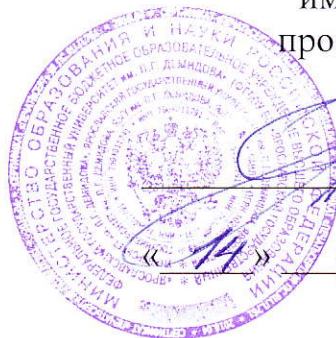


«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор Ярославского
государственного университета
имени П.Г. Демидова
профессор А.И. Русаков



14 *декабря* 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Ярославский государственный университет
им. П.Г. Демидова»

Диссертация «Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления» выполнена на кафедре микроэлектроники и общей физики Ярославского государственного университета имени П.Г. Демидова.

В период подготовки диссертации соискатель Федоров Иван Сергеевич обучался в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова».

В 2016 г. окончил очную аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова» по специальности 01.04.10 – Физика полупроводников.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2016 г. в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова».

Научный руководитель – Рудый Александр Степанович, директор Ярославского Филиала Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Физико-технологического института Российской академии наук.

По итогам обсуждения диссертационной работы «Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления» принято следующее заключение:

В диссертационной работе изложены основные результаты разработки лабораторной технологии формирования тонкопленочных электродов на основе композитов кремния и ванадия и их оксидов методом магнетронного распыления при контролируемых парциальных давлениях смеси аргона и кислорода и исследование влияния параметров распыления на морфологию, элементный состав, фазовый состав и зарядно-разрядные характеристики пленок композитов кремния и ванадия.

В первой главе диссертации приведен обзор литературы по литий-ионным аккумуляторам, основным электрохимическим системам ЛИА и методам вакуумного нанесения активного вещества электродов ЛИА. В обзоре проанализированы преимущества и недостатки основных аккумуляторных систем и обоснован выбор материала для тонкопленочных электродов ЛИА.

Во второй главе диссертации содержится описание основных технологических операций по нанесению пленок композитов ванадия и кремния. Пленки наносились методом магнетронного распыления ванадиевой мишени и мишени Si-Al в смеси кислорода и аргона. Приведены результаты 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). Вторая глава также содержит результаты исследования зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок композитов ванадия и кремния методами гальваностатического циклирования (ГСЦ) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). В заключительной части второй главы приведен

лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов положительных электродов на основе композитов ванадия и кремния с их оксидами.

В третьей главе диссертационной работы содержатся результаты испытаний экспериментальных образцов тонкопленочных электродов на основе композитов ванадия и кремния. Приведены результаты измерения концентрации и подвижности носителей заряда в исследуемых структурах методами потенциометрии, циклической вольтамперометрии и импедансометрии. В заключительной части 3-й главы отмечается, что анодные и катодные пленки соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам твердотельного литий-ионного аккумулятора, а лабораторная технология их изготовления может быть взята за основу при разработке промышленного технологического регламента.

Полученные результаты соответствуют требованиям актуальности, новизны, практической значимости, научной ценности и личного участия соискателя.

Наиболее существенные научные результаты, полученные лично соискателем

К числу наиболее существенных результатов диссертационной работы относятся:

1. Лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов положительных электродов на основе оксидов ванадия методом магнетронного нанесения.
2. Лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов отрицательных электродов на состава Si-O-Al методом магнетронного нанесения.
3. Экспериментальные образцы тонкопленочных положительных электродов для литий-ионного аккумулятора на основе оксидов ванадия.

4. Экспериментальный образец тонкопленочного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы $\text{SiO}_x\text{-LP-71-V}_x\text{O}_y$.

5. Методика комплексного анализа морфологии поверхности и сколов пленок, их элементного и фазового состава методами СЭМ, РСА, РФА, ЭДА, КРС, ГСЦ, ЦВА.

6. Область технологических параметров для получения оптимального фазового состава пленок Si-O-Al и V_xO_y :

6.1. Достигнуты значения удельной емкости пленок оксидов ванадия $350 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{г}$.

6.2. Достигнуты значения удельной емкости пленок Si-O-Al $1500 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{г}$.

6.3. Достигнуты значения циклируемости тонкопленочных электродов на основе Si-O-Al и V_xO_y более 1000 циклов заряд-разряд.

7. Установлены фазы V_xO_y в наибольшей и наименьшей степени подверженные деградации в результате обратимого внедрения лития.

Из них автором самостоятельно получены следующие результаты:

- дифрактограммы более пятидесяти экспериментальных образцов электродов V_xO_y на титановой фольге и кремнии (свидетелей);
- дифрактограммы более тридцати экспериментальных образцов отрицательных электродов состава Si-O-Al на титановой фольге и кремнии;
- на основании данных рентгеновской дифрактометрии установлено влияние технологических параметров на фазовый состав положительных и отрицательных электродов.
- установлены закономерности фазообразования и выбраны оптимальные режимы нанесения и отжига пленок;
- установлены режимы получения положительных электродов с высоким содержанием фазы V_3O_7 и идентифицированы ее пики в спектрах комбинационного рассеяния;

- проведены испытания экспериментальных образцов тонкопленочных положительных и отрицательных образцов, определены и их разрядные емкости и исследованы процессы деградации пленок на протяжении более 1000 циклов заряд-разряд;
- методами потенциометрии и импедансометрии исследована концентрация и подвижность носителей заряда в тонкопленочных электродах.
- выработаны рекомендации для разработки лабораторного технологического регламента изготовления экспериментальных образцов положительных и отрицательных тонкопленочных электродов

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов основывается на применении современных научно-обоснованных методов исследования, специализированного сертифицированного научного оборудования, публикации результатов работы в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и апробации результатов на конференциях и научных школах.

Все экспериментальные результаты получены с использованием стандартных методов анализа, таких как: сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, потенциометрия, импедансометрия, гальваностатическое циклирование и циклическая вольтамперометрия.

Все измерения перечисленными выше методами выполнены по стандартным методикам. Результаты, полученные с помощью разработанных автором методик, контролировались дополнительными методами исследования.

Все приведенные в работе результаты по фазовому составу пленок оксидов ванадия и композита кремния получены интерпретацией экспериментальных результатов на основе международных баз данных.

Научная новизна полученных результатов

В диссертационной работе выполнено комплексное исследование влияния параметров магнетронного нанесения активных слоев тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов на их морфологию, структуру, фазовый состав, зарядно-разрядные характеристики и стабильность.

1. Впервые методом магнетронного нанесения получены экспериментальные образцы положительных электродов на основе наноструктурированных пленок оксидов ванадия толщиной до 4,9 мкм имеющих столбчатую структуру, обладающих разрядной емкостью более 350 мА·ч/г и выдерживающих более 1000 циклов заряд-разряд на полную глубину в электролите LP-71.

2. Впервые методом магнетронного нанесения получены экспериментальные образцы отрицательных электродов на основе нанокompозита состава Si-O-Al толщиной до 3 мкм имеющих пористую структуру, обладающих разрядной емкостью более 1500 мА·ч/г и выдерживающих более 1000 циклов заряд-разряд на полную глубину в электролите LP-71.

3. Впервые установлены фазы оксида ванадия в наибольшей и в наименьшей степени подверженные процессам деградации при циклической интеркаляции-деинтеркаляции лития. Показано, что в процессе циклирования практически полностью разрушается хорошо окристаллизованный V_2O_5 , что говорит о преимущественном внедрении лития в эту фазу. Установлено, что фаза V_3O_7 также претерпевает значительные изменения. деградация 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. Впервые на основании результатов исследования динамики фазы V_3O_7 методами рентгеновской дифрактометрии установлено, что пики (842, 877, 932

см-1) в спектрах комбинационного рассеяния пленок оксидов ванадия принадлежат фазе V_3O_7 .

5. Впервые экспериментально доказано, что в пленках V_2O_5 процесс интеркаляции лития не инициализируется в виду низкой электронной проводимости. Для инициирования процесса необходимо наличие проводящих фаз оксида ванадия.

6. Впервые предложен способ управления удельной емкостью пленок состава Si-O-Al.

7. Впервые предложен способ разгрузки механических напряжений, возникающих при интеркаляции лития в пленках Si-O-Al и предотвращения процессов кристаллизации кремния, что позволило существенно повысить стабильность пленок.

Практическая значимость результатов исследования

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

1. лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов положительных электродов на основе оксидов ванадия;
2. лабораторный технологический регламент изготовления экспериментальных образцов отрицательных электродов состава Si-O-Al;
3. экспериментальные образцы тонкопленочных положительных электродов емкостью 350 мА·ч/г и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд на полную глубину;
4. экспериментальные образцы тонкопленочных отрицательных электродов емкостью 1500 мА·ч/г и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд на полную глубину;
5. методика и результаты комплексного анализа морфологии поверхности и сколов пленок, их элементного состава, фазового состава и

электрофизических характеристик методами: СЭМ, ЭДА, РСА, РФА, СКР, потенциометрии и импедансометрии имеют практическую ценность для производителей аккумуляторной продукции, в частности для производителей тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов.

Т.к. разработанные технологии совместимы с СБИС-технологиями и могут быть интегрированы в процесс производства СБИС, они представляют особую практическую ценность для индустрии микро- и нанoeлектроники.

Ценность научных работ соискателя

Ценность научных работ соискателя определяется тем, что они закладывают основы базовой технологии производства литий-ионных аккумуляторов в интегральном исполнении. 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 и пленок Si-O-Al позволяет осуществлять выборочный контроль продукции при производстве тонкопленочных ЛИА или катодного материала.

Специальность, которой соответствует диссертация

Представленная Федоровым Иваном Сергеевичем диссертация посвящена разработке основ базовой, СБИС-совместимой технологии изготовления тонкопленочных положительных электродов литий-ионных аккумуляторов на основе оксидов ванадия и наноккомпозита кремния методом магнетронного распыления в аргоно-кислородной смеси при контролируемом парциальном давлении газов.

Диссертационная работа Федорова И.С. является законченным научным исследованием, содержащим постановку и решение актуальной задачи.

Тематика и содержание работы соответствуют специальности 05.27.01 — твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах (технические науки).

Диссертация выполнена в Ярославском государственном университете имени П.Г. Демидова на кафедре микроэлектроники и общей физики.

Полнота изложения материалов диссертации в опубликованных работах

Опубликованные работы полностью отражают содержание и основные результаты диссертационной работы. Основные положения диссертации представлены в 7 опубликованных работах, в том числе в 2 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК. Ниже приведен список основных публикаций по теме исследования.

Статьи в ведущих журналах, включенных в перечень ВАК:

1. Тонкопленочный отрицательный электрод на основе композита кремния для литий-ионных аккумуляторов / А.А. Айрапетов, С.В. Васильев, Т.Л. Кулова, М.Е. Лебедев, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, Н.Ф. Никольская, В.В. Одинокоев, Г.Я. Павлов, Д.Э. Пухов, А.С. Рудый, А.М. Скундин, В.А. Сологуб, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов // Микроэлектроника. - 2016. - Т. 45, № 3. - С.305-312.

2. Тонкопленочный положительный электрод на основе оксидов ванадия для литий-ионных аккумуляторов / С.В. Васильев, В.Н. Геращенко, Т.Л. Кулова, М.Е. Лебедев, Л.А. Мазалецкий, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, С.Б. Московский, Н.Ф. Никольская, Д.Э. Пухов, А.С. Рудый, А.М. Скундин, В.А. Сологуб, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов // Микроэлектроника. - 2016. - Т. 45, №5, С.1-11.

Другие публикации:

3. Тонкопленочные композиты оксидов ванадия как материал для катодов литий-ионных аккумуляторов / С.В. Васильев, В.Н. Геращенко, Т.Л. Кулова, М.Е. Лебедев, Л.А. Мазалецкий, А.А. Мироненко, А.В. Метлицкая, Д.Э. Пухов, А.С. Рудый, А.М. Скундин, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов // СИН-нано-2015: матер. нац. молодежн. научн. школы. - Москва, 2015. - С. 68-69.

4. Композиты оксидов ванадия как материал для катодов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов / И.С.Федоров, Л.А.Мазалецкий, М.Е.Лебедев // Наука будущего - наука молодых: матер. форума. - Севастополь, 2015. – Т. 2. - С. 269-270.

5. Композитные тонкие пленки оксидов ванадия как материал катодов ЛИА / И.С.Федоров, Л.А.Мазалецкий, С.В.Васильев и др. // Инновации в материаловедении: матер Второй Всероссийск. Молодежн. конфер. – Москва, 2015. - С. 90-92.

6. Композитные тонкопленочные кремниевые аноды литий-ионных аккумуляторов / И.С.Федоров, С.В.Васильев, Т.Л.Кулова и др. // Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях: матер. V Международн. научн.-практич. конфер. - Курск, 2014. - С. 10-14.

7. Thin-Film Electrodes for Lithium-Ion Batteries / A.B. Churilov, I.S. Fedorov, D.Yu. Gryzlov, et al.// Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems: abstr. XIV Intern. Conf. – Suzdal', 2016. - P. 70.

Диссертация «Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления» Федорова Ивана Сергеевича рекомендуется к защите в совете Д 002.204.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института Российской академии наук на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.27.01 — твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах (технические науки).

Заключение принято на заседании кафедры микроэлектроники и общей физики.

Присутствовало на заседании 15 чел.

Результаты голосования: «за» - 15 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 3 от «14» декабря 2016 г.



Председательствующий на
заседании кафедры, и.о.
заведующего кафедрой
микроэлектроники и общей
физики, д.ф-м.н., профессор
И.А. Кузнецова