

Двухслойные пленки литий-ионного электролита различного состава: синтез и исследование свойств

А.С. Каменецких^{1,2}, Н.В. Гаприлов¹, П.В. Третников^{1,}*

¹*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

²*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

**tpetr@iep.uran.ru*

Аннотация. Ионная проводимость ($1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см) пленок $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$, синтезированных методом реакционного анодного испарения LiPO_3 в дуге низкого давления, на порядок величины превосходит проводимость наиболее известного аналога – LiPON , однако удельная электрическая емкость конденсаторной ячейки с $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ на два порядка величины меньше (~ 0.3 мкФ/см²), что обусловлено относительно низкой концентрацией свободных носителей заряда в пленках. Показано, что в двухслойной структуре, включающей слой LiPON толщиной ~ 0.2 мкм, сформированный на границе между контактным электродом и электролитом $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ толщиной 1 мкм, сохраняется высокая ионная проводимость $\sim 10^{-5}$ См/см и обеспечивается увеличение удельной электрической емкости на порядок величины.

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

1. Введение

Тонкие пленки литий-проводящих электролитов перспективны для применения в полностью твердотельных накопителях энергии для микроэлектронных устройств, требующих большого количества циклов быстрой зарядки/разрядки [1]. Электрохимические суперконденсаторы с твердым электролитом более безопасны и имеют меньшие размеры по сравнению с накопителями с жидким электролитом. Одной из разновидностей суперконденсаторов являются двойнослойные конденсаторы, накопление энергии в которых происходит за счет образования электрического поля в двойном электрическом слое на границе между электролитом и проводником с электронной проводимостью [2]. Эти устройства обладают целым рядом достоинств, к которым относится миниатюрность, высокая удельная мощность и длительный срок службы [3]. Исследованный в [4] микросуперконденсатор с пленочным электролитом из допированного азотом ортофосфата лития (LiPON) обладал удельной емкостью 50 мкФ/см² при скорости изменения потенциала 1 В/с, циклической стабильностью в течение 10^5 циклов и высоким номинальным напряжением 3 В, что свидетельствует о том, что устройства такого типа являются одними из наиболее перспективных тонкопленочных полностью твердотельных накопителей энергии. Наилучшие характеристики пленки LiPON имеют в аморфном состоянии, что позволяет синтезировать их при пониженной температуре, обеспечивать низкий уровень внутренних напряжений и высокую адгезионную прочность. Однако ионная проводимость LiPON $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/см [5] уступает ряду кристаллических электролитов. Для достижения высоких значений плотности энергии и мощности необходим определенное баланс между концентрацией свободных ионов Li и их подвижностью. Авторами работы были получены пленки аморфного литий-ионного электролита из допированного азотом метафосфата лития ($\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$), ионная проводимость которых на порядок величины выше [6]. Повышенные значения ионной проводимости достигаются созданием условий синтеза, обеспечивающих высокую (вплоть до 0.9) долю свободного Li в потоке осаждаемых частиц, и использованием прекурсора LiPO_3 , имеющего более короткие структурно-химические единицы, чем ортофосфат лития (Li_3PO_4) [7]. Однако, удельная емкость двойного слоя в таких системах ниже, чем у LiPON . Поэтому несомненный интерес представляет возможность синтеза и

исследование свойств структур с повышенной концентрацией носителей заряда в приэлектродной области твердого электролита.

В настоящей работе методом реакционного анодного испарения в дуге низкого давления получены твердые аморфные литий-проводящие электролиты и проведен сравнительный анализ характеристик конденсаторных ячеек с однослойными пленками $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ и LiPON и структур, включавших слой LiPON толщиной $\sim 0.1\text{--}1$ мкм, сформированный на границе с контактным электродом и электролитом $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ толщиной 1 мкм.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ и LiPON получали методом анодного испарения прекурсоров LiPO_3 и Li_3PO_4 в дуге низкого давления. Контролируемое изменение степени разложения паров обеспечивалось регулировкой тока электронов из плазмы разряда на анод-тигель при постоянном давлении паров. Увеличение частоты взаимодействия электронов с паром повышало долю свободного Li в потоке частиц и позволяло достигать высоких значений ионной проводимости пленок. Детально устройство и условия осаждения пленок описаны в [6, 8]. Пленки наносили на полированные подложки из стали 12Х18Н10Т. Были подготовлены конденсаторные ячейки с однослойными пленками $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ и LiPON толщиной 1 мкм и двухслойными пленками, включавшими слой LiPON , толщину которого изменяли от 0.2 до 1.6 мкм, и слой $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ толщиной 1 мкм.

Ионную проводимость пленок определяли методом импедансной спектроскопии. Электрохимические испытания ячеек проводили на потенциостате-гальваностате Р-45Х (Electro Chemical Instruments). Концентрацию носителей заряда в пленках оценивали с использованием расчетной методики [9]. Рассматривалась электрохимическая ячейка с блокирующими неэмитирующими контактными электродами, в которой ток через электролит переносится только однозарядными катионами, тогда как анионы сохраняют позиции в полимерных цепочках, электронная проводимость отсутствует. Величину относительной диэлектрической проницаемости пленок (ϵ) определяли по уровню «плато» в высокочастотном диапазоне диаграммы Боде [9], построенной в координатах действительной части диэлектрической постоянной от частоты $\epsilon'(f)$. Удельную электрическую емкость образцов (C) определяли методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). К электрохимическим ячейкам прикладывалось напряжение U , амплитуда ΔU которого достигала 3 В. Скорость развертки напряжения V регулировали в диапазоне 5-1000 мВ/с. Величину C рассчитывали из соотношения [4]:

$$C = \frac{1}{2\Delta UVA} \int IdU. \quad (1)$$

3. Результаты

При изменении доли свободного Li , обеспечиваемой регулировкой тока разряда на анод-тигель, были получены пленки твердого электролита $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$, существенно отличающиеся концентрацией (n) и подвижностью катионов (μ) (Рис. 1). С увеличением тока разряда от 0 до 7.5 А, сопровождающегося ростом доли свободного Li от ~ 0.1 до 0.9 [6], величина n возрастает с $\sim 1 \cdot 10^{16}$ до $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Дальнейшее увеличение тока разряда приводило к снижению n . В пленках достигается высокие значения $\mu \sim 3 \cdot 10^{-3}$ см²/(В·с), величина которой снижается с увеличением тока разряда. В дальнейших экспериментах синтезировали пленки $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ в условиях, обеспечивающих наибольшую величину n . Ионная проводимость таких пленок составляла $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см.

На Рис. 2 приведены ЦВА-характеристики образцов, измеренные при скорости развертки напряжения 5 мВ/с. Наименьшую площадь имеет ЦВА-характеристика

однослойной пленки $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$, что указывает на относительно низкое количество носителей заряда, накапливаемых в двойном слое. С увеличением толщины слоя LiPON в двухслойных

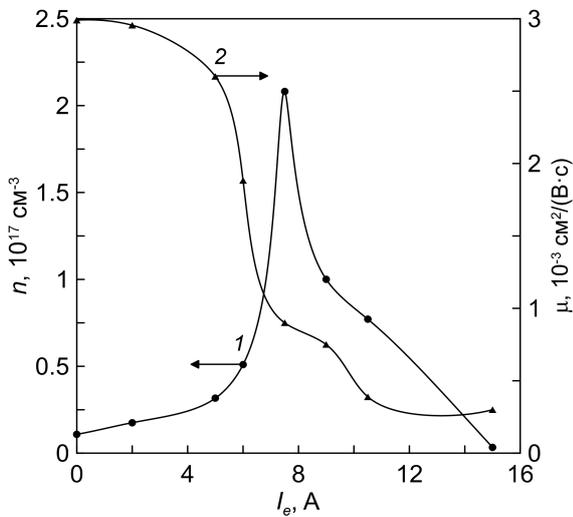


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных катионов (1) и их подвижности (2) в $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ пленках от тока разряда.

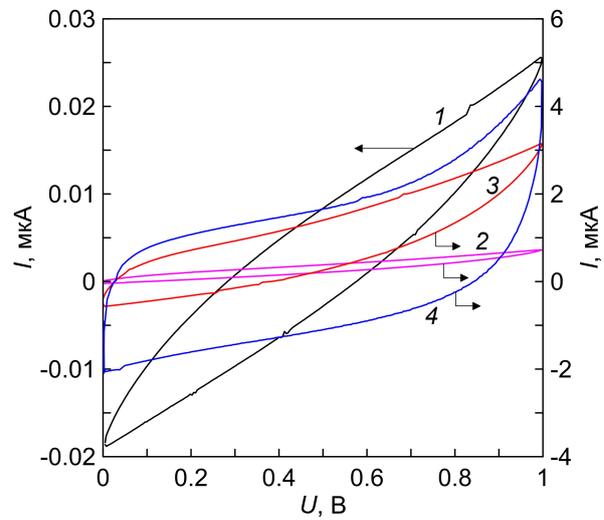


Рис. 2. ЦВА характеристики $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ (1), LiPON (4) и $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3/\text{LiPON}$ (2, 3) структур. Толщина слоя LiPON ; 2 – 0.2; 3 – 1.6 мкм.

образцах с $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ пленками площадь ЦВА-характеристики существенно возрастает и стремится к значениям, характерным для однослойных пленок LiPON .

Значения удельной емкости, рассчитанные из полученных ЦВА-характеристик, приведены на Рис. 3. Удельная емкость однослойных образцов $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ составляет $2.6 \cdot 10^{-7} \text{ Ф/см}^2$ при скорости развертки напряжения 5 мВ/с и снижается до $1.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ф/см}^2$ при увеличении скорости до 1 В/с. Введение граничного слоя LiPON в структуру с $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ повысило удельную емкость на порядок величины (вплоть до 48 мкФ/см^2 при $V = 5 \text{ мВ/с}$). Удельная емкость образцов с пленкой LiPON достигает $\sim 9 \cdot 10^{-5} \text{ Ф/см}^2$. При увеличении скорости развертки напряжения до 100 мВ/с наблюдается резкое снижение удельной емкости LiPON в 2 раза.

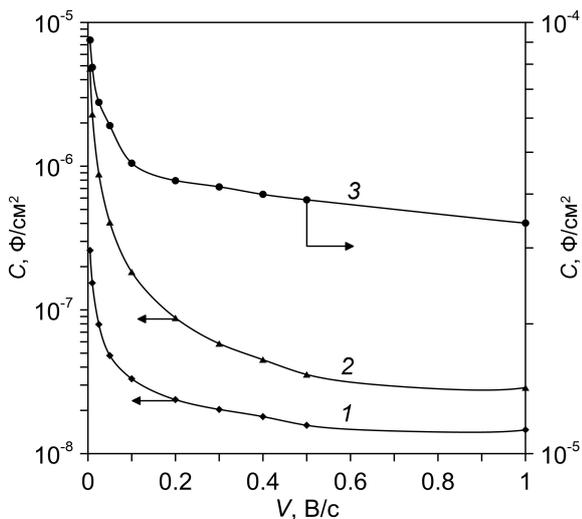


Рис. 3. Зависимости удельной емкости образцов с $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ (1), LiPON (3) и $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3/\text{LiPON}$ (2) пленками от скорости развертки напряжения.

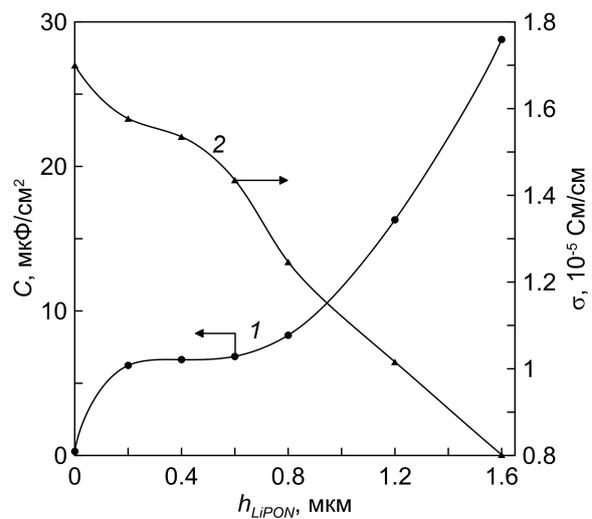


Рис. 4. Зависимости удельной емкости конденсаторных ячеек (1) и ионной проводимости $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3/\text{LiPON}$ пленок (2) от толщины слоя LiPON .

Удельная емкость образцов $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ слабо зависит от толщины слоя LiPON в диапазоне значений 0.2–0.6 мкм и составляет $\sim 6.5 \cdot 10^{-6}$ Ф/см² (Рис. 4). С увеличением толщины слоя LiPON более 0.6 мкм удельная емкость существенно возрастает вплоть до $2.9 \cdot 10^{-5}$ Ф/см² (при толщине 1.6 мкм), тогда как ионная проводимость снижается в 2 раза.

4. Обсуждение

Высокая удельная емкость конденсаторных ячеек с твердыми электролитами обеспечивается двойным электрическим слоем нанометровой толщины, формирующимся на границе между электролитом и блокирующим контактным электродом в результате поляризации. Для оценки влияния характеристик электролита на толщину двойного слоя используют безразмерный параметр, равный отношению длины Дебая для слоя и толщины электролита (L) [10]:

$$\lambda^2 = \frac{k_B T \epsilon_0 \epsilon}{e^2 n L^2}, \quad (2)$$

где T – температура. Согласно результатам теоретического исследования [10], увеличение исходной (в отсутствие возмущения внешним полем) концентрации свободных ионов Li в электролите приводит к сокращению толщины двойного слоя. Для модельного электролита $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ уменьшение параметра λ на два порядка величины (до 10^{-5}), эквивалентное повышению n в 10^4 раз, сопровождалось сокращением толщины двойного слоя на 10% вплоть до значений ~ 10 нм. Также отмечается, что снижение λ до 10^{-6} , обеспечиваемое уменьшением диэлектрической проницаемости электролита, приводит к сокращению толщины двойного слоя до нескольких долей нм.

При синтезе пленок $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ регулировка доли свободного Li в потоке осаждаемых частиц сопровождается значительным изменением как концентрации катионов в электролите ($1 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³) (Рис. 1), так и его относительной диэлектрической проницаемости (4-10). Расчетные значения параметра λ для полученных пленок $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ лежат в диапазоне $3 \cdot 10^{-8} - 2.3 \cdot 10^{-7}$ (рис. 5). Зависимости λ и удельной емкости конденсаторных ячеек в функции тока разряда коррелируют с изменением толщины двойного слоя. Значения λ существенно ниже, чем для электролита $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$, однако они превышают таковые для LiPON . По оценкам, проведенным с использованием данных [8, 11], величина λ для пленок LiPON толщиной 1 мкм составляет $\sim 10^{-9}$.

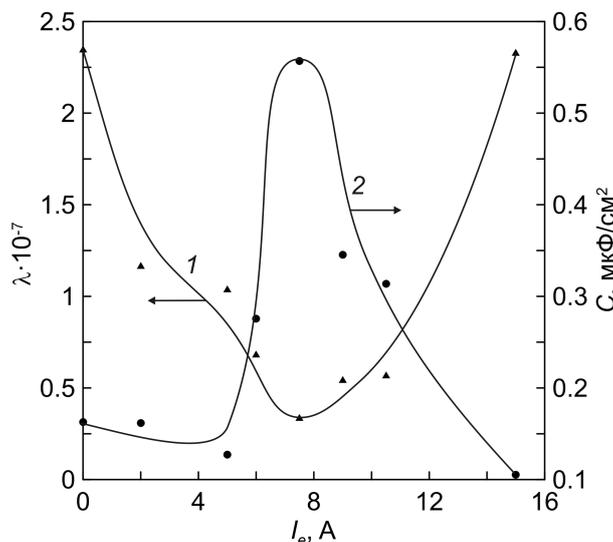


Рис. 5. Зависимости параметра λ пленок $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ (1) и удельной емкости образцов (2) от тока разряда.

Сопоставляя параметры пленок (Таблица 1), необходимо отметить, что пленки LiP(O,N)_3 характеризуются повышенной ионной проводимостью, обеспечиваемой подвижностью ионов Li , величина которой на четыре порядка выше, чем у LiPON , однако имеют низкую концентрацию свободных носителей заряда. Несмотря на относительно низкие значения диэлектрической проницаемости LiP(O,N)_3 , невысокая концентрации носителей зарядов в пленках обуславливает увеличенную толщину двойного слоя и, как следствие, низкую удельную емкость конденсаторных ячеек. Внедрение слоя LiPON в конденсаторную структуру с LiP(O,N)_3 электролитом позволяет увеличить концентрацию свободных носителей заряда у интерфейса, что обеспечивает повышение удельной емкости образцов примерно на порядок величины (Рис. 3). Увеличение концентрации ионов обеспечивается повышенным содержанием Li в прекурсор пленок LiPON : в Li_3PO_4 она составляет $\sim 7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [11], тогда как в $\text{LiPO}_3 \sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [7].

Таблица 1. Значения ионной проводимости (σ), подвижности (μ) и концентрации (n) свободных носителей заряда, диэлектрической проницаемости (ϵ) и параметра двойного слоя (λ) пленок.

	LiP(O,N)_3	LiPON
σ , См/см	$1.7 \cdot 10^{-5}$ [6]	$1.6 \cdot 10^{-6}$ [11]
μ , $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$3 \cdot 10^{-3}$ [6]	$3.6 \cdot 10^{-7}$ [11]
n , см^{-3}	$(1-20) \cdot 10^{16}$	$2.7 \cdot 10^{19}$ [11]
ϵ	4–10	20–40 [11]
λ	$(2-2.5) \cdot 10^{-7}$	$1.25 \cdot 10^{-9}$

Наиболее сильно эффект внедрения слоя LiPON проявляется при низкой частоте прикладываемого напряжения (скорости развертки напряжения). Влияние этого параметра на удельную емкость обусловлено ограниченной скоростью перемещения ионов Li в электролите. На высоких частотах развертки напряжения основным является прыжковый механизм перемещения ионов, ограниченный диффузией [9]. На низких частотах ионы дрейфуют к электродам по коротким траекториям с характерным средним временем τ . Снижение скорости развертки напряжения обеспечивает увеличение времени, в течение которого ионы могут дрейфовать, что способствует их накоплению у контактного электрода и увеличению удельной емкости ячейки. Высокая подвижность ионов в пленках LiP(O,N)_3 обуславливает меньшее значение τ по сравнению с образцами LiPON , что проявляется в более широком диапазоне изменения скорости развертки напряжения, в пределах которого наблюдается наиболее существенное снижение удельной емкости (Рис. 3).

Увеличение толщины слоя LiPON в двухслойных образцах с LiP(O,N)_3 сопровождается ростом удельной емкости ячеек, вместе с тем можно выделить три характерных диапазона, отличающихся скоростью изменения емкости в функции толщины слоя (Рис. 4). В диапазоне 0.2–0.6 мкм удельная емкость ячеек составляет $\sim 6.5 \text{ мкФ/см}^2$, а проводимость пленок $\sim 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$. При увеличении толщины LiPON свыше 0.6 мкм характеристики образцов в значительной степени начинают определяться слоем LiPON , что проявляется в существенном росте удельной емкости и снижении ионной проводимости.

Эффект снижения ионной проводимости двухслойных пленок с LiPON наблюдался в работе [11]. Исследованные пленки LiPON-hc , полученные методом магнетронного распыления вне активной зоны разряда, характеризовались повышенными значениями ионной проводимости ($6.7 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$) и концентрации ионов Li ($3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$). Двухслойные образцы включали также буферный слой LiPON-st , сформированный на границе с контактным электродом в стандартных условиях и имевший характеристики, указанные в Таблице 1. Необходимость применения буферного слоя с нормальной проводимостью была обусловлена обеднением литием прилегающей к интерфейсу области электролита, которое

приводило к росту электрического сопротивления образцов. Устойчивость LiPON-st в отношении этого эффекта обеспечивала рост ионной проводимости при увеличении толщины слоя вплоть до 200 нм, что примерно соответствовало толщине обедненного слоя в однослойных образцах LiPON-нс. Дальнейшее увеличение толщины LiPON-st, как и в наших экспериментах, приводило к снижению ионной проводимости образцов. В отличие от [11], у двухслойных пленок LiP(O,N)₃/LiPON не наблюдается рост ионной проводимости при увеличении толщины граничного слоя LiPON в широком диапазоне значений, что может указывать на отсутствие изменений, которые имеют место при наличии обедненного литием интерфейса. Вместе с тем, относительно низкая концентрация Li в объеме LiP(O,N)₃ препятствует сокращению толщины двойного слоя и достижению высоких значений удельной электрической емкости, а эффект от использования граничного слоя LiPON в полученных в настоящей работе образцах проявляется не в стабилизации интерфейса, а в увеличении концентрации Li. Промежуточный слой LiPON толщиной ~ 200 нм обеспечивает повышенную на порядок величины емкость конденсаторных ячеек и сохранение высокой ионной проводимости пленок электролита LiP(O,N)₃.

5. Заключение

Тонкие пленки литий-проводящего электролита LiP(O,N)₃, полученные методом анодного испарения LiPO₃ в дуге низкого давления (1 Па), характеризуются высокой подвижностью ионов ($3 \cdot 10^{-3}$ см²/(В·с)), обеспечивающей ионную проводимость ~ $1.7 \cdot 10^{-5}$ См/см. Относительно низкая концентрация ионов Li в пленках (~ 10^{16} – 10^{17} см³) обуславливает повышенную, по сравнению с LiPON, толщину двойного электрического слоя на границе с контактным электродом и, как следствие, невысокую удельную емкость конденсаторной структуры (~ 0.3 мкФ/см²), тогда как повышенная подвижность ионов обеспечивает меньшую скорость снижения удельной емкости с увеличением частоты прикладываемого напряжения. Локальное увеличение концентрации ионов Li введение промежуточного слоя LiPON (~ 10^{19} см⁻³) обеспечивает рост удельной емкости на порядок величины, высокая ионная проводимость сохраняется при толщине слоя до 200 нм.

6. Литература

- [1] 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
- [2] N. A. Kyeremateng, et al., Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics, *Nature Nanotechnology*, vol. **12**, 7, 2016; doi: 10.1038/nnano.2016.196
- [3] A. Yu, V. Chabot, J. Zhang, *Electrochemical supercapacitors for energy storage and delivery. Fundamentals and applications*, Boca Raton: CRC Press, 2013.
- [4] V. Sallaz, et al., Assessing the potential of LiPON-based electrical double layer microsupercapacitors for on-chip power storage, *J. Power Sources*, vol. **451**, 227786, 2020; doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227786
- [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] С. Каменецких и др., Получение тонких пленок допированного азотом твердого электролита LiPO₃ в парогазовой плазме, *Proceedings of 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2024) | Tomsk, 16-21 September, Russia*, 1107–1112, 2024.

- [7] 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
- [8] Kamenetskikh, et al., 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] 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
- [10] S. Braun, et al, Thermodynamically Consistent Model for Space-Charge-Layer Formation in a Solid Electrolyte, *J. Phys. Chem. C*, vol. **119**(39), 22281, 2015; doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02679
- [11] 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