

**Осаждение тонких пленок твердого  
электролита на основе  $\text{LiPO}_3$ ,  
допированного азотом, методом  
анодного испарения в дуге низкого  
давления**

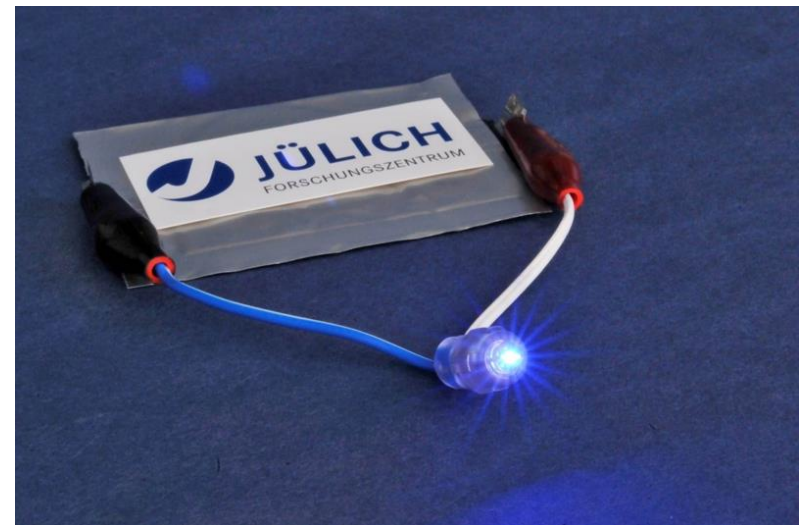
Докладчик – Ершов А.А.  
лаборатория пучков частиц

# Твердотельные литий-ионные микробатареи

Беспроводных микроэлектронных устройств

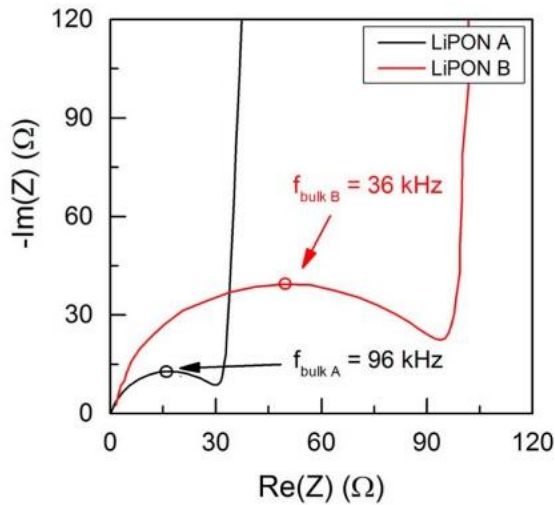


Микронакопители энергии



# Аморфные электролиты

- Аморфные фосфор-оксинитриды - электрохимически стабильны;
- обладают изотропией диффузии ионов лития
- отсутствует зернограничное сопротивление



Впервые был получен новый электролит  $\text{NLiPO}_3$ , методом гидротермального синтеза, ионная проводимость которого  $\sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

Ионная проводимость LiPON  $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$

# Методы получения тонких пленок твёрдого электролита

Высокочастотное магнетронное  
распыление (ВЧМР)



- + Плотная и однородная структура пленок
- + Экологически чистый метод
- + Пленки с высокой ионной проводимостью
- Низкая производительность для диэлектрических покрытий (менее 100 нм/ч)

Термическое анодное  
испарение в дуговой плазме  
низкого давления

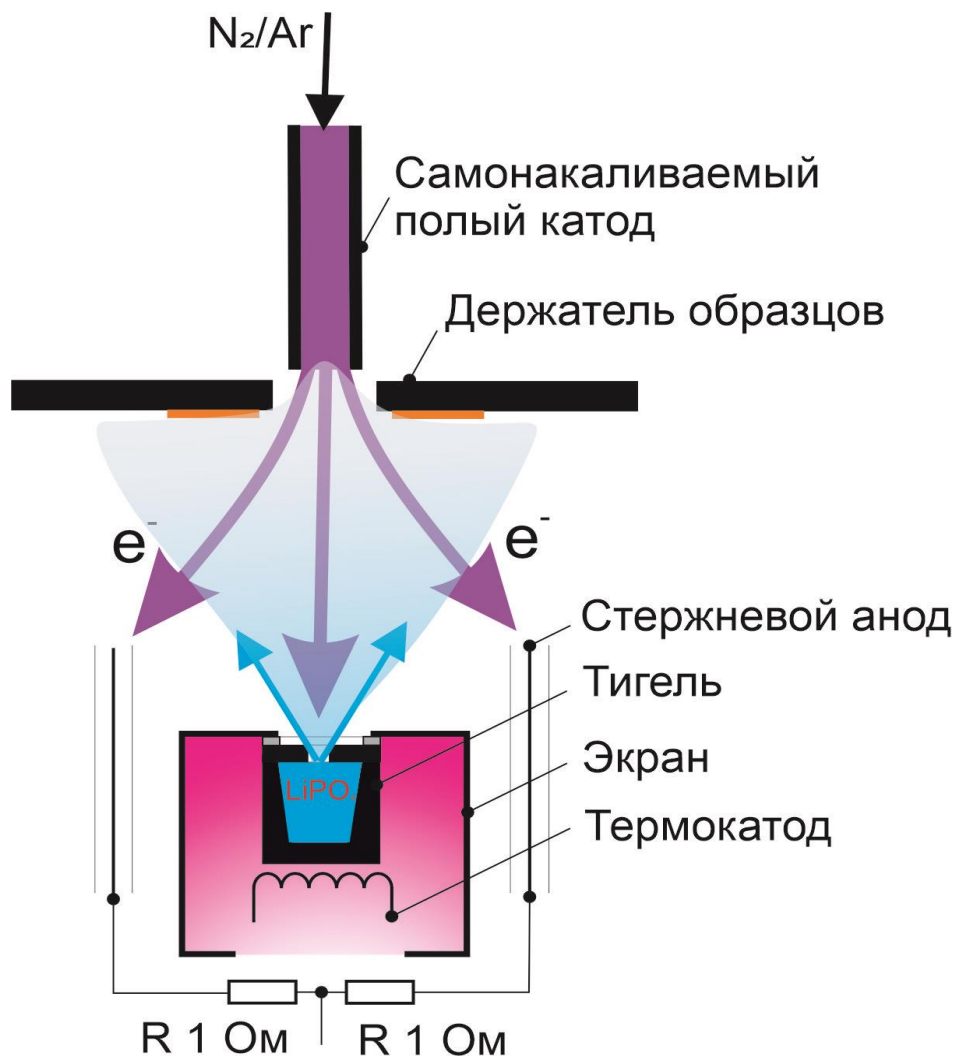


- + Высокоскоростной метод (для диэлектрических покрытий до 1 мкм/ч)
- + Независимый контроль основных параметров процесса осаждения пленок
- + Регулировка толщины пленок электролитов до нескольких нм до мкм.

# Цель и задачи

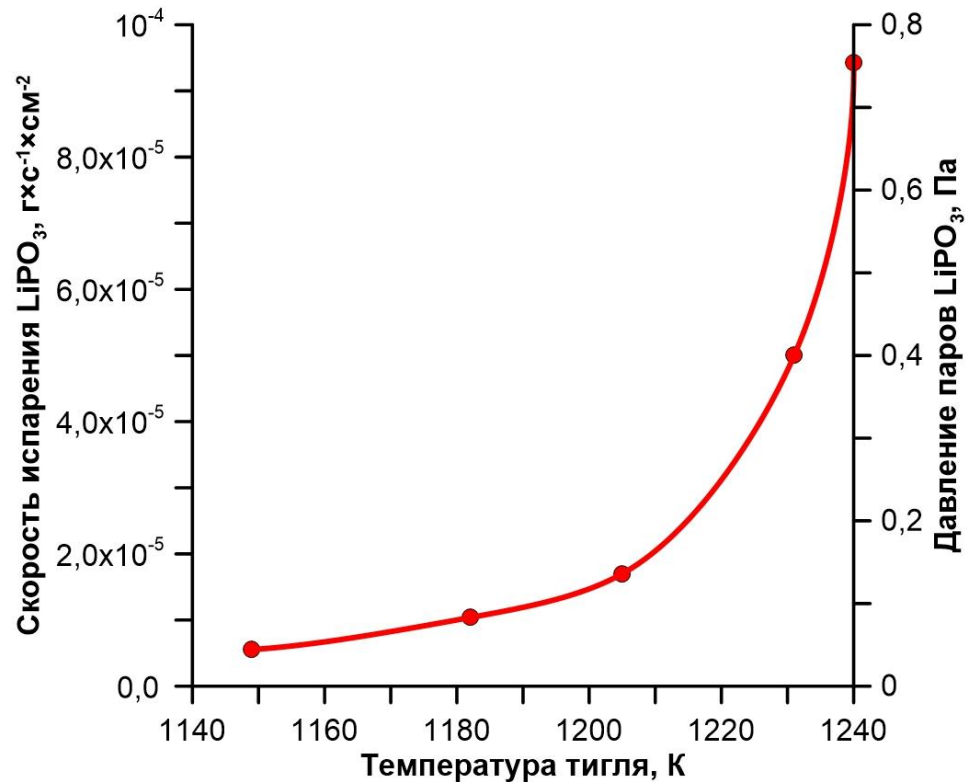
- Цель работы: заключалась в изучении влияния концентрации свободного Li в потоке осаждаемых частиц на ионную проводимость пленок  $NLiPO_3$
- Задачи:
  - 1) Определить скорость анодного испарения  $LiPO_3$  в плазме разряда с самонакаливаемым полым катодом и анодом тиглем
  - 2) Исследовать анодное испарение  $LiPO_3$  в дуге низкого давления и влияние потока электронов на концентрацию свободного лития в парах
  - 3) Получить тонкие пленки твердого электролита  $NLiPO_3$  при разной степени разложения паров метафосфата лития и изучить влияние концентрации свободного лития в парах на ионную проводимость полученных пленок

# Схема устройства для синтеза $\text{NLiPO}_3$ пленок



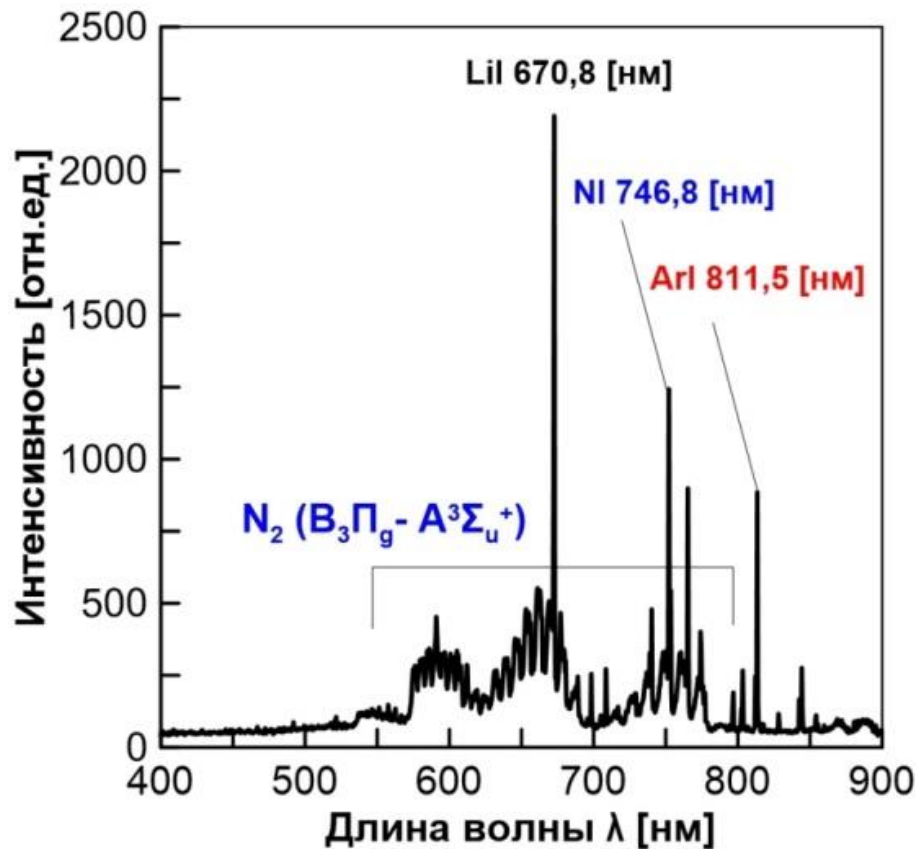
- Дуга низкого давления
- Давление  $\text{Ar-N}_2$  – 4,5 мТорр
- Анодное испарения  $\text{LiPO}_3$
- Независимая регулировка степени диссоциации и давления паров
- Мощность нагрева тигля до 300 Вт
- Поддержание основного разряда до 15 А
- Скорость синтеза диэлектрических покрытий до 1 мкм/ч

# Скорость анодного испарения $\text{LiPO}_3$



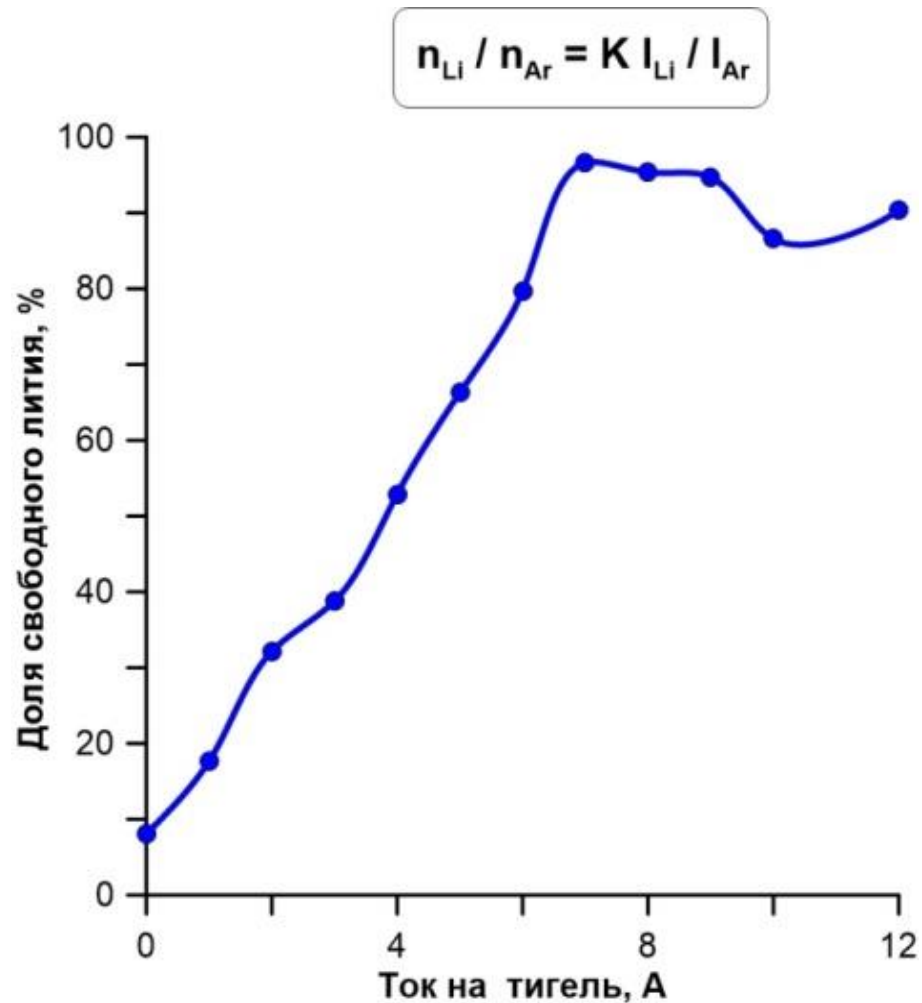
Давление паров определено из уравнения Герца-Кнудсенда:  $\lg = A + BT + C/T + D/T^2 + E \lg T$

# Обзорный спектр оптической эмиссии плазмы

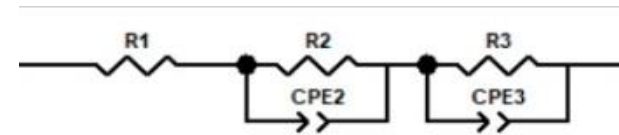
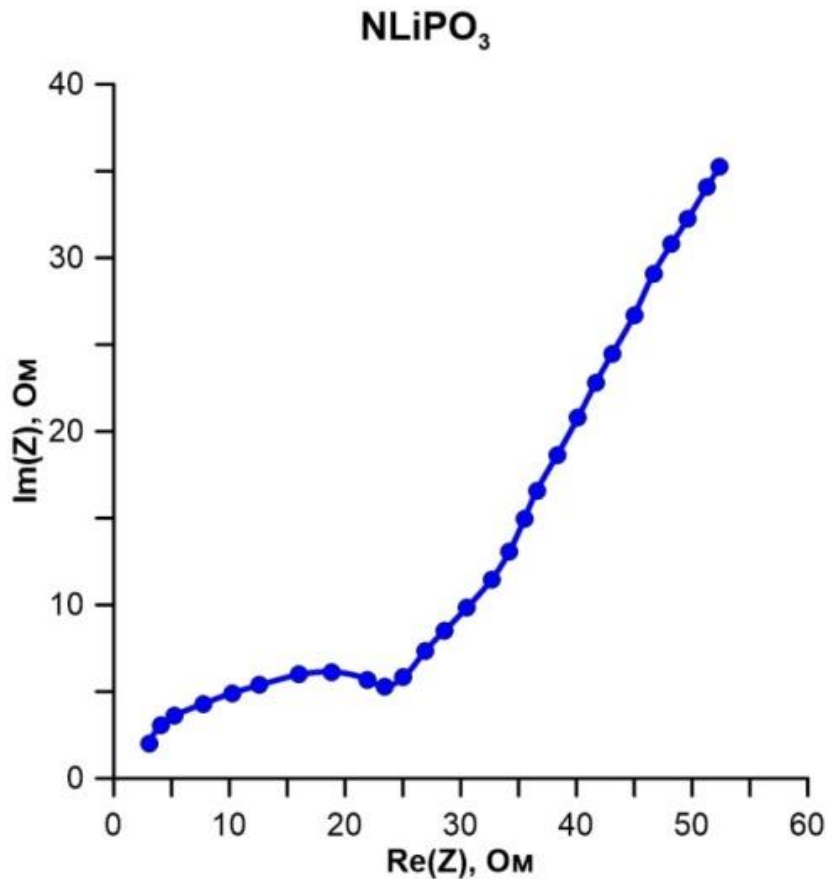




# Эффект увеличения доли свободного лития при взаимодействии потока электронов с парами $\text{LiPO}_3$



# Типичная диаграмма Найквиста для синтезированных пленок



R1 – сопротивление контактов

R2 – сопротивление электролита

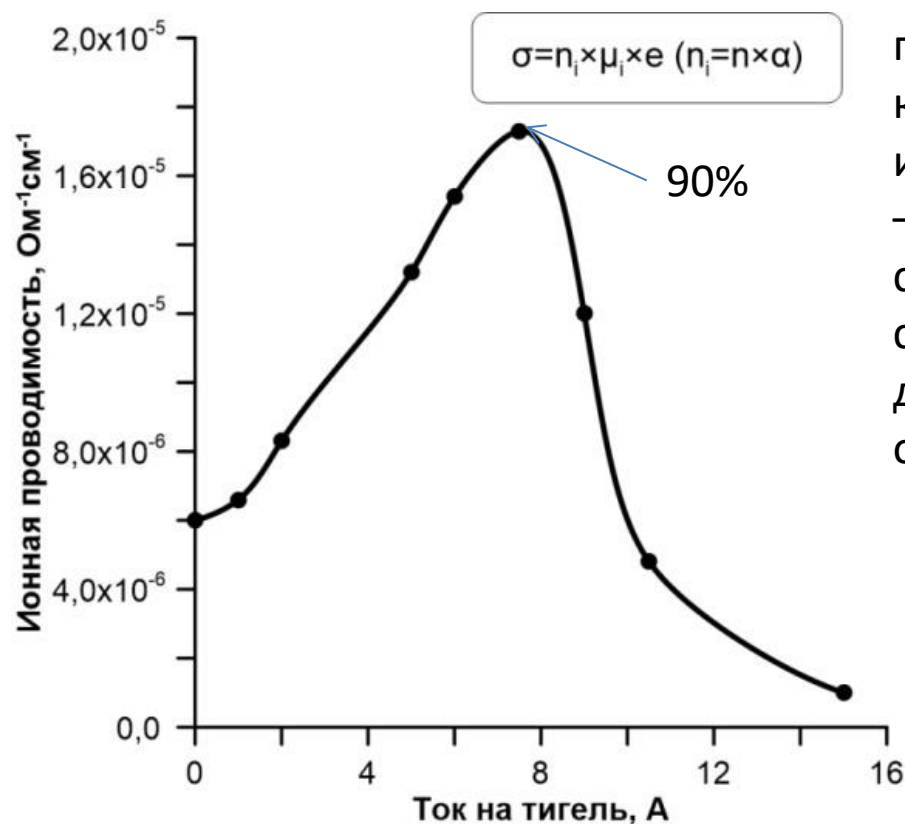
R3 – сопротивление интерфейса

CPE<sub>n</sub> – элементы постоянной фазы, которые зависят от псевдоемкости Q<sub>CPE</sub> и параметра  $\alpha$ .

Q<sub>CPE</sub> вырождается в емкость идеального конденсатора C при  $\alpha = 1$ . Емкости C и Q<sub>CPE</sub> связаны соотношением:

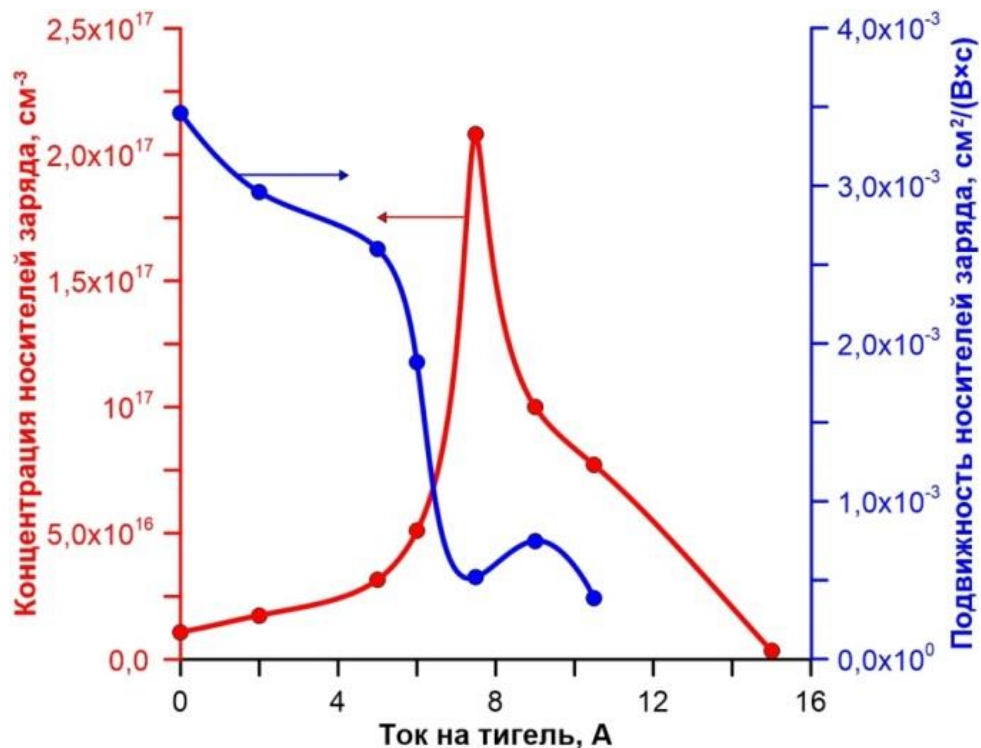
$$C = Q_{CPE} / \alpha R(1-\alpha) / \alpha$$

# Влияние степени разложения паров $\text{LiPO}_3$ на ионную проводимость пленок $\text{NLiPO}_3$



где  $n$ ,  $n_i$  – молярные концентрации электролита и ионов,  $\mu$  – подвижность ионов,  $e$  – элементарный заряд,  $\alpha$  – степень разложения полярных структурных фрагментов, диссоциация которых приводит к образованию подвижных ионов

# Концентрация и подвижность носителей заряда в пленках $\text{NLiPO}_3$



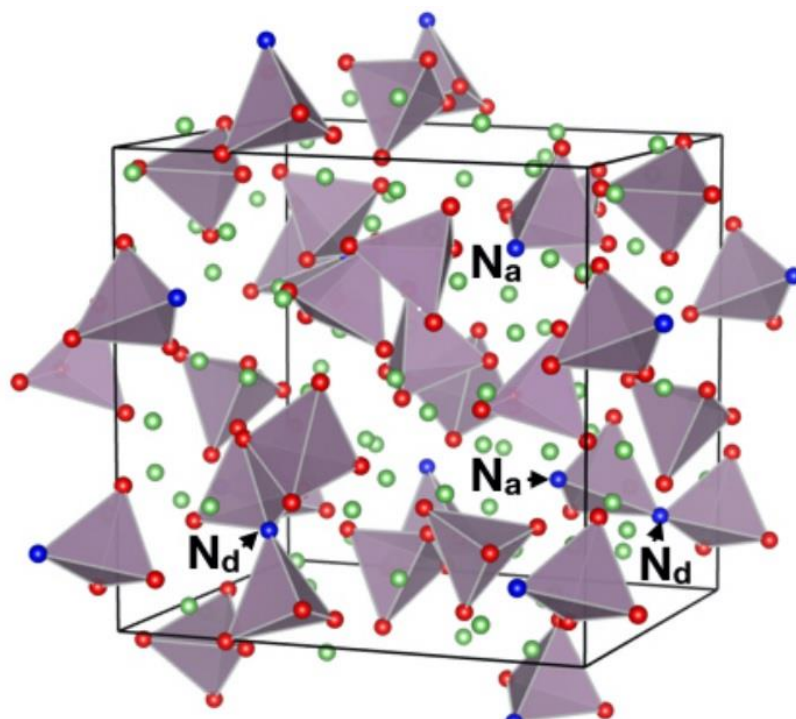
Движение свободного Li к подложке проходит в режиме свободного пролета, тогда как более крупные компоненты перемещаются в диффузионном режиме. Увеличение степени диссоциации паров обеспечивает рост концентрации лития в электролите, что приводит к трансформации электролита за счет деполимеризации структуры метафосфата и сокращения фосфатных цепочек

# Заключение

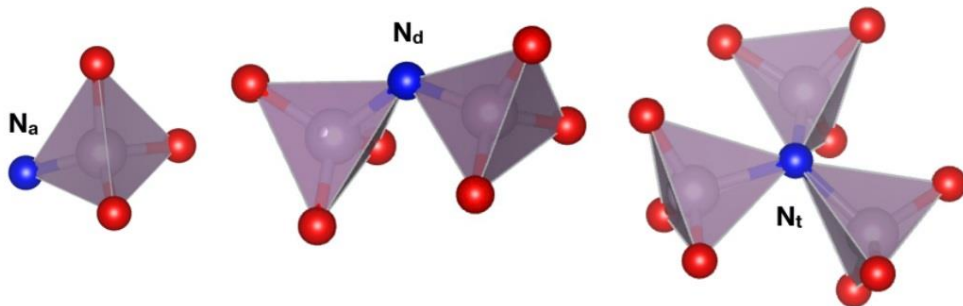
- 1) Определена скорость анодного испарения  $\text{LiPO}_3$  в дуге низкого давления, которая составляет  $9 \times 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$
- 2) Определен диапазон контролируемого изменения степени диссоциации паров  $\text{LiPO}_3$  от тока основного разряда. Максимальное значение доли свободного лития в парах  $\sim 90\%$  достигается при токе 7,5 А
- 3) Зависимость ионной проводимости от концентрации свободного лития в парах имеет не монотонный характер. Тем не менее при высокой доли свободного Li в потоке осаждаемых частиц, достигается состояние, обеспечивающее повышенную ионную проводимость  $\sim 1,7 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$

Спасибо за внимание!

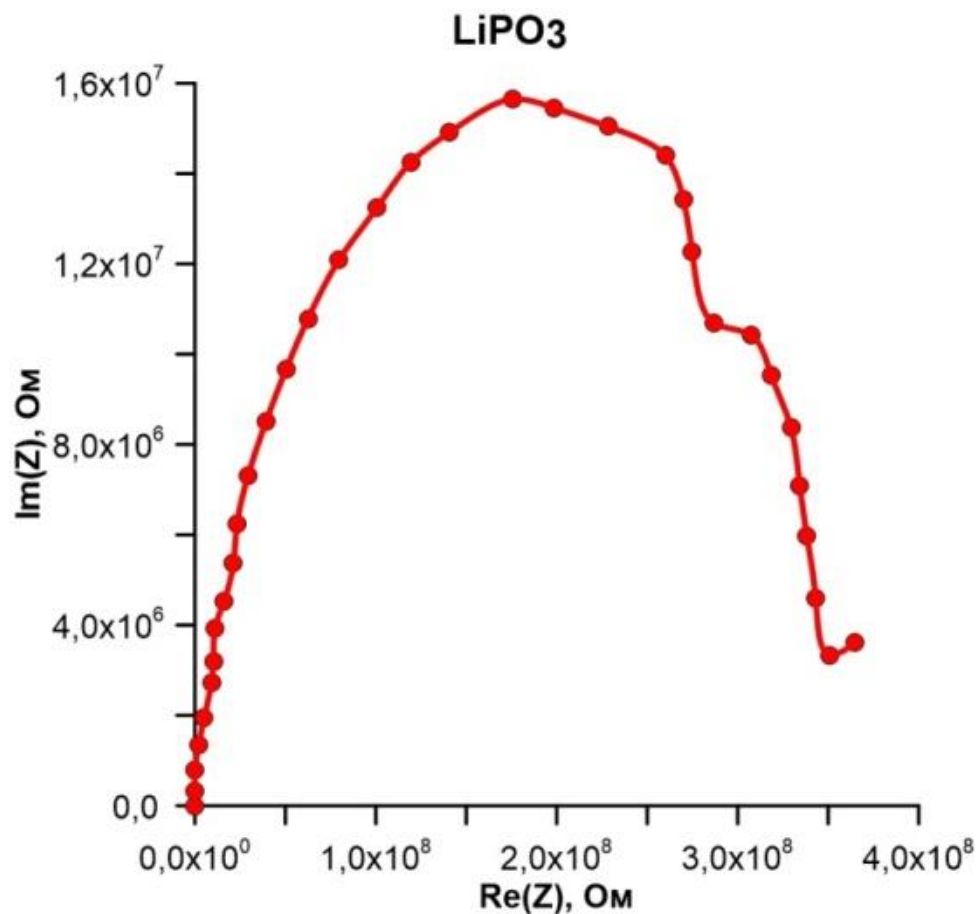
# Структура аморфного фосфор-оксинитрида лития



Синий – N  
Зеленый – P  
Красный – O  
Зеленый – Li  
 $N_a$  – апикальный N  
 $N_d$  – двойной  
соединительный N  
 $N_t$  – тройной  
соединительный N



# Диаграмма Нейквиста для стекла, изготовленного из материала прекурсора $\text{LiPO}_3$





# Энергия активации ионной проводимости Li

