

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

*А.С. Каменецких<sup>1,2</sup>, Н.В. Гаприлов<sup>1</sup>, П.В. Третников<sup>1,\*</sup>*

<sup>1</sup>*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup>*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  $\text{LiPO}_3$  в дуге низкого давления, на порядок величины превосходит проводимость наиболее известного аналога –  $\text{LiPON}$ , однако удельная электрическая емкость конденсаторной ячейки с  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  на два порядка величины меньше ( $\sim 0.3$  мкФ/см<sup>2</sup>), что обусловлено относительно низкой концентрацией свободных носителей заряда в пленках. Показано, что в двухслойной структуре, включающей слой  $\text{LiPON}$  толщиной  $\sim 0.2$  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 ( $\text{LiPON}$ ) обладал удельной емкостью  $50$  мкФ/см<sup>2</sup> 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  $\text{LiPON}$  имеют в аморфном состоянии, что позволяет синтезировать их при пониженной температуре, обеспечивать низкий уровень внутренних напряжений и высокую адгезионную прочность. Однако ионная проводимость  $\text{LiPON}$   $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  См/см [5] уступает ряду кристаллических электролитов. Для достижения высоких значений плотности энергии и мощности необходим определенное баланс между концентрацией свободных ионов  $\text{Li}$  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  $\text{Li}$  в потоке осаждаемых частиц, и использованием прекурсора  $\text{LiPO}_3$ , имеющего более короткие структурно-химические единицы, чем ортофосфат лития ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) [7]. Однако, удельная емкость двойного слоя в таких системах ниже, чем у  $\text{LiPON}$ . 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  $\text{LiP(O,N)}_3$  и  $\text{LiPON}$  и структур, включавших слой  $\text{LiPON}$  толщиной  $\sim 0.1\text{--}1$  мкм, сформированный на границе с контактным электродом и электролитом  $\text{LiP(O,N)}_3$  толщиной 1 мкм.

## 2. Методика эксперимента

Тонкие пленки  $\text{LiP(O,N)}_3$  и  $\text{LiPON}$  получали методом анодного испарения прекурсоров  $\text{LiPO}_3$  и  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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  $\text{Li}$  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  $\text{LiP(O,N)}_3$  и  $\text{LiPON}$  толщиной 1 мкм и двухслойными пленками, включавшими слой  $\text{LiPON}$ , толщину которого изменяли от 0.2 до 1.6 мкм, и слой  $\text{LiP(O,N)}_3$  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 ( $\epsilon$ ) 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  $\Delta U$  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  $\text{Li}$ , обеспечиваемой регулировкой тока разряда на анод-тигель, были получены пленки твердого электролита  $\text{LiP(O,N)}_3$ , существенно отличающиеся концентрацией ( $n$ ) и подвижностью катионов ( $\mu$ ) (Рис. 1). С увеличением тока разряда от 0 до 7.5 А, сопровождающегося ростом доли свободного  $\text{Li}$  от  $\sim 0.1$  до 0.9 [6], величина  $n$  возрастает с  $\sim 1 \cdot 10^{16}$  до  $2 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ . Дальнейшее увеличение тока разряда приводило к снижению  $n$ . В пленках достигается высокие значения  $\mu \sim 3 \cdot 10^{-3}$   $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , величина которой снижается с увеличением тока разряда. В дальнейших экспериментах синтезировали пленки  $\text{LiP(O,N)}_3$  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  $\text{LiPON}$  в двухслойных

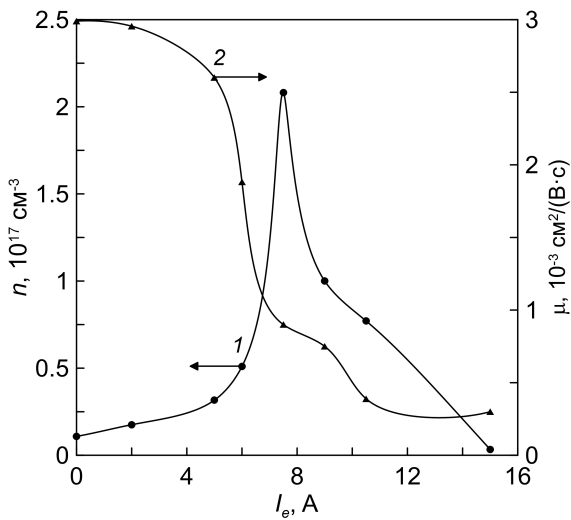


Рис. 1. Зависимости концентрации свободных катионов (1) и их подвижности (2) в  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  пленках от тока разряда.

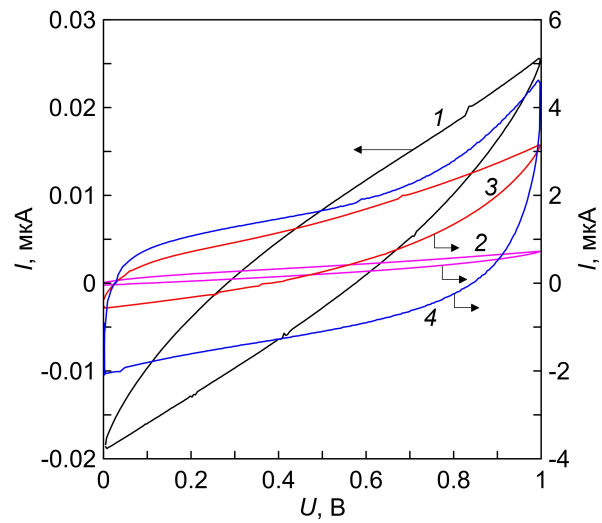


Рис. 2. ЦВА характеристики  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  (1),  $\text{LiPON}$  (4) и  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3/\text{LiPON}$  (2, 3) структур. Толщина слоя  $\text{LiPON}$ ; 2 – 0.2; 3 – 1.6 мкм.

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

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

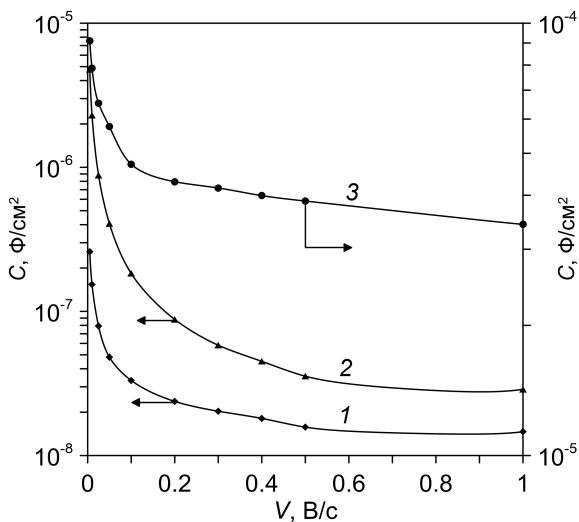


Рис. 3. Зависимости удельной емкости образцов с  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  (1),  $\text{LiPON}$  (3) и  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3/\text{LiPON}$  (2) пленками от скорости развертки напряжения.

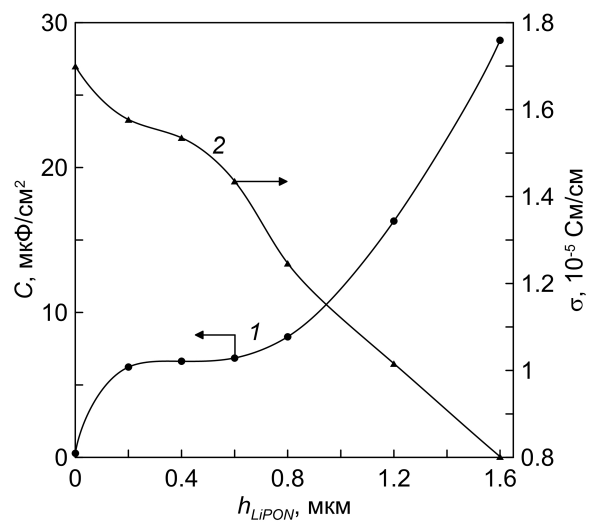


Рис. 4. Зависимости удельной емкости конденсаторных ячеек (1) и ионной проводимости  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3/\text{LiPON}$  пленок (2) от толщины слоя  $\text{LiPON}$ .

Удельная емкость образцов  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  слабо зависит от толщины слоя  $\text{LiPON}$  в диапазоне значений 0.2–0.6 мкм и составляет  $\sim 6.5 \cdot 10^{-6}$  Ф/см<sup>2</sup> (Рис. 4). С увеличением толщины слоя  $\text{LiPON}$  более 0.6 мкм удельная емкость существенно возрастает вплоть до  $2.9 \cdot 10^{-5}$  Ф/см<sup>2</sup> (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  $\text{Li}$  в электролите приводит к сокращению толщины двойного слоя. Для модельного электролита  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  уменьшение параметра  $\lambda$  на два порядка величины (до  $10^{-5}$ ), эквивалентное повышению  $n$  в  $10^4$  раз, сопровождалось сокращением толщины двойного слоя на 10% вплоть до значений  $\sim 10$  нм. Также отмечается, что снижение  $\lambda$  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  $\text{Li}$  в потоке осаждаемых частиц сопровождается значительным изменением как концентрации катионов в электролите ( $1 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>) (Рис. 1), так и его относительной диэлектрической проницаемости (4-10). Расчетные значения параметра  $\lambda$  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  $\lambda$  и удельной емкости конденсаторных ячеек в функции тока разряда коррелируют с изменением толщины двойного слоя. Значения  $\lambda$  существенно ниже, чем для электролита  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ , однако они превышают таковые для  $\text{LiPON}$ . По оценкам, проведенным с использованием данных [8, 11], величина  $\lambda$  для пленок  $\text{LiPON}$  толщиной 1 мкм составляет  $\sim 10^{-9}$ .

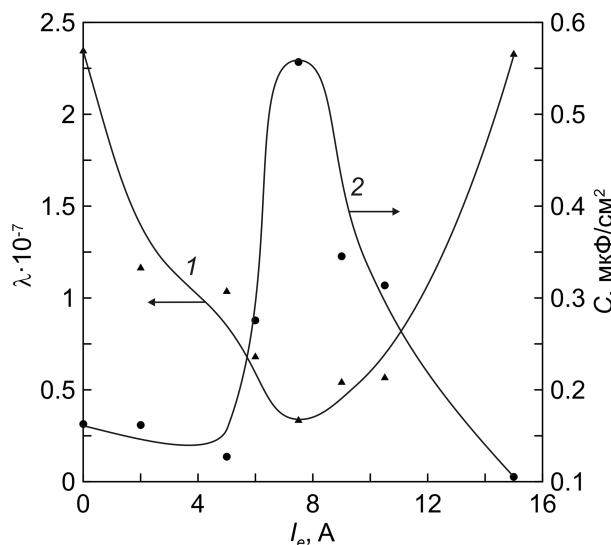


Рис. 5. Зависимости параметра  $\lambda$  пленок  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  (1) и удельной емкости образцов (2) от тока разряда.

Сопоставляя параметры пленок (Таблица 1), необходимо отметить, что пленки  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  характеризуются повышенной ионной проводимостью, обеспечиваемой подвижностью ионов  $\text{Li}$ , величина которой на четыре порядка выше, чем у  $\text{LiPON}$ , однако имеют низкую концентрацию свободных носителей заряда. Несмотря на относительно низкие значения диэлектрической проницаемости  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$ , невысокая концентрации носителей зарядов в пленках обуславливает увеличенную толщину двойного слоя и, как следствие, низкую удельную емкость конденсаторных ячеек. Внедрение слоя  $\text{LiPON}$  в конденсаторную структуру с  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  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  $\text{Li}$  в прекурсор пленок  $\text{LiPON}$ : в  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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 ( $\sigma$ ), подвижности ( $\mu$ ) и концентрации ( $n$ ) свободных носителей заряда, диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и параметра двойного слоя ( $\lambda$ ) пленок.

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

Наиболее сильно эффект внедрения слоя  $\text{LiPON}$  проявляется при низкой частоте прикладываемого напряжения (скорости развертки напряжения). Влияние этого параметра на удельную емкость обусловлено ограниченной скоростью перемещения ионов  $\text{Li}$  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  $\tau$ . 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  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  обуславливает меньшее значение  $\tau$  по сравнению с образцами  $\text{LiPON}$ , что проявляется в более широком диапазоне изменения скорости развертки напряжения, в пределах которого наблюдается наиболее существенное снижение удельной емкости (Рис. 3).

Увеличение толщины слоя  $\text{LiPON}$  в двухслойных образцах с  $\text{LiP}(\text{O},\text{N})_3$  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  $\text{LiPON}$  свыше 0.6 мкм характеристики образцов в значительной степени начинают определяться слоем  $\text{LiPON}$ , что проявляется в существенном росте удельной емкости и снижении ионной проводимости.

Эффект снижения ионной проводимости двухслойных пленок с  $\text{LiPON}$  наблюдался в работе [11]. Исследованные пленки  $\text{LiPON-hc}$ , полученные методом магнетронного распыления вне активной зоны разряда, характеризовались повышенными значениями ионной проводимости ( $6.7 \cdot 10^{-6} \text{ См/см}$ ) и концентрации ионов  $\text{Li}$  ( $3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Двухслойные образцы включали также буферный слой  $\text{LiPON-st}$ , 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)<sub>3</sub>/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)<sub>3</sub> 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)<sub>3</sub>.

## 5. Заключение

Тонкие пленки литий-проводящего электролита LiP(O,N)<sub>3</sub>, полученные методом анодного испарения LiPO<sub>3</sub> в дуге низкого давления (1 Па), характеризуются высокой подвижностью ионов ( $3 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/(В·с)), обеспечивающей ионную проводимость ~  $1.7 \cdot 10^{-5}$  См/см. Относительно низкая концентрация ионов Li в пленках (~  $10^{16}$ – $10^{17}$  см<sup>3</sup>) 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/см<sup>2</sup>), 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<sup>-3</sup>) 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 LiPO<sub>3</sub> 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  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  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