

Получение тонких пленок допированного азотом твердого электролита LiPO_3 в парогазовой плазме

А.С. Каменецких^{1,2,}, Н.В. Гаврилов¹, П.В. Третников¹, А.А. Ершов¹*

¹*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

²*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

**alx@iep.uran.ru*

Аннотация. Пленки твердого электролита из допированного азотом метафосфата лития (LiPO_3N) синтезированы методом анодного испарения в дуге низкого давления (до 1 Па) со скоростью ~ 0.5 мкм/ч. Исследовано влияние давления азота на ионную проводимость пленок, результаты которого указывают на немонотонную зависимость. Особое внимание уделено влиянию на свойства пленок LiPO_3N доли свободного лития в потоке осаждаемых частиц, величина которой повышалась вплоть до 90% увеличением частоты электронных соударений с частицами пара LiPO_3 . Оптимизацией условий синтеза получены пленки LiPO_3N с ионной проводимостью $\sim 1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см. Определено, что повышенную ионную проводимость обеспечивает высокая подвижность ионов лития в объеме электролита, величина которой достигает $3.5 \cdot 10^{-3}$ см²/(В×с).

Ключевые слова: тонкие пленки, твердый литий-ионный электролит, анодное испарение, дуга низкого давления.

1. Введение

Литий-ионные батареи обладают высокой удельной энергией (~ 250 Вт·ч/кг), не подвержены эффекту памяти, характеризуются быстрым накоплением заряда и низкой скоростью его диссипации (несколько % в месяц) [1], что обуславливает их широкое применение в современной технике. Жидкие электролиты, используемые в составе батарей, имеют высокую коррозионную активность и не способны сдерживать рост дендритов лития, в связи с чем возникает проблема безопасности [2]. Переход к полностью твердотельной конфигурации решает проблему, позволяет снизить массогабаритные показатели батарей и в полной мере реализовывать технологии тонких пленок при производстве элементов микроэлектроники с литий-ионными электролитами. На сегодняшний день синтезирован ряд твердофазных электролитов в широком диапазоне значений ионной проводимости (10^{-9} – 10^{-2} См/см) и окна электрохимической стабильности (0–7 В) [3, 4]. В числе этих электролитов соединения как с кристаллической, так и аморфной структурой. Привлекательность аморфных электролитов обусловлена отсутствием вклада границ зерен в электрическое сопротивление, изотропией диффузии ионов Li, низким уровнем внутренних напряжений в пленках, возможностью низкотемпературного синтеза. Наиболее изученным твердым аморфным электролитом является фосфора оксинитрид лития (LiPON), впервые полученный методом реакционного (N_2) ВЧ-магнетронного распыления ортофосфата лития Li_3PO_4 [5]. Ионная проводимость LiPON при комнатной температуре составляет $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/см. Высокие значения $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ См/см были достигнуты увеличением концентрации Li в пленках путем введения в состав распыляемых мишеней Li_2O [6] или осаждения пленок вне активной области магнетронного разряда [7]. В исследованиях, выполненных авторами работы, пленки LiPON были получены высокоскоростным (~ 0.5 мкм/ч) методом анодного испарения Li_3PO_4 в дуге низкого давления (Ar/N_2) в условиях повышенной степени диссоциации паров прекурсора [8]. Показано, что увеличение доли свободного Li в парогазовой плазме способствует повышению ионной проводимости пленок. Несмотря на прогресс в развитии твердых аморфных электролитов, величина их ионной проводимости остается относительно низкой.

Целью настоящей работы было получение вакуумно-плазменным методом тонких пленок аморфного электролита на основе фосфор оксинитрида лития с повышенной ионной проводимостью. В качестве базового соединения был использован метафосфат лития (LiPO_3). Более короткие, по сравнению с Li_3PO_4 , фосфатные цепочки, и полярные структурно-химические единицы [9], которые могут обеспечить повышенную скорость диффузии ионов, являются предпосылкой к получению тонких пленок твердого электролита с повышенной ионной проводимостью.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки твердого электролита LiPO_3 , допированного азотом, (LiPO_3N) получали анодным испарением в дуге низкого давления. Схема устройства для синтеза пленок показана на Рис. 1. Основной разряд поддерживался между самонакаливаемым полым катодом (СНПК) 1 и анодами 2. Смесь Ar-N_2 напускали в СНПК, давление газа в вакуумной камере регулировали в диапазоне 0.2–0.8 Па. Порошок LiPO_3 массой ~ 1 г испаряли из графитового тигля 3, нагреваемого в плазме вспомогательного разряда с прямонакаливаемым катодом 4. Температуру тигля контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Скорость испарения LiPO_3 определяли по величине убыли массы навески материала.

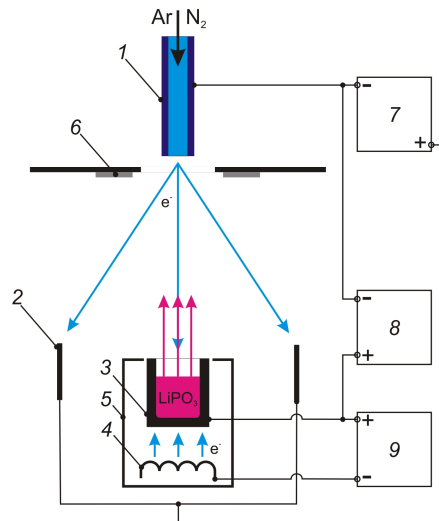


Рис. 1. Схема устройства для осаждения пленок. 1 – самонакаливаемый полый катод, 2 – аноды, 3 – тигель, 4 – прямонакаливаемый катод, 5 – экран, 6 – подложки, 7, 8, 9 – источники питания.

Плазма вспомогательного разряда была ограничена экраном 5, исключавшим ее взаимодействие с парами LiPO_3 . Контролируемое изменение степени разложения паров обеспечивалось переключением части электронного тока основного разряда на тигель. Увеличение частоты взаимодействия электронов с парами повышало концентрацию свободного лития в парогазовой среде. Ток основного и вспомогательного разрядов на тигель регулировались независимо, что позволяло изменять концентрацию свободного Li в парах при постоянном давлении паров (температуре тигля). Для определения доли свободного Li был использован метод оптической актинометрии [10]. Спектры оптической эмиссии плазмы основного разряда регистрировали спектрометром HR4000 (OceanOptic).

Пленки LiPO_3N наносили на полированные подложки $20 \times 20 \times 2$ мм из стали 12X18H10T. Подложки очищали ацетоном в ультразвуковой ванне, устанавливали на держателе 6, на расстоянии 15 см от тигля. Ионную очистку поверхности подложек проводили в плазме Ar

при плотности тока 1 мА/см^2 и энергии ионов 500 эВ . Пленки LiPO_3N осаждали в течении 2 ч со скоростью $\sim 0.5 \text{ мкм/ч}$.

Ионную проводимость пленок определяли методом импедансной спектроскопии [11] в симметричных конденсаторных ячейках. Контактный слой из 12X18H10T (площадью 1.4 см^2) на поверхности пленок был нанесен методом магнетронного распыления. Спектры импеданса регистрировали прибором P-45X (Electro Chemical Instruments) в диапазоне частот $1 \text{ Гц} - 1 \text{ МГц}$ при амплитуде напряжения 0.15 В . Концентрацию носителей заряда в пленках оценивали с использованием расчетной методики, предложенной в [12].

3. Результаты

Интенсивное испарение LiPO_3 начинается при нагреве тигля свыше 1100 К плазмой вспомогательного разряда мощностью $\sim 100 \text{ Вт}$. Скорость испарения прекурсора возрастает с $5.5 \cdot 10^{-6}$ до $9.4 \cdot 10^{-5} \text{ г/(с} \cdot \text{см}^2)$ при увеличении температуры до 1240 К . Давление паров LiPO_3 , соответствующее измеренной скорости испарения и определенное из уравнения Герца-Кнудсенда [13], в указанном диапазоне температур тигля изменяется от ~ 0.01 до 0.1 Па .

Взаимодействие паров LiPO_3 с плазмой основного разряда приводит к появлению свободных атомов Li . В спектрах оптической эмиссии парогазовой плазмы наибольшую интенсивность имеет линия Li I (670.8 нм). Линии, которые могли бы соответствовать O , P или их соединениям, в спектрах обнаружены не были. Увеличение тока основного разряда на тигель обеспечивает рост концентрации свободного Li в плазме (Рис. 2). В отсутствие тока доля свободного Li составляет ~ 0.09 и возрастает на порядок величины при увеличении тока до 7 А . Дальнейший рост тока основного разряда на тигель слабо влияет на долю свободного Li в потоке испаренных частиц.

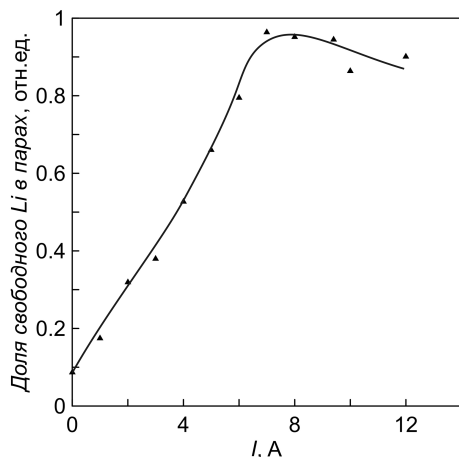


Рис. 2. Зависимость доли свободного лития в парах LiPO_3 от тока основного разряда на тигель.

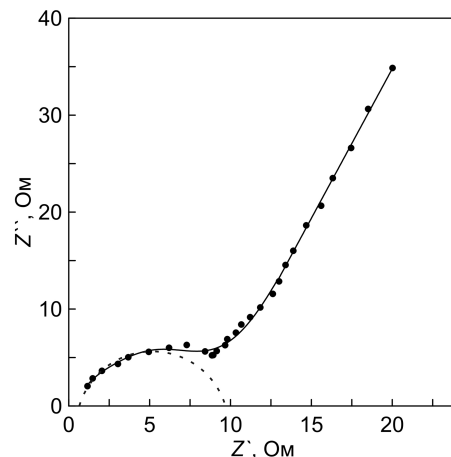


Рис. 3. Диаграмма Найквиста пленки LiPO_3N толщиной 1 мкм .

Пленки LiPO_3N были получены в широком диапазоне давления N_2 и доли свободного Li . На Рис. 3 показана типичная для синтезированных пленок диаграмма Найквиста. Полуокружность в области высоких частот обусловлена откликом электролита, сопротивлению которого соответствует точка пересечения аппроксимации полуокружности с осью действительных значений импеданса. Линейный участок в области низких частот обусловлен двойным электрическим слоем, возникающим на границе электролита и контактного электрода и характеризующимся большими значениями электрического сопротивления и емкости. Ионная проводимость пленки LiPO_3N толщиной 1 мкм ,

определявшаяся как обратная величина удельного сопротивления электролита, составила $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см.

На Рис. 4 показана зависимость ионной проводимости пленок, осаждавшихся в режиме с наименьшей долей свободного Li в потоке пара (0.09), от давления N_2 . Ионная проводимость пленок $LiPO_3N$ повышалась с $4.8 \cdot 10^{-8}$ до $2.9 \cdot 10^{-6}$ См/см, при увеличении давления N_2 от 0.2 до 0.45 Па. Дальнейшее увеличение давления N_2 сопровождается снижением ионной проводимости вплоть до $1.4 \cdot 10^{-7}$ См/см. Оптимальная величина давления, равная 0.45 Па, не зависела от доли свободного Li в парах.

Зависимость ионной проводимости пленок $LiPO_3N$ от тока основного разряда на тигель показана на Рис. 5. Максимальная ионная проводимость $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см достигается при токе на тигель 7.5 А, которому соответствует доля свободного Li в парах 0.9 (Рис. 2). Увеличение тока свыше 7.5 А приводило к резкому снижению ионной проводимости вплоть до $1 \cdot 10^{-6}$ См/см.

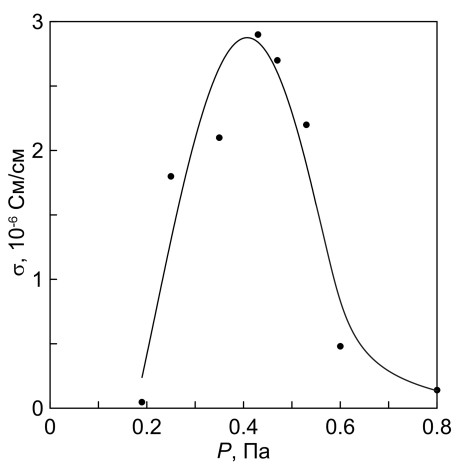


Рис. 4. Зависимость ионной проводимости пленок от давления N_2 .

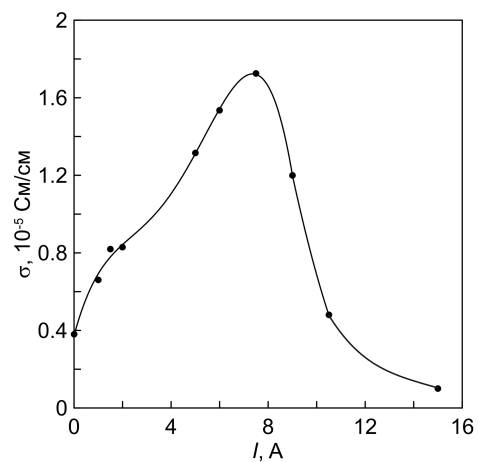


Рис. 5. Зависимость ионной проводимости от тока основного разряда на тигель.

Из результатов расчета следует, что наибольшая концентрация ионов Li равная $\sim 2 \cdot 10^{-17}$ см⁻³ достигается в пленках с максимальной ионной проводимостью, изменение концентрации в функции тока основного разряда на тигель коррелирует с ионной проводимостью пленок. Подвижность ионов Li в пленках монотонно снижается примерно на порядок величины (с $3 \cdot 10^{-3}$ до $3.9 \cdot 10^{-4}$ см²/(В·с)) при увеличении тока основного разряда от 0 до 15 А.

4. Обсуждение

Увеличение ионной проводимости литий-ионных электролитов из фосфор-оксинтридов лития достигается повышением концентрации подвижных катионов лития, либо снижением энергии активации диффузии катионов, обеспечивающим рост их подвижности [14]. В толстых (несколько мм) образцах стекол $LiPO_3$, синтезированных химическими методами, наблюдают увеличение ионной проводимости на порядок величины (до $1.7 \cdot 10^{-8}$ См/см) при введении в состав ~ 9 ат. % азота [15]. Повышенную ионную проводимость допированного электролита связывают с сокращением доли длинных фосфатных цепочек, увеличением плотности поперечных связей между ними и формированием каналов проводимости с меньшей энергией активации для перемещения катионов Li при замещении кислорода азотом. Увеличение концентрации Li на 12 ат. % в стеклах $LiPO_3$, достигаемое добавкой Li_2O , повышает ионную проводимость до $1.4 \cdot 10^{-7}$ См/см [9]. Комбинированный эффект от

добавки N (9 ат. %) и Li (4 ат. %) обеспечивал повышение ионной проводимости стекл LiPO_3 до $3.7 \cdot 10^{-7}$ См/см [15]

Ионная проводимость тонких аморфных пленок LiPO_3N , впервые синтезированных вакуумно-плазменным методом в настоящей работе, превосходит проводимость как образцов стекл [9, 15], так и проводимость наиболее известного твердого аморфного электролита на основе допированного азотом ортофосфата лития (LiPON , $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/см) [5]. Вместе с тем, согласно результатам расчета, концентрация подвижных ионов Li в полученных пленках на два порядка величины ниже значений для LiPON [8]. Различие обусловлено, главным образом, меньшей концентрацией Li в исходном веществе: $\sim 3 \cdot 10^{21}$ см⁻³ в LiPO_3 [9] и $\sim 7 \cdot 10^{22}$ см⁻³ в Li_3PO_4 [7]. Повышенные значения ионной проводимости пленок LiPO_3N обеспечиваются высокой подвижностью ионов, величина которой достигает $3.5 \cdot 10^{-3}$ см²/(В·с), тогда для пленок LiPON ее значения 10^{-6} см²/(В·с) [7, 8].

Согласно результатам теоретического исследования [16], увеличение ионной проводимости при избытке Li обеспечивается не столько общим повышением потенциальных носителей заряда, сколько структурными изменениями электролита. Наиболее вероятным представляется повышение структурной плотности, приводящее к росту среднего числа Li-Li взаимодействий на коротких дистанциях, что способствует увеличению энергии частиц в этих позициях, дестабилизирует положение частиц и повышает подвижность ионов. Также известно, что в отличие от стехиометрического соединения LiPO_3 , содержащего только полярные структурно-химические единицы $\text{Li}^+[\text{O-PO}_3/2]$, для модифицированной структуры характерны дополнительные полярные единицы с меньшей энергией диссоциации [14], что обеспечивает увеличение количества подвижных катионов Li. К числу структурных факторов, оказывающих наиболее существенное влияние, относятся также снижение электростатического взаимодействия ионов Li в образуемых азотом мостиковых связях, между фосфатными структурно-химическими единицами; образование изолированных анионов O^{2-} в результате замещения кислорода азотом и внедрения избыточного Li [16]. Последний фактор оказывает негативное влияние на подвижность катионов Li и может быть причиной снижения ионной проводимости при повышенных давлениях азота и избыточной концентрации Li, наблюдаемого в экспериментах (Рис. 4 и 5).

Совокупное влияние указанных факторов обуславливает сложный характер изменения ионной проводимости полученных пленок LiPO_3N . В условиях нашего эксперимента увеличение количества свободного Li, поставляемого в процессе синтеза пленки, повышает концентрацию подвижных носителей заряда, но вместе с тем сопровождается структурными изменениями, которые снижают подвижность ионов Li. При повышенных значениях тока основного разряда на тигель (более 7.5 А) рост концентрации свободного Li прекращается, а фактор, связанный со структурными изменениями электролита, начинает доминировать, снижая количество подвижных ионов Li в фосфатных цепочках. Тем не менее, из полученных результатов следует, что в пленках LiPO_3N , синтезированных в парогазовой плазме $\text{Ar/N}_2\text{-LiPO}_3$ с повышенной долей свободного Li, достигается состояние, обеспечивающее высокую подвижность ионов и соответствующее увеличение ионной проводимости электролита до $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см

5. Заключение

Методом анодного испарения LiPO_3 в дуге низкого давления (Ar/N_2) получены тонкие пленки твердого электролита толщиной 1 мкм в широком диапазоне изменения доли свободного лития в парах (0.09 – 0.9), обеспечиваемого регулировкой частоты взаимодействия электронов с паром при постоянном давлении. Показано, что ионная

проводимость пленок немонотонно зависит от давления N_2 и доли свободного лития в потоке осаждаемых частиц. Оптимизацией условий синтеза достигнута ионная проводимость пленок $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см. Высокая ионная проводимость обеспечиваются повышенной подвижностью ионов Li, величина которой достигает $3 \cdot 10^{-3}$ см²/(В·с).

6. Список литературы

- [1] G. Zhao, X. Wang, and M. Negnevitsky, Connecting battery technologies for electric vehicles from battery materials to management, *iScience*, vol. **25**, 103744, 2022; doi: 10.1016/j.isci.2022.103744
- [2] O. Crowther, A.C. West, Effect of electrolyte composition on lithium dendrite growth: *J. Electrochem. Soc.*, vol. **155**(11), A806, 2008; doi: 10.1149/1.2969424
- [3] Y. Chen, et al., Recent progress in all-solid-state lithium batteries: The emerging strategies for advanced electrolytes and their interfaces, *Energy Storage Materials*, vol. **31**, 401, 2020; doi: 10.1016/j.ensm.2020.05.019
- [4] Z. Zhang, et al., Review on composite solid electrolytes for solid-state lithium-ion batteries, *Materials Today Sustainability*, vol. **21**, 100316, 2023; doi: 10.1016/j.mtsust.2023.100316
- [5] J.B. Bates, et al., Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*, vol. **43-44**, 103, 1993; doi: 10.1016/0378-7753(93)80106-y
- [6] N. Suzuki, T. Inaba, and T. Shiga, Electrochemical properties of LiPON films made from a mixed powder target of Li_3PO_4 and Li_2O , *Thin Solid Films*, vol. **520**, 1821, 2012; doi: 10.1016/j.tsf.2011.08.107
- [7] L.L. Van-Jodin, et al., Role of the chemical composition and structure on the electrical properties of a solid state electrolyte: Case of a highly conductive LiPON, *Electrochimica Acta*, vol. **259**, 742, 2018; doi: 10.1016/j.electacta.2017.11.021
- [8] A. Kamenetskikh, N. Gavrilov, P. Tretnikov, and A. Ershov, Effect of the Degree of Li_3PO_4 Vapor Dissociation on the Ionic Conductivity of LiPON Thin Films. *Membranes*, vol. **13**, 847, 2023; doi: 10.3390/membranes13100847
- [9] I. A. Sokolov, et al., Structure and Electric Properties of Lithium Phosphate Glasses", *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. **78**(5), 741, 2005; doi: 10.1007/s11167-005-0383-z
- [10] J.W. Coburn, M. Chen, Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density, *J. Appl. Phys.*, vol. **51**, 3134, 1980; doi: 10.1063/1.328060
- [11] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Hoboken, NJ: Wiley, 2008.
- [12] R.J. Klein, et al., Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes, *J. Chem. Phys.*, vol. **124**, 144903, 2006; doi: 10.1063/1.2186638
- [13] L.I. Maisell, R. Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, New York, USA: McGraw Hill Hook Company, 1970.
- [14] Р.Л. Мюллер, *Электропроводность стеклообразных веществ*, Ленинград: Изд-во Ленингр. ун-та, 1968.
- [15] B. Wang, et al., Ionic conductivities and structure of lithium phosphorus oxynitride glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. **183**, 297, 1995; doi: 10.1016/0022-3093(94)00665-2
- [16] V. Lacivita, N. Artrith, and G. Ceder, Structural and Compositional Factors That Control the Li-Ion Conductivity in LiPON Electrolytes, *Chem. Mater.*, vol. **30**, 7077, 2018; doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02812