

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Федорова Ивана Сергеевича
«Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного
литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника,
радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на
квантовых эффектах

Диссертация И.С. Федорова посвящена решению проблемы создания тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Твердотельные миниатюрные ЛИА необходимы для устройств интегральной электроники, гибкой электроники, микроэлектромеханических систем, смарт-карт, имплантатов, минироботов и ряда других устройств бытового и специального назначения. В настоящее время такие источники тока отечественной аккумуляторной промышленностью не выпускаются, а номенклатура импортных миниатюрных ЛИА невелика. Если же требуется интегральное исполнение аккумулятора, то, скорее всего, аккумуляторная технология будет несовместима с технологией изготовления той же смарт-карты. Таким образом, разработка технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора, совместимой с технологиями микроэлектроники, является актуальной.

В диссертационном исследовании И.С. Федорова разработаны основы интегральной технологии формирования электродов тонкопленочных ЛИА электрохимической системы $(\text{Si-O-Al})\text{-(LP-71)-V}_x\text{O}_y$. Выбор электрохимической системы сделан на основе анализа более 200 литературных источников. В качестве метода нанесения тонкопленочных электродов соискателем обоснованно выбран метод магнетронного распыления. Наибольшее внимание в работе уделено исследованию влияния условий распыления на морфологию и фазовый состав пленок оксидов ванадия. Причина заключается в том, что емкость аккумулятора выбранной системы ограничена емкостью положительного электрода. Из соединений состава V_xO_y максимальную теоретическую емкость имеет пентоксид ванадия. Однако, будучи широкозонным полупроводником, пентоксид ванадия имеет

плохую электронную проводимость, что существенно ограничивает скорость процесса литирования.

Один из основных новых, научно и практически значимых результатов работы И.С. Федорова состоит в том, что для метода магнетронного распыления им подобраны 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 и является предпочтительной для материала положительного электрода.

Диссертация И.С. Федорова состоит из введения, четырех глав и заключения. В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы по литий-ионным аккумуляторам, основным электрохимическим системам ЛИА и истории поколений литий-ионных аккумуляторов. В обзоре проанализированы преимущества и недостатки основных аккумуляторных систем и сделан выбор материалов для полностью твердотельного ЛИА. В качестве таких материалов в работе рассматриваются оксиды ванадия и наноккомпозит кремния. По результатам обзора сформулированы основные требования, предъявляемые к электродным материалам ЛИА. Показано, что этим требованиям наилучшим образом отвечают пентоксид ванадия и кремний.

Вторая глава диссертации Федорова И.С. посвящена описанию основных технологических операций по нанесению пленок V_xO_y и Si-O-Al. Пленки оксидов ванадия наносились методом магнетронного распыления ванадиевой мишени в смеси кислорода и аргона. В общей сложности изготовлено почти два десятка экспериментальных образцов положительных электродов, из которых часть была отожжена при различных режимах. Приведены технологические параметры нанесения пленок без отжига и с последующим отжигом. Морфология пленок исследовалась методом СЭМ. Показано, что пленка имеет столбчатую наноструктуру, образованную коническими столбиками, расширяющимися в верхней части. Данные энергодисперсионного анализа подтверждают отсутствие в пленках посторонних химических элементов. Энергодисперсионный анализ показывает, что у неотожженных пленок отношение ванадия к кислороду увеличивается по мере удаления от поверхности пленки. После отжига это

отношение уменьшается. Значительный интерес представляет рентгенофазовый анализ автора. После отжига в образцах были обнаружены дифракционные пики, соответствующие фазам V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} , VO_2 , V_2O_3 , VO . Автор разделил их на группы по полуширине пиков и, соответственно, по размерам кристаллитов.

В третьей главе диссертационной работы содержатся результаты испытаний экспериментальных образцов тонкопленочных положительных электродов на основе оксидов ванадия. Исследовалось несколько серий экспериментальных образцов, для которых были собраны ячейки полуэлементов по стандартной методике. Макеты полуэлементов имели дополнительный электрод сравнения из лития, рабочим электродом служил оксид ванадия, а противозлектродом – металлический литий. Макеты полуэлементов заливались электролитом LP-71. Макеты испытывали на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе АЗРИВК. В работе приведены результаты циклирования всех серий экспериментальных образцов и содержится подробный анализ влияния параметров нанесения пленок и кислородного отжига на их фазовый состав, разрядную емкость и стабильность.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена экспериментальной проверке возможности изготовления полностью твердотельной аккумуляторной структуры. Для этого изготовлено 9 экспериментальных образцов аккумуляторных ячеек. Испытания экспериментальных образцов аккумуляторных ячеек с твердотельным электролитом проводились с помощью потенциостата Р-40Х с одновременным измерением импеданса на определенных значениях потенциала при помощи модуля FRA-24М. По результатам испытаний установлено, экспериментальные образцы обладают функциональными свойствами аккумуляторных структур. В полной мере это достигнуто для структуры $Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti$. Испытания выявили ряд недостатков технологии, в частности низкая адгезионная прочность интерфейса $LiPON/Li$. Автором предложен метод преодоления этого недостатка путем формирования 3D структуры на поверхности $LiPON$.

Замечания по диссертации

1. На графиках зависимости разрядной емкости от номера цикла все данные приведены в миллиампер-часах на квадратный сантиметр. При разной толщине пленок достаточно сложно понять, какие из них имеют лучшие емкостные характеристики. Вероятно, что и пористость пленок разных серий, наносившихся при различных технологических параметрах, тоже различна, что еще более затрудняет сопоставление результатов. Более логично было бы представить данные в миллиампер-часах на грамм.
2. Очевидно, что измерения зарядно-разрядных характеристик проводились в течение большого числа циклов. По крайней мере, так следует из текста диссертации. Тогда не понятно, почему на одних графиках приведены данные по нескольким десяткам циклов, на других число циклов измеряется сотнями. Разномасштабность таких графиков, да еще приведенных для пленок разной толщины существенно затрудняет сопоставление результатов циклирования разных пленок.
3. В полной мере твердотельная аккумуляторной структура получена для системы $\text{Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti}$. Для использования пленок оксидов ванадия разработанная технология не подходит. Автором предложены лишь пути преодоления недостатков технологии.

Сделанные замечания не сказываются на положительной оценке работы в целом. Все результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов анализа, физически строго обоснованы и экспериментально верифицированы. Полученные результаты апробированы на международных конференциях и опубликованы в профильных научных журналах. Работа написана хорошим литературным языком и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертации.

Заключение

Диссертация И.С. Федорова «Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления» представляет собой законченное исследование, полученные в ней результаты обладают научной новизной и

практической ценностью, их достоверность не вызывает сомнения. Диссертация И.С. Федорова полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ №842, 24.09.2013 г.), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах.



Борисов Анатолий Михайлович
Д.ф.-м.н. (специальность 01.04.08 - физика плазмы,
01.04.01 - приборы и методы экспериментальной физики),
профессор, ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)»,
профессор кафедры «ТППИСУЛА»,
109383, Москва, ул. Полбина д. 45
E-mail: anatoly_borisov@mail.ru
тел. +7 (495) 353-8334

Подпись А.М. Борисова заверяю

И.о. начальника отдела УДС

9 июня 2017 г


(подпись) Т.А. Аникина

