

У Т В Е Р Ж Д А Ю

Проектор по научной работе

Федерального исследовательского
университета

«Московский энергетический институт»,

д.т.н. профессор

 В.К. Драгунов

_____ мая 2017 г.



О Т З Ы В

ведущей организации 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

Актуальность темы исследования

Наиболее перспективными химическими источниками тока во всем мире считаются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Современные микро- и нанотехнологии открывают новые перспективы совершенствования ЛИА. Уменьшение толщины активного материала электродов до 2 - 3 мкм позволяет существенно улучшить их транспортные характеристики и добиться практически моментального (за несколько минут) заряда или разряда. Появление твердых электролитов с высокой удельной проводимостью позволяет перейти на полностью твердотельные ЛИА и создавать новые аккумуляторные производства, основанные на технологиях интегральной электроники. Такие производства могут работать полностью по «сухой» технологии, не требующей электрохимического литирования одного из электродов, сборки аккумуляторов в защитной среде и т.д.

Наиболее перспективной областью применения тонкопленочных ЛИА является электроника, которой необходимы миниатюрные и высокоемкие аккумуляторы. Кроме того, тонкопленочные ЛИА могут найти применение в устройствах микроэлектроники, гибкой электроники, 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.

В настоящее время для российского рынка аккумуляторных систем характерно абсолютное доминирование иностранных производителей. В отличие от развитого рынка

ЛИА за рубежом, в России их выпуск находится на стадии мелкосерийного производства. Потребление аккумуляторной продукции в РФ в настоящий момент ориентировано на импортные ЛИА с углеродным анодом и с катодом на основе феррофосфата лития. Здесь отечественные производители не выдерживают конкуренции мировых монополий. Целый ряд отраслей промышленности вынужден практически полностью комплектоваться импортными ЛИА. Сложившаяся ситуация может повлечь за собой полную зависимость приборостроительных и энергетических отраслей российской экономики от зарубежной продукции.

Особенно остро стоит проблема разработки и производства полностью твердотельных ЛИА. 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, разработка основ технологии изготовления тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов в интегральном исполнении и на основе традиционных материалов микроэлектроники является актуальной.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее перспективными материалами для электродов тонкопленочных ЛИА являются пентоксид ванадия и кремний, теоретическая емкость которых составляет 883 мА·ч/г и 4211 мА·ч/г, соответственно. 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 направлены на решение проблемы повышения стабильности электродных материалов на основе ванадия и кремния.

К настоящему времени опубликовано большое количество результатов исследований, посвященных проблеме повышения стабильности этих материалов. В диссертационной работе приведен подробный аналитический обзор ключевых результатов, полученных для оксидов ванадия. Обзор, выполненный по материалам 209 литературных источников, дает достаточно полное представление о степени разработанности темы исследования. В частности отмечается, что, несмотря на высокую активность исследований в области тонкопленочных и интегральных ЛИА, число практических разработок не столь велико. Прежде всего, это разработки компаний Symbet Corp., Geomatec Co. Ltd., Excellatron, Solicore Inc., Front Edge Technology, Inc., Oak Ridge Micro-Energy, Inc., Infinite Power Solutions, Inc. Как правило, аккумуляторы этих компаний имеют емкость от 0,1 до 10 мА·ч, а ограничителем емкости является обычно положительный электрод.

Цели и задачи исследования

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 исследовании 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.
- Испытания экспериментального образца полностью твердотельного ЛИА, имеющего структуру Ti/Si-O-Al/LiPON/Li/Cu/Ti.

Научная новизна

В диссертационной работе впервые:

1. Проведено комплексное исследование влияния 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. В спектрах комбинационного рассеяния пленок оксидов ванадия обнаружены пики (842, 877, 932 cm^{-1}), не принадлежащие известным фазам оксида ванадия.
5. Экспериментально показано, что в однофазных пленках процесс литирования не

инициируется. Для инициирования интеркаляции лития необходимо наличие проводящих фаз оксида ванадия.

б. 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, соответствующих фазе V_3O_7 , образующейся на первых циклах заряд-разряд. Эта фаза имеет максимальную удельную емкость $\approx 500 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ 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 $350 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и циклируемостью до 1 000 циклов заряд-разряд;
2. экспериментальные образцы тонкопленочных отрицательных электродов емкостью до $3000 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ 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.

Результаты работы определяют 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. 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.

Достоверность и апробация 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.

Краткое содержание работы

Во **введении** к диссертационной работе обоснована актуальность темы исследования, сформулированы основные задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка новизны и научно-практической значимости результатов работы.

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 нанокompозит кремния.

По результатам обзора сформулированы основные требования, предъявляемые к электродным материалам ЛИА. Показано, что этим требованиям наилучшим образом отвечают пентоксид ванадия V_2O_5 , удельная емкость которого составляет $883 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, и кремний ($4211 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$). Механизм реакции интеркаляция-деинтеркаляция позволяет сформулировать основные требования к катодному материалу на их основе, а именно:

- функциональные слои положительного и отрицательного электродов на основе этих материалов должны обладать достаточно хорошей проводимостью для обеспечения транспорта электронов в зону реакции,
- поскольку V_2O_5 как широкозонный полупроводник имеет очень высокое удельное сопротивление, пленка должна содержать проводящие фазы оксидов ванадия;
- функциональные слои электродов должны иметь структуру, обеспечивающую низкое внутреннее сопротивление ЛИА и высокую скорость реакции заряда-разряда. Для этого площадь контакта электролита, с электродным материалом должна быть максимальной, а, следовательно, структура пленки должна быть пористой.

В обзоре рассмотрена структура оксидов ванадия от V_2O_5 до $VO_{0,03}$, играющих важную роль в функционировании литий-ионного аккумулятора. Из них наибольший

интерес представляют оксиды ванадия V_2O_5 и V_6O_{13} , имеющие слоистую структуру, которая допускает внедрение в междоузлия малых атомов без необратимых изменений и разрушения кристаллической решетки.

Основные требования разработчиков к отрицательным электродам литий-ионного аккумулятора на основе кремнийсодержащих пленок сводятся к высокой удельной емкости (~50% от теоретической емкости чистого кремния) и стабильности пленки, обеспечивающей длительную циклируемость электрода. Для чистого кремния последнее требование недостижимо даже в аморфном состоянии, не говоря уже о кристаллическом. В том и другом случае многократное (до трех раз) увеличение удельного объема кремния при внедрении Li приводит к быстрому разрушению материала и потере емкостных характеристик пленок. При этом достичь высокой удельной емкости (более 1000 мА ч/г) удается, как правило, для пленок, толщина которых не превышает 300 нм.

Надежным методом стабилизации кремния является его частичное окисление, снижающее удельную емкость, а также введение дополнительных элементов. Например, добавление алюминия не только демпфирует внутренние напряжения, возникающие при внедрении лития, но и препятствует кристаллизации соединения Si-Li. Использование подложки с развитой поверхностью делает пленки Si-O-Al менее плотными и легко проницаемыми для электролита.

В обзоре обоснован выбор метода магнетронного распыления для формирования электродов и приведены его основные преимущества, такие как:

- достаточно высокая скорость нанесения плёнки и точность воспроизведения пленкой состава распыляемого материала;
- более высокий уровень адгезии полученных пленок в сравнении с другими методами;
- практическое отсутствие ограничений на материал мишени;
- постоянство скорости образования пленки при заданной мощности ($\pm 10\%$);
- простота управления толщиной и пористостью пленки;
- возможность распыления с двух мишеней для формирования слоистых структур;
- совместимость с технологиями СБИС.

Во **второй главе** диссертации содержится описание 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 было изготовлено 17 серий 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.

На дифрактограммах образцов без отжига в большей части случаев не было

обнаружено пиков, отличных от рефлексов используемых подложек (титановой фольги и кремниевых пластин). В нескольких случаях обнаруживаются смещенные пики ванадия, сдвиг которых вызван встраиванием в кристаллическую решетку кислорода. При обработке дифрактограмм в качестве репера, относительно которого можно производить оценку изменения относительного содержания фаз через все серии образцов, использовались пики титана.

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 . По полуширине пиков фазы разделяются на три группы:

- V_2O_5 , V_3O_7 и V_6O_{13} - узкие пики от крупных кристаллитов;
- VO_2 , V_2O_3 - более широкие пики от кристаллитов среднего размера;
- VO - широкие пики от микрокристаллических структур.

Данные рамановской спектроскопии подтверждают результаты рентгенофазового анализа, обнаруживая пики V_2O_5 для всех отоженных образцов. Спектры комбинационного рассеяния отоженных пленок содержат пики (842, 877, 932 cm^{-1}), обнаруженные в ряде других исследований, но пока однозначно не идентифицированные. Для неотоженных образцов этих пиков не наблюдается.

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. Экспериментальные образцы были просушены под вакуумом и собраны в боксе с атмосферой сухого аргона. Макеты полуэлементов имели дополнительный электрод сравнения из лития, рабочим электродом служил оксид ванадия, а противоэлектродом – металлический литий. Макеты полуэлементов заливались электролитом LP-71. Площадь рабочего электрода у разных серий составляла 1 cm^2 и 2,25 cm^2 . Макеты испытывались на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе АЗРИВК – 0,05А-5В.

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.

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.

Четвертая глава диссертационной работы 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 следующей технологии. На полоски титановой фольги с нанесенной на нее многослойной структурой Si-O-Al на установке SCR-651 «Tetra» методом магнетронного напыления был нанесен слой твердого электролита LiPON толщиной 800 нм. Затем электроды с нанесенным слоем LiPON 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».

Испытания экспериментальных образцов аккумуляторных ячеек с твердотельным электролитом проводились с помощью потенциостата P-40X с одновременным измерением импеданса на определенных значениях потенциала при помощи модуля FRA-24M. По результатам испытаний установлено, что 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.

Замечания по диссертации

Недостатком работы является отсутствие раздела, посвященного описанию методики комплексного исследования морфологии, элементного и фазового состава пленок оксидов ванадия, заявленной в качестве одной из задач и результатов диссертационной работы. Отдельные фрагменты методики исследования, основанные на сопоставлении данных сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния разнесены по объему диссертации. Такая подача материала не позволяет составить целостное представление о методике, как совокупности операций и последовательности их выполнения.

При этом автореферат отражает содержание методики более полно, чем сама диссертация. Так во второй главе диссертации ничего не говорится об идентификации пиков в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) и сопоставлении их с данными рентгенофазового анализа. Зато результаты спектроскопии КР приведены в автореферате на странице 14, а на странице 22 на основании этих данных сделан вывод о принадлежности пиков 842, 877, 932 см^{-1} к фазе V_3O_7 .

Тем не менее приведенные выше замечания не являются существенными и не снижают общего положительного впечатления от работы, как законченного научного исследования, содержащего новые научные и практически значимые результаты.

Автореферат и опубликованные по теме диссертации работы в полной мере отражают содержание, основные результаты и перспективность диссертационного исследования.

Материалы диссертации и автореферата оформлены в соответствии с действующими требованиями.

В целом, диссертационная работа Федорова Ивана Сергеевича «Разработка основ технологии формирования электродов тонкопленочного литий-ионного аккумулятора методом магнетронного распыления» соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Федоров И.С. достоин присвоения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах.

Отзыв обсужден и принят на заседании научно-технического совета кафедры Общей физики и ядерного синтеза НИУ «МЭИ»

Зам. зав. Кафедрой ОФияС
Д.т.н., профессор



А.В.Лубенченко