показан на рисунке 2.1б.

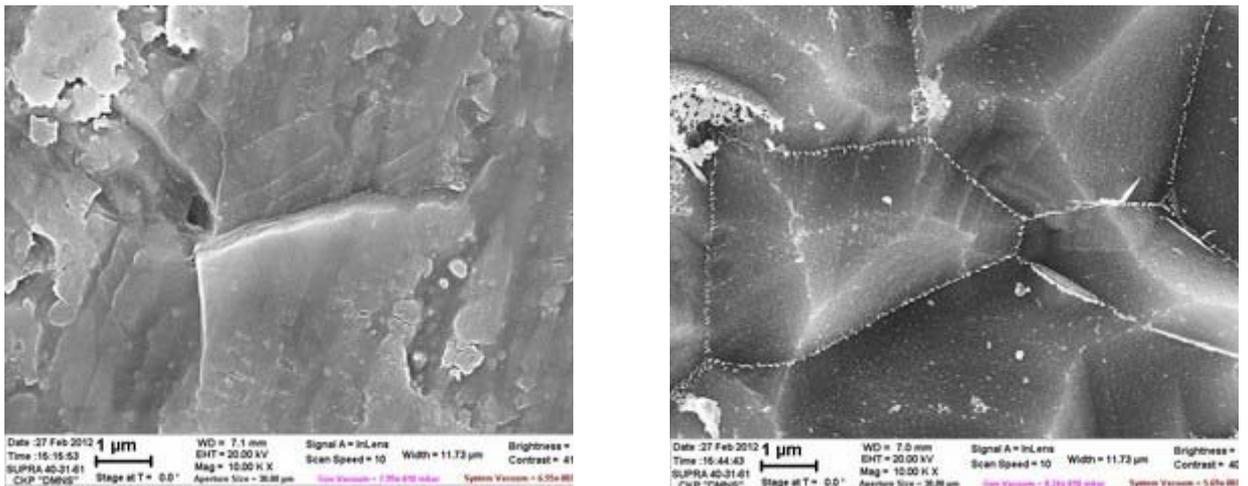


Рисунок 2.1 – СЭМ-изображение поверхности титановой фольги: а – рельеф исходной поверхности Ti, б - рельеф поверхности Ti после 40 секундного травления в $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ со средним топологическим размером ямок 5 мкм

2.1.2 Установка магнетронного напыления

Для отработки технологии изготовления пленок высших оксидов ванадия на металлическую фольгу в настоящей работе использовалась установка магнетронного напыления «Оратория-5». Установка снабжена механическим и турбомолекулярным насосами, шлюзовой камерой для загрузки и выгрузки подложек, камерой и блоком нагрева подложек, двумя магнетронами постоянного тока до 3 кВт каждый и блоками питания к ним. Рабочие газы в установку подаются через РРГ (регуляторы расхода газа) фирмы MKS Instruments. Предварительное вакуумирование рабочего объема установки проводилось до давления остаточных газов не более чем $1 \cdot 10^{-5}$ торр. В качестве анода в установке «Оратория-5» выступают держатель подложки и стенки камеры.

Установка «Оратория-5» является установкой напыления непрерывного действия. В ней совмещены во времени операции загрузки подложкодержателя в камеру и процесс нанесения покрытий. Отличительной особенностью этой установки является конструкция подложкодержателя, которая позволяет обрабатывать одновременно за один такт до четырёх подложек диаметра 105 мм, что в сочетании с непрерывностью действия обеспечивает очень высокую производительность до 80 пластин в час. Кроме того, имеется возможность подачи отрицательного напряжения на подложки.

Ниже приведены основные технологические параметры процесса магнетронного

распыления на установке «Оратория-5»:

- давление инертного газа в камере распыления: 0,1 – 1 Па,
- остаточное давление в основной камере: $\approx 10^{-3}$ Па,
- рабочее напряжение на катоде (мишени): 300 – 600 В,
- максимальный нагрев подложек: 350°C,
- чистота инертного газа (Ar): 99,998 % (ОСЧ),
- количество отсеков распыления: 4,
- количество магнетронов: 2 шт.

Конструкция установки позволяет осуществлять шлюзовую загрузку изделий и финишную очистку поверхности в плазме тлеющего разряда в первом технологическом объёме, нагрев образцов во втором объёме, осаждение плёнок магнетронным распылением в третьем и четвёртом объёмах, одновременное проведение этих операций. Вакуумная камера установки снабжена планетарной системой вращения подложек со скоростью 9,8 об/мин для обеспечения равномерности покрытий. Карусель с обрабатываемыми изделиями, закреплёнными на устройствах планетарного механизма, последовательно перемещает их из одной позиции в другую. Скорость напыления может достигать 1 мкм/мин. Нагрев подложек с вращением обеспечивается кварцевыми галогеновыми лампами.

2.1.3 Отработка режимов магнетронного напыления плёнок оксидов ванадия

После размещения в камере установки магнетронного напыления, подложки из титановой фольги толщиной 12 - 18 мкм с латеральными размерами 6×10 см проходили дополнительную ионную очистку в плазме аргона и подвергались нагреву до 200°C в течение 60 – 120 с. Давление аргона и кислорода во время напыления поддерживалось равным 1,5 Па. Соотношение концентраций газов в рабочем объёме задавалось изменением расхода кислорода и аргона. В установку также помещались образцы-свидетели из полированной кремниевой пластины и/или поликора или ситалла. После завершения напыления плёнок образцы плавно охлаждались и извлекались из установки.

Таким образом, были изготовлены 17 серий экспериментальных образцов для исследования влияния параметров напыления на морфологию, элементный и фазовый состав нанокompозита. Параметры процессов напыления приведены в таблице 2.1.

При разработке технологии изготовления композитных плёнок методом магнетронного распыления было необходимо выбрать оптимальную область изменения основных параметров технологического процесса – давления, мощности, скорости откачки вакуумной системы и, в зависимости от этого, расхода рабочих газов. Поэтому, в ходе предварительных экспериментов исследовалась зависимость скорости напыления материала, имеющего условную формулу

$V_x O_y$, от расхода O_2 , подаваемого в рабочую камеру, а также мощности магнетрона (образцы групп А - G, см. табл. 2.1). Далее соотношение O_2 / Ar по расходу газа составляло от 0,15 до 0,34, т.е. процесс проходил при большой концентрации кислорода. В данном диапазоне соотношений рабочих газов легче получить исходные пористые рентгеноаморфные пленки V-O. На этом этапе образцы не подвергались отжигу.

На втором этапе следовал термический отжиг в печи СДО в кислородной среде при различных температурах (320 - 500°C) и временах отжига (20 – 135 мин) для кристаллизации пленок. Режимы отжига приведены в таблице 2.1. Внешний вид образцов до и после отжига показан на рисунках 2.2 и 2.3. После отжига образцы маркировались в формате: «группа образца/температура отжига,°C/время отжига, мин/сторона фольги».

Таблица 2.1 - Технологические параметры напыления образцов разных серий

№ группы	Расход O_2 , сссм	Расход Ar, сссм	W, кВт	$\tau_{\text{нап}}$, мин	T, °C	$t_{\text{отж}}$, мин
A	10	15	2	20	-	-
B	8	15	2	20	-	-
C	7	15	2	20	-	-
D	5	15	2	20	-	-
E	4	15	2	20	-	-
F	5	15	1,6	40	-	-
G	5	15	2,3	60	-	-
H	5	15	3,1	60	-	-
1	0,2	20	2,5	60	450	30
2	0,8	20	2,4	60	450	30
3	1,2	20	2,3	60	450	30
4	5	15	2,9	60	500	60, 90, 135
					450	60, 90, 135
5	5	20	2,2	150	450	20, 30, 40
					400	20, 30, 40
6	5	20	2,3	90	450	20, 30, 40
					400	20, 30, 40
					380	20, 30
7	3	20	2,2	60	380	20, 30
8	4	17	2,1	120	380	30, 60, 90
					350	60, 90, 120
					320	40, 60, 80

Продолжение таблицы 2.1

9	4	17	2,1	120	380	30, 60, 90
					400	30, 60

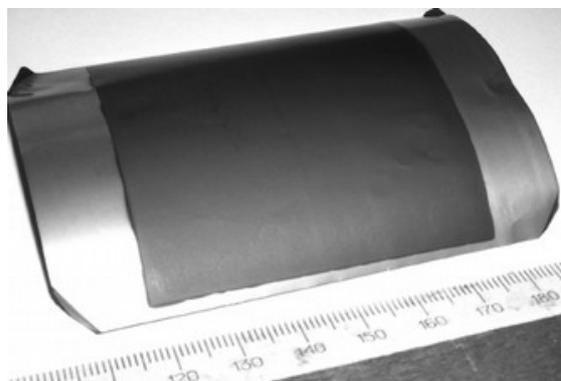


Рисунок 2.2 - Экспериментальный образец пленки оксида ванадия после магнетронного нанесения

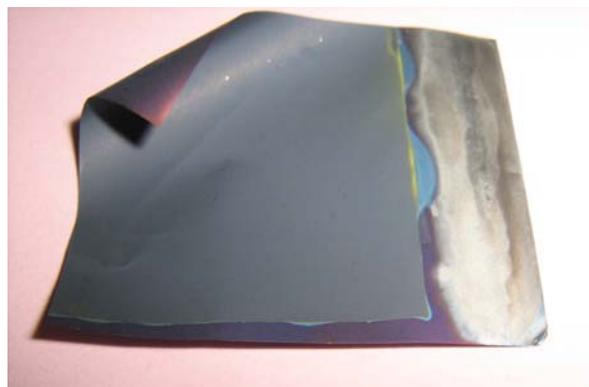


Рисунок 2.3 - Экспериментальный образец пленки оксида ванадия после термического окисления

2.1.4 Исследование морфологии пленок оксидов ванадия методом электронной микроскопии

Толщина пленки оксидов ванадия, морфология скола и поверхности пленки исследовались на сканирующих электронных микроскопах (СЭМ) SUPRA-40 или Quanta 3D 200i. Контролировались такие параметры как: сплошность; толщина; однородность; отсутствие текстурированности. Исследование моделей тонкопленочных электродов показывает, что основным фактором, определяющим внутреннее сопротивление аккумулятора, является не столько электронная проводимость материала активного слоя, сколько ионная проводимость электролита в порах, т.е. пористость пленки. Поэтому пленки оксидов ванадия, предназначенные для электродов ЛИА, должны иметь нанопористую, столбчатую структуру. Все перечисленные параметры контролировались методом СЭМ.

В первом этапе исследований изучались пленки экспериментальных образцов на монокристаллическом кремнии, которые служили для оценки эффективных параметров технологического процесса. Методом СЭМ были получены изображения пленок, примеры которых будут приведены ниже. Для образцов пленок групп А - Н в таблице 2.2 приведены толщины пленок и средние скорости напыления с соответствующими технологическими параметрами. Как оказалось, толщина слоя пленки V-O сильно зависит от доли расхода кислорода в суммарном расходе смеси аргона с кислородом в разрядной плазме. Увеличение доли кислорода снижает скорость нанесения пленки V-O. Вначале скорость растет при изменении расхода O_2 от 4 ссст до 5 ссст, далее резко падает от 49 нм/мин до 0,73 нм/мин.

Т.е., по мере увеличения количества кислорода в плазме магнетронного разряда скорость напыления падает и, практически исчезает пористость пленки V-O.

Примеры изображений сколов и поверхностей образцов, полученные на СЭМ Supra 40 (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур») приведены на рисунках 2.4 -2.7. Пленки имеют пористую структуру со сквозными порами с размером, не более 10 нм. Пленки V-O с такой структурой очень перспективны для дальнейшего использования в качестве активного слоя положительного электрода ЛИА при соответствующей доработке технологии. Кроме того, подобная структура позволяет: во-первых, проводить дальнейшее термическое окисление пленки ванадия с малым содержанием кислорода до высших оксидов при гораздо меньших температурах и времени, во-вторых, проводить плазмохимическое доокисление ванадия в кислородной плазме.

Таблица 2.2 - Параметры технологических процессов напыления V_xO_y

Номер группы	Расход O_2 , сссм	Мощность W , кВт	Толщина h , мкм	Время нап. τ , мин	Скорость нап. v , нм/мин
A	10	2,0	0,02	20	1
B	8	2,0	0,11	20	5
C	7	2,0	0,05	20	3
D	5	2,0	0,99	20	49
E	4	2,0	0,75	20	37
F	5	1,6	1,50	40	37
G	5	2,3	3,20	60	53
H	5	3,1	3,40	60	55

Помимо образцов, полученных при варьировании расхода кислорода, методом СЭМ были изучены образцы, полученные при различных значениях мощности магнетрона и постоянном расходе кислорода (выделены полужирным шрифтом). Из таблицы видно, что при мощности выше 2,3 кВт скорость напыления практически не изменяется. Таким образом, оптимальным является значение мощности магнетрона около двух киловатт, и дальнейшее повышение мощности нецелесообразно.

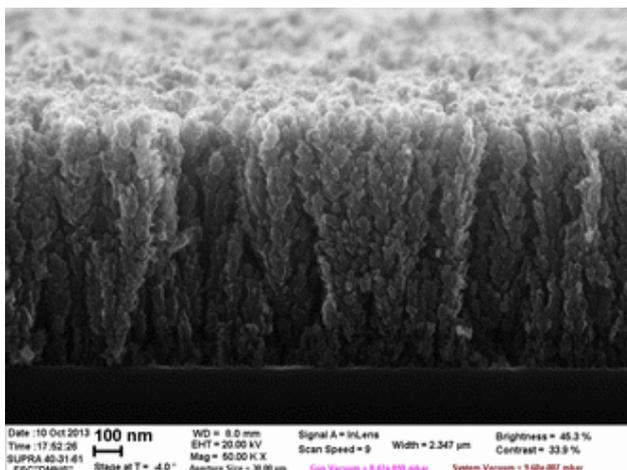


Рисунок 2.2 - Скол пленки группы D на кремнии

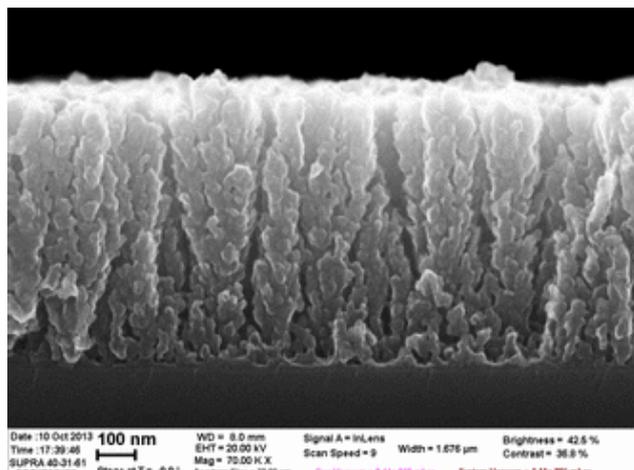


Рисунок 2.3 - Скол пленки группы F на кремнии

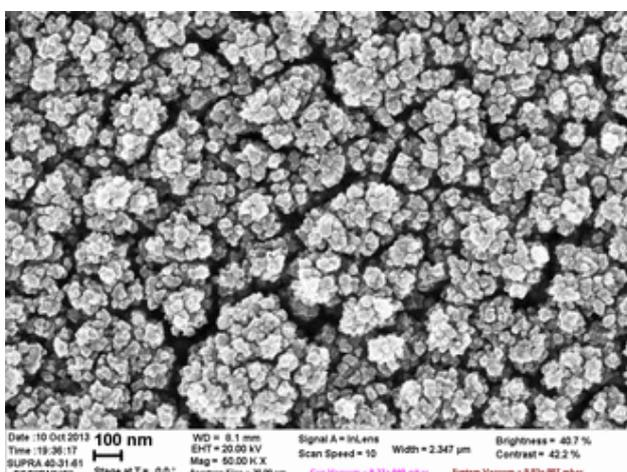


Рисунок 2.4 - Поверхность пленки группы D на кремнии

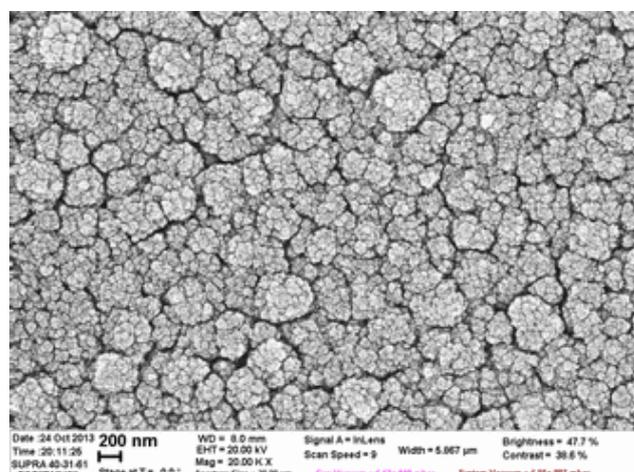


Рисунок 2.5 - Поверхность пленки группы F на кремнии

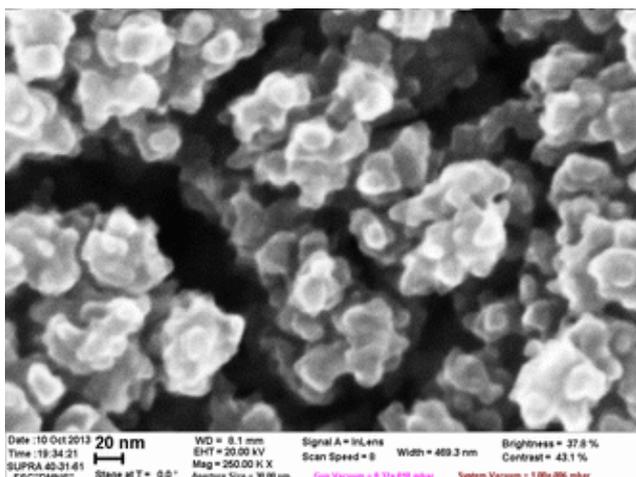


Рисунок 2.6 - Поверхность пленки группы D на кремнии

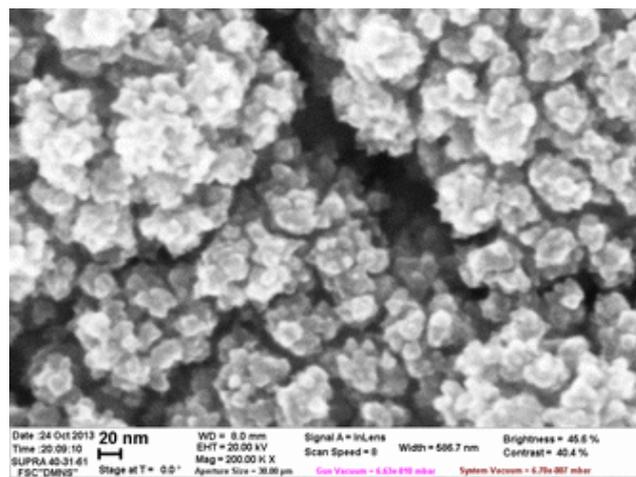


Рисунок 2.7 - Поверхность пленки группы F на кремнии

С помощью СЭМ изучалось влияние параметров напыления и режимов кислородного

отжига на морфологию, элементный и фазовый состав пленок оксидов ванадия. Результаты исследования отожженных пленок приведены в таблице 2.3 (режимы отжига для соответствующих групп указаны в табл. 2.2).

Таблица 2.3 - Технологические параметры получения образцов разных серий

№ группы	Расход O_2 , sccm	Расход Ar, sccm	W, кВт	тнап., мин	h, мкм	v, нм/мин
1	0,2	20	2,5	60	1,4	23
2	0,8	20	2,4	60	1,7	28
3	1,2	20	2,3	60	1,6	27
4	5,0	15	2,9	60	2,9	48
5	5,0	20	2,2	150	4,9	33
6	5,0	20	2,3	90	1,7	19
7	3,0	20	2,2	60	2,3	38
8	4,0	17	2,1	120	3,5	21
9	4,0	17	2,1	120	3,5	21

В ходе проведения измерений, выяснилось, что есть существенные различия в морфологии пленки, формирующейся на кремниевой подложке и титановой фольге. В случае кремниевой подложки поверхность пленки относительно ровная. Морфология пленки в зависимости от режимов напыления может быть охарактеризована следующим образом:

А. Малые значения расхода кислорода (пленки групп 1, 2, 3)

Скол и поверхность пленок групп 1, 2, 3, полученные на СЭМ Quanta 3D 200i (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур») показаны на рисунке 2.8. На сколе видны ровные столбики, растущие плотно друг к другу, без какого-либо разбиения на блоки. Латеральная структура характеризуется зернами размерами несколько десятков нанометров. Размытость изображения обусловлена более низким (20 нм) разрешением микроскопа, по сравнению с Supra 40.

Б. Большие значения расхода кислорода (пленки групп А, В, С)

Толщина пленки на сколе маленькая. Структуры, которые отчетливо видны при средних значениях расхода кислорода, при малых расходах только начинают формироваться. На поверхности видны столбики, отстоящие друг от друга на расстояния порядка собственных размеров в десятки нанометров.

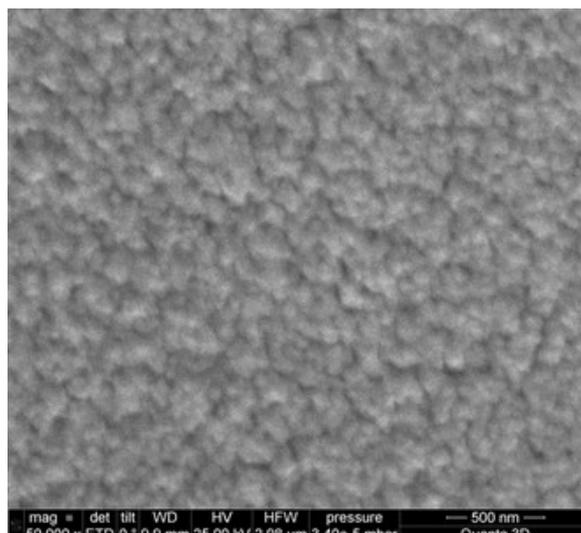
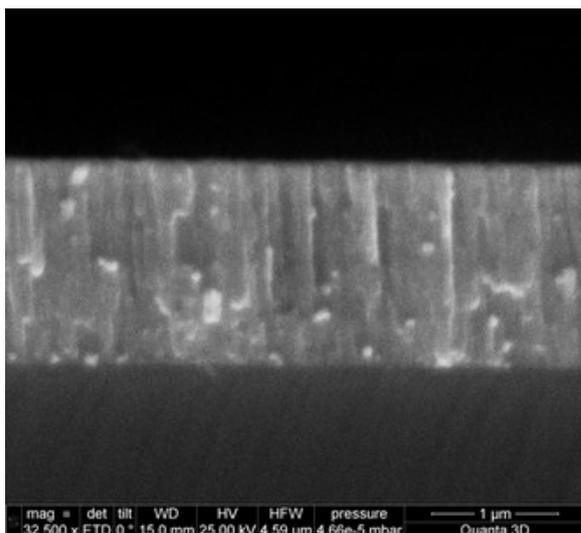


Рисунок 2.8 – Скол и поверхность пленки группы 2 на кремнии

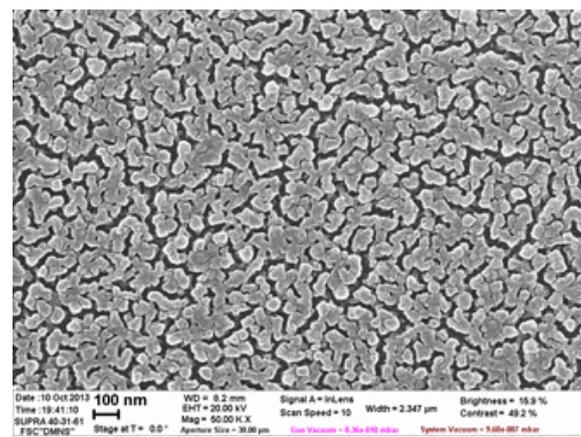
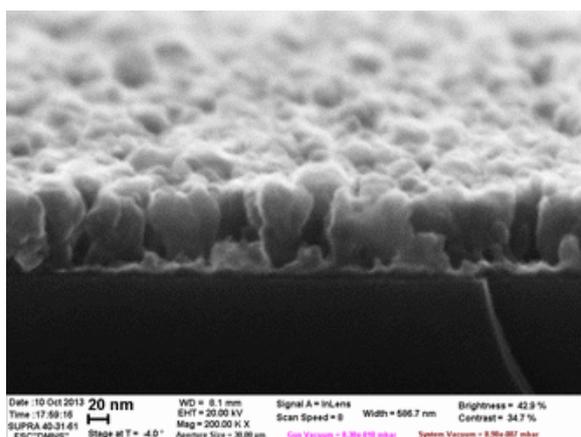


Рисунок 2.9 – Скол и поверхность пленки группы В на кремнии

В. Средние значения расхода кислорода (пленки групп D, E, F, G, H)

На сколе видны вертикальные дендритные структуры шириной около 100 нм с заметным пространственным разделением до 10 нм между столбиками (рис. 2.2, 2.4). Эти пленки имеют большую пористость из-за развитости поверхности и, соответственно, представляют большой интерес по сравнению с другими пленками. На снимках поверхности заметно разделение пленки на крупные блоки, отстоящие друг от друга на десяток нанометров, которые состоят из зерен размерами около 20 нм. Эти дендритные структуры при достаточной мощности магнетрона и времени напыления приобретают формы перевернутых пирамид.

В случае напыления на титановую фольгу отожженная пленка состоит из колонн микронного диаметра, плотно прилегающих друг к другу с промежутками до 10 нм,

расширяющихся кверху и завершающихся полусферической структурой. На рисунках 2.10 - 2.21 показаны изображения пленок группы 8, полученные на СЭМ Supra 40 (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур»). На поверхности пленок видны глобулы, образованные зернами размером в десятки нанометров, которые можно описать как блоки со слоистой наноструктурой. Блоки размерами от десятков нанометров до микрон имеют выраженные границы сопряжения с другими блоками. Следует отметить, что морфология полученных пленок мало зависит от изменений условий отжига и изменений параметров напыления в выбранном диапазоне.

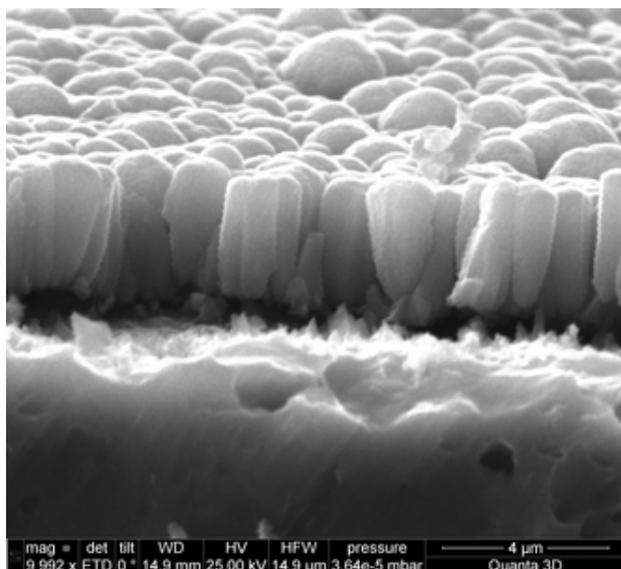


Рисунок 2.10 - Скол пленки 8/0/60/I

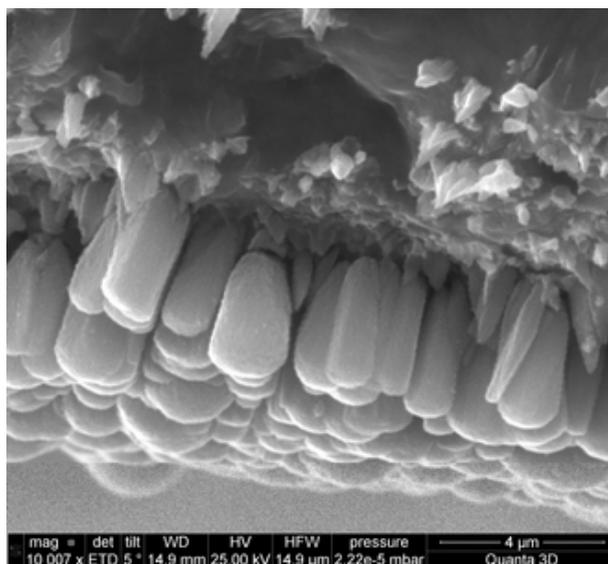


Рисунок 2.11 - Скол пленки 8/0/60/II

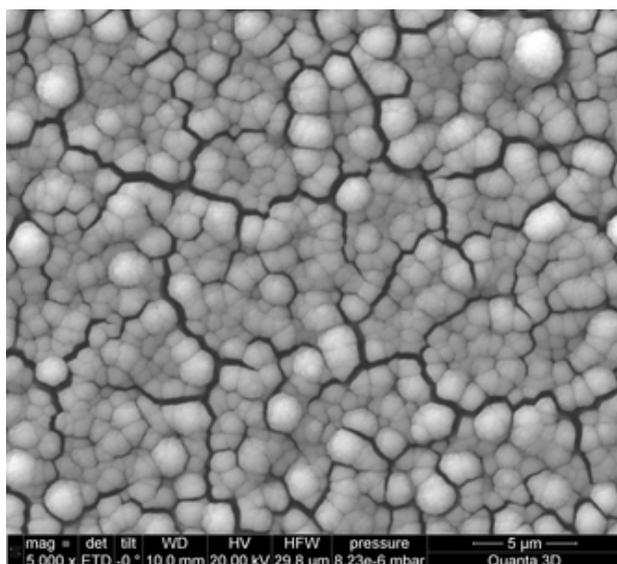


Рисунок 2.12 - Поверхность пленки 8/0/60/I

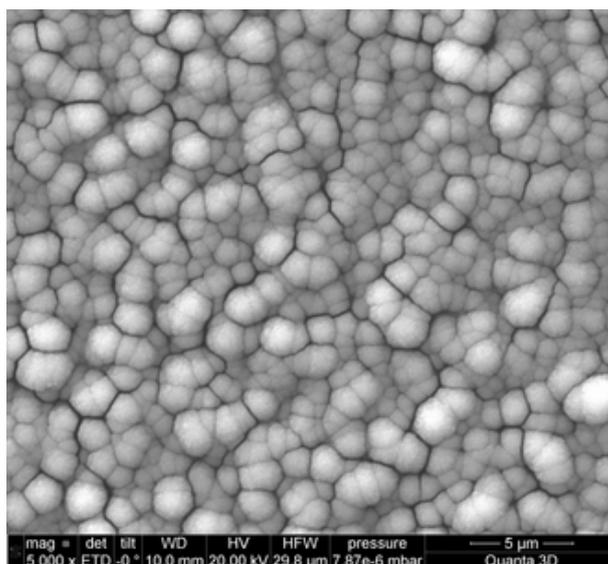


Рисунок 2.13 - Поверхность пленки 8/0/60/II/

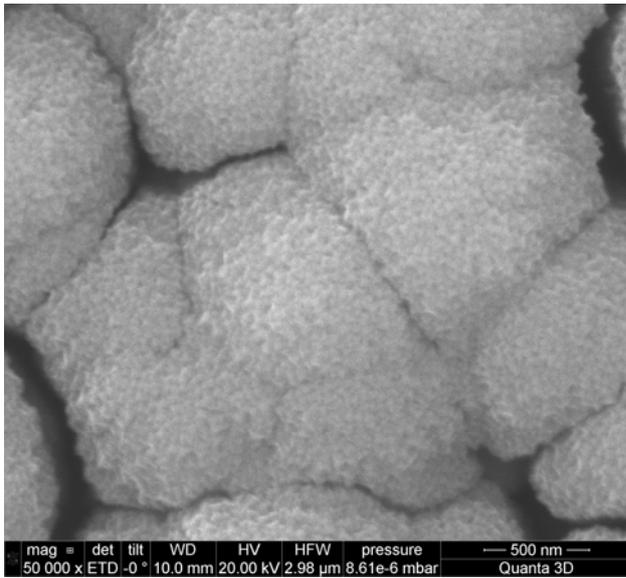


Рисунок 2.14 - Поверхность пленки 8/0/60/I

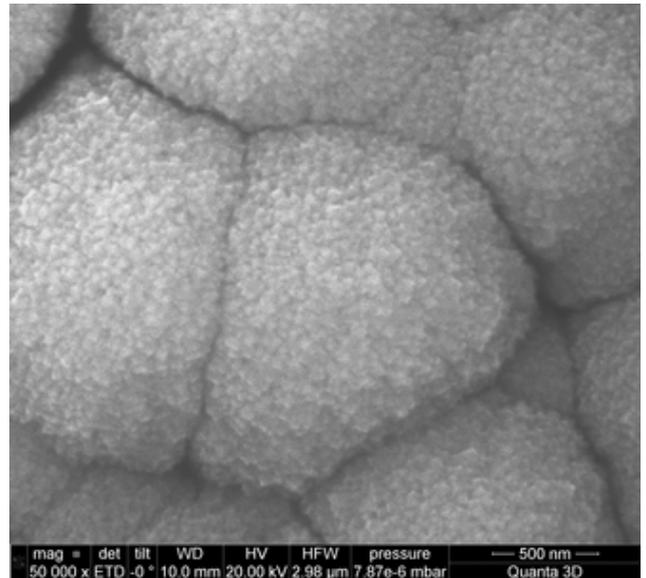


Рисунок 2.15 - Поверхность пленки 8/0/60/II

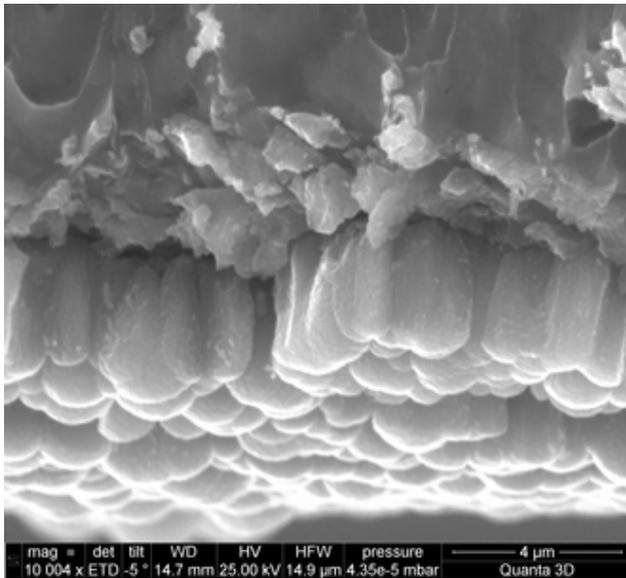


Рисунок 2.16 - Скол пленки 8/350/60/I

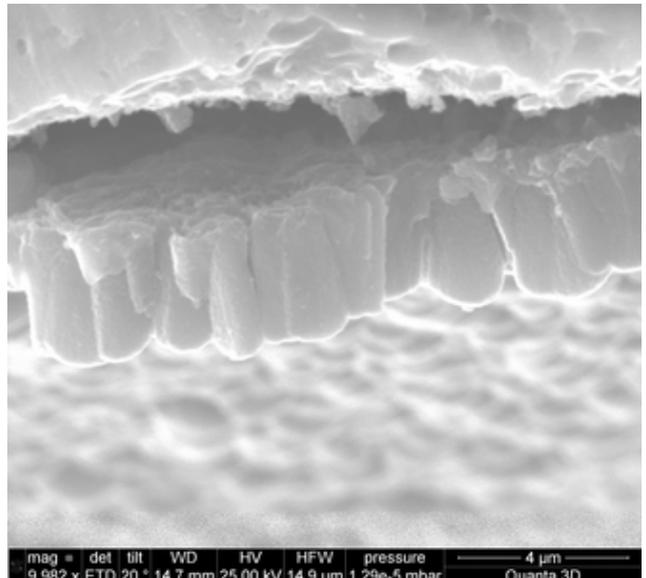


Рисунок 2.17 - Скол пленки 8/350/60/II

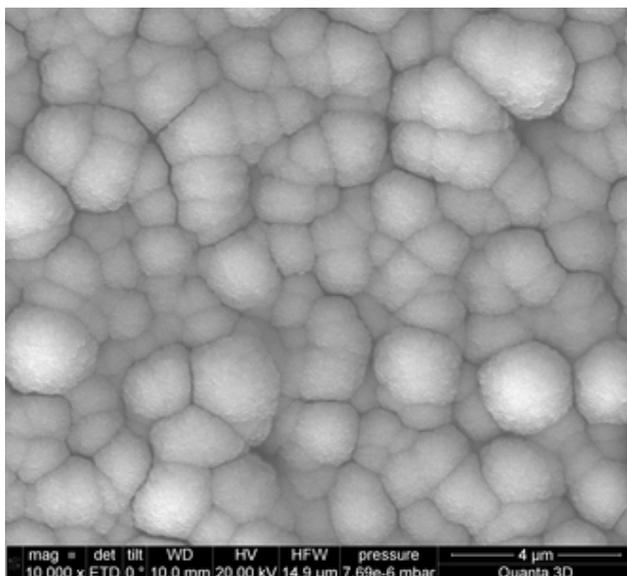


Рисунок 2.18 - Поверхность пленки 8/350/60/I

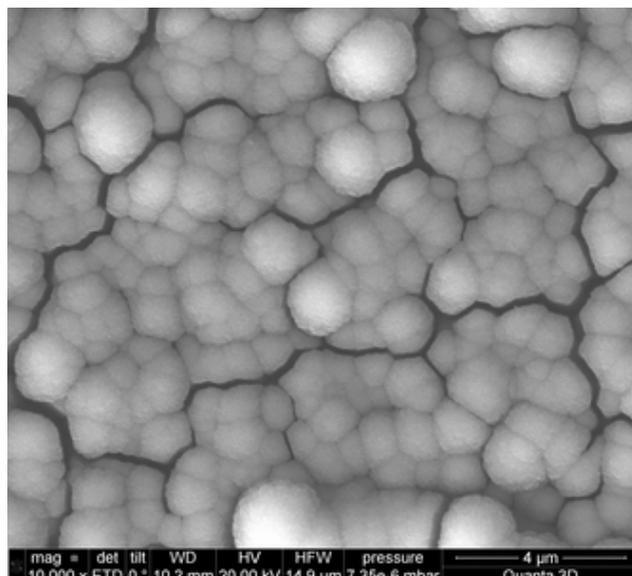


Рисунок 2.19 - Поверхность пленки 8/350/60/II

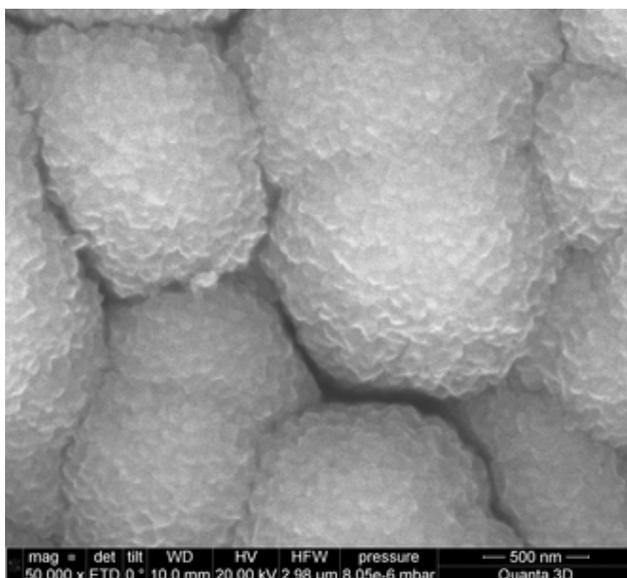


Рисунок 2.20 - Скол пленки 8/350/60/I

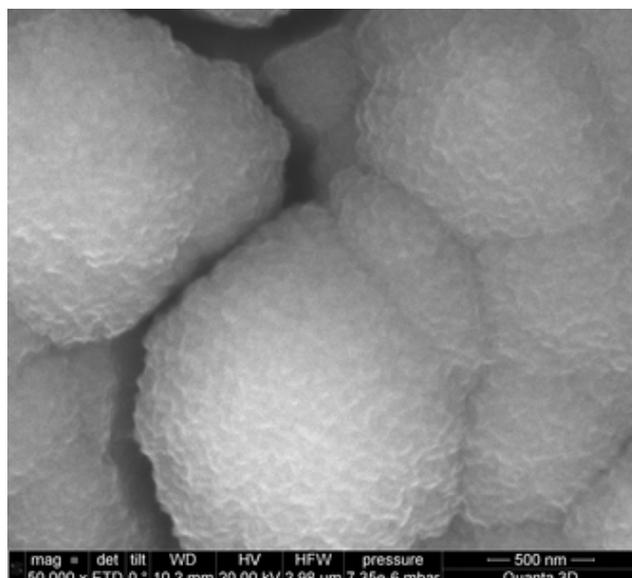


Рисунок 2.21 - Поверхность пленки 8/350/60/II

Очевидно, что рост пленки при окислении происходит через развитие расширяющихся кверху колонн, имеющих преимущественное направление роста от подложки к поверхности. Пример гистограммы статистического распределения характерных диаметров колонн приведен на рисунке 2.22. Видно, что имеется медленное повышение среднего размера диаметра колонн при увеличении времени отжига.

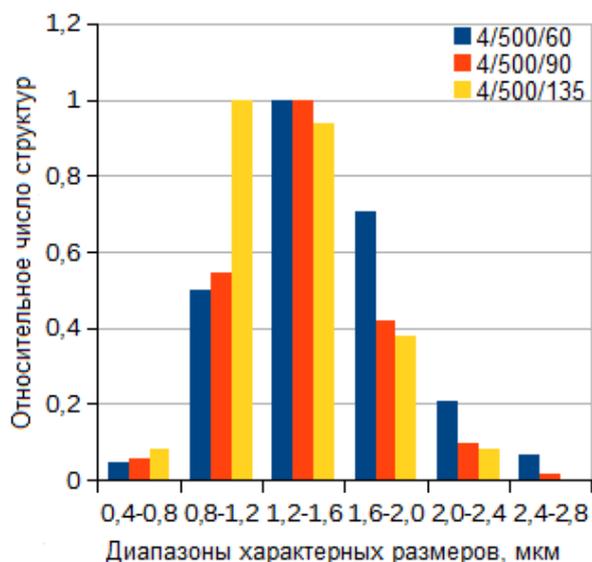


Рисунок 2.22 - Гистограмма распределения конусообразных структур в пленке по характерным размерам

2.1.5 Исследование элементного состава пленок оксидов ванадия методом энергодисперсионного микроанализа

Элементный состав полученных пленок анализировался с помощью приставки для энергодисперсионного микроанализа INCA к сканирующему электронному микроскопу Zeiss Supra-40 и приставки EDAX к СЭМ FEI Quanta 3D 200i (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур»). Методом энергодисперсионного анализа оценивался элементный состав пленки и распределение элементов по глубине. Как правило, энергодисперсионной приставкой комплектуются все современные электронные микроскопы, поэтому удобно проводить анализ элементного состава вместе с исследованием морфологии поверхности без дополнительной загрузки образцов в камеру микроскопа. К недостаткам метода следует отнести невозможность определения фазового состава - наличия кристаллической и аморфной фаз.

В результате проведенных исследований в энергодисперсионных спектрах всех образцов не обнаружено признаков каких-либо элементов, кроме V, O, Ti (фольга) и C. Линия углерода на практике всегда присутствует в спектрах вне зависимости от степени очистки. Таким образом, можно сделать вывод о высокой чистоте образцов. К сожалению, по причинам фундаментального характера сигналы от V и O перекрывают друг друга, не говоря уже о Ti, который тоже дает вклад в исследуемую область спектра. Однако при малых энергиях электронного пучка и малой глубине его проникновения титановая фольга в спектрах EDAX не видна.

Не смотря на перекрытие линий ванадия и азота, путем вычислений возможно оценить содержание ванадия по отношению к кислороду и, таким образом, получить представление о валентности ванадия. Предположительно, состав пленки меняется от высших окислов ванадия на поверхности пленки к низшим окислам ванадия на поверхности подложки (пример приведен в таблице 2.4).

Таблица 2.4 - Пример оценки отношения O/V

Образец	8/0/0/I					8/0/0/II				
	5	6	7	8	10	5	6	7	8	10
Энергия пучка, кВ										
Отношение O/V	1,71	1,54	1,27	1,10	0,99	1,75	1,54	1,38	1,15	0,98

2.1.6 Результаты исследования фазового состава пленок методом рентгеновской дифрактометрии

С целью оценки кристалличности полученных пленок и их структурно-фазового состава проводились исследования методом рентгено-фазового анализа. Исследование образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур»). Использовалась линия K α меди с $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ при напряжении 30 кВ и токе 30 мА. Съемка проводилась при фокусировке Брэгга-Брентано. При интерпретации использовалась база рентгенодифракционных данных PDF-2/Release 2009. Съемка производилась от 5° до 75° в геометрии 2θ . Для наглядности дифрактограммы приведены от 5 до $45 2\theta^\circ$.

2.1.6.1 Пленки, нанесенные без отжига

Были проведены исследования экспериментальной серии пленок на кремниевых подложках. Дифрактограммы образцов А, В, С, D, Е приведены на рисунке 2.23. Из полученных данных видно, что до отжига в этих образцах не обнаруживается окристаллизованных фаз оксидов ванадия, заметны только пики подложек. В представленной области - это рефлекс от атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием $2,710 \text{ \AA}$ (200), обусловленный снятием вырождения по законам погасания. Таким образом, дифрактограммы пленок этой серии с толщинами от 15 нм до почти микрона практически одинаковы.

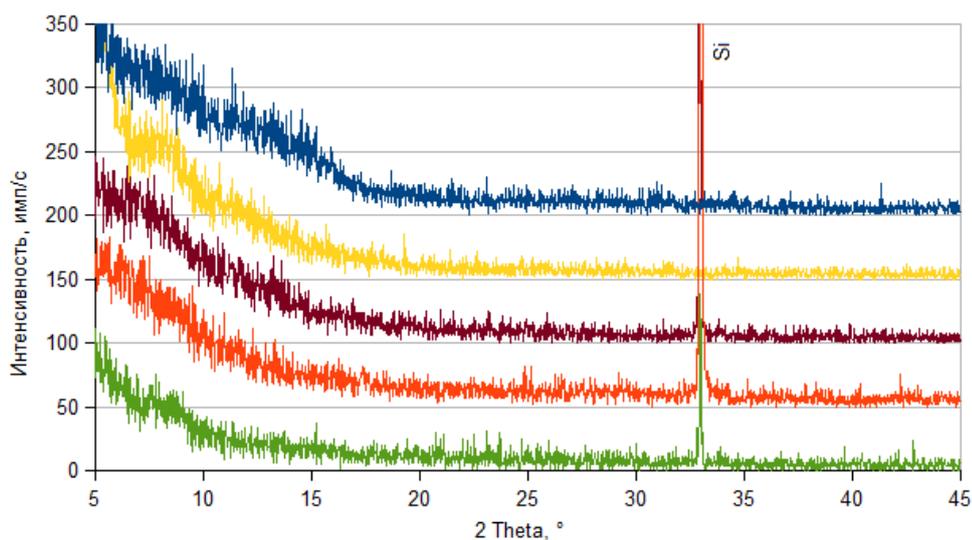


Рисунок 2.23 - Дифрактограммы пленок групп А, В, С, D, Е (снизу-вверх)

Что касается пленок серии F, G, H, то дифрактограмма пленки группы F, нанесенной при относительно малой мощности магнетрона и малом времени напыления (рис. 2.24), подобна представленным на рис. 2.23. При увеличении мощности и времени напыления появляются пики, форма которых свидетельствует о микрокристалличности фазы (образцы G и H на рис. 2.24). К сожалению, во всех случаях проявился только один пик, но можно предположить, что это рефлекс $2,15 \text{ \AA}$ от кристаллитов твердого раствора, а увеличение параметров решетки происходит при встраивании кислорода в структуру. То есть, возможно, что наблюдаются фазы из левой части фазовой диаграммы V-O системы.

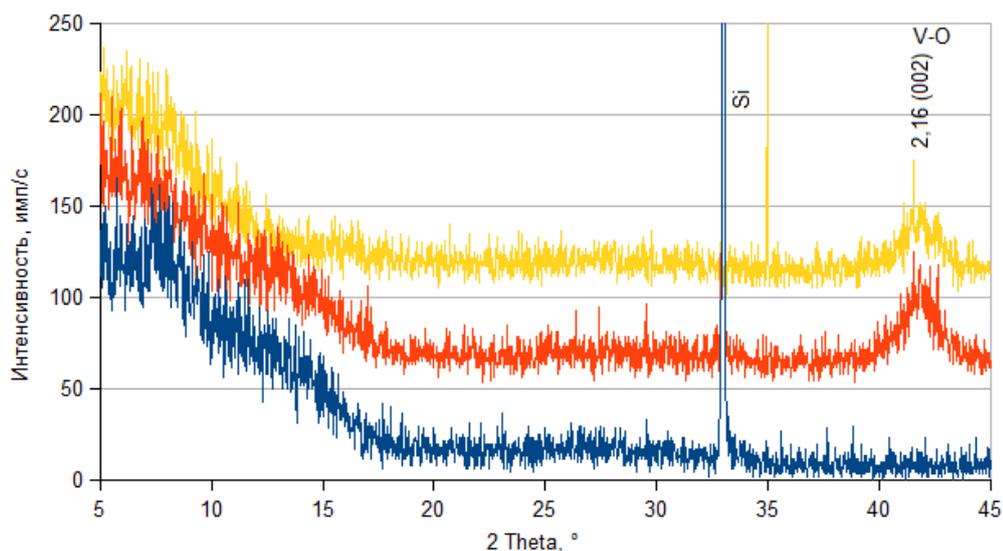


Рисунок 2.24 - Дифрактограммы пленок групп F, G, H (снизу-вверх)

2.1.6.2 Пленки, нанесенные при малом парциальном давлении O₂

Дифрактограммы пленок оксидов ванадия, нанесенных при пониженном содержании O₂ в аргонокислородной смеси и отожженных при температурах 400°C и 450°C, приведены на рисунках 2.25 и рис. 2.26 соответственно. В результате исследования дифрактограмм были обнаружены совпадения с карточками базы данных ICDD для следующих оксидов: V₂O₅ (ICDD # 01-075-0457), V₃O₇ (ICDD # 01-071-0454), V₆O₁₃ (ICDD # 00-027-1318), VO₂ (ICDD # 01-072-0514). На дифрактограммах также наблюдается широкий микрокристаллический пик, предположительно относящийся к монооксиду ванадия с содержанием кислорода, близким к единице. Таким образом, уже по этим группам видно, что по сравнению с дифрактограммами аморфной фазы, образцы после отжига демонстрируют набор хорошо окристаллизованных фаз оксидов ванадия (таблица 2.5).

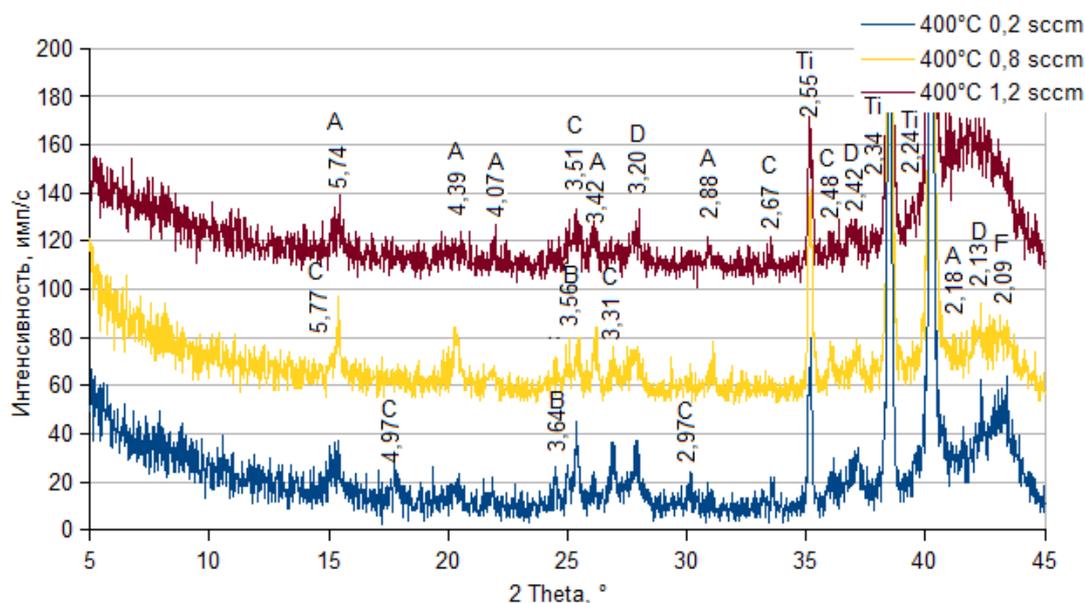


Рисунок 2.25 - Дифрактограммы пленок 1/400/30, 2/400/30, 3/400/30 (снизу-вверх).

A - V₂O₅, B - V₃O₇, C - V₆O₁₃, D – VO₂, F – VO

В случае с пленками, отожженными при 400°C можно отметить следующее закономерности:

- рефлексы от V₂O₅, V₃O₇, V₆O₁₃, VO₂ практически неизменны в диапазоне от 0,2 до 1,2 sccm;
- рефлекс от нестехиометрического твердого раствора VO_{1±x} ведет себя неоднозначно.

Для пленок, отожженных при 450°C можно отметить следующее особенности:

- рефлексы от V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} , VO_2 равномерно увеличивается с ростом расхода кислорода от 0,2 до 1,2 сссм;
- рефлекс от нестехиометрического твердого раствора $VO_{1\pm x}$ уменьшается с ростом расхода кислорода от 0,2 до 1,2 сссм от 0,2 до 1,2 сссм.

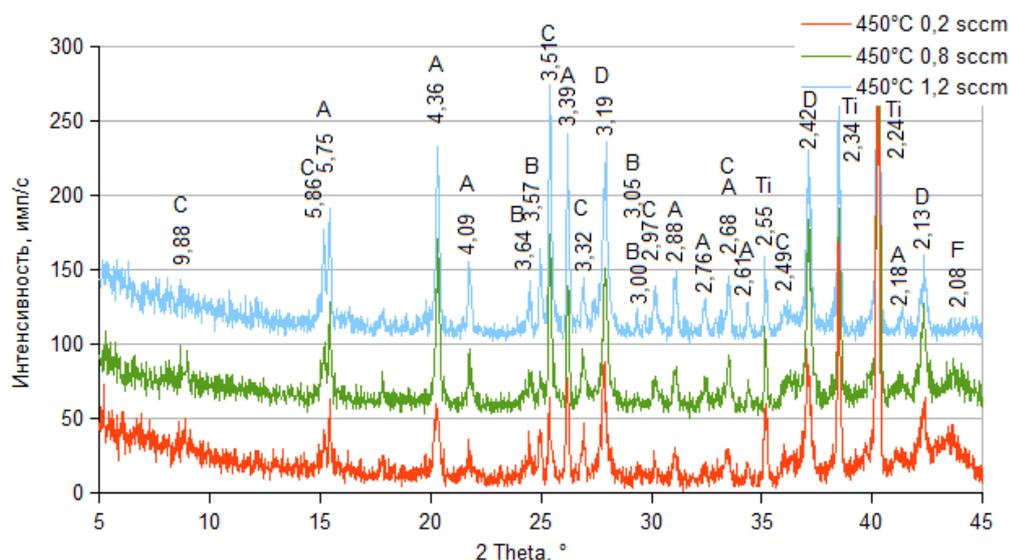


Рисунок 2.26 - Дифрактограммы пленок 1/450/30, 2/450/30, 3/450/30 (снизу-вверх).

A - V_2O_5 , B - V_3O_7 , C - V_6O_{13} , D – VO_2 , F – VO

Очевидно, что в пленках после отжига при 450°C лучше окристаллизованы высшие оксиды, а фазы с V^{2+} напротив, окристаллизованы в меньшей степени, что представляется вполне закономерным, как и возрастание степени кристалличности с увеличением времени отжига.

Таблица 2.5 - Результаты рентгенофазового анализа пленок групп 1, 2, 3

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		1/400/30	2/400/30	3/400/30	1/450/30	2/450/30	3/450/30
V_2O_5	01-075-0457	очень мал	мал	мал	мал	мал	мал
V_3O_7	01-071-0454	очень мал	очень мал	очень мал	очень мал	очень мал	очень мал
V_6O_{13}	00-027-1318	мал	мал	мал	мал	мал	мал
VO_2	01-072-0514	мал	мал	мал	мал	мал	мал

Продолжение таблицы 2.5

V_2O_3	00-034-0187	-	-	-	-	-	-
VO_x	01-071-6420	средний	мал	средний	очень мал	очень мал	очень мал

2.1.6.3 Пленки, полученные при высоком расходе O_2 и отожженные при температурах выше $400^\circ C$

Результаты исследования образцов 4-й группы, отожженных при температурах $450^\circ C$ и $500^\circ C$ в течение 60, 90 и 135 минут приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 4

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		4/500/60	4/500/90	4/500/135	4/450/60	4/450/90	4/450/135
V_2O_5	01-075-0457	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti
V_3O_7	01-071-0454	мал	мал	мал	мал	средний	средний
V_6O_{13}	00-027-1318	средний	мал	очень мал	большой	большой	большой
VO_2	01-072-0514	очень мал	очень мал	очень мал	очень мал	очень мал	мал
V_2O_3	00-034-0187	-	-	-	-	-	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

Согласно данным РФА после отжига при $500^\circ C$ рефлексы от фаз V_2O_5 , V_3O_7 и VO_2 практически не изменяются. При этом фаза V_2O_5 является преобладающей, а рефлексы от V_6O_{13} становятся значительно слабее. После 135-и минут отжига появляется аморфное гало и наблюдается уменьшение содержания кристаллических фаз. По всей видимости, при таком долгом и высокотемпературном отжиге, фазы достигают предела роста и начинают разрушать друг друга. Фаза V_6O_{13} , видимо, является менее стабильной, чем остальные, и, хотя стремительно кристаллизуется в начале процесса, к концу отжига превращается в другие фазы.

После отжига при температуре $450^\circ C$, преобладание рефлексов V_2O_5 уже не столь значительно. Не смотря на то, что на дифрактограммах наблюдается увеличение интенсивностей соответствующих пиков, скорость фазообразования снижается по сравнению с

кристаллизацией в течение первого часа отжига. Следует отметить, что фаза V_6O_{13} в этих условиях еще устойчива и дает ощутимый вклад в дифрактограмму. Кроме того, интенсивности рефлексов кристаллических фаз в группе 4 намного выше чем в группах 1 - 3.

Далее были исследованы образцы группы 5, отожженные при температурах 400°C и 450°C. Относительное содержание фаз в образцах этой группы приведено в таблице 2.7. Следует отметить, что после отжига при температуре 450°C рефлексы фаз VO_2 , V_6O_{13} стабильно уменьшаются. Кристаллизация V_3O_7 и V_2O_5 по всей видимости некоторое время идет с одной скоростью, но в итоге быстрее формируется пентоксид ванадия. Т.е., как и в предыдущих случаях, при длительном отжиге наблюдается преобладание двух фаз с наиболее высокой валентностью ванадия.

Таблица 2.7 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 5

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		5/450/20	5/450/30	5/450/40	5/400/20	5/400/30	5/400/40
V_2O_5	01-075-0457	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	большой	сопоставим с Ti	сопоставим с Ti
V_3O_7	01-071-0454	сопоставим с Ti	сопоставим с Ti	М	сопоставим с Ti	сопоставим с Ti	сопоставим с Ti
V_6O_{13}	00-027-1318	сопоставим с Ti	большой	мал	-	-	-
VO_2	01-072-0514	мал	очень мал	очень	сопоставим с Ti	мал	мал
V_2O_3	00-034-0187	-	-	-	мал	-	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

У образцов отожженных при 400°C пики от V_6O_{13} отсутствуют. Очевидно, температура недостаточна для кристаллизации этой фазы. Характерно, что в образцах группы 5 впервые появляется фаза V_2O_3 , но как и другие оксиды малой валентности при более высоких температурах она быстро исчезает. Рефлекс от V_3O_7 в этой группе не претерпевает сколь-нибудь заметных изменений. Рефлексы VO_2 после двадцатиминутного отжига стремительно уменьшаются, а доля V_2O_5 несколько подрастает. Следует заметить, что оксиды с V^{2+} пока проявлялись только в группах 1 – 3. Таким образом, при температуре отжига 400°C доля пентоксида ванадия уменьшается по сравнению с большей температурой отжига при неизменном содержании V_3O_7 .

Образцы группы 6 отжигались при тех же температурах 400°C и 450°C. Данные РФА отожженных образцов приведены в таблице 2.8. Согласно полученным данным при температуре отжига 450°C фаза VO_2 практически не образуется. На дифрактограмме преобладают рефлексы от V_2O_5 , интенсивность которых поначалу растет, пока не достигает некоторого предела, в то время как пики от V_3O_7 и V_6O_{13} сильно уменьшаются (по сравнению с отжигом при 450°C). При температуре 400°C вклад пиков VO_2 в дифрактограмму возрастает. Доля фаз V_3O_7 и V_2O_5 при отжиге постепенно растет, а фаза V_6O_{13} отсутствует, так же как и в группе 5. Фазы V_2O_3 после отжига при 400°C не выявлено. В целом, поведение фаз подобно поведению группы 5.

Таблица 2.8 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 6

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		6/450/20	6/450/30	6/450/40	6/400/20	6/400/30	6/400/40
V_2O_5	01-075-0457	превышает вклад Ti	значительно превышает вклад Ti	значительно превышает вклад Ti	большой	большой	сопоставим с Ti
V_3O_7	01-071-0454	сопоставим с Ti	большой	мал	средний	средний	большой
V_6O_{13}	00-027-1318	большой	средний	мал	-	-	-
VO_2	01-072-0514	очень мал	очень мал	очень мал	мал	мал	мал
V_2O_3	00-034-0187	-	-	-	очень мал	-	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

Далее были исследованы двусторонние образцы группы 9, отожженные при 400°C в течение 30 и 60 минут (таблица 2.9). После отжига на одной стороне фольги пик V_3O_7 не изменяется, пик VO_2 уменьшается, а V_2O_5 увеличивается. Других кристаллических фаз оксидов ванадия в этих пленках не наблюдается. Очевидно, фазы достигают предельной концентрации, а для перехода V_3O_7 в V_2O_5 температуры отжига недостаточно, но достаточно для образования VO_2 .

На второй стороне рефлекс от VO_2 остается неизменным и появляется пик V_2O_3 , который затем уменьшается. При этом продолжается рост фаз V_3O_7 и V_2O_5 . Можно предположить, что пленка на второй стороне более плотная и поэтому все процессы идут

дольше. Разница в плотности пленок скорее всего связана с технологией прокатки титановой фольги, и, соответственно, с разной степенью развитости поверхностей после травления.

Таблица 2.9 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 9

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti			
		9/400/30/I	9/400/60/I	9/400/30/II	9/400/60/II
V_2O_5	01-075-0457	большой	большой	большой	сопоставим с Ti
V_3O_7	01-071-0454	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	превышает вклад Ti	значительно превышает вклад Ti
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-
VO_2	01-072-0514	превышает вклад Ti	сопоставим с Ti	сопоставим с Ti	сопоставим с Ti
V_2O_3	00-034-0187	-	-	мал	очень мал
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-

2.1.6.4 Пленки, отожженные при температурах ниже 400°C

Дифрактограммы неотожженных образцов группы 7 (нижняя кривая на рис. 2.27) так же не содержат рефлексов окристаллизованных фаз, за исключением пиков титановой фольги (2,55, 2,33, 2,23 Å). Соотношение интенсивностей этих пиков несколько отличается от эталонных данных, что свидетельствует о текстурированности фольги, изготовленной путем прокатки. После отжига при 380°C в течение 20 и 30 минут наблюдается появление рефлексов кристаллических фаз оксидов ванадия, которые малы в сравнении с пиками титана (таблица 2.10). При этом, с увеличением времени отжига отмечается рост содержания всех фаз от V_2O_3 до V_2O_5 (V_6O_{13} при этих температурах также уже не встречается).

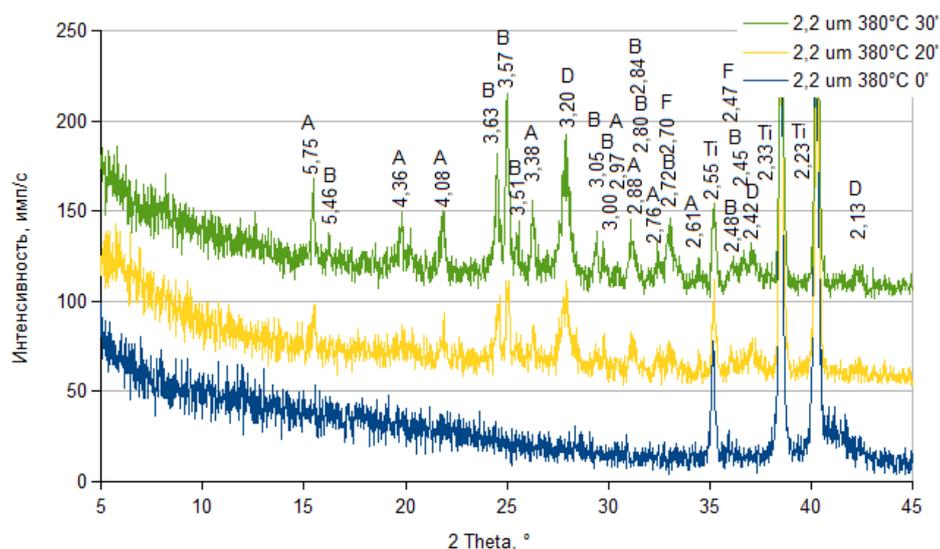


Рисунок 2.27 - Дифрактограммы пленок 7/0/0, 7/380/20, 7/380/30 (снизу-вверх). А - V_2O_5 , В - V_3O_7 , D – VO_2 , E – V_2O_3

Отличие группы 6 от 7 состоит в том, что фазы высших оксидов V_2O_5 и V_3O_7 дают значительно больший вклад в дифрактограмму, тогда как вклад VO_2 после длительного отжига практически незаметен, а фаза V_2O_3 просто не обнаруживается.

Таблица 2.10 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 6 и 7

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti			
		7/380/20	7/380/30	6/380/20	6/380/30
V_2O_5	01-075-0457	очень мал	мал	сопоставим с Ti	превышает вклад Ti
V_3O_7	01-071-0454	мал	средний	большой	сопоставим с Ti
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-
VO_2	01-072-0514	мал	средний	мал	очень мал
V_2O_3	00-034-0187	очень мал	мал	-	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-

Если и дальше сравнивать группы 6 и 7, то очевидно, что доля оксидов коррелирует с расходом кислорода, т. е. с большим исходным содержанием кислорода в пленке. Таким образом, набор кристаллических фаз сильно зависит от расхода кислорода в процессе напыления. Кроме того, высота пленки группы 6 составляет 1,7 мкм против 2,3 мкм пленки

группы 7 (таблица 2.3). И это несмотря на то, что время ее напыления 90 мин в полтора раза больше, чем у пленки группы 7. Это также связано с расходом кислорода при напылении, который для пленки 6 составил 5 ссм, а для пленки 7 – 3 ссм.

Данные рентгенофазового анализа двусторонних пленок группы 8 приведены в таблице 2.11. Пленки отжигались при температуре 380°C в течение 30, 60 и 90 минут. В них, как и в предыдущем случае не обнаружены фазы V_6O_{13} и VO_x . Фаза V_2O_3 изначально едва заметная с одной стороны пленки после длительного отжига практически исчезает. Рефлекс VO_2 с увеличением времени отжига сильно уменьшается, а формирование фаз V_3O_7 и V_2O_5 некоторое время идет параллельно, но после некоторого момента продолжает рост только V_2O_5 , а относительная доля V_3O_7 уменьшается.

На другой стороне фольги вклады всех фаз в дифрактограмму значительно меньше, за исключением фазы V_2O_3 , которая вначале хорошо заметна, но с увеличением времени отжига исчезает. Фазы V_3O_7 и V_2O_5 растут как и на первой стороне фольги, а вклад фазы VO_2 заметно не меняется. Таким образом, и на этом образце пленки на разных сторонах фольги имеют различную плотность.

Таблица 2.11 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 8

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		8/380/30/I	8/380/60/I	8/380/90/I	8/380/30/II	8/380/60/II	8/380/90/II
V_2O_5	01-075-0457	большой	сопоставим с Ti	превышает вклад Ti	мал	средний	большой
V_3O_7	01-071-0454	превышает вклад Ti	значительно превышает вклад Ti	сопоставим с Ti	мал	средний	большой
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-	-	-
VO_2	01-072-0514	сопоставим с Ti	большой	мал	мал	мал	мал
V_2O_3	00-034-0187	очень мал	-	-	мал	мал	очень мал
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

Данные дифрактограмм двусторонних образцов группы 9 приведены в таблице 2.12. На них по-прежнему не отмечается присутствие фаз V_6O_{13} и VO_x . На одной стороне образцов

наблюдается фазы V_2O_3 , которая исчезает с увеличением времени отжига. Рефлекс от фазы VO_2 постепенно уменьшается, а доля фаз от V_3O_7 и V_2O_5 синхронно растет.

На второй стороне фаза V_2O_3 изначально отсутствует; вклады всех остальных фаз несколько меньше, чем с первой стороны. Вклад фазы VO_2 со временем постепенно снижается, а V_2O_5 - увеличивается, в то время как вклад V_3O_7 остается неизменным.

Таблица 2.12 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 9

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		9/380/30/I	9/380/60/I	9/380/90/I	9/380/30/II	9/380/60/II	9/380/90/II
V_2O_5	01-075-0457	мал	мал	большой	мал	средний	большой
V_3O_7	01-071-0454	средний	сопоставим с Ti	превышает вклад Ti	большой	большой	большой
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-	-	-
VO_2	01-072-0514	средний	средний	мал	сопоставим с Ti	большой	мал
V_2O_3	00-034-0187	мал	очень мал	-	-	-	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

Данные дифрактограмм двусторонних образцов группы 8, отожженных при температуре 350°C в течение 60, 90 и 120 минут, приведены в таблице 2.13. На них отсутствуют фазы VO_x и V_6O_{13} . На обеих сторонах наблюдается неоднозначное поведение остальных фаз - они или остаются неизменными, или разрушаются при слишком длительном отжиге. На стороне II наблюдается преобладание фаз V_2O_5 над остальными. Фазы V_3O_7 и VO_2 изменяются синхронно, в то время как рефлекс от V_2O_3 постепенно уменьшается. На стороне I вклады фаз V_2O_5 , V_3O_7 и VO_2 в дифрактограмму существенно меньше, чем на стороне II.

Таблица 2.13 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 8

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		8/350/60/I	8/350/90/I	8/350/120/I	8/350/60/II	8/350/90/II	8/350/120/II
V_2O_5	01-075-0457	мал	средний	мал	большой	большой	средний
V_3O_7	01-071-0454	мал	средний	мал	большой	большой	большой
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 2.13

VO_2	01-072-0514	очень мал	очень мал	мал	большой	большой	средний
V_2O_3	00-034-0187	очень мал	средний	мал	мал	мал	очень мал
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

Таким образом, несмотря на большие времена отжига, степень кристаллизации фаз уменьшается по сравнению с образцами, отожженными в течение меньшего времени, но при более высокой температуре.

Результаты рентгенофазового анализа двусторонних образцов группы 8, отожженных при температуре 320°C в течение 40, 60 и 80 минут, приведены в таблице 2.14. Со стороны I фазы V_6O_{13} , V_2O_3 , VO_x отсутствуют полностью, а остальные фазы слабо выражены. После сорокаминутного отжига наблюдается выраженный рефлекс фазы VO_2 , который практически исчезает при более длительном отжиге. С увеличением времени отжига пики фаз V_3O_7 и V_2O_5 ослабевают и только некоторые рефлексы V_2O_5 остаются четко выраженными, т.е. появляется преимущественная ориентация. Похожая картина наблюдается и на стороне II, с той лишь разницей, что на ней первоначально наблюдаются пики V_2O_3 , которые с увеличением времени отжига исчезают.

Можно предположить, что при данной температуре отжига процесс кристаллизации происходит только в верхней части пленки, где поначалу медленно развиваются все фазы, с преимущественным ростом у фаз меньшей валентности, но в итоге на поверхности пленки остаются только ориентированные кристаллиты пентоксида, которые блокируют дальнейшие процессы.

Таблица 2.14 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 8

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		8/320/40/I	8/320/60/I	8/320/80/I	8/320/40/II	8/320/60/II	8/320/80/II
V_2O_5	01-075-0457	мал	мал	очень мал	мал	мал	очень мал
V_3O_7	01-071-0454	мал	мал	-	мал	мал	очень мал
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-	-	-
VO_2	01-072-0514	средний	мал	очень мал	мал	мал	очень мал
V_2O_3	00-034-0187	-	-	-	мал	очень мал	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

Последней исследовалась группа образцов 8, на которых проверялась возможность доотжига пленок после первого процесса отжига (таблица 2.15). После отжига двусторонних образцов при температуре 320°C в течение 40, 60 и 80 минут, был произведен отжиг при 350°C в течение 60, 40 и 20 минут, соответственно (т.е. общая продолжительность отжига для всех образцов была одинакова). В этом случае, как и в предыдущем, фаз V_6O_{13} и VO_x не обнаруживается. В пленке 8/350/20/I по сравнению с исходной пленкой 8/320/80/I возросло только содержание фазы VO_2 . В пленке 8/350/40/I по сравнению с 8/320/60/I происходит то же самое. И только в пленке 8/350/60/I кроме роста VO_2 наблюдается небольшой рост фазы V_3O_7 по сравнению с пленкой 8/320/40/I.

На противоположной стороне фольги (пленка 8/350/20/II) отмечается только рост VO_2 по сравнению с 8/320/80/II. Рефлекс фазы V_2O_5 остается примерно на том же уровне. В пленке 8/350/40/II остались только те фазы, что и были в 8/320/60/II и вырос пик VO_2 . В пленке 8/350/60/II по сравнению с 8/320/40/II выросли все фазы, которые были представлены в изначальном образце, но пик фазы V_2O_5 вырос не столь заметно.

Из ширины пиков и соответствующих им характерных размеров кристаллитов видно, что фазы V_2O_5 , V_3O_7 и V_6O_{13} образуются в виде кристаллитов сходного между собой размера, близкого к размерам кристаллитов титана на поверхности фольги. В то же время, пики VO_2 и V_2O_3 обладают заметно большей полушириной по сравнению с ними. Ну и, наконец, фазы VO_x и V-O, образующие твердый раствор, обладают микрокристаллическими полуширинами пиков.

Таблица 2.15 - Результаты рентгенофазового анализа пленок группы 8

Фаза	ICDD PDF2	Вклад фазы в дифрактограмму относительно вклада Ti					
		8/350/20/I 8/320/80/I	8/350/40/I 8/320/60/I	8/350/60/I 8/320/40/I	8/350/20/II 8/320/80/II	8/350/40/II 8/320/60/II	8/350/60/II 8/320/40/II
V_2O_5	01-075-0457	очень мал	мал	средний	мал	мал	средний
V_3O_7	01-071-0454	очень мал	мал	большой	очень мал	средний	большой
V_6O_{13}	00-027-1318	-	-	-	-	-	-
VO_2	01-072-0514	большой	большой	сопоставим с Ti	большой	большой	сопоставим с Ti
V_2O_3	00-034-0187	-	-	большой	-	-	-
VO_x	01-071-6420	-	-	-	-	-	-

2.2 Изготовление экспериментальных образцов отрицательного электрода состава Si-O-Al

Отработка режимов напыления нанокompозита Si-O-Al с различных мишеней при контролируемом парциальном давлении кислорода и двуокиси углерода проводилась на установке вакуумного магнетронного напыления Орастория 22 (рис. 2.28). Установка снабжена механическим и криогенным насосами, имеет шлюзовую камеру, 4 магнетрона 0,5 – 3 кВт (рис. 2.29) и блок нагрева подложек. Для подачи и регулирования дополнительных (кроме аргона) газов установка оборудована регуляторами расхода газов (PPГ) 1179А фирмы MKS Instruments (рис. 2.30). При работе с кремниевыми пластинами диаметром 100 мм или заготовками анодов возможна одновременная загрузка 5 пластин или заготовок анодов 90×65 мм.

Для напыления использовалась композитная мишень Si (90%) – Al (10%). Активные слои напылялись на заготовки 65х90 мм из Ti фольги ВТ1-0 толщиной 18 мкм. При отработке процесса напыления изменялись следующие параметры:

1. Расход O_2 в пределах 0,01 – 0,2 л/час.
2. Расход Ar в пределах 0,85 – 2.4 л/час.
3. Время напыления 20 – 45 мин.
4. Мощность – 400, 500 и 600 Вт.
5. Процент открытия дроссельной заслонки 19 - 38 %.
6. Давление – 1,5 Па для всех процессов кроме процесса 1-7, где P=2,0 Па.



Рисунок 2.28 - Установка магнетронного напыления Орастория 22. Оборудование ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур»



Рисунок 2.29 - Блок магнетронов установки Оратория 22



а



б

Рисунок 2.30 - а - Регуляторы расхода газов 1179А фирмы MKS Instruments. б - Блок питания и управления РРГ 1179А. Оборудование ЦКП «Диагностика микро- и наноструктур»

Технологические параметры изготовления пленок Si-O-Al приведены в таблице 2.16. Для маркировки образцов использовалась общепринятая система А-Б, где А – номер партии образцов, Б - номер образца в партии. Образцы из одной партии, изготовленные при изменении одного из параметров, отмечены звездочкой. Например, образцы 2-1*, 2-2*, 2-3* изготовлены

при тех же технологических параметрах, что и вся партия, но при большем расходе кислорода, регулируемом процентом открытия дроссельной заслонки. Количество образцов в партии определяется возможностями установки Оратория 22 и составляет 5 штук. Пример готового образца представлен на рисунке 2.31.



Рисунок 2.31 – Экспериментальный образец тонкопленочного электрода состава Si-O-Al

2.3 Выводы

В ходе отработки режимов магнетронного нанесения и последующего отжига экспериментальных образцов тонкопленочных положительных электродов установлены закономерности формирования основных фаз оксидов ванадия и определены параметры, позволяющие управлять фазовым составом пленки. Следующий шаг исследования состоит в определении зависимости емкостных характеристик и циклируемости пленок от их фазового состава и выборе оптимальных режимов изготовления электродов.

Отработана технология изготовления тонкопленочного отрицательного электрода состава Si-O-Al, позволяющая проводить испытания положительных электродов не только в составе полуэлементов, но и в составе макета ЛИА электрохимической системы Si-O-Al/LP-71/ V_xO_y .

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ

В настоящей главе приведены результаты испытаний экспериментальных образцов тонкопленочных положительных электродов на основе оксидов ванадия. Исследовалось несколько серий экспериментальных образцов, для которых были собраны ячейки полуэлементов по следующей методике.

Экспериментальные образцы были предварительно просушены под вакуумом при температуре 120°C в течение 4 часов для удаления адсорбированной воды. Затем в боксе с атмосферой сухого аргона были собраны макеты полуэлементов с дополнительным электродом сравнения. Рабочим электродом служили пленки оксидов ванадия, противоэлектродом – металлический литий, электродом сравнения – металлический литий. Последний имел толщину около 100 мкм и был накатан на подложку из никелевой сетки с приваренным к ней токоотводом из никелевой фольги. Электроды были разделены сепаратором из нетканого полипропилена. Макеты полуэлементов заливались электролитом LP-71 (1M LiPF₆ в 1:1:1 смеси этиленкарбонат:диэтилкарбонат:диметилкарбонат). Площадь рабочего электрода у разных серий составляла 1 см² и 2,25 см². Макеты испытывались на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе АЗРИВК – 0,05А-5В (рис. 3.1). Циклирование проводилось в гальваностатическом режиме при проходящем токе от 300 мкА до нескольких мА. Кроме потенциального окна от 1 до 4,2 В, образцы испытывались в диапазоне от 0,04 до 6 В.

3.1 Испытания положительных электродов в составе макетов полуэлементов

Испытания пленок, нанесенных без последующего отжига

Испытания пленок, нанесенных без отжига, не дали положительных результатов. Процесс интеркаляции лития не инициируется, что, вероятно, связано с высоким сопротивлением аморфных пленок и плохими интеркаляционными свойствами.

Испытания пленок групп 1, 2, 3

Результаты циклических испытаний пленок 1/400/30, 2/400/30, 3/400/30, 1/450/30 приведены на рисунке 3.3. Пленки площадью 2,25 см² испытывались при проходящем токе 50 мкА в потенциальном окне от 1 до 4,2 В. Испытания показали, что на первом цикле пленки необратимо литируются, что связано с малым содержанием кислорода и слабой окристаллизованностью пленок.



Рисунок 3.1 - Автоматизированный зарядно-разрядный измерительно-вычислительный комплекс АЗРИВК10-0,05А-5В с подключенными аккумуляторными ячейками



Рисунок 3.2 - Многоканальный потенциостат P-20X8 с подключенными аккумуляторными ячейками

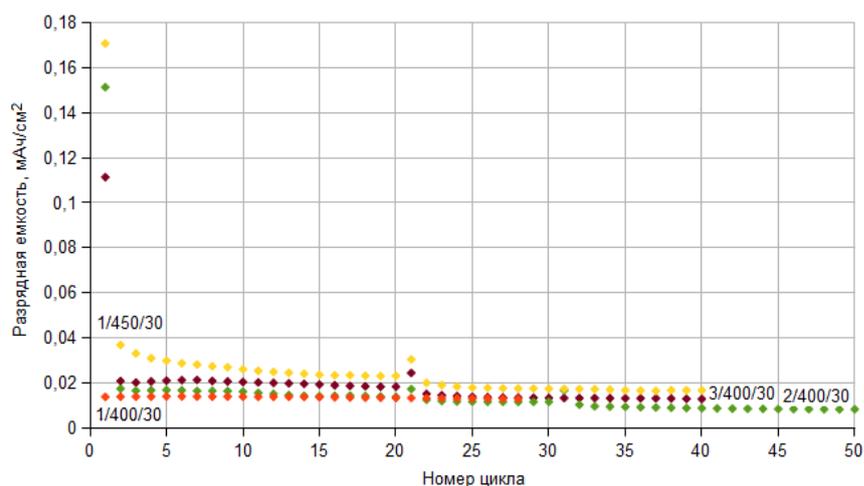


Рисунок 3.3 - Результаты испытаний пленок, нанесенных в условиях малого расхода кислорода

Испытания пленок, полученных при высоком расходе O_2 и отожженных при температурах выше $400^\circ C$

Образцы пленок, отожженных при $500^\circ C$ и $450^\circ C$, также не показали положительных результатов из-за того, что в них преобладает высокоомный пентоксид ванадия. Результаты электрохимических испытаний для пленок, отожженных при температуре $400^\circ C$ представлены в таблицах 3.1, 3.2 и на рисунках 3.4, 3.5.

Таблица 3.1 - Сводные результаты циклирования образцов 5 и 6 групп, отожженных при $400^\circ C$, при плотности тока 90 мкА/см^2

Образец	5/400/20	5/400/30	6/400/20	6/400/30
$C_{\text{макс}}$, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$	0,065	0,117	0,079	0,081
$C_{\text{мин}}$, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$	0,033	0,087	0,046	0,033
$\frac{C_{\text{макс}} - C_{\text{мин}}}{C_{\text{макс}}}$, %	50	26	42	60
К-во циклов	80	15	80	35
Площадь, см^2	2,25	2,25	2,25	2,25

Таблица 3.2. Сводные результаты циклирования образцов 9 группы, отожженных при $400^\circ C$

Образец	9/400/30	9/400/60
$C_{\text{макс}}$, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$	0,003	0,011
$C_{\text{мин}}$, $\text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$	-	-
Ток, мкА	450	300
Площадь, см^2	4,5	4,5

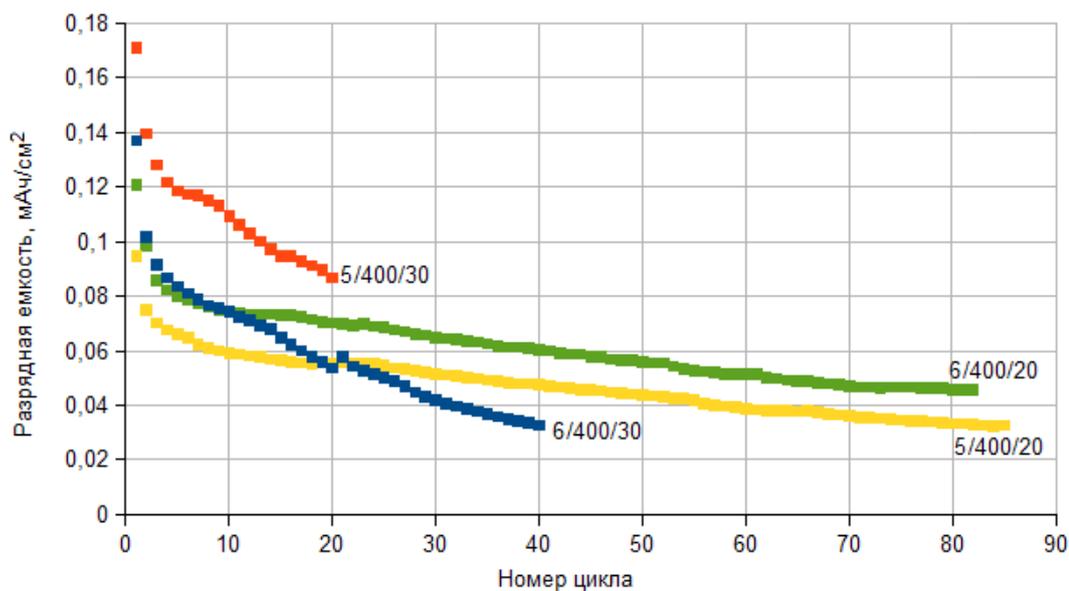


Рисунок 3.4 - Результаты циклирования образцов 5/400/20, 5/400/30, 6/400/20, 6/400/30

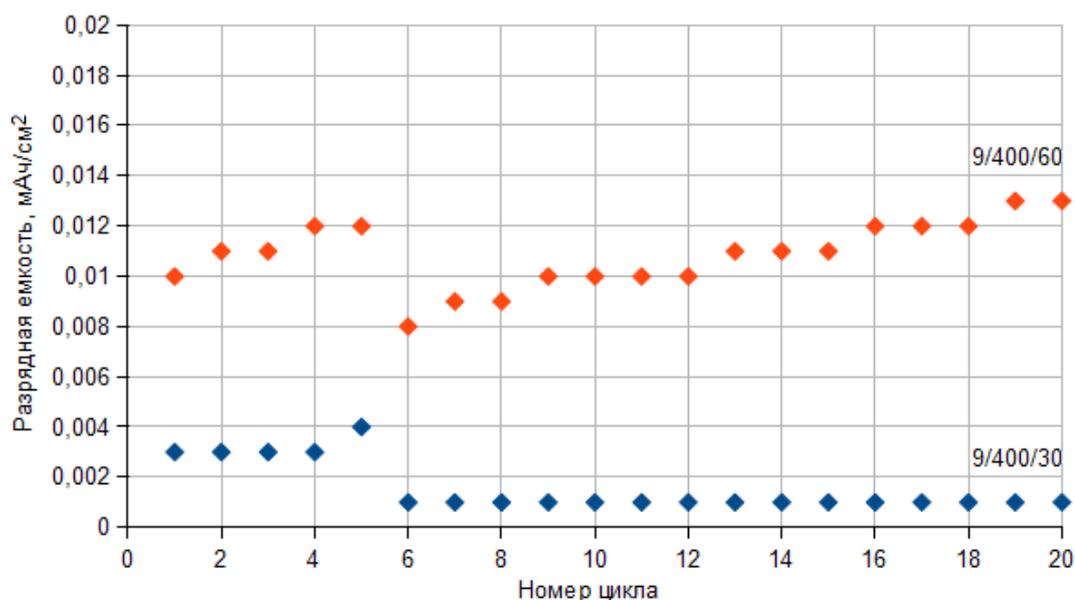


Рисунок 3.5 - Результаты циклирования образцов 9/400/30 и 9/400/60, потенциал от 1 до 4,2 В

Пленки, отожженные при температурах ниже 400°C

Результаты циклирования образцов 6-й и 7-й групп, отожженных при температуре 380°C, приведены в таблице 3.3 и на рисунке 3.6. На рисунке образцы четко разделились на две группы: образцы 6-й группы имеют большую емкость, а емкость 7-й группы оказалась ниже. При этом в каждой паре образцы с большим временем отжига имеют большую емкость. 7-я группа образцов была напылена с меньшим расходом кислорода, что привело к равному

содержанию V_2O_5 , V_3O_7 , VO_2 и V_2O_3 и большей стабильности. При увеличении времени отжига содержание всех оксидов растет, а емкость увеличивается. В группе 6 преобладают фазы V_2O_5 и V_3O_7 , содержание которых растет с увеличением времени отжига, что и выражается в большой емкости, но меньшей стабильности.

Таблица 3.3 - Результаты циклирования образцов 6/380/20, 6/380/30, 7/380/20, 7/380/30.

Плотность тока - 100 мкА/см²

Образец	6/380/20	6/380/30	7/380/20	7/380/30
$C_{\text{макс}}$, мА · ч / см ²	0,16	0,218	0,03	0,052
$C_{\text{мин}}$, мА · ч / см ²	0,12	0,17	0,026	0,042
$\frac{C_{\text{макс}} - C_{\text{мин}}}{C_{\text{макс}}}$, %	25	22	13	19
К-во циклов	30	30	30	30
Площадь, см ²	1	1	1	1

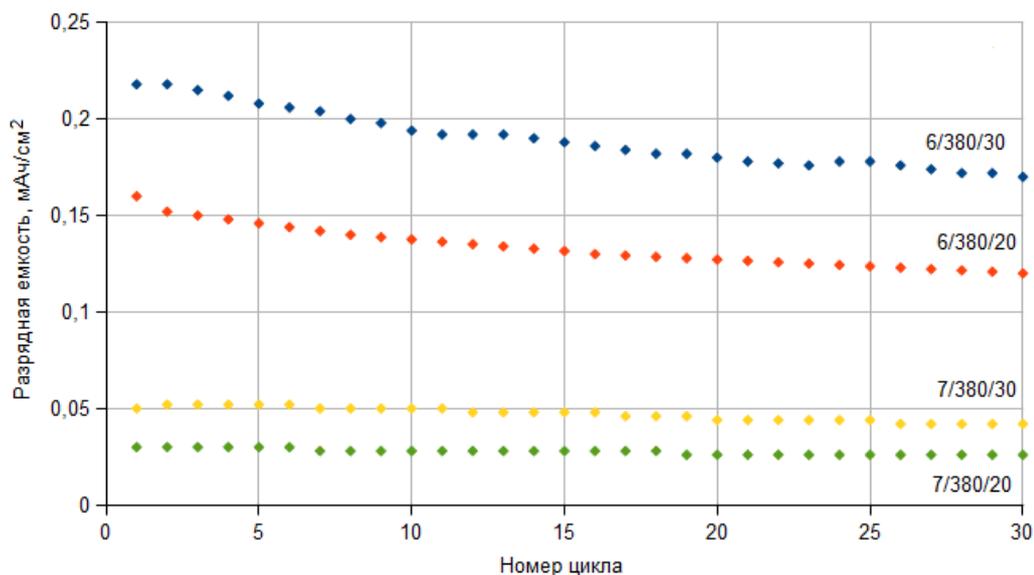


Рисунок 3.6 - Результаты циклирования образцов 6 и 7 групп, отожженных при 380°C

Результаты циклирования образцов 8-й и 9-й партий, отожженных при температуре 380°C, показаны на рисунке 3.7. Количественные характеристики образцов приведены в таблице 3.4. Образец 8/380/30 содержит приблизительно одинаковое количество фаз V_2O_5 ,

V_3O_7 , VO_2 , что и обеспечивает высокую начальную емкость. Начальная емкость остальных образцов примерно одинакова, из них более стабилен образец 8/380/90, что согласуется с его составом.

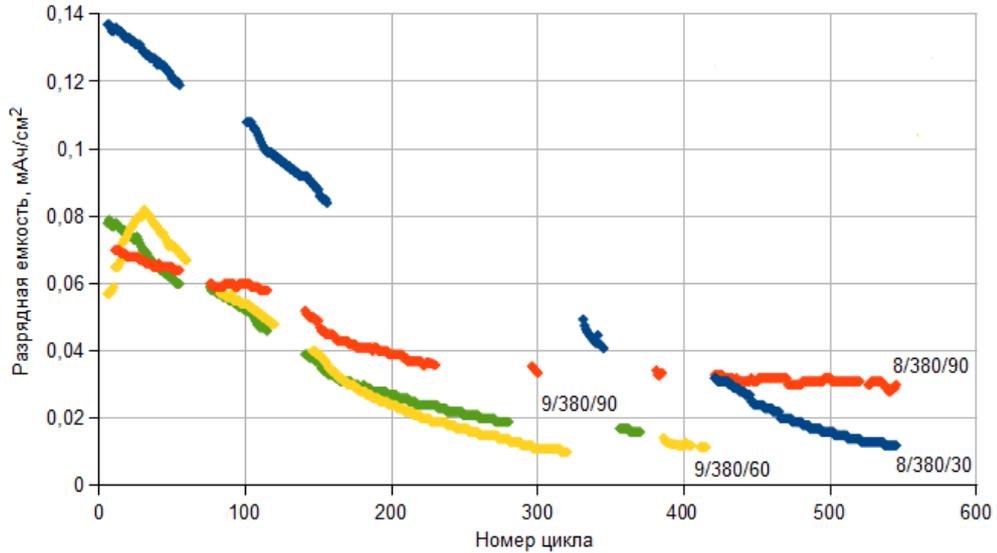


Рисунок 3.7 - Результаты циклирования образцов 8 и 9 групп, отожженных при 380°C

Таблица 3.4 - Результаты циклирования групп 8 и 9, отожженных при 380°C. Плотность тока - 100 мкА/см²

Образец	8/380/30	8/380/60*	8/380/90	9/380/30*	9/380/60	9/380/90
$C_{\text{макс}}$, мА · ч / см ²	0,137	0,011	0,07	0,021	0,082	0,079
$C_{\text{мин}}$, мА · ч / см ²	0,119	-	0,064	-	0,067	0,06
$\frac{C_{\text{макс}} - C_{\text{мин}}}{C_{\text{макс}}}$, %	13	-	9	-	18	24
К-во циклов	50	-	45	-	30	50
Площадь, см ²	3	3	3	3	3	3

*исключенные из рассмотрения образцы

Образцы 8 группы, отожженные при 350°C, показали результаты, приведенные в таблице 3.5 и на рисунке 3.8. Все образцы ведут себя стабильно, а образец 8/380/90 имеет

наибольшую емкость. В образцах 8/380/60, 8/380/90, 8/380/120 с увеличением времени отжига от 60 до 90 минут емкость растет вместе с увеличением доли всех оксидов. Отжиг в течение 120-и минут, очевидно, приводит к разрушению образовавшихся структур.

Таблица 3.5. Результаты образцов группы 8, отожженные при 350°C. Плотность тока - 100 мкА/см²

Образец	8/350/20	8/350/40	8/350/60	8/350/60	8/350/90	8/350/120
$C_{\text{макс}}, \text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$	0,057	0,052	0,056	0,073	0,089	0,067
$C_{\text{мин}}, \text{мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$	0,055	0,046	0,048	0,063	0,08	0,061
$\frac{C_{\text{макс}} - C_{\text{мин}}}{C_{\text{макс}}}, \%$	4	12	14	14	10	9
К-во циклов	5	45	40	55	45	55
Площадь, см ²	3	4,5	3	3	3	3

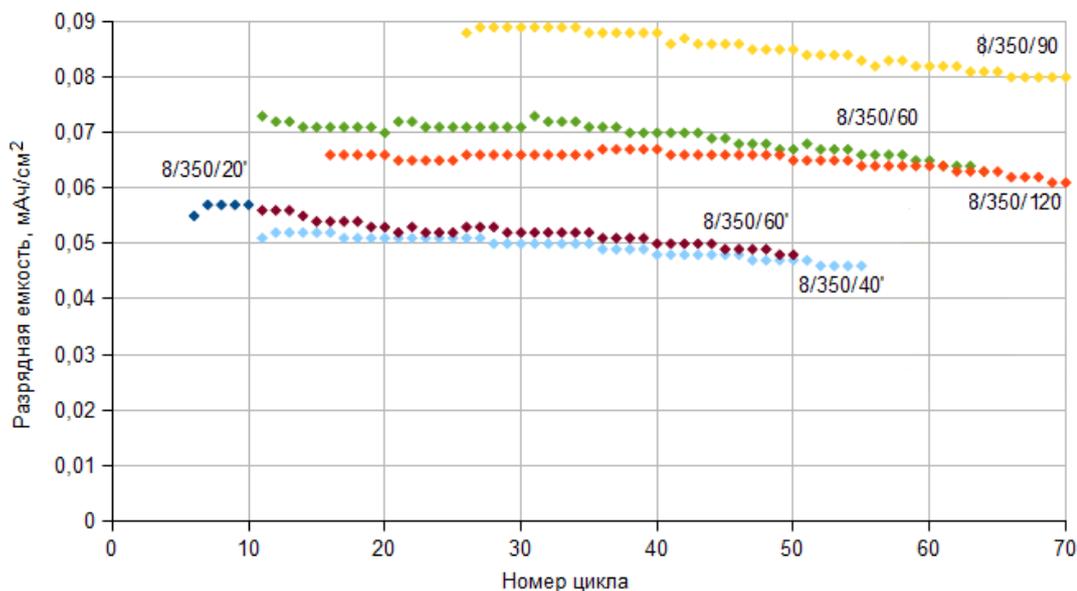


Рисунок 3.8 - Результаты циклирования образцов группы 8, отожженных при температуре 380°C

3.2 Испытания электродов в составе макета аккумулятора

Экспериментальные образцы электродов 9/380/90 испытывались в составе аккумулятора электрохимической системы $\text{Si} - \text{O} - \text{Al} / \text{LP} - 71 / \text{V}_x\text{O}_y$. На рисунке 3.9 приведены

результаты циклирования аккумулятора. По виду заряд-разрядных кривых (рисунок 3.9б) и соответствующих им вычисленных дифференциальных емкостей (рисунок 3.10а) можно заметить, что процессы, происходящие в экспериментальном образце аккумулятора, подобны катодным процессам, а его свойства ограничиваются характеристиками положительного электрода. Для дифференциальной емкости отмечаются те же два пика, что и для положительного электрода, обусловленные реакциями: $x\text{Li} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (правый катодный пик) и $y\text{Li} + \text{V}_3\text{O}_7 = \text{Li}_y\text{V}_3\text{O}_7$ (левый катодный пик).

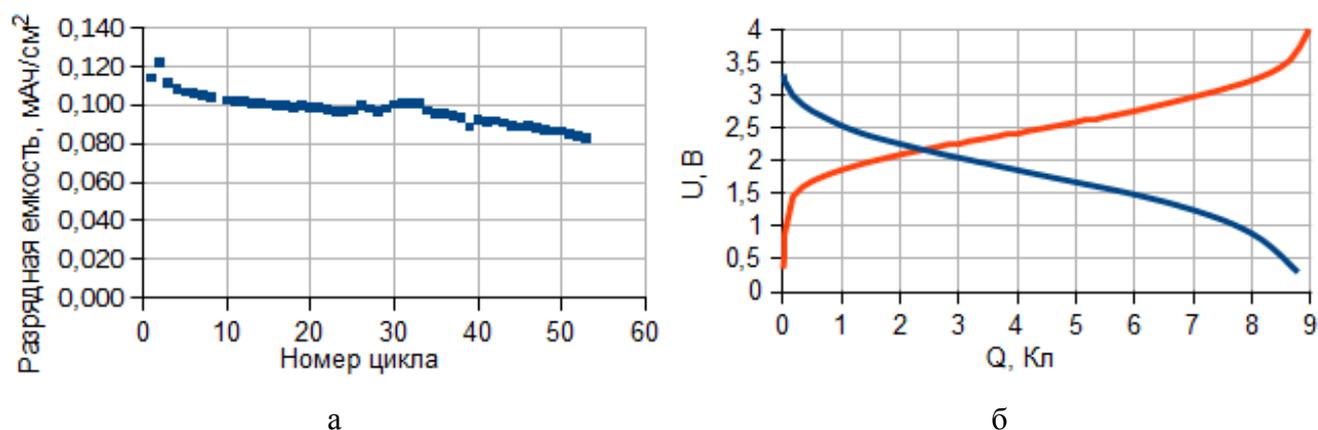


Рисунок 3.9 - (а) Результаты циклирования экспериментального образца аккумулятора $\text{Si} - \text{O} - \text{Al} / \text{LP} - 71 / \text{V}_x\text{O}_y$. Площадь электродов - 36 cm^2 ; ток - 2 мА. (б) Кривые заряд-разряд аккумулятора, измеренные на 2-м цикле

На рисунке 3.10г приведены дифрактограммы образца 1/450/30 до и после процедуры циклирования, которые дают представление о том, как изменяются различные фазы в процессе циклирования. Из рисунка видно, что фазы V_2O_5 и V_3O_7 претерпели наибольшую деградацию, а фазы V_6O_{13} и VO_2 деградировали в меньшей степени.

На рисунке 3.11 приведены данные циклической вольтамперометрии образцов 8/380/30, 8/380/90, 9/380/60, 9/380/90 в потенциальном диапазоне 1 - 4,2 В для скоростей развертки: 0,1, 0,178, 0,316, 0,562, 1 мВ/с.

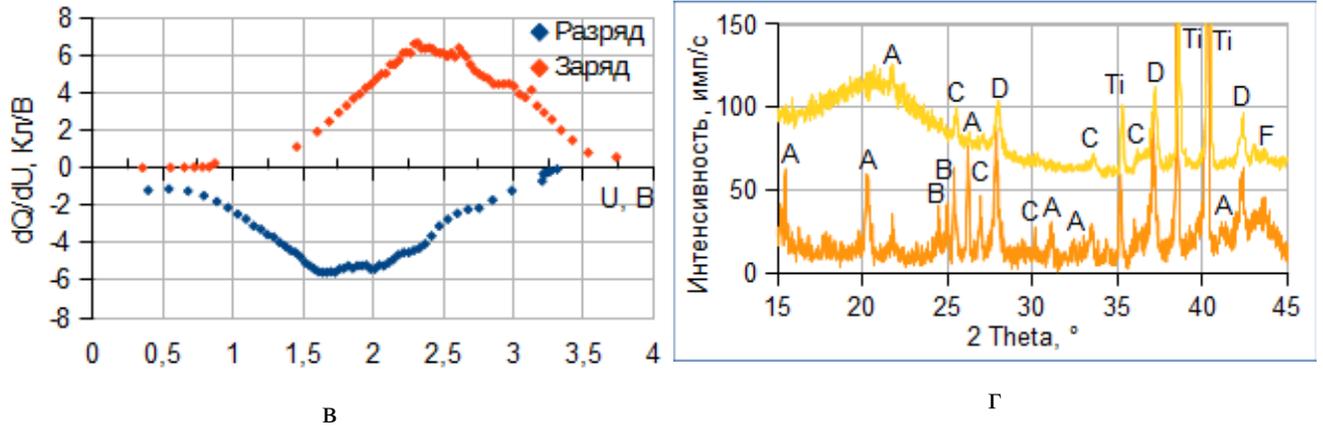


Рисунок 3.10 – а - Вычисленная дифференциальная емкость экспериментального образца аккумулятора: правый катодный пик - $x\text{Li} + \text{V}_2\text{O}_5 = \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$; левый катодный пик - $y\text{Li} + \text{V}_3\text{O}_7 = \text{Li}_y\text{V}_3\text{O}_7$; анодный пик - $z\text{Li} = \text{Li}_z\text{VO}_2$. (б) Дифрактограммы образца 1/450/30 до и после циклирования (снизу-вверх), где Ti - пики титана А - V_2O_5 , В - V_3O_7 , С - V_6O_{13} , D - VO_2 , F - VO

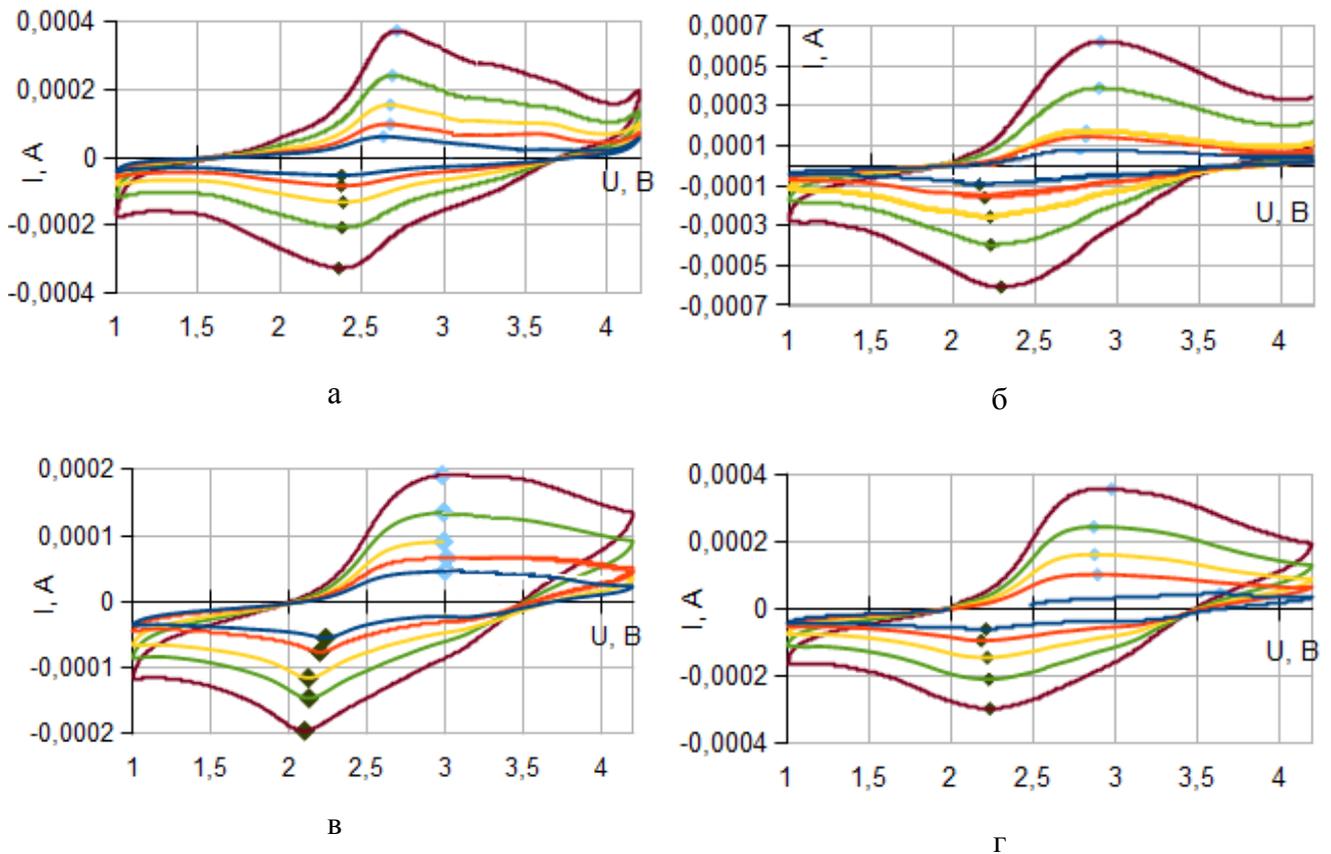


Рисунок 3.11 - Циклические вольтамперограммы образцов 8/380/30, 8/380/90, 9/380/60, 9/380/90 (а-г, соответственно). Скорости развертки: 0,1 мВ/с - коричневый, 0,178 мВ/с - зеленый, 0,316 мВ/с - желтый, 0,562 мВ/с - красный, 1 мВ/с - синий

3.3 Выводы

В заключительной части 3-й главы отмечается, что пленки положительного электрода содержат до 6 фаз оксидов ванадия, из которых аккумуляторными материалами могут служить только 4: V_2O_5 (V), VO_2 (IV) и их производные V_3O_7 и V_6O_{13} . Считается, что все они могут восстанавливаться до валентности (II), претерпевая довольно много реакций смены валентностей. Кроме того, из-за различия в положении узлов и междоузлий в сложной кристаллической решетке каждого оксида, даже при одинаковой валентности ванадия значения емкости и стабильность пленок будут различны.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА С ТВЕРДОТЕЛЬНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

4.1 Разработка структуры и изготовление макетов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с твердотельным электролитом

Для экспериментальной проверки возможности изготовления тонкопленочного литий-ионного аккумулятора с твердотельным электролитом были выбраны электрохимические системы (Si-O-Al)-LiPON-Li и V_xO_y -LiPON-Li. Были изготовлены три серии макетов аккумуляторов, в виде многослойных структур Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Ti (рис. 4.1), Ti/ V_xO_y /LiPON/Li/Ti (рис. 4.2) и Ti/Si-O-Al/LiPON/Si/Li/Ti. Последняя структура отличалась от представленной на рисунке 4.1 только тем, что на слой твердого электролита для повышения адгезии лития был нанесен слой кремния толщиной 40 нм.

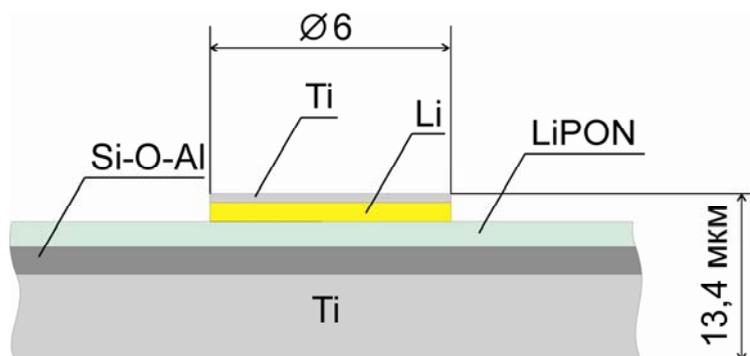


Рисунок 4.1 – Структура макета литий-ионного аккумулятора с катодом на основе Si-O-Al с твердым электролитом LiPON

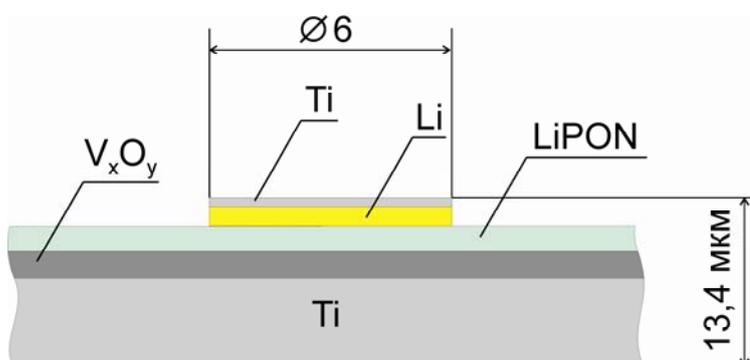


Рисунок 4.2 – Структура макета литий-ионного аккумулятора с катодом на основе V_xO_y с твердым электролитом LiPON

Для изготовления макетов аккумуляторов были использованы остатки электродного материала (рис. 4.3), заготовленного ранее для экспериментального образца тонкопленочного литий-ионного аккумулятора на основе электрохимической системы $\text{Si-O-Al/LP-71/V}_x\text{O}_y$.



Рисунок 4.3 - Положительный и отрицательный электроды, использовавшиеся при изготовлении макета литий-ионного аккумулятора с твердым электролитом LiPON

На полоски фольги с нанесенным на нее электродным материалом на установке SCR-651 «Tetra» методом магнетронного напыления был нанесен слой LiPON толщиной 800 нм. Затем электроды с нанесенным твердым электролитом извлекались из установки SCR-651 «Tetra», закрывались маской и помещались в вакуумный пост ВУП-5. Через круглые отверстия маски диаметром 0,6 см на LiPON методом термического испарения наносился литий. Для защиты лития от воздействия атмосферы он закрывался слоем меди, которая также наносилась методом термического испарения. Затем вся структура снова помещалась в установку SCR-651 «Tetra».

Вопреки существующему мнению, что литий не взаимодействует с медью, защитное покрытие на воздухе очень быстро чернело из-за «выпотевания» лития через медь. Поэтому после помещения структуры в SCR-651 «Tetra» слой меди с проступившим литием снимался ионной очисткой, после чего литий закрывался пленкой титана. После изготовления макетов к ним с помощью токопроводящего клея приклеивались медные контакты (рис. 4.4).

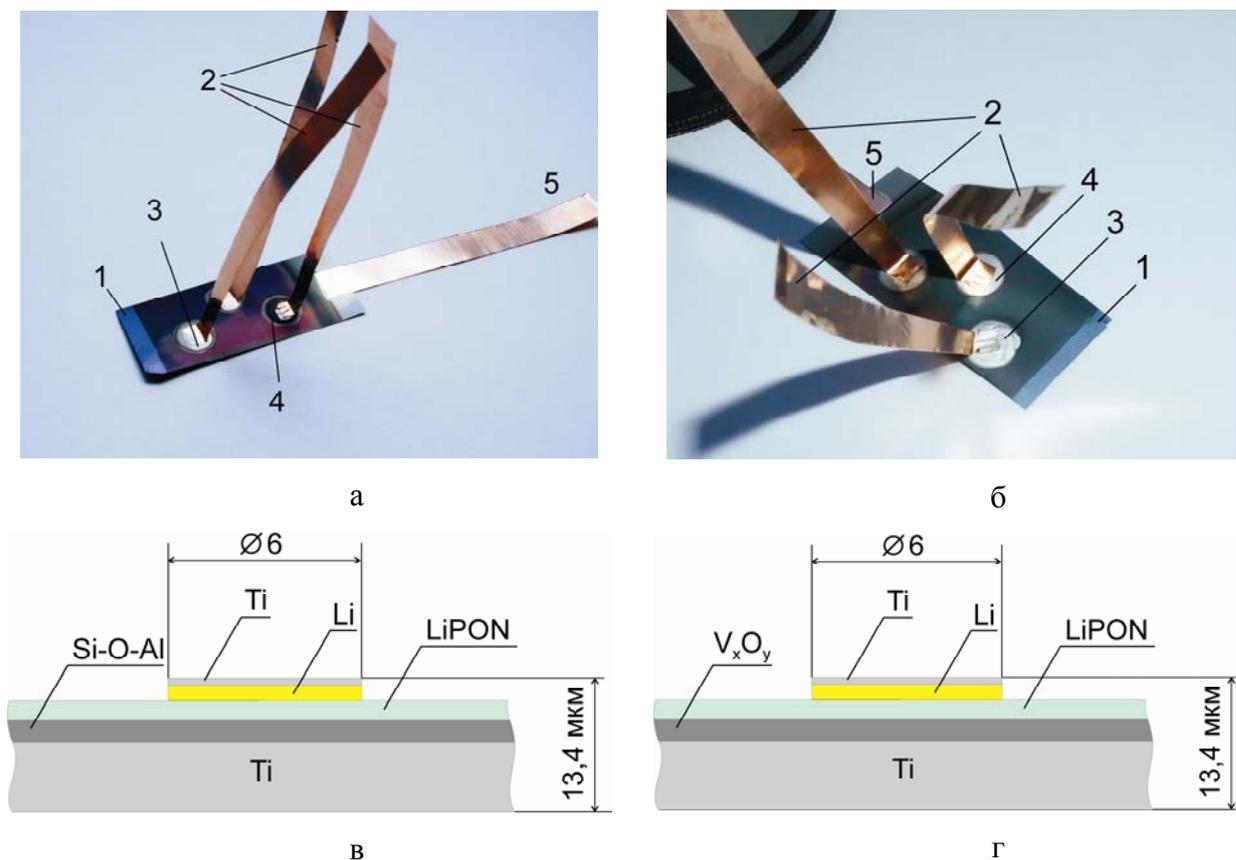


Рисунок 4.4 – Макеты тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с твердым электролитом:

- а) 1 - катод состава Si-O-Al, 2 - медные контакты к анодам, 3 - токопроводящий клей, 4 - титановый защитный слой на литиевом аноде, 5 - медный контакт к общему катоду;
- б) 1 - катод состава V_xO_y , 2 - медные контакты к анодам, 3 - токопроводящий клей, 4 - титановый защитный слой на литиевом аноде, 5 - медный контакт к общему катоду;
- в) структура макета Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Ti;
- г) структура макета Ti/ V_xO_y /LiPON/Li/Ti.

4.2 Испытания макетов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с твердотельным электролитом

Испытания макетов аккумуляторов с твердотельным электролитом проводились с помощью потенциостата Р-40Х с одновременным измерением импеданса на определенных значениях потенциала при помощи модуля FRA-24М. Исследования зарядно-разрядных характеристик макетов аккумуляторов показали, что:

- В структуре Ti/ V_xO_y /LiPON/Li/Ti процесс литирования катода не инициируется, т.к. интерфейс V_xO_y /LiPON блокирует ионную проводимость. Еще один недостаток структуры – низкая адгезионная прочность структуры LiPON/Li.

– В структуре Ti/Si-O-Al/LiPON/Si/Li/Ti адгезионная прочность слоя LiPON/Si/Li выше, чем в остальных структурах. Но и в этом макете процесс литирования катода не инициируется. Причина в том, что переход Si/Li по всей видимости обладает выпрямляющими свойствами.

– В структуре Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Ti слой Si-O-Al уже изначально достаточно сильно залитирован. Начальная разность потенциалов между литиевым анодом и слоем Si-O-Al составляет 0,48 В. Результаты исследования зарядно-разрядных характеристик экспериментального образца Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Ti показаны на рисунке 4.5.

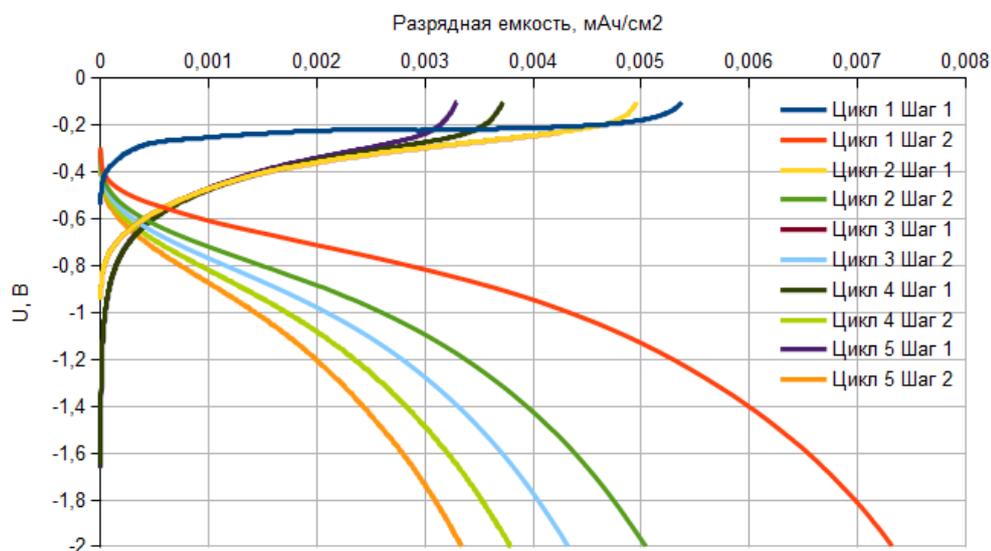


Рисунок 4.5 – Зарядно-разрядные кривые экспериментального образца полностью твердотельной аккумуляторной ячейки

Для измерения толщины функциональных слоев и исследования их адгезии на одном из макетов был сделан разрыв. СЭМ-изображение области разрыва приведено на рисунке 4.6. На рисунке отчетливо видна слоистая структура Si-O-Al с нанесенным на нее слоем LiPON, что указывает на высокую адгезионную связь этих слоев. Отслоение Si-O-Al от титановой подложки вызвано способом приготовления «скола». А вот отсутствие следов лития на поверхности LiPON говорит либо о плохой адгезии, либо об отрыве слоя лития, вследствие его коробления. Последнее предположение подтверждает СЭМ-изображение слоя лития на поверхности кремния (рис. 4.7).

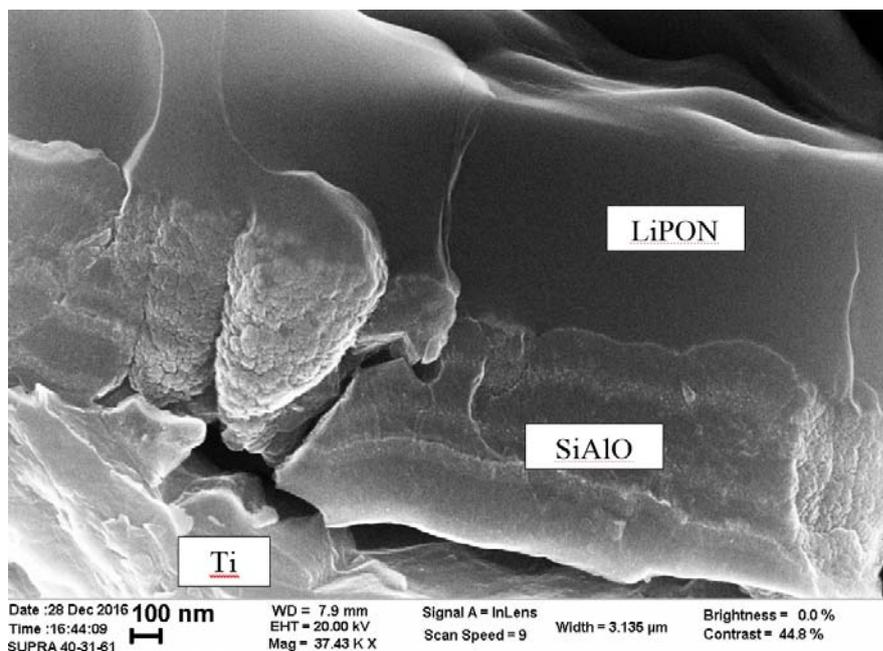


Рисунок 4.6 – «Скол» структуры Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Ti

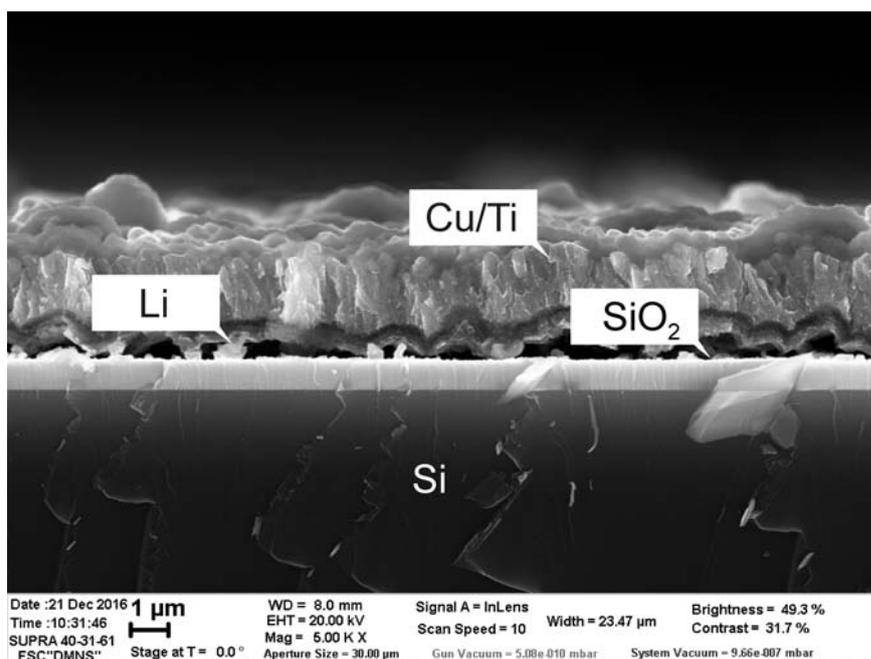


Рисунок 4.7 – «Скол» структуры SiO₂/Si/Cu/Ti. На микрофотографии видно, что напряжения в слое Si/Cu/Ti приводят к его короблению и отрыву лития от слоя кремния

На рисунке 4.7 видны каверны, образованные вследствие коробления слоя меди и интеркаляции лития в медь. Необратимая интеркаляция лития в защитный слой, выполняющий одновременно и роль токоотвода, может стать причиной снижения емкости аккумулятора.

4.3 Исследование влияния твердого электролита на зарядно-разрядные характеристики тонкопленочного литий-ионного аккумулятора

Для оценки вклада пленок твердого электролита LiPON во внутреннее сопротивление аккумуляторной структуры и выяснения причин, по которым не инициируется процесс литирования положительного электрода полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора $Ti/V_xO_y/LiPON/Li/Ti$, были изготовлены макеты, состоявшие из двух полуэлементов. В состав каждого макета входили два идентичных электрода, т.е. один макет был собран из электродов на основе V_xO_y , другой - Si-O-Al. На один из двух электродов, расположенных симметрично относительно литиевого электрода, был нанесен слой LiPON. Таким образом, были изготовлены следующие структуры:

- $Ti/Si-O-Al/LiPON/LP-71/Li/LP-71/Si-O-Al/Ti/LP-71/Li$,
- $Ti/V_xO_y/LiPON/LP-71/Li/LP-71/V_xO_y/Ti/LP-71/Li$.

Ниже приведено описание процесса изготовления электродов и сборки макетов ЛИА.

4.3.1 Изготовление электродов Si-O-Al

На первом этапе изготовления электродов производилось нанесение пленки Si-O-Al на Ti фольгу методом магнетронного напыления на постоянном токе на установке Оратория 22. Титановая фольга перед процессом нанесения пленки Si-O-Al проходила химическую очистку в растворе $HF : H_2SO_4 : H_2O = 4 : 5 : 100$ в течение 40 с.

Нанесение пленки Si-O-Al производилось в атмосфере аргона и кислорода с двух мишеней Si и Al в виде слоистой структуры с чередованием слоев пленки обогащенных Al со слоями пленки обедненными Al. Во время процесса нанесения пленки варьировалась подача кислорода. Циклограмма изменений мощности магнетронов (Si и Al) и изменения расхода кислорода в процессе нанесения пленки приведена на рисунке 4.7. Параметры технологического процесса нанесения пленки приведены в таблице 4.1.

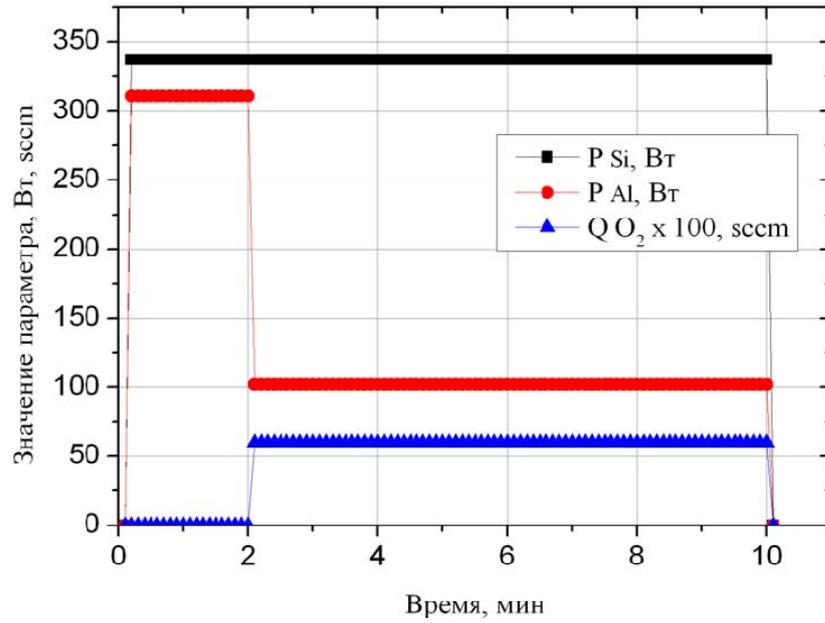


Рисунок 4.7 - Изменение мощности магнетронов и расхода кислорода от времени во время одного цикла нанесения пленки Si-O-Al

Таблица 4.1 - Параметры технологического процесса нанесения пленки Si-O-Al

Параметр	Образец 20-04-16
Продувка Ar, мин	20
Нагрев подложек, °C	140
Количество циклов	4
Время напыления, мин	40
Расход O ₂ , sccm	0,6
Давление, Па	1,09
Ток Si магнетрона, А	0,85
Напряжение Si магнетрона, В	391-402
Мощность Si магнетрона, Вт	337
Ток 1 Al магнетрона, А	0,75
Напряжение 1 Al магнетрона, В	412-417
Мощность 1 Al магнетрона, Вт	311
Ток 2 Al магнетрона, А	0,35
Напряжение 2 Al магнетрона, В	277-303
Мощность 2 Al магнетрона, Вт	102
Толщина пленки, мкм	0,79

Продолжение таблицы 4.1

Поверхностное сопротивление, Ом/□□	6170
Удельное сопротивление, Ом·см	0,49
Концентрация C, ат. %	4,01
Концентрация O, ат. %	24,04
Концентрация Al, ат. %	10,29
Концентрация Si, ат. %	61,65

4.3.2 Изготовление электродов состава V_xO_y

Пленка V_xO_y наносилась на титановую фольгу методом магнетронного распыления ванадиевой мишени на постоянном токе в смеси газов аргона и кислорода на установке Оратория 22. Параметры процесса представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Параметры процесса нанесения пленки V_xO_y

№ партии	11-10-16
Расход Ar, сссм	128
Расход O ₂ , сссм	7
Общее давление, Па	2,92
Ток магнетрона, А	1,3 – 1,5
Напряжение магнетрона, В	660 - 690
Мощность магнетрона (средняя), Вт	957
Толщина пленки, мкм	1.788
Скорость напыления, нм/мин	19,9
Отношение O/V по данным энергодисперсионного анализа при различных ускоряющих напряжениях	5кВ – 2.69±0,11
	6кВ – 2.45±0,09
	7кВ – 2.19±0,14
	8кВ – 2.11±0,14
10кВ – 2.00±0,14	
Поверхностное сопротивление, Ом/□	552
Удельное сопротивление, Ом·см	0,099

Затем пленки V_xO_y были отожжены в диффузионной печи в атмосфере Ar при температуре 380°C в течение 60 минут. Фазовый состав отожженных пленок определялся на

рентгеновском дифрактометре ARL X'tra. Дифрактограммы пленки V_xO_y после отжига показаны на рисунке 4.8. Согласно дифрактограммам, фазы V_2O_5 и V_3O_7 содержатся в пленках в необходимом количестве.

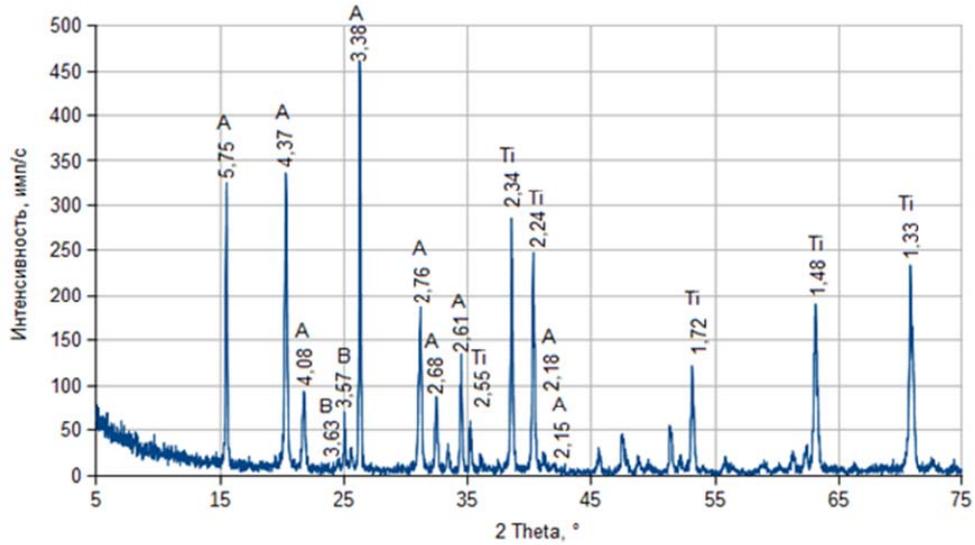


Рисунок 4.8 - Рентгеновская дифрактограмма пленки V_xO_y на титановой фольге. А – V_2O_5 , В – V_3O_7

4.3.3 Нанесение твердого электролита LiPON

После изготовления электродов состава Si-O-Al и V_xO_y на половину каждой партии был нанесен твердый электролит LiPON. Нанесение электролита проводилось методом ВЧ магнетронного распыления мишени Li_3PO_4 в атмосфере азота на установке SCR 561 «Tetra». Технологические параметры процесса нанесения приведены в таблице 4.3. Электроды с нанесенными пленками LiPON показаны на рисунке 4.9.

Таблица 4.3 - Технологические параметры процесса нанесения твердого электролита LiPON

Наименование параметра	Значение параметра
Время предварительного отпыла, мин	5
Расход азота, ссст	18,6
Мощность магнетрона, Вт	150
Время напыления, мин	140
Рабочее давление, мкбар	2

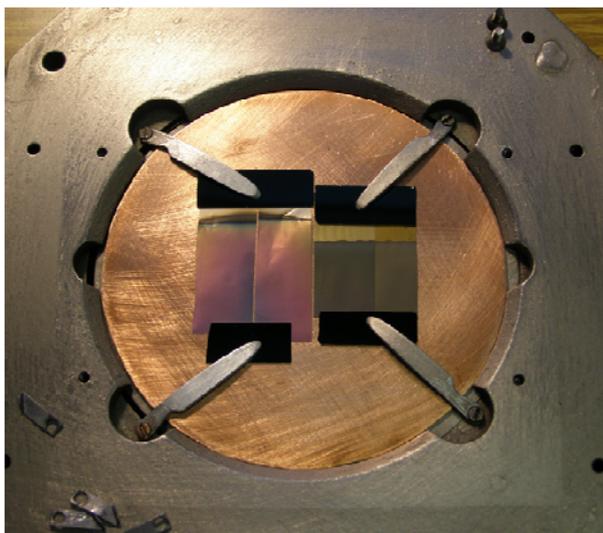


Рисунок 4.9 - Образцы электродов с нанесенной пленкой LiPON. Два левых электрода – структура Ti/SiOAl/LiPON, два правых электрода – структура Ti/V_xO_y/LiPON

Структура пленки LiPON исследовалась методом рентгеновского дифракционного анализа. При этом изучались пленки LiPON, нанесенные как на структуры Ti/V_xO_y, так и на структуры Ti/Si-O-Al. Структура пленок LiPON и в том и в другом случае была рентгеноаморфной. Рентгеновская дифрактограмма пленки LiPON на пленке Si-O-Al приведена на рисунке 4.10.

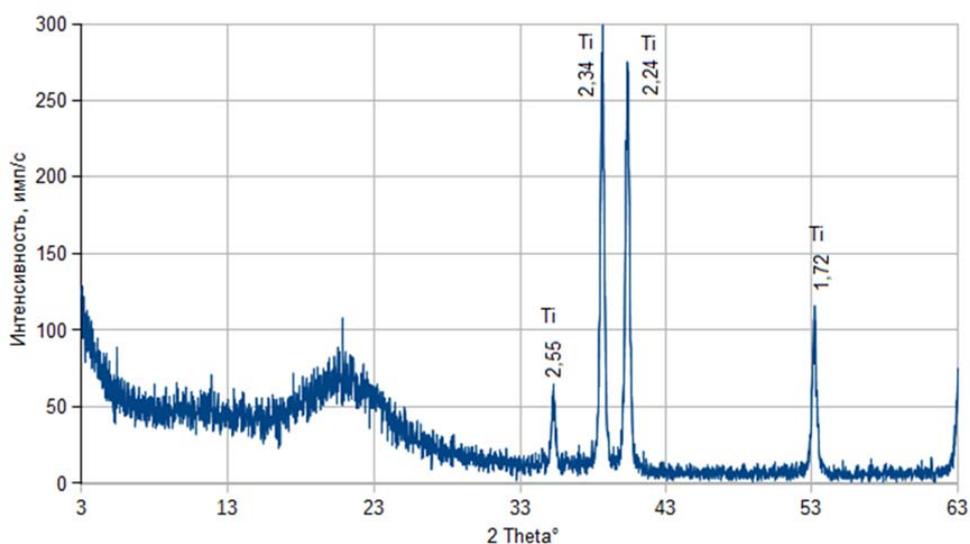


Рисунок 4.10 - Рентгеновская дифрактограмма структуры LiPON/Si-O-Al/Ti

Таким образом, было изготовлено два комплекта электродов для сборки двух макетов

тонкопленочного литий-ионного аккумулятора с твердотельным электролитом, структура которых показана на рисунке 4.11.

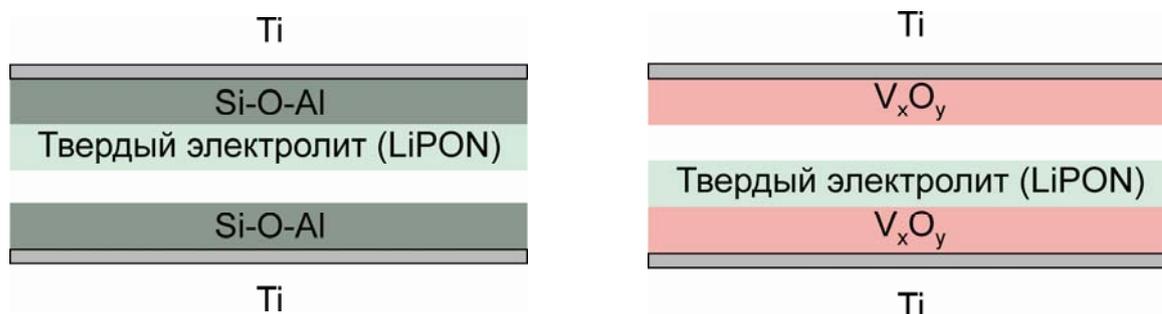


Рисунок 4.11 - Комплекты электродов для сборки двух макетов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора с твердотельным электролитом

4.3.4 Сборка макетов двойных полуэлементов с твердым и жидким электролитом

Для определения вклада твердого электролита в сопротивление литий-ионных аккумуляторов (полуэлементов) системы (Si-O-Al)-LiPON-Li и V_xO_y - LiPON - Li и сравнения их характеристик с аналогичными структурами с жидким электролитом, т.е. (Si-O-Al)-(LP-71)-Li и V_xO_y -(LP-71)-Li, соответственно, были собраны два макета полуэлементов. Структура этих макетов показана на рисунке 4.12. Каждый макет содержал по два полуэлемента:

- 1-ый макет:
- 1-ый полуэлемент: (Si-O-Al)-LiPON-(LP-71)-Li;
- 2-ой полуэлемент: (Si-O-Al)-(LP-71)-Li.
- 2-ой макет:
- 1-ый полуэлемент: V_xO_y -LiPON-(LP-71)-Li ;
- 2-ой полуэлемент: V_xO_y -(LP-71)-Li .

С учетом того, что положительные электроды макетов (в данном случае это Si-O-Al и V_xO_y) были изготовлены в одном технологическом процессе, такая конструкция макета позволяла получить наиболее достоверные данные о влиянии твердого электролита на емкость аккумуляторной ячейки.

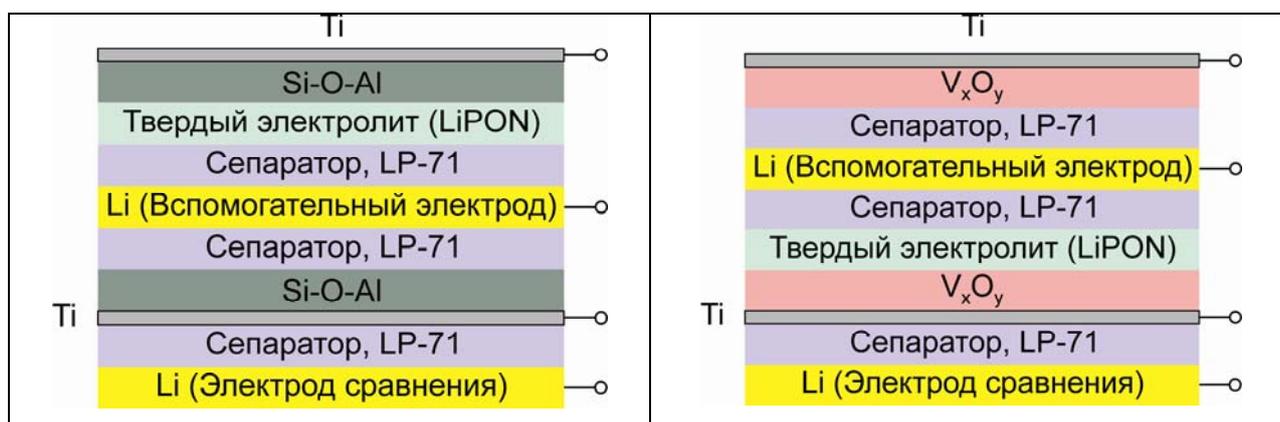


Рисунок 4.12 - Структура макетов двойных полуэлементов с твердым и жидким электролитом для сравнительных испытаний их характеристик

4.3.5 Испытание макетов двойных полуэлементов с твердым и жидким электролитом

Испытания макетов двойных полуэлементов с твердым и жидким электролитом проводились в гальваностатическом режиме на комплексе АЗРВК-0,05 (ООО «Бустер», Санкт-Петербург). Было выполнено более 20-и циклов заряд-разряд при различных значениях токов. Кривые заряда-разряда макета системы (Si-O-Al)-LiPON-(LP-71)-Li в трехэлектродной ячейке показаны на рисунке 4.13. Кривые заряда-разряда макета системы V_xO_y -LiPON-(LP-71)-Li в трехэлектродной ячейке приведены на рисунке 4.14. Результаты циклирования макетов представлены на рисунке 4.15.

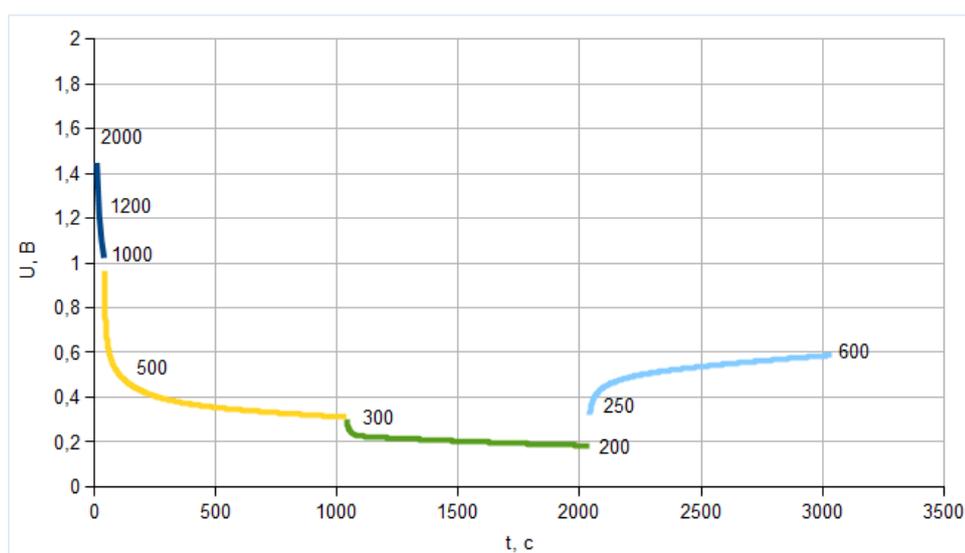


Рисунок 4.13 - Кривые заряда-разряда макета системы (Si-O-Al)-LiPON-(LP-71)-Li в трехэлектродной ячейке. Разрывами показаны потенциалы, при которых проводились измерения импеданса электрода

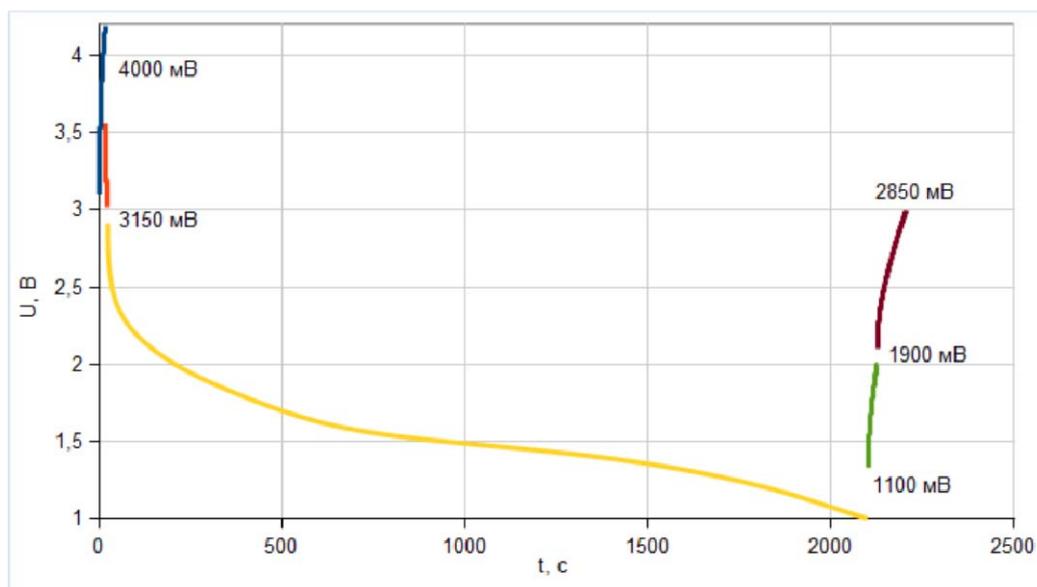


Рисунок 4.14 - Кривые заряда-разряда макета системы V_xO_y -LiPON-(LP-71)-Li в трехэлектродной ячейке. Разрывами показаны потенциалы, при которых проводились измерения импеданса электрода

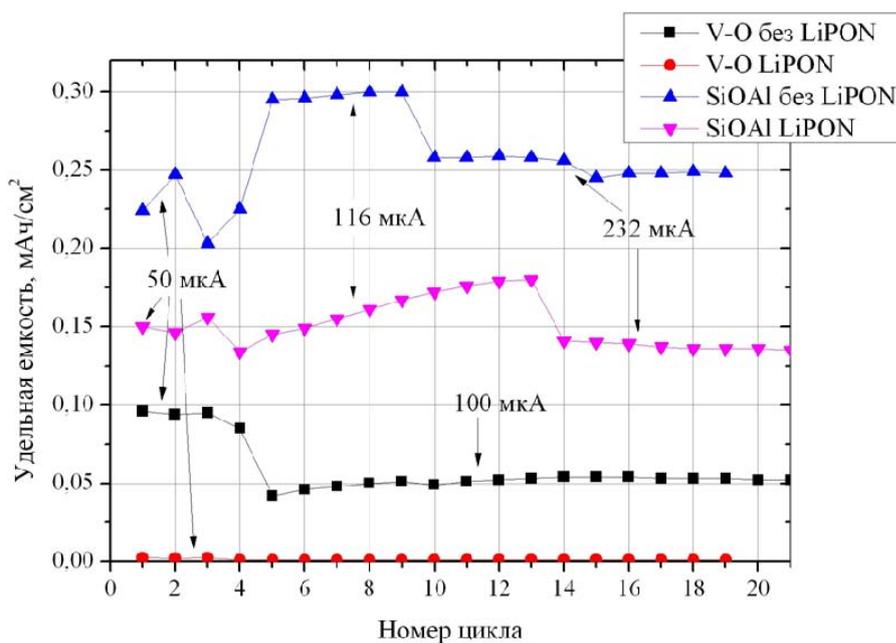


Рисунок 4.15 - Сравнительные результаты гальваностатического циклирования макетов полуэлементов системы (Si-O-Al)-LiPON-(LP-71)-Li и V_xO_y -LiPON-(LP-71)-Li и полуэлементов (Si-O-Al)-(LP-71)-Li и V_xO_y -(LP-71)-Li. Рабочие токи указаны на графике

4.4 Выводы

В результате экспериментального исследования возможности изготовления тонкопленочного литий-ионного аккумулятора с твердотельным электролитом отработана технология нанесения функциональных и технологических слоев аккумуляторной структуры. Изготовлено три серии макетов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с твердотельным электролитом электрохимической системы (Si-O-Al)-LiPON-Li и V_xO_y -LiPON-Li.

По результатам испытаний установлено, что макеты обладают функциональными свойствами аккумуляторных структур. При этом выявлен ряд недостатков технологии, в частности, низкая адгезионная прочность интерфейса LiPON/Li. Поскольку этот недостаток может быть устранен подбором соответствующего подслоя, можно сделать вывод о возможности изготовления тонкопленочного литий-ионного аккумулятора с твердотельным электролитом.

Макеты полуэлементов системы (Si-O-Al)-LiPON-(LP-71)-Li продемонстрировали хорошую работоспособность. Макеты характеризуются меньшими удельными емкостями по сравнению с аккумуляторами системы (Si-O-Al)-(LP-71)-Li. Их удельная емкость при разных значениях тока составляет от 50% до 65% от удельной емкости аккумуляторной ячейки (Si-O-Al)-(LP-71)-Li. С учетом того, что удельное сопротивление LiPON на два порядка выше удельного сопротивления LP-71, а его толщина в 15 раз меньше, сопротивление структуры возрастает приблизительно $100/15=6,7$ раза. При этом емкость снижается максимум на 50%, что очевидно является хорошим результатом.

Макеты полуэлементов системы V_xO_y -LiPON-(LP-71)-Li продемонстрировали низкую емкость. При рабочих токах 50 мкА емкость составляет приблизительно 2,5% от емкости аккумуляторной ячейки V_xO_y -(LP-71)-Li, а при токе 100 мкА значение емкости близко к нулю и находится на уровне шума прибора. Причины столь разного поведения макетов полуэлементов, очевидно связаны с отслоением пленки V_xO_y от титановой фольги из-за напряжений, возникающих при напылении LiPON.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленной целью разработаны физические основы технологии формирования тонкопленочного и толстопленочного (толщиной 3 - 4 мкм) пористого нанокompозита на основе оксидов ванадия и кремния методом магнетронного распыления. Выполнено исследование влияния параметров распыления и последующих технологических операций на морфологию, элементный состав, фазовый состав, проводимость и емкостные характеристики пленок.

При выполнении работы поставлены и решены следующие задачи:

- Изготовление серий экспериментальных образцов положительных электродов состава V_xO_y методом реактивного магнетронного напыления при различных технологических параметрах.
- Изготовление серий экспериментальных образцов отрицательных электродов состава Si-O-Al методом реактивного магнетронного напыления при различных технологических параметрах.
- Разработка методики комплексного исследования морфологии, элементного и фазового состава пленок оксидов ванадия.
- Исследование морфологии поверхности и сколов пленок, их элементного и фазового состава методами: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа (ЭДА), рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (РСА и РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР).
- Исследование зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок оксидов ванадия методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии).
- Исследование зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок состава Si-O-Al методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии.
- Изготовление экспериментального образца полностью твердотельного ЛИА, имеющего структуру Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.
- Испытание экспериментального образца полностью твердотельного ЛИА структуры Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

Задачи решены в полном объеме и получены следующие научно-технические результаты:

1. экспериментальные образцы тонкопленочных положительных электродов емкостью 350 мА · ч / г и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд;
2. экспериментальные образцы тонкопленочных отрицательных электродов емкостью до

3000 мА · ч / г и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд;

3. экспериментальный образец полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора со структурой Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti;

4. методика комплексного анализа морфологии поверхности и сколов пленок, их элементного и фазового состава методами: СЭМ, ЭДА, РСА, РФА и СКР имеют практическую ценность для производителей аккумуляторной продукции и разработчиков полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.M. Tarascon and M. Armand // *Nature*, 2001, 414, 359.
2. K. Xu // *Chemical Reviews* 104 (2004) 4303.
3. M.S. Whittingham // *Chemical Reviews*, 2004, 104, 4271.
4. Rao B.M.L., Francis R.W., Christopher H.A. // *J. Electrochem. Soc.* (1977) 124:1490.
5. M.S. Whittingham // *Science* 192 (1976) 1126.
6. Whittingham M.S. // *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976), 315.
7. M. Lazzari, B. Scrosat // *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 773.
8. J.J. Auborn, Y.L. Barberio // *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 638.
9. M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada // *Journal of Power Sources* 26 (1989) 545.
10. Nagaura T, Tozawa K (1990) // *Prog. Batteries & Solar Cells* 9 (1990) 209.
11. Ozawa K (1994) *Solid State Ion* 69:212
12. Electrochemical cell with new fast ion conductors : Pat. 4302518 A US / Goodenough J.B., Mizushima K. (1981).
13. Lanz P. / *In Situ Characterization of Electrode Material for Lithium-ion Batteries by Raman and IR Microscopy* // ETH Zurich 2014, 180 P.
14. D. Guyomard, J.M. Tarascon // *Advanced Materials* 6 (1994) 408.
15. M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak // *Advanced Materials* 10 (1998) 725.
16. Chernova N.A., Roppolo M., Dillon A.C., Whittingham M.S. / *Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics* // *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 2526-2552.
17. M. Broussely, P. Biensan and B. Simon // *Electrochimica Acta*, 1999, 45,3.
18. K. Brandt // *Solid State Ionics* 69 (1994) 173.
19. Y. Gao, J.N. Reimers, J.R. Dahn // *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3878.
20. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough // *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
21. T. Ohzuku, Y. Makimura // *Chemistry Letters* (2001) 642.
22. M.M. Thackeray, S.H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney // *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3112.
23. A.H. Thompson // *Phys. Rev. Lett.* 35 (1975) 1786.
24. C. Delmas, H. Cognacauradou, J.M. Cocciantelli, M. Menetrier, J.P. Doumerc // *Solid State Ionics* 69 (1994) 257.
25. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough // *Materials Research Bulletin*

15 (1980) 783.

26. R. Yazami, N. Lebrun, M. Bonneau, M. Molteni // *Journal of Power Sources* 54 (1995) 389.

27. L. Croguennec, C. Pouillierie, C. Delmas // *Solid State Ionics* 135 (2000) 259.

28. J.-M. Kim, N. Kumagai, Y. Kadoma, H. Yashiro // *J. Power Sources* 174 (2007) 473.

29. M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J.M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, J.P. Peres // *J. Power Sources* 54 (1995) 109.

30. J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. Vonsacken // *Solid State Ionics* 69 (1994) 265.

31. A.R. Armstrong, P.G. Bruce // *Nature* 381 (1996) 499.

32. F. Capitaine, P. Gravereau, C. Delmas // *Solid State Ionics* 89 (1996) 197.

33. M.H. Rossouw, D.C. Liles, M.M. Thackeray // *Journal of Solid State Chemistry* 104 (1993) 464.

34. M.M. Thackeray // *Progress in Solid State Chemistry* 25 (1997) 1.

35. W.-J. Zhang // *J. Power Sources* 196 (2011) 2962.

36. J. Liu, J. Wang, X. Yan, X. Zhang, G. Yang, A.F. Jalbout, R. Wang // *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5656.

37. P. Jozwiak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck, I. Gorzkowska, F. Gendron, A. Mauger, C.M. Julien // *Solid State Ionics* 179 (2008) 46.

38. H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar // *Electrochemical and Solid State Letters* 4 (2001) A170.

39. A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, R. Kanno // *Electrochemical and Solid State Letters* 8 (2005) A55.

40. S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang // *Nature Materials* 1 (2002) 123.

41. E. Zhecheva, R. Stoyanova // *Solid State Ionics* 66 (1993) 143.

42. A.R. Armstrong, R. Gitzendanner, A.D. Robertson, P.G. Bruce // *Chemical Communications* (1998) 1833.

43. E. Rossen, C.D.W. Jones, J.R. Dahn // *Solid State Ionics* 57 (1992) 311.

44. J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, Xiaohua Yu, R.A. Zuhr // *J. Power Sources*. 1995. V. 54 P. 58.

45. B. Wang, J.B. Bates, F.X. Hart, B.C. Sales, R.A. Zuhr, J.D. Robertson // *J. Electrochem. Soc.*, 1996. V. 143. P. 3203.

46. J. B. Bates, N.J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C.D. Evans // *Solid State Ionics*, 2000. V. 135. P. 33.

47. Dudney N.J. and Neudecker B.J. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1999, V. 4. P. 479.

48. <http://www.ornl.org>

49. S. D. Jones and J. R. Akridge // *Solid State Ionics*. V. 53-56. P. 628 (1992).
50. <http://www.samsungdi.com>
51. J.-I. Yamaki, H. Ohtsuka and T. Shoda // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86-88. P. 1279.
52. M. Baba, N. Kumagai, H. Kobayashi, O. Nakano, and K. Nishidate // *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999. V. 2, P. 320.
53. N. Kumagai, H. Kitamoto, M. Baba, S. Durand-Vidal, D. Devilliers, H. Groult // *J. Appl. Electrochem.* 1997. V. 28. P. 41.
54. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9-10. P. 1445.
55. <http://www.research.philips.com>
56. <http://www.eveready.com>
57. J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zhur, A. Choudhury, C.F. Luck and J.D. Roberts. // *J. Power Sources*. 1993. V 43. P. 103.
58. X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, B.C. Sales // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. 524.
59. J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 59.
60. B.J. Neudecker, R.A. Zuhr, J.B. Bates. // *J. Power Sources*. 1999. V. 81-82. P. 27.
61. B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 517.
62. J.F. Whitacre, W.C. West, E. Brandon, and B.V. Ratnakumar // *J. Electrochem. Soc.*, 2001. V. 148, P. A1078.
63. H. Ohtsuka, and Y. Sakurai // *Solid State Ionics*. 2001. V. 144, P. 59.
64. N. Kuwata, Ju. Kawamura, K. Toribami, T. Hattori, N. Sata // *Electrochem. Comm.* 2004. V. 6. P. 417.
65. H. Ohtsuka, J. Yamaki. // *Solid State Ionics*. 1989. V. 35 P. 201.
66. J.-Zh. Wang, Sh.-L. Chou, J. Chen, S.-Y. Chew, G.-X. Wang, K. Konstantinov, J. Wu, Sh.-X. Dou, H. K. Liu // *Electrochem. Comm.* 2008. V. 10. P. 1781.
67. N. Kumagai, Ya. Tateshita, Yu. Takatsuka, M. Baba, T. Ikeda, K. Tanno // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. P. 175.
68. www.geomatec.co.jp
69. H. Nakazawa, K. Sano, T. Abea, M. Baba, N. Kumagai // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 838.
70. M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, B. Kaplan // *J. Power Sources*. 2001. V. 97–98. P. 798.
71. Y. Ina, T. Katoh, M. Baba // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 741
72. J. Fu. // *Solid State Ionics*. 1997. V. 96. P. 195.

73. J. Fu. // *J. Mater. Sci.* 1998. V. 33. P. 1549.
74. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka // *Science*. 1997. V. 276. P. 1395.
75. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D.M. Schleich. // *J. Electrochem. Soc.*, 1998, V. 145, P. 1.
76. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.Е. Рогинская, Ф.Х. Чибирова // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. С. 484.
77. S.Yu. Vassiliev, A.I. Yusipovich, Yu.E. Rogynskaya, F.Kh. Chibirova, A.M. Skundin, T.L. Kulova // *J. Solid State Electrochemistry*. 2005. V. 9. No. 10. P. 698.
78. Т.Л. Кулова, Ю.Е. Рогинская, А.М. Скундин // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 76.
79. J.J. Lee, S.H. Kim, S.H. Jee, Y.S. Yoon, W.I. Cho, S.J. Yoon, J.W. Choi, S.-Ch. Nam. // *J. Power Sources*. 2008. V. 178. P. 434.
80. L.Z. Zhao, S.J. Hu, Q. Ru, W.S. Li, X.H. Hou, R.H. Zeng, D.S. Lu // *J. Power Sources*. 2008. V. 184. P. 481.
81. M. Marcinek, L.J. Hardwick, T.J. Richardson, X. Song, R. Kostecki // *J. Power Sources*. 2007. V. 173. P. 965.
82. M. Marcinek, X. Song, R. Kostecki // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 1739.
83. R.Z. Hu, Y. Zhang, M. Zhu // *Electrochim. acta*. 2008. V. 53. P. 3377.
84. J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, M. Sánchez // *Electrochimica Acta*. 2004. V. 49. P. 4589.
85. R. Ayouchi, F. Martin, J.R. Ramos Barrado, M. Martos, J. Morales, L. Sánchez // *J. Power Sources*. 2000. V. 87. P. 106.
86. J. Morales, L. Sánchez, S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, and J.R. Ramos-Barrado // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. P. A159.
87. S. Bourderau, T. Brousse, D.M. Schleich // *J. Power Sources*. 1999. V. 81-82. P. 233.
88. Hunjoon Jung, Min Park, Yeo-Geon Yoon, Gi-Bum Kim, Seung-Ki Joo // *J. Power Sources*, 2003. V. 115 P. 346.
89. A. Netz, R.A. Huggins, W. Weppner // *J. Power Sources*. 2003. V. 119-121. P. 95.
90. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura. // *J. Power Sources*. 2003. V. 119-121. P. 591.
91. T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine // *J. Power Sources*. 2004. V. 129. P. 96.
92. Ki-Liung Lee, Ju-Young Jung, Seung-Won Lee, Hee-Soo Moon, Jong-Wan Park // *J. Power Sources*. 2004. V. 129. P. 270.
93. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura // *J. Power Sources*. 2004. V. 136. P. 303.
94. M. Uehara, J. Suzuki, K. Tamura, K. Sekine, T. Takamura // *J. Power Sources*. 2005. V.

146. P. 441.

95. K. Yoshimura, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 445.

96. K.-L. Lee, J.-Y. Jung, S.-W. Lee, H.-S. Moon, J.-W. Park // *J. Power Sources*, 2004, V.130, P. 241.

97. T. Moon, Ch. Kim, B. Park // *J. Power Sources*. 2006. V. 155. P. 391.

98. M.S. Park, G.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou // *Electrochim. acta*. 2006. V. 51. P. 5246.

99. T. Takamura, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, K. Tamura // *J. Power Sources*. 2006. V. 158. P. 1401.

100. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.В. Плесков, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова // *Физика и техника полупроводников*, 2006, Т. 40, С. 473.

101. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, Ю.В. Плесков, Е.И. Теруков, О.И. Коньков // *Электрохимия*, 2006, Т. 42, С. 414.

102. Т.Л. Кулова, Ю.В. Плесков, А.М. Скундин, Е.И. Теруков, О.И.Коньков // *Электрохимия*, 2006, Т. 42, С. 791.

103. T.L. Kulova, A.M. Skundin, Yu.V. Pleskov, E.I. Terukov, O.I. Kon'kov // *J. Electroanalyt. Chem.*, 2007, V. 600, P. 217.

104. Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Yu.V., Kon'kov O.I., Terukov E.I., and Trapeznikova I.N. // *Chemical & Biochemical Engineering Quarterly*, 2007, V. 21, P. 83.

105. Ю.Е. Рогинская, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.А. Брук, Е.Н. Жихарев, В.А. Кальнов // *Электрохимия*, 2008, Т. 44, С. 1069.

106. J. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, and T. Sakaia // *J. Electrochemical Soc.* 2006. V. 153 P. A472.

107. V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 796.

108. J.P. Maranchi, A.F. Hepp, and P.N. Kumta // *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003. V. 6. P. A198.

109. J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz // *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003. V. 6. P. A194.

110. H. Yang, P. Fu, H. Zhang, Y. Song, Z. Zhou, M. Wu, L. Huang, G. Xu // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 533.

111. Nam-Soon Choi, Kyoung Han Yew, Wan-Uk Choi, Sung-Soo Kim // *J. Power Sources*. 2008. V. 177. P. 590.

112. T. Zhang, H.P. Zhang, L.C. Yang, B. Wang, Y.P. Wu, T. Takamura // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 5660.

113. G.B. Cho, M.G. Song, S.H. Bae, J.K. Kim, Y.J. Choi, H.J. Ahn, J.H. Ahn, K.K. Cho, K.W. Kim // *J. Power Sources* 2009V. 189. P. 738.
114. B. Laïk, L. Eude, J.-P. Pereira-Ramosa, C. S. Cojocar, D. Pribat, E. Rouvière // *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5528–5532.
115. C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, Y. Cui // *Nat. Nanotechnol.* 2008. V.3. P. 31.
116. C.K. Chan, R. Ruffo, Seung Sae Hong, R.A. Huggins, Yi Cui // *Journal of Power Sources* 189 (2009) 34–39.
117. C.K. Chan, R. Ruffo, Seung Sae Hong, Yi Cui // *Journal of Power Sources* 189 (2009) 1132–1140.
118. U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P. 1003.
119. М.А. Брук, В.А. Беспалов, Б.А. Логинов, В.Б. Логинов, Николай А. Дегтярев, Никита А. Дегтярев, И.Д. Зефилов, В.А. Кальнов, А.В. Клочихина, Т.Л. Кулова, Ю.Е. Рогинская, А.М. Скундин // *Неорганические материалы*, 2008, Т. 44, С. 1213.
120. Ю.Е. Рогинская, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.А. Брук, Е.Н. Жихарев, В.А. Кальнов, Б.А. Логинов // *Электрохимия*, 2008, Т. 44, С. 1289.
121. Ю.Е. Рогинская, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, М.А. Брук, А.В. Клочихина, Н.В. Козлова, В.А. Кальнов, Б.А. Логинов // *Журнал физической химии*, 2008, Т. 82, С. 1852.
122. S. A. Zavyalov, T. L. Kulova, L. Yu. Kupriyanov, Yu. E. Roginskaya, and A. M. Skundin. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008. V. 82. P. 2165.
123. H.-J. Ahn, Y.-S. Kim, W.B. Kim, Y.-E. Sung, T.-Y. Seong // *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 211.
124. L.B. Chen, J.Y. Xie, H.C. Yu, T.H. Wang // *Electrochim. acta*. 2008. V. 53. P. 8149.
125. M. Suzuki, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 452.
126. S.-J. Lee, H.-Y. Lee, H.-K. Baik, S.-M. Lee // *J. Power Sources*. 2003. V. 119-121. P. 113.
127. Kwan-Soo Lee, Young-Lae Kim, Sung-Man Lee // *J. Power Sources*. 2005. V. 146. P. 464.
128. Q. Sun, Z.-W. Fu // *Electrochim. acta*. 2008. V. 54. P. 403.
129. N. Pereira, L.C. Klein, G.G. Amatucci // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. P. A262.
130. N. Pereira, M. Balasubramanian, L. Dupont, J. McBreen, L.C. Klein, G.G. Amatucci // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A1118.
131. N. Pereira, L. Dupont, J.M. Tarascon, L.C. Klein, G.G. Amatucci // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A1273.
132. Y. Wang, Z.W. Fu, X.L. Yue, Q.Z. Qin // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. E162.
133. Q. Sun, Z.W. Fu // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. V. 10. P. A189.

134. W.-S. Kim // *J. Power Sources* 134 (2004) 103–109.
135. J.-K. Lee, S.-J. Lee, H.-K. Baik, H.-Y. Lee, S.-W. Jang, S.-M. Lee // *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999. V. 2. P. 512.
136. N.J. Dudney, Young-Il Jang // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 300.
137. Y.-I. Jang, B.J. Neudecker, N.J. Dudney // *Electrochem. Solid State Lett.* 2001. V. 4. P. A74.
138. J.F. Whitacre, W.C. West, E. Brandon, B.V. Ratnakumar // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. P. A1078.
130. P.J. Bouwman, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, H.J. Wondergem, P.H.L. Notten // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. P. A311.
140. Young-Il Jang, N.J. Dudney, D.A. Blom, L.F. Allard // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 295.
141. Ch.-L. Liao, K.-Z. Fung // *J. Power Sources*. 2004. V. 128. P. 263.
142. E. Jeong, C. Hong, Y. Tak, S.C. Nam, S. Cho // *J. Power Sources*. 2006. V. 159. P. 223.
143. S.-W. Song, S.-W. Baek, H.Y. Park, Y.Ch. Lim, and K.Ch. Lee // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008. V. 11. P. A55.
144. H.Y. Park, S.Ch. Nam, Y.Ch. Lim, K.G. Choi, K.Ch. Lee, G.B. Park, J.B. Kim, H.P. Kim, S.B. Cho // *Electrochim. Acta* 2007. V. 52. P. 2062.
145. M. Hayashi, M. Takahashi, Y. Sakurai // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 990.
146. J.M. McGraw, C.S. Bahn, P.A. Parilla, J.D. Perkins, D.W. Readey, D.S. Ginley // *Electrochim. Acta*. 1999. V. 45. P. 187.
147. Y. Iriyama, M.I. nabu, T.Abe, Z.Ogumi // *J. Power Sources*. 2001. V. 94. P. 175.
148. K.A. Striebel, C.Z. Deng, S.J. Wen, and E.J. Cairns // *J. Electrochem. Soc.*, 1996. V. 143. P. 1821.
149. Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, T. Abe, Z. Ogumi // *J. Power Sources* 2004. V. 137. P. 111.
150. H. Xia, L. Lu, G. Ceder // *J. Power Sources*. 2006. V. 159. P. 1422.
151. I. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi // *J. Power Sources*. 2007. V. 172. P. 933.
152. B. Kim, C. Kim, D. Ahn, T. Moon, J. Ahn, Y. Park, B. Park // *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007. V. 10. P. A32.
153. H. Xia, L. Lu // *Electrochim. Acta* 2007. V. 52. P. 7014.
154. W.-G. Choi, S.-G. Yoon // *J. Power Sources*. 2004. V. 125. P. 236.
155. Y.H. Rho, K. Kanamura, T. Umegaki // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A107.
156. C.H. Chen, A.A. J. Buysman, E.M. Kelder and J. Schoonman // *Solid State Ionics*. 1995. V. 80. P. 1.

157. I. Uchida, H. Sato // *J. Electrochem. Soc.*, 1995. V. 142. P. L139.
158. H. Sato, D. Takahashi, T. Nishina, I. Uchida // *J. Power Sources*. 1997. V. 68. P. 540.
159. Y.H. Rho, K. Kanamura, and T. Umegaki // *J. Electrochem. Soc.*, 2003. V. 150 P. A107.
160. Y.H. Rho and K. Kanamura // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A1406. References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must purchase this article.
161. N. Imanishi, K. Shizuka, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, R. Kanno // *J. Power Sources* 2007. V. 174. P. 751.
162. Seung-Joo Lee, Jong-Ki Lee, Dae-Woo Kim, and Hong-Koo Baik // *J. Electrochem. Soc.*, 1996. V. 143 P. L268.
163. J. Xie, K. Kohno, T. Matsumura, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 54. P. 376.
164. A. Rougier, K.A. Striebel, S.J. Wen, and E.J. Cairns // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V. 145. P. 2975.
165. K.A. Striebel, A. Rougier, C.R. Horne, R.P. Reade, and E.J. Cairns // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 4339.
166. S.B. Tang, M.O. Lai, L. Lu // *J. Power Sources*. 2007. V. 164. P. 372.
167. M. Morcrette, P. Barboux, J. Perrière, T. Brousse, A. Traverse, J.P. Boilot // *Solid State Ionics*. 2001. V. 138. P. 213.
168. K.-F. Chiu, H.C. Lin, K.M. Lin, C.H. Tsai // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. A2058.
169. K.-H. Kim, S.-I. Pyun, K.-N. Jung // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52. P. 152.
170. H.-S. Moon, W. Lee, Ph. J. Reucroft, J.-W. Park // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 710.
171. H.-S. Moon, J.-W. Park // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 717.
172. Y.-S. Park, S.-H. Lee, B.-I. Lee, S.-K. Joo // *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999. V. 2. P. 58.
173. F. Cao, J. Prakash // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. P. 1607.
174. M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Itoh, I. Uchida // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. P. 3483.
175. J.L. Shui, G.S. Jiang, S. Xie, C.H. Chen // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 49. P. 2209.
176. M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Uchiyama, T. Itoh, M. Nishizawa, I. Uchida // *J. Power Sources*. 2001. V. 93. P. 93.
177. D. Shu, K. Y. Chung, W. I. Cho, K.-B. Kim // *J. Power Sources*, 2003. V. 114. P. 253.
178. M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Itoh, M. Umeda, I. Uchida // *J. Electrochem. Soc.*, 2002. V. 149. P. A19.
179. M.M. Thackeray // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. P. L100.

180. F.-Y. Shih, K.-Z. Fung // *J. Power Sources*. 2006. V. 159. P. 179.
181. Y.J. Park, J.G. Kim, M.K. Kim, H.T. Chung and H.G. Kim // *Solid State Ionics*. 2000. V. 130. P. 203.
182. X.M. Wu, Z.Q. He, S. Chen, M.Y. Ma, Zh.B. Xiao and J.B. Liu // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. V. 105. P. 58.
183. Y.H. Rho, K. Dokko, K. Kanamura. // *J. Power Sources*. 2006. V. 157. P. 471. References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must purchase this article.
184. X.M. Wu, X.H. Li, Z. Wang, Z.B. Xiao, J. Liu and W.B. Yan // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. V. 83. P. 78.
185. S.R. Das, S.B. Majumder, R.S. Katiyar // *J. Power Sources*. 2005. V. 139. P. 261.
- 186 Y.J. Park, J.G. Kim, M.K. Kim, H.T. Chung, W.S. Um, M.H. Kim, H.G. Kim // *J. Power Sources*. 1998. V. 76 P. 41.
187. K. Dokko, K. Hoshina, H. Nakano, K. Kanamura // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 1100. References and further reading may be available for this article. To view references and further reading you must purchase this article.
188. C. Navone, R. Baddour-Hadjean, J.P. Pereira-Ramos, R. Salot // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 3329.
189. J.-G. Zhang, J.M. McGraw, J. Turner, and D. Ginley // *J. Electrochem. Soc.*, 1997. V. 144. P. 1630.
190. P. Baudry, M.A. Aegerter, D. Deroo, B. Valla // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V. 138. P. 460.
191. H. Groult, K. Le Van, A. Mantoux, L. Perrigaud, P. Doppelt // *J. Power Sources*. 2007. V. 174. P. 312.
192. F. Lantelme, A. Mantoux, H. Groult, D. Lincot // *J. Electrochem. Soc.* 2003. V. 150. P. A1202.
193. A. Mantoux, H. Groult, E. Balnois, P. Doppelt, L. Gueroudji // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P. A368.
194. P. Liu, S.-H. Lee, C.E. Tracy, J.A. Turner // *J. Power Sources*. 2003. V. 119–121. P. 305.
195. J.-S. Bae and S.-I. Pyun // *Solid State Ionics*. 1996. V. 90. P. 251.
196. J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, S. Zanna, L. Klein, E. Briand, I. Vickridge, Ph. Marcus // *J. Power Sources*. 2007. V. 170. P. 160.
197. J. Światowska-Mrowiecka, V. Maurice, L. Klein, Ph. Marcus // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2448.
198. R. Lindström, V. Maurice, H. Groult, L. Perrigaud, S. Zanna, C. Cohen, P. Marcus //

Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 5001.

199. H.-K. Park, W.H. Smyrl, and M.D. Ward // J. Electrochem. Soc., 1995. V. 142. P. 1068.

200. D.B. Le.S. Passerini, A.L. Tipton, B.B. Owens, and W.H. Smyrl // J. Electrochem. Soc., 1995. V. 142. P. L102.

201. J.-Z. Wang, S.-L. Chou, J. Chen, S.-Y. Chew, G.-X. Wang, K. Konstantinov, J. Wu, S.-X. Dou, H.K. Liu // Electrochem. Comm. 2008. V. 10. P. 1781.

202. C.-L. Li, Z.-W. Fu // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 6434.

203. C.-L. Li, Z.-W. Fu // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 4293.

204. J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson // Solid State Ionics. 1992. V. 53-56. P. 647.

205. F. Vereda, R.B. Goldner, T.E. Haas, and P. Zerigian // Electrochem. Solid-State Lett. 2002. V. 5. P. A239.

206. K.-H. Cho, H.-J. You, Y.-S. Youn, J.-S. Kim, D.-W. Shin // Electrochim. Acta. 2006. V. 52. P. 1571.

207. X. Xu, Z. Wen, Z. Gu, X. Xu and Z. Lin // Solid State Ionics. 2004. V. 171. P. 207.

208. P.E. Trapa, You-Yeon Won, S.C. Mui, E.A. Olivetti, Biying Huang, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, and S. Dallek // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. A1.

209. Moon-Soo Park, Sang-Hoon Hyun, Sang-Cheol Nam, Sung Back Cho // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 5523.