

07

## Экспериментальное исследование тонких пленок твердого электролита фосфор-оксинитрида лития

© А.С. Рудый<sup>1,2</sup>, С.В. Васильев<sup>1,2</sup>, М.Е. Лебедев<sup>2</sup>,  
А.В. Метлицкая<sup>1,2</sup>, А.А. Мироненко<sup>2</sup>, В.В. Наумов<sup>2</sup>,  
А.В. Новожилова<sup>1,2</sup>, И.С. Федоров<sup>2</sup>, А.Б. Чурилов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
Ярославль

<sup>2</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института РАН,  
Ярославль  
E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2016 г.

Представлены результаты исследования тонкопленочных образцов твердого электролита LiPON, полученных методом магнетронного нанесения. Приведены данные о морфологии, структуре, элементном и фазовом составе пленок LiPON и результаты исследования их электрофизических параметров.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.11.44690.16637

Одним из направлений разработки литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является их миниатюризация и переход на твердотельные ЛИА (в англоязычной литературе all solid-state lithium-ion battery). На этом пути возникает ряд новых технических задач, одна из которых состоит в нанесении твердого электролита. Очевидно, что технология нанесения электролита должна содержать как можно меньше операций, а для определенного класса твердотельных ЛИА она должна быть и СБИС-совместимой. Из твердых электролитов этим требованиям наилучшим образом отвечает фосфор-оксинитрид лития (LiPON), полученный более 20 лет назад [1–4] в Oak Ridge National Laboratory.

Последний обычно наносится в виде тонкой пленки толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$  магнетронным распылением ортофосфата лития в разреженной атмосфере азота.

Хотя в зарубежной научной периодике, например [3–9], приводятся параметры процесса нанесения LiPON, эти сведения далеко не полны. Кроме того, они индивидуальны для каждой установки и технологического маршрута. Поэтому при разработке технологии изготовления интегрального ЛИА задачи нанесения LiPON, изготовления тестовых структур и разработки методики их исследования приходится решать заново. Ниже приведены результаты исследования пленок LiPON, полученных методом магнетронного нанесения на установке SCR-651 „Tetra“.

Пленки LiPON наносились распылением мишени  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  диаметром 92.6 mm и толщиной 4.7 mm. Мишень была изготовлена из порошка  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  методом градиентного прессования с последующим отжигом. Для предотвращения растрескивания мишень закреплялась в медный держатель, обеспечивающий равномерное распределение температуры и эффективный теплоотвод при распылении.

Основная задача на этапе отработки режимов нанесения LiPON методом магнетронного распыления состояла в получении аморфной структуры, поскольку кристаллический LiPON имеет низкую ионную проводимость. Для экспериментальных исследований пленок LiPON были изготовлены несколько партий структур двух видов:

- LiPON 600 nm/Pt 100 nm/Ti 10 nm /( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ );
- Pt 100 nm/LiPON 600 nm/Pt 100 nm/Ti 10 nm /( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ).

Здесь в скобках указана подложка, а последовательность слоев в строке соответствует направлению „сверху вниз“. Площадь поверхности платиновых контактов составляла  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ .

Пленки LiPON исследовались методами рентгеновской дифрактометрии, электронной сканирующей микроскопии, энергодисперсионного анализа и потенциометрии. Дифрактограммы пленок LiPON, полученные на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (30 kV, 30 mA,  $\text{CuK}\alpha$ ), свидетельствуют об аморфной структуре пленок. На них отсутствуют какие-либо пики (в том числе ортофосфата лития), за исключением рефлексов от кремниевой подложки.

Морфология пленок LiPON исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Supra-40. Исследования морфологии показали, что пленки LiPON получаются глянцевыми, похожими на пленки  $\text{SiO}_2$ .

Результаты энергодисперсионного анализа пленки LiPON без учета Li

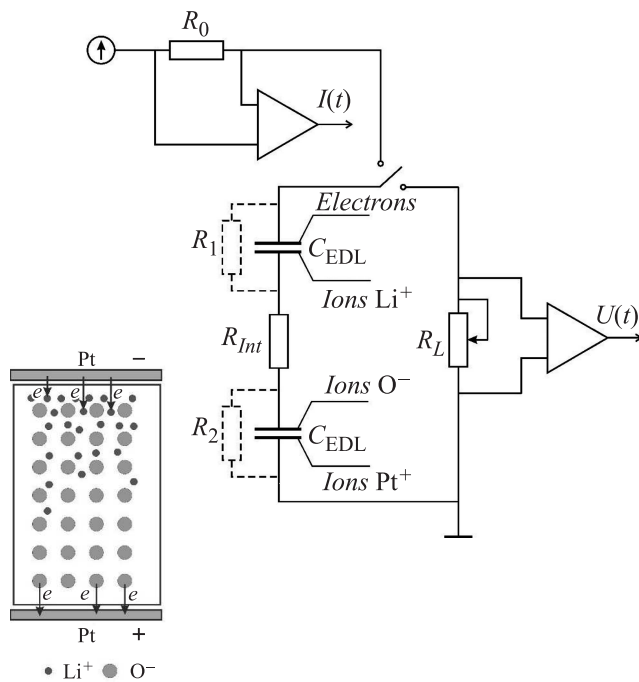
Элемент	Линия	Массовая доля элемента, %	Погрешность массовой доли $\sigma$ , %	Атомная доля элемента, %
N	$K_{\alpha 1-2}$	4.41	0.23	6.24
O	$K_{\alpha 1-2}$	54.37	0.18	67.38
P	$K_{\alpha 1}$	41.22	0.16	26.38

По данным электронной микроскопии латеральные размеры неоднородностей пленок не превышают 200 nm, а шероховатость поверхности — 50 nm.

Элементный состав наиболее интересных участков пленок LiPON изучался на энергодисперсионной приставке INCAx-act к микроскопу Supra-40. В таблице приведен автоматический расчет химического состава пленок LiPON без учета лития, поскольку он недоступен для наблюдения данным методом. Результаты измерений нормированы следующим образом: сумма всех элементов, кроме лития, равна 100%.

Эквивалентная схема исследуемого образца (рис. 1) представляет собой два индукционно-связанных электрических слоя, соединенных сопротивлением  $R_{Im}$ . Структура слоя потенциалопределяющих ионов (см. вставку на рис. 1) во многом схожа со строением двойного электрического слоя, поэтому далее для обозначения емкости в эквивалентной схеме используется термин „двойной электрический слой“ (EDL).

Для измерения электрофизических и емкостных характеристик LiPON, таких как емкость двойного электрического слоя  $C_{EDL}$ , внутреннее сопротивление  $R_{Im}$  и время релаксации поляризации  $\tau_R$ , использовалось устройство, принципиальная схема которого показана на рис. 1. В процессе измерения регистрировались зарядные  $I(t)$  и разрядные  $U(t)$  кривые. Электрофизические характеристики структуры Pt 100 nm/LiPON 600 nm/Pt 100 nm/Ti 10 nm/(SiO<sub>2</sub>/Si) (далее просто Pt/LiPON/Pt) определялись путем подгонки под экспериментальные данные параметров аппроксимирующей



**Рис. 1.** Эквивалентная схема измерения разряда структуры Pt 100 nm/LiPON 600 nm/Pt 100 nm/Ti 10 nm на SiO<sub>2</sub>/Si.  $R_0 = 100 \text{ k}\Omega$ ,  $R_{Int}$  — сопротивление слоя LiPON,  $R_L = 0.1 \text{ M}\Omega$  — сопротивление нагрузки,  $C_{EDL}$  — емкость двойного электрического слоя. На вставке слева показан предполагаемый механизм релаксации поляризации LiPON: маленькие кружки — ионы лития, большие — ионы кислорода.

зависимости

$$U = U_0(1 + \alpha t/\tau_0)^{-1/\alpha} e^{-1/\tau_D}, \quad (1)$$

где

$$\tau_D = (R_{Int} + R_L)C_{DEL}/2$$

— время релаксации поляризации за счет процессов переноса (дрейфовый и диффузионный токи).

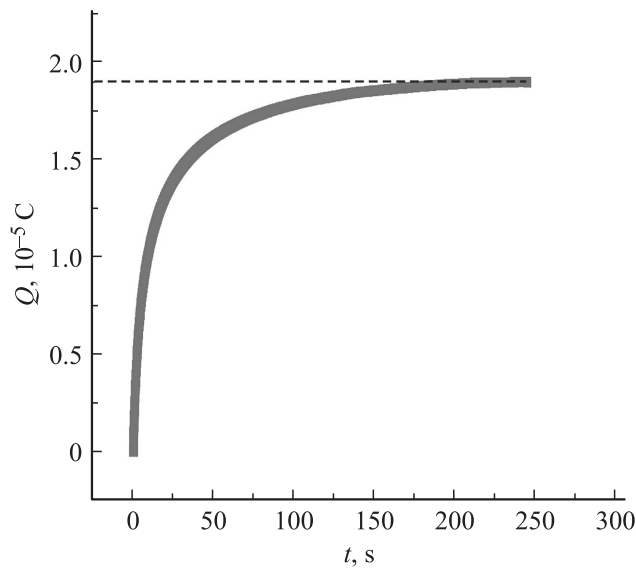
Зависимость (1) является решением начальной задачи, моделирующей процесс разряда структуры Pt/LiPON/Pt через нагрузочное сопротивление  $R_L$ . При построении начальной задачи скорость рекомбинации носителей заряда, образующих двойной электрический слой, полагалась зависящей от времени и описывалась в приближении времени релаксации. Предполагалось, что время релаксации  $\tau_R$  растет вследствие снижения концентрации потенциалопределяющих ионов в слое Гельмгольца в результате их рекомбинации. Рост времени релаксации аппроксимировался линейной зависимостью

$$\tau_R(t) \approx \tau_0 + \alpha t.$$

Поскольку процесс рекомбинации связан с переносом заряда и диссипацией энергии и импульса электронов на интерфейсах Pt/LiPON, на эквивалентной схеме ему соответствует ток утечки через резисторы  $R_1$  и  $R_2$ .

Для определения параметров решения (1) регистрировались зарядные и разрядные кривые структуры Pt/LiPON/Pt. На первом этапе исследуемая структура заряжалась до потенциала 1 V током  $I \leq 10 \mu\text{A}$  и регистрировалась зависимость  $I(t)$ , по которой вычислялись заряд  $Q(t)$  (рис. 2) и удельная зарядная емкость структуры Pt/LiPON/Pt. При этом было получено значение полного заряда  $Q = 1.91 \cdot 10^{-5} \text{C}$ , которое хорошо согласуется со значением  $Q = 4 \cdot 10^{-9} \text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ , полученным для того же образца на многоканальном потенциостат-гальваностате Elins P-20X8 в потенциальном окне 0–4 V. Отметим, что зарядная емкость  $Q = 1.91 \cdot 10^{-5} \text{C}$  при потенциале  $U = 1 \text{V}$  численно равна емкости двойного электрического слоя  $C_{\text{EDL}}$ . В простейшей модели Гельмгольца последняя рассчитывается как емкость плоского конденсатора  $C_{\text{EDL}} = \epsilon_0 S/d$ , где  $d$  — величина порядка диаметра потенциалопределяющего иона. При площади обкладок конденсатора  $S = 4 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$  экспериментальному значению электрической емкости  $C_{\text{EDL}} = 1.91 \cdot 10^{-5} \text{F}$  соответствует  $d = 1.85 \cdot 10^{-10} \text{m}$ . Для сравнения: диаметр иона лития составляет  $1.56 \cdot 10^{-10} \text{m}$ .

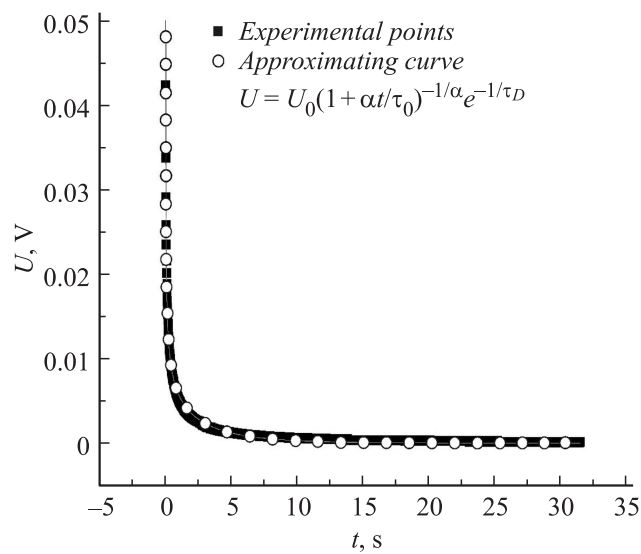
На втором этапе измерений регистрировался разряд через прецизионное переменное сопротивление  $R_L$ . Параметры выражения (1) определялись путем его подгонки к экспериментальным кривым методом наименьших квадратов по алгоритму Левенберга–Марквардта.



**Рис. 2.** График зависимости заряда структуры Pt/LiPON/Pt от времени при зарядке до потенциала 1 В.

Измерения показали, что на графиках зависимости  $\ln U(t)$  при больших сопротивлениях нагрузки четко видны участки гиперболической (в области малых  $t$ ) и линейной (в области больших  $t$ ) зависимостей от времени. Для малых сопротивлений нагрузки, как и ожидалось, наблюдается только гиперболическая зависимость от времени. Совпадение экспериментальных и подгоночных разрядных кривых иллюстрирует рис. 3, на котором показана зависимость напряжения от времени при разряде через сопротивление 1 к $\Omega$ .

Задача определения параметров разряда состояла в обнаружении порогового значения  $R_L$ , после которого скорость разряда будет ограничиваться сопротивлением LiPON, т.е.  $R_{int}$ . Основным результатом исследования разрядных кривых является отсутствие влияния  $R_{int}$  вплоть до значения  $R_L = 10\Omega$ . Так как при малых значениях сопротивления нагрузки резко ухудшается соотношение сигнал/шум, более точное определение порогового значения  $R_L$  не



**Рис. 3.** Экспериментальная и теоретическая зависимости напряжения на электродах структуры Pt/LiPON/Pt от времени при разряде через сопротивление 1 kΩ.

представляется возможным. Здесь необходимо пояснить, что при испытании аккумуляторных структур режим разряда обычно лежит в интервале 1–10 С, при этом режим 10 С считается „жестким“ для ЛИА с жидким электролитом. При удельной емкости структуры  $Q = 4 \cdot 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$  и площади  $4 \text{ cm}^2$  режиму разряда 1 С соответствует ток разряда  $I = 16 \text{ nA}$ . Тогда средний ток разряда через сопротивление  $100 \Omega$ , определяемый как  $I = Q/3\tau_D$ , с учетом соотношения  $\tau_D = R_L Q/2$  составит 6.67 мА, что соответствует режиму  $4 \cdot 10^5 \text{ С}$ .

Исходя из соотношения  $R_{int} \sim 10 \Omega$ , удельное сопротивление LiPON можно оценить как  $\rho \sim 6.6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ , а проводимость как  $\sigma \sim 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , что совпадает с данными работы [4]. Для получения более точных значений проводимости необходимо изменить топологию образца, однако это неизбежно приведет к снижению точности измерения его емкостных характеристик.

Концентрация подвижных ионов лития для полученных значений зарядной емкости при толщине пленки 600 nm составляет  $n_{Li} = 1.50 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . При этом подвижность ионов лития на основании приведенной выше оценки проводимости может быть оценена как  $\mu > 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ , а соответствующее значение коэффициента диффузии — как  $D > 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что технология нанесения пленок LiPON методом высокочастотного магнетронного распыления, отработанная для установки SCR-651 Tetra, позволяет воспроизводимо получать пленки LiPON и изготавливать на их основе структуры с требуемыми характеристиками. Полученные экспериментальные образы LiPON по своему составу, морфологии и электрофизическим параметрам отвечают требованиям, предъявляемым к твердому электролиту для интегральных ЛИА. Совпадение экспериментальных кривых и аппроксимирующих зависимостей свидетельствует об адекватности предложенной модели разряда LiPON. Для повышения точности измерения сопротивления пленок LiPON и/или контроля качества твердого электролита необходимо дальнейшее усовершенствование методики измерений. Например, одновременно со структурой Pt/LiPON/Pt можно наносить тестовую структуру в виде полоски с контактными площадками и измерять ее сопротивление в продольном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, соглашение № 14.574.21.0099 от 26 августа 2014 г., уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0099.

## Список литературы

- [1] Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. // *Solid State Ion.* 1992. V. 53–56. P. 647.
- [2] Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R. et al. // *Power Sources.* 1993. V. 43–44. P. 103.
- [3] Xiaohua Yu., Bates J.B., Jellison G.E. // *Proceedings of the Symposium on Thin Film Solid Ionic Devices and Materials.* 1995. V. 95–22. P. 23.
- [4] Xiaohua Yu., Bates J.B., Jellison G.E., Hart F.X. // *Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. N 2. P. 524.



- [5] *Ho Young Park, Sang Cheol Nam, Young Chang Lim et al. // Electroceram. 2006. V. 17. P. 1023.*
- [6] *Zongqian Hu, Dezhan Li, Kai Xie // Bull. Mater. Sci. 2008. V. 31. N 4. P. 681.*
- [7] *Nam-Seok Roh, Sang-Dong Lee, Hyuk-Sang // Scripta Mater. 2000. V. 42. P. 43.*
- [8] *Yoon Gu Kima, Wadley H.N.G. // J. Vac. Sci. Technol. 2008. V. 26. N 1. P. 174.*
- [9] *Belous A.G., Vyunova O.I., Kovalenko L.L. et al. // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. N 6. P. 523.*