

О Т З Ы В

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

Актуальность работы. Современные тенденции развития электронной техники и, в частности, интегральной микро- и нано-электроники предопределяют высокую востребованность миниатюрных устройств консервации энергии, обеспечивающих функционирование конечного изделия. В качестве таких устройств большие перспективы имеют литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Очевидно, что миниатюризация ЛИА (в том числе и изготовление ЛИА в интегральном исполнении, то есть на общей подложке с кристаллом) предполагает переход на твердотельные тонкопленочные аккумуляторы, технология изготовления которых может быть построена с помощью базового набора операций технологии интегральных микросхем. Целью диссертации И.С. Федорова является разработка физических основ вакуумной технологии изготовления тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов. В качестве электродных материалов соискателем выбраны нанокomпозиты на основе кремния и оксидов ванадия, имеющих максимальную теоретическую ёмкость относительно обратимого внедрения лития. С учетом вышесказанного, актуальность темы работы не вызывает сомнений.

Научная новизна и достоверность результатов. При ознакомлении с текстом диссертации можно выделить несколько положений, обладающих несомненной научной новизной:

- Выявлены взаимосвязи и проведен анализ механизмов влияния морфологии поверхности подложки, а также параметров нанесения и пост-обработки пленок оксидов ванадия на их структуру, фазовый состав, зарядно-разрядные характеристики и стабильность.
- На основе анализа большого числа экспериментальных данных надежно установлены фазы оксида ванадия, наиболее подверженные деградации при обратимом внедрении лития. Показано, что в процессе циклования практически полностью разрушается хорошо окристаллизованный V_2O_5 .
- Убедительно продемонстрировано, что для инициирования интеркаляции лития необходимо наличие проводящих фаз оксида ванадия, при этом в однофазных пленках V_2O_5 процесс литирования не иницируется.

Высокая достоверность представленных соискателем экспериментальных данных не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных методов анализа, а также верификацией получаемых результатов

независимыми методиками. В целом, не подвергается сомнению и достоверность выводов соискателя по механизмам физико-химических процессов, лежащих в основе экспериментально обнаруженных эффектов и явлений.

Практическая значимость. Высокая практическая значимость работы предопределена тем, что в ней установлен диапазон технологических параметров, в котором гарантированно получают пленки требуемого фазового состава и морфологии. Это принципиально важно для такой системы как нанокompозит оксидов ванадия в виду большого количества устойчивых фаз. Кроме этого, предложенная соискателем методика комплексного анализа морфологии, элементного состава и фазового состава пленок оксидов ванадия может быть использована для выборочного контроля качества продукции при производстве тонкопленочных ЛИА.

Общая характеристика работы. Диссертация И.С. Федорова построена по традиционной схеме и состоит из введения, четырех глав и заключения.

В первой главе диссертации приведен обзор литературы по литий-ионным аккумуляторам, всего проанализировано 209 литературных источников. Основное внимание соискатель уделил истории развития электрохимических систем ЛИА, основным электрохимическим системам ЛИА и технологиям их изготовления. На основе систематизации большого числа литературных данных сделаны заключения, что:

- функциональные слои положительного и отрицательного электродов ЛИА должны обладать достаточно хорошей проводимостью, а также иметь структуру, обеспечивающую низкое внутреннее сопротивление ЛИА и высокую скорость реакции заряда-разряда;
- наиболее перспективными материалами для изготовления положительного электрода ЛИА являются высоковалентные оксиды ванадия, из которых наибольшую емкость имеют V_2O_5 , V_6O_{13} и V_3O_7 ;
- наиболее перспективными материалами для изготовления отрицательного электрода ЛИА являются пленки нанокompозита кремния (в частности Si-O-Al), при этом приемлемые значения удельной емкости требуют толщины пленок менее 300 нм.

В заключении главы приводится обоснование выбора электрохимической системы (Si-O-Al)-(LP-71)- V_xO_y для тонкопленочного варианта ЛИА, а также метода нанесения тонкопленочных электродов методом магнетронного распыления. Цели и постановка задач исследования логично вытекают из представленного материала.

Вторая глава посвящена описанию основных технологических операций по нанесению и пост-обработке пленок V_xO_y и Si-O-Al, а также методики и результаты контроля морфологии структуры и состава пленок методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазного анализа, рамановской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Пленки оксидов ванадия наносились методом магнетронного распыления

ванадиевой мишени в смеси кислорода и аргона. Пленки Si-O-Al наносились методом магнетронного распыления мишени Si-Al в смеси кислорода и аргона. В общей сложности было изготовлено 17 серий экспериментальных образцов положительных и отрицательных электродов, из которых часть была отожжена при различных режимах. Приведены технологические параметры магнетронного напыления и отжига. По результатам исследования свойств пленок оксидов ванадия установлено, что: а) пленки имеют столбчатую наноструктуру, образованную коническими столбиками, расширяющимися в верхней части, примеси посторонних элементов отсутствуют; б) у неотожженных пленок отношение ванадия к кислороду увеличивается по мере удаления от поверхности пленки, а у отожженных пленок – уменьшается; в) 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 .

Корректность постановки эксперимента, полнота проработки методических вопросов и обоснованность применения методов исследования не вызывают сомнений.

В третьей главе 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 противоэлектродом – металлический литий. Соискатель подробно рассматривает результаты циклирования всех серий экспериментальных образцов, а также приводит детальный анализ влияния параметров нанесения пленок и кислородного отжига на их фазовый состав, разрядную емкость и стабильность. Принципиально важным выводом данной главы является то, что, хотя пленки положительного электрода содержат до 6 фаз оксидов ванадия, аккумуляторными материалами могут служить только 4 из них - V_2O_5 , V_3O_7 , V_6O_{13} и VO_2 . 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.

Четвертая глава посвящена экспериментальной проверке возможности изготовления полностью твердотельной аккумуляторной структуры Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti. Для этого было изготовлено 9 экспериментальных образцов аккумуляторных ячеек. По результатам испытаний установлено, экспериментальные образцы 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 формированием 3D структуры на поверхности LiPON, в работе сделан вывод о возможности изготовления полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора.

Наряду с отмеченными выше достоинствами, диссертационная работа И.С. Федорова работы имеет и ряд недочетов:

1) Автору не удалось в полной мере отследить взаимосвязи между входными параметрами процесса магнетронного напыления, физико-химическими свойствами получаемых пленок и их электрическими свойствами, определяющими пригодность для использования в ЛИА. В частности, условия напыления (вкладываемая мощность, скорость потока и давление газа, соотношение компонентов в плазмообразующей смеси) изменялись в узких диапазонах и/или поддерживались на постоянном уровне без четкого обоснования выбора того или иного режима. Такая ситуация не обеспечивает понимания путей оптимизации технологии по выбору режимов нанесения пленок.

2) Отсутствует четкое обоснование выбора электрохимической системы. Единственное упоминание кремния и оксидов ванадия как перспективных электродных материалов для интегральной технологий содержится только в разделе «Актуальность темы исследования».

3) Вторая глава диссертации недостаточно структурирована и чрезмерно сжата, что затрудняет сопоставление полученных результатов и их интерпретацию. В частности, на странице 32 сначала рассматриваются пленки групп 1, 2, 3, т.е. согласно принятой маркировке отожженные пленки, причем отожженные при малом значении расхода кислорода (как следует из названия абзаца). В следующих абзацах рассматриваются пленки групп А – Н, т.е. не отожженные пленки, и, следовательно, здесь речь идет о расходе кислорода при нанесении. Тогда возникает вопрос, а какой расход кислорода имелся в виду для пленок групп 1, 2, 3 – при напылении или отжиге в печи СДО?

Все отмеченные замечания не снижают ценности работы в целом и не опровергают основных результатов и выводов, полученных соискателем.

Заключение по работе. Содержание опубликованных автором работ (статьи, труды конференций) полностью отражает основные результаты и выводы диссертации, также как и содержание автореферата. Диссертация Федорова Ивана Сергеевича является законченной научно-исследовательской работой, выполненной автором на высоком профессиональном уровне. Содержание работы отвечает п. 1 «Разработка и исследование физических принципов создания новых и совершенствования традиционных приборов твердотельной электроники, радиоэлектронных компонентов, изделий микро- и нанoeлектроники, приборов на квантовых эффектах, включая оптоэлектронные приборы и преобразователи физических величин (сенсоры)» и п. 3 «Разработка и исследование технологических основ создания и методов совершенствования изделий по п. 1» паспорта специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах.

Диссертационная работа Федорова Ивана Сергеевича «Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления» по своей актуальности,

Конф. А.А. Хомякова
14» Об 2017 г.