

На правах рукописи

ФЕДОРОВ ИВАН СЕРГЕЕВИЧ

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

05.27.01 - Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и
наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»

Научный руководитель: **Рудый Александр Степанович,**
доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Борисов Анатолий Михайлович,**
доктор физико-математических наук, профессор
Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)

Ефремов Александр Михайлович,
доктор химических наук, профессор
Ивановский государственный химико-технологический
университет

Ведущая организация: Национальный исследовательский университет
«Московский энергетический институт»

Защита состоится «___» _____ 2017 г. в «___» часов «___» мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 002.204.01 при Физико-технологическом институте Российской академии наук по адресу: г. Москва, Нахимовский проспект д. 36 к. 1, 6 этаж, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технологического института РАН.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь Совета
диссертационного совета Д 002.204.01,
кандидат физико-математических наук

Вьюрков В.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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. 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 технологий 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 перспективные 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. Наноструктурирование оксиды 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 высокочемкие 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 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 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. 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 V_2O_5 процесс заряда

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

6. 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 $\sim 500 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ 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 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 нанокomпозитов 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 конференция 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.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и содержит 90 страниц, включая 64 рисунка, 25 таблиц и список литературы из 209 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, 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 наноккомпозит кремния.

Литий-ионные аккумуляторы. Основными требованиями, предъявляемыми к электродным материалам ЛИА, является их высокая разность потенциалов в электрохимическом ряду напряжений и высокая удельная емкость по отношению к обратимому внедрению лития. Всем этим требованиям наилучшим образом отвечают пентоксид ванадия V_2O_5 , удельная емкость которого составляет 883 мА·ч/г, и кремний (4211 мА·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.

Оксиды ванадия. Как переходный металл ванадий может иметь валентность

$2^+, 3^+, 4^+, 5^+$. Фазы системы V-O изучены достаточно подробно, но уточнение ее фазовой диаграммы продолжается до сих пор. Известно более 20 стабильных оксидов ванадия, многие из которых имеют фазовые переходы как в отрицательной, так и в положительной области температур. Кроме фаз, существующих при нормальных условиях, известны фазы, образующиеся в условиях высокого давления (например, $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$).

В обзоре рассмотрена структура оксидов ванадия от V_2O_5 до $\text{VO}_{0,03}$, 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.

Наноккомпозит кремния. 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.

Метод магнетронного напыления. 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. Технологические параметры нанесения пленок без отжига приведены в таблице 1, с отжигом - в таблице 2.

Таблица 1. Параметры технологических процессов напыления пленок V_xO_y

Литера серии	Расход O_2 , sccm	Мощность нап. 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

Таблица 2. Технологические параметры получения образцов V_xO_y разных серий

№ серии	Расход O_2 , sccm	Расход Ar, sccm	W, кВт	$t_{нап.}$, мин	h, мкм	v, нм/мин	T, °C	$t_{отж.}$, мин
---------	---------------------	-----------------	--------	------------------	--------	-----------	-------	------------------

1	0,2	20	2,5	60	1,4	23	450	30
2	0,8	20	2,4	60	1,7	28	450	30
3	1,2	20	2,3	60	1,6	27	450	30
4	5,0	15	2,9	60	2,9	48	500	60, 90, 135
							450	60, 90, 135
5	5,0	20	2,2	150	4,9	33	450	20, 30, 40
							400	20, 30, 40
6	5,0	20	2,3	90	1,7	19	450	20, 30, 40
							400	20, 30, 40
							380	20, 30
7	3,0	20	2,2	60	2,3	38	380	20, 30
8	4,0	17	2,1	120	3,5	21	380	30, 60, 90
							350	60, 90, 120
							320	40, 60, 80
9	4,0	17	2,1	120	3,5	21	380	30, 60, 90
							400	30, 60

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 отожженных образцов. Спектры комбинационного рассеяния отожженных пленок содержат пики (842, 877, 932 cm^{-1}), обнаруженные в ряде других исследований, но пока однозначно не идентифицированные. Для неотожженных образцов этих пиков не наблюдается.

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 отрицательных электродов, из которых часть была отожжена при различных режимах. Технологические параметры нанесения пленок на установке Оратория 22 приведены в таблице 3.

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 следующей методике.

Экспериментальные образцы были предварительно просушены под вакуумом при температуре 120°C в течение 4 часов для удаления адсорбированной воды. Далее в боксе с атмосферой сухого аргона были собраны макеты полуэлементов с дополнительным электродом сравнения. Рабочим электродом служил оксид 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. 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.

На рисунке 1 приведены результаты циклирования образцов 6/380/20, 6/380/30, 7/380/20, 7/380/30 (серия/температура отжига^{°C}/время отжига, мин). Самый высокочемкий образец (6/380/30) имеет разрядную емкость $0,218 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{cm}^2$ и теряет 22% емкости за 30 циклов. Те же параметры для самого стабильного образца (7/380/20) составили $0,03 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{cm}^2$ и 13%, соответственно. Образцы 6-й серии, полученные при более высоком расходе кислорода, демонстрируют и более высокую емкость. В них преобладают фазы V_2O_5 и V_3O_7 . Образцы 7-й серии, напыленные с меньшим расходом кислорода, содержат приблизительно равные объемы фаз V_2O_5 , V_3O_7 , VO_2 и V_2O_3 . При этом в каждой серии наиболее емкими оказываются образцы с большим временем отжига.

На рисунке 2 приведены результаты циклирования образцов 5/400/20, 5/400/30, 6/400/20, 6/400/30. По скорости падения емкости и ее начальным значениям образцы можно условно разделить на две группы. Образцы 5/400/30 и 6/400/30 имеют большие начальные емкости, но быстро деградируют, тогда как образцы 6/400/20 и 5/400/20 более стабильны, но имеют меньшую емкость. Причем для 6-й серии разница в начальных емкостях незначительна. Самый высокочемкий из образцов (5/400/30) после относительной стабилизации показал разрядную емкость $0,117 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{cm}^2$ при потере 26% емкости за 15 циклов, а самый стабильный (6/400/20) $0,079 \text{ mA} \cdot \text{ч} / \text{cm}^2$ и 11% потери мощности, соответственно.

Все экспериментальные образцы напылялись практически при одинаковых условиях, с той лишь разницей, что пленки образцов 5-ой серии были в 2,5 раза толще и, соответственно, напылялись дольше. При этом сильно возрастала доля V_2O_5 и уменьшалась доля VO_2 и V_2O_3 , что привело к большим значениям емкости на первых циклах. В последующих циклах емкость постепенно снижалась за счет разложения V_2O_5 и образования фазы V_3O_7 . В 6-й серии отмечалось только уменьшение доли V_2O_3 , что, видимо, и объясняет стабильность образцов этой серии.

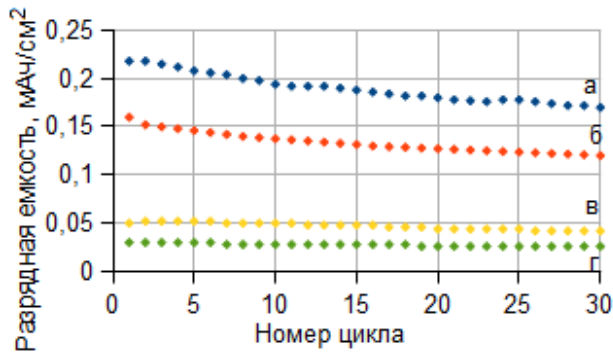


Рисунок 1 - Результаты циклирования образцов: а - 6/380/30, б - 6/380/20, в - 7/380/30, г - 7/380/20. Площадь электрода - 1 см². Противозлектрод и электрод сравнения - металлический литий. Плотность тока - 100 мкА/см². Потенциальное окно - 1,5 - 4,2 В.

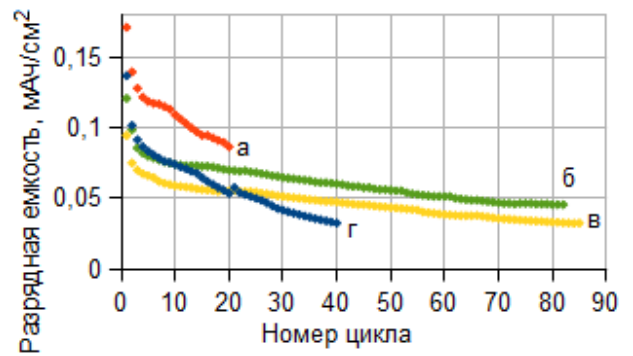


Рисунок 2 - Результаты циклирования образцов: а - 5/400/30, б - 6/400/20, в - 5/400/20, г - 6/400/30. Площадь - 2,25 см². Противозлектрод и электрод сравнения - металлический литий. Плотность тока - 90 мкА/см². Потенциальное окно - 1-4,2 В.

На рисунке 3 приведены результаты циклирования образцов 8/350/60, 8/350/90, 8/350/120, лучший из которых после стабилизации имел емкость 0,09 мА·ч/см² и демонстрировал потерю емкости в 10% за 45 циклов работы. Все экспериментальные образцы этой серии стабильны, но образцы 8/380/90 имеет несколько большую емкость. При увеличении времени отжига от 60 до 90 минут наблюдается повышение емкости с увеличением доли всех оксидов, а отжиг в течение 120-и минут приводит к разрушению столбчатой структуры.

Изменение емкости последних серий образцов 8/380/30, 8/380/90, 9/380/60, 9/380/90 иллюстрирует график на рисунке 4. Наиболее емкий из образцов (8/380/30) показал разрядную емкость 0,137 мА·ч/см² и потерю емкости в 13% за 50 циклов, а самый стабильный (8/380/90) - 0,07 мА·ч/см² и 9%, соответственно. Образец 8/380/30 содержит в равной степени развитые фазы V₂O₅, V₃O₇, VO₂ и V₂O₃, что, очевидно, и обеспечивает достаточно высокую емкость.

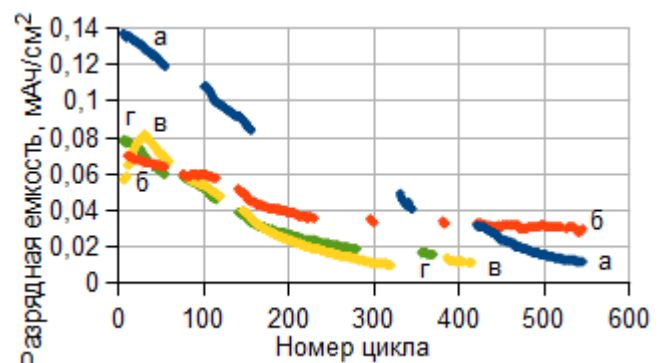
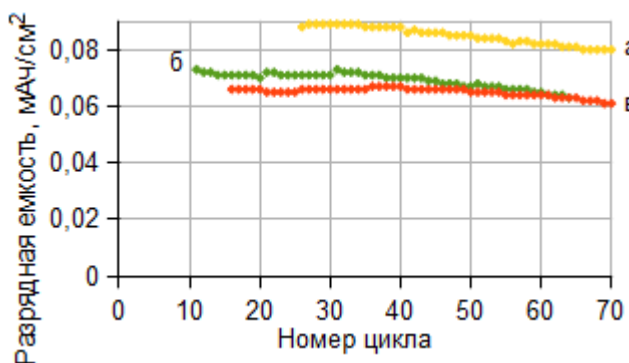


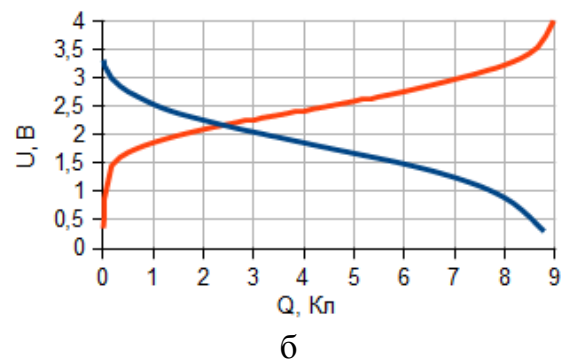
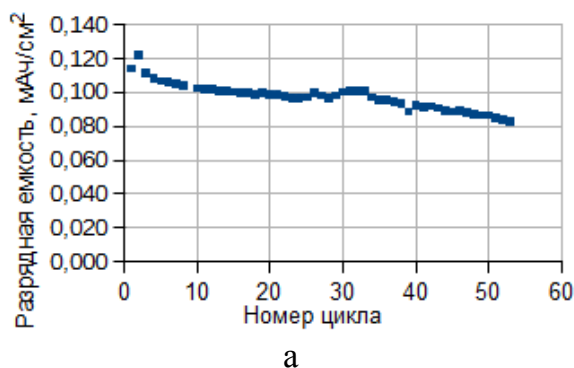
Рисунок 3 - Результаты циклирования для образцов: а - 8/350/90, б - 8/350/60, в - 8/350/120. Площадь электрода - 3 см². Противозлектрод и электрод сравнения - металлический литий. Плотность тока — 100 мкА/см². Окно потенциалов - 1,5 - 4,2 В.

Рисунок 4 - Результаты циклирования для образцов: а - 8/380/30, б - 8/380/90, в - 9/380/60, г - 9/380/90. Площадь электрода - 3 см². Противозлектрод и электрод сравнения - металлический литий. Плотность тока - 100 мкА/см². Окно потенциалов – 1 - 4,2 В.

Экспериментальные образцы электродов 9/380/90 испытывались в составе аккумулятора электрохимической системы Si-O-Al/LP-71/V_xO_y. На рисунке 5а приведены результаты циклирования аккумулятора. По виду заряд-разрядных кривых (рисунок 5б) и соответствующих им вычисленных дифференциальных емкостей (рисунок 5в) 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).

На рисунке 5г 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 V₂O₅ и V₃O₇ претерпели наибольшую деградацию, а фазы V₆O₁₃ и VO₂ деградировали в меньшей степени.

На рисунке 6 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.



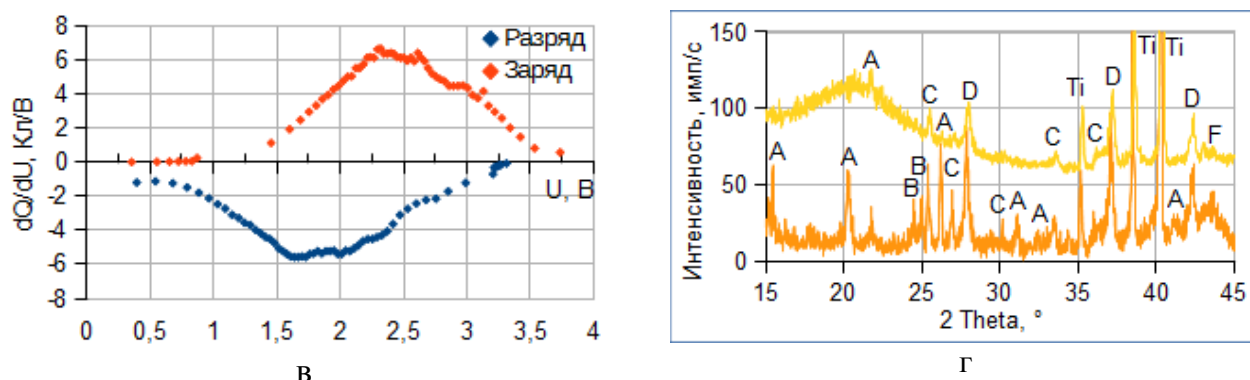


Рисунок 5 - (а) Результаты циклирования экспериментального образца аккумулятора $\text{Si-O-Al/LP-71/V}_x\text{O}_y$. Площадь электродов - 36 cm^2 ; ток - 2 мА. (б) Кривые заряд-разряд, измеренные на 2-м цикле. (в) Вычисленная дифференциальная емкость экспериментального образца аккумулятора: правый катодный 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 $z\text{Li} = \text{Li}_z\text{VO}_2$. (г) 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

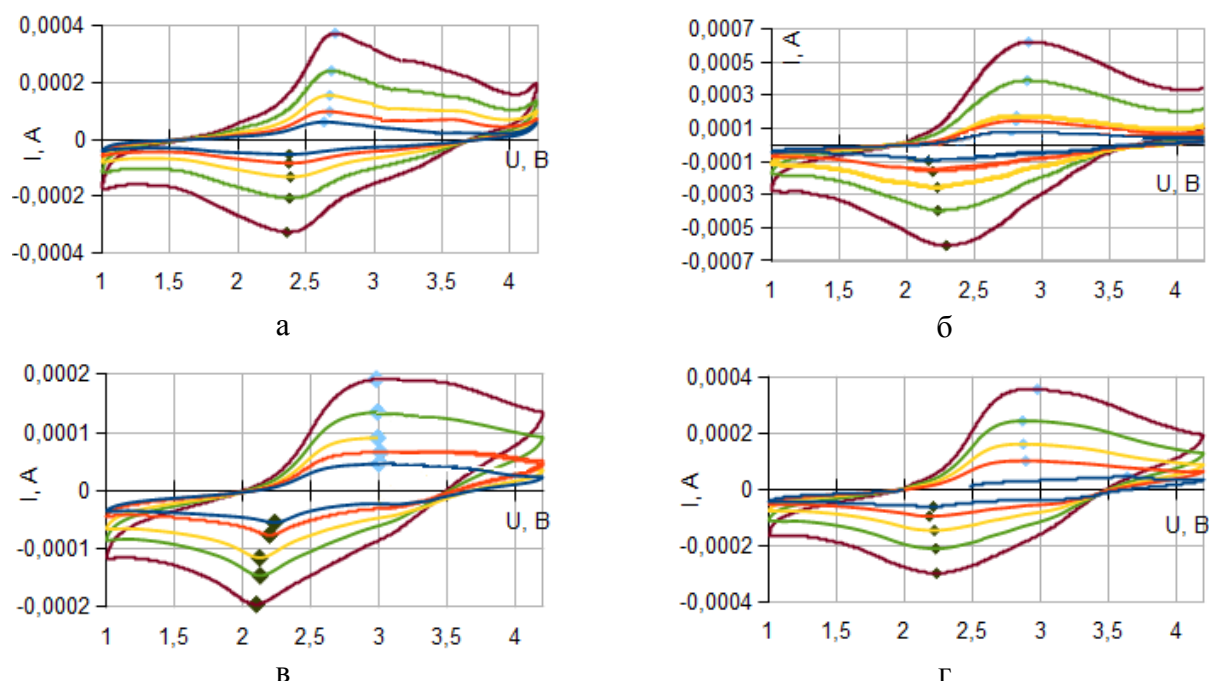


Рисунок 6 - Циклические вольтамперограммы образцов 8/380/30, 8/380/90, 9/380/60, 9/380/90 (а-г, соответственно)

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 (рис. 7). 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».

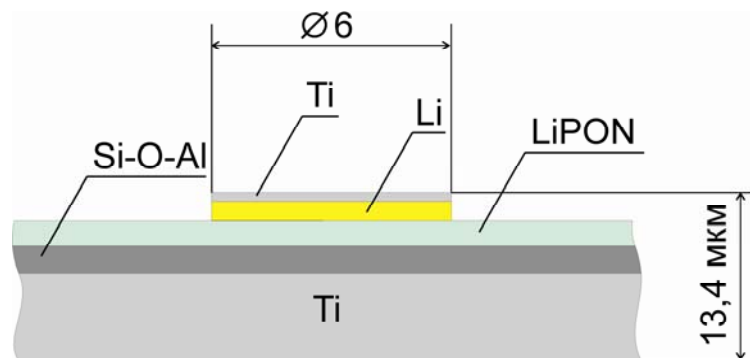


Рисунок 7 – Структура полностью твердотельной аккумуляторной ячейки

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 готовой структуры в установку SCR-651 «Tetra» слой меди с проступившим литием снимался ионной очисткой, после чего литий закрывался пленкой титана. После изготовления экспериментальных образцов к ним с помощью токопроводящего клея приклеивались медные контакты (рис. 8).

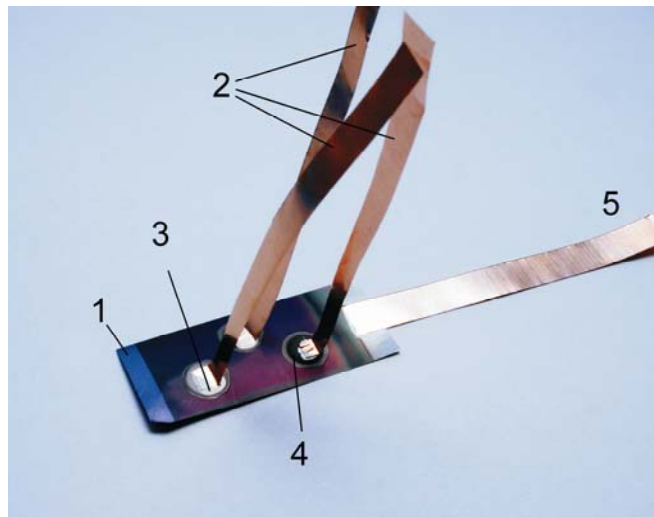


Рисунок 8 – Полностью твердотельная аккумуляторная ячейка:

1 – положительный электрод состава Si-O-Al, 2 - медные контакты к слою лития, 3 - токопроводящий клей, 4 - титановый защитный слой на литиевом электроде, 5 - медный контакт к общему катоду;

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. Результаты исследования зарядно-разрядных характеристик экспериментальных образцов полностью твердотельных аккумуляторов показаны на рисунке 9.

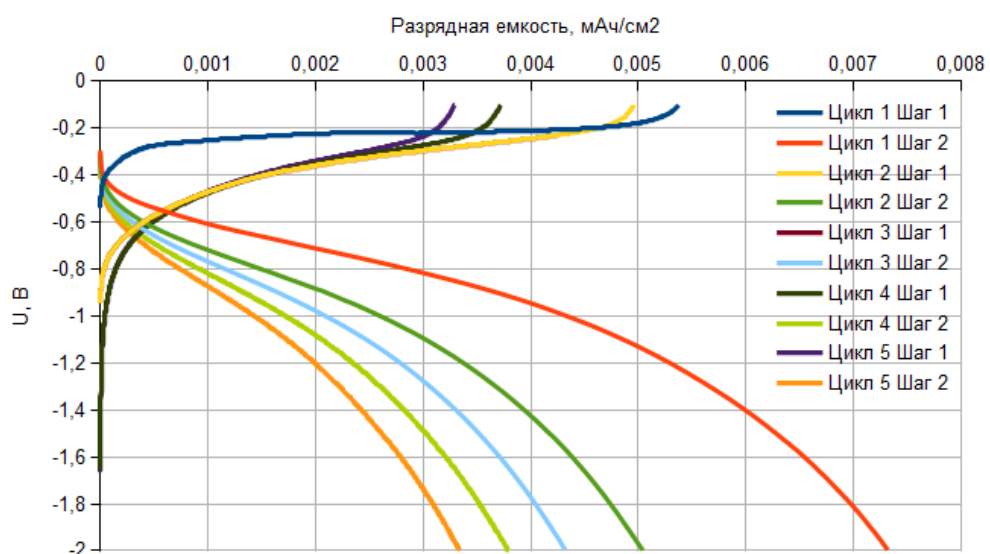


Рисунок 9 – Зарядно-разрядные кривые экспериментального образца полностью твердотельной аккумуляторной ячейки

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.

В **заключении** диссертационной работы отмечено, что 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.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

В изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

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.

В других изданиях:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.