

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

И. В. Капура¹⁾, А. А. Корбан²⁾

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь, ivankapurapl@gmail.ru*

²⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь, korban20@bk.ru*

Научный руководитель — П.И. Гайдук, профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий

В работе представлены результаты исследования поверхностных структур и фазового состава тонких слоев LiCoO_2 (LCO) и LiPON, полученных методами магнетронного и электронно-лучевого осаждения. Методом Резерфордовского обратного рассеяния (РОР) установлено, что концентрация кобальта в полученных слоях составляет 5% - 8%, при этом кобальт залегает неравномерно по глубине пленки. Рентгенограммы от пленки LiPON указывают на то, что она имеет аморфную структуру с тенденцией нанокристаллического структурирования.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; магнетронное осаждение; растворяющая электронная микроскопия; Резерфордовское обратное рассеяние; рентгенофазный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время имеется тенденция на уменьшение размеров и увеличение ёмкости литий-ионных батарей, в связи с чем большой интерес вызывают тонкопленочные батареи в полностью твердотельном исполнении (ТБТИ).

Основными составляющими для ТБТИ являются LCO и LiPON, применяемые в качестве катодного материала и твердого электролита. Эти компоненты необходимо выполнять в тонкопленочном исполнении. Для изготовления таких пленок необходимо применять прецизионные вакуумные методы осаждения [2]. Методы электронно-лучевого и магнетронного осаждения позволяют определенным образом [3-4] осаждать тонкие слои с необходимым составом, в данном докладе приведены результаты исследования таких осаждений.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУР $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложек использовались слюда и пластины кремния, с ориентациями поверхности вдоль (100) или (111) плоскостей, и температурой подложки 20°C, 300-350°C. После подготовки поверхности проводи-

лось осаждение слоев LiCoO_2 магнетронным методом, первым слоем осаждали Mo толщиной $\sim 50\text{-}100$ нм. Образцы отжигали в условиях вакуума при температуре $400\text{-}450^\circ\text{C}$. Таким образом, были сформированы структуры Si\Mo\LCO. Магнетронное нанесение слоев LiPON толщиной ~ 1.6 мкм проводилось при давлении в рабочей камере, равном $0.50\pm 0.05 - 1.25\pm 0.05$ Па. Время осаждения составляло 4 часа. Методом электронно-лучевого осаждения были получены структуры LiCoO_2 с толщиной ~ 730 нм.

Элементный состав осажденных слоев LCO и LiPON измеряли методом Резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ на ускорителе Орхусского университета (Дания). Исследование структуры образцов проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии [4] на микроскопе FEI “Talos” F200X. Для изучения морфологии и структуры поверхностных слоев LiCoO_2 и LiPON в планарном и поперечном сечениях применялись методы растровой (сканирующей) электронной микроскопии, использовался прибор РЭМ S-4800. Исследования фазового состава покрытий проводились на дифрактометре ULTIMA IV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены спектры РОР, полученные от слоев LiCoO_2 толщиной $0,5 - 1$ мкм, нанесенных на подложку кремния методом электронно-лучевого испарения (ЭЛИ). В зависимости от режимов нанесения и отжига, происходит оттеснение основного компонента (Co) от границ раздела, что свидетельствует о частичной декомпозиции состава осажденной пленки LiCoO_2 (LCO). Концентрация кобальта в слоях составляет $5\% - 8\%$, при этом кобальт залегает в узком слое, неравномерно по глубине пленки.

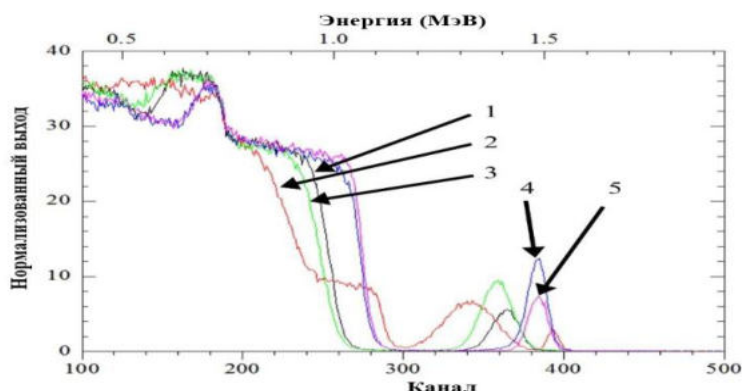


Рис. 1. Спектры РОР от слоев LCO, нанесенных на подложку кремния методом ЭЛИ. 1 – 15 %, 0,5 мкм, без отжига; 3 – 10 %, 1 мкм, без отжига; 4 – 10 %, 0,5 мкм, отжиг 400°C ; 2 – 15 %, 1 мкм, без отжига; 5 – 10 %, 0,5 мкм, в кислороде, но без плазмы, отжиг

Результаты РОР также предоставляют информацию о толщине осажденных слоев LCO, которые хорошо коррелируют с данными, полученными методом РЭМ. На рисунке 2 приведены микрофотографии, показывающие поперечные сечения структур Si/LiCo_xO_y в наклонной геометрии. Слои LiCo_xO_y осаждали при комнатной температуре на подложки кремния путем электронно-лучевого испарения. Испарение проводили при плазменном ассистировании. Состав газовой плазмы O₂/Ar при нанесении составлял 1/3 и 1/20 для образцов (а) и (б) соответственно. Хорошо видно, что толщина осажденных слоев, а также их микроструктура зависит от состава исходных таблеток испаряемого порошка, а также от состава газовой плазмы. Слои большей толщины получены при испарении из таблеток состава LiCoO₂ + 10 % Li₂CO₃ при соотношении O₂/Ar в плазме 1/20. В дополнение, слой LiCo_xO_y в образце (б) имеет более выраженную столбчатую структуру, что, по-видимому, является положительным признаком для катодного слоя.

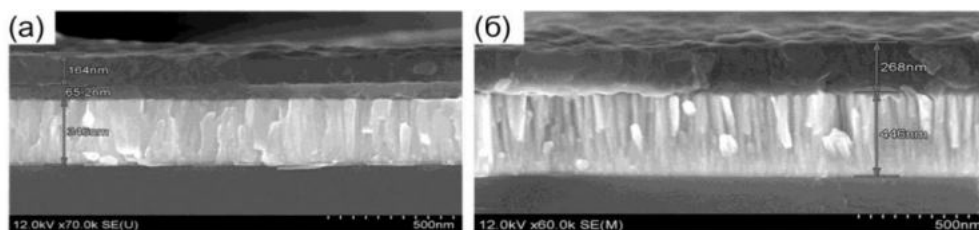


Рис. 2. Микрофотографии РЭМ структур LiCo_xO_y на кремнии, полученных методом ЭЛИ таблеток различного состава:

а - таблетка стандартного состава, б – таблетка состава LiCoO₂ + 10 % Li₂CO₃

Спектры рентгеновской дифракции от образцов не имеют заметных пиков от LCO, что может свидетельствовать об их аморфной структуре. Термический отжиг при температуре 600 °С – 800 °С приводит к кристаллизации слоев и появлению фазы LCO.

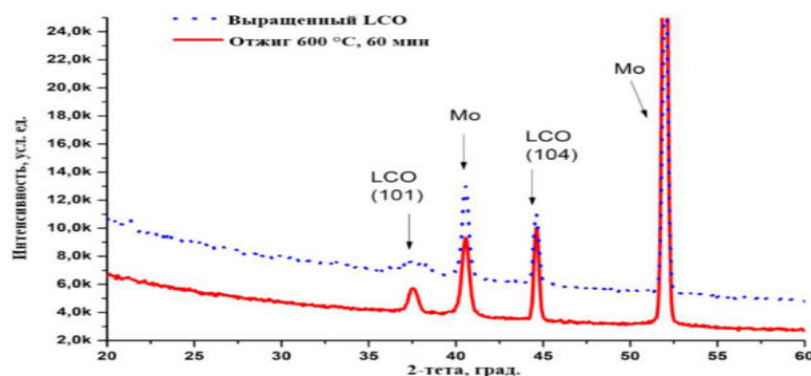


Рис. 3. Типичные рентгенограммы от слоев LCO после их осаждения и последующего термического отжига

Данные ПЭМ-исследований слоя LiPON (рис. 4(а)) демонстрируют пористую структуру почти аморфного слоя LiPON в приповерхностной области.

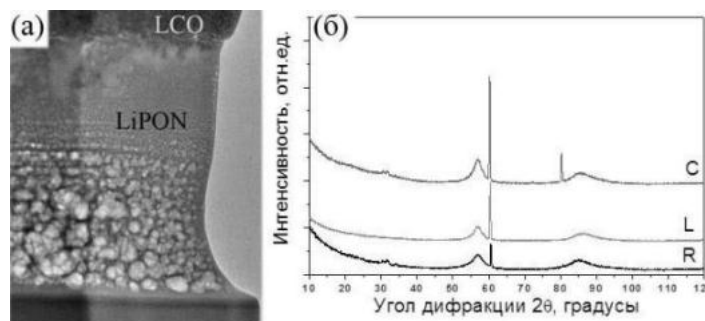


Рис. 4. Структурно-фазовое состояние магнетронно-осажденного слоя LiPON:
а - светопольное Х-ПЭМ-изображение структуры, б – рентгенограммы

Рентгенограммы от пленки LiPON (рисунок 4 б), получены от образцов, осажденных в одном цикле напыления. Большая ширина дифракционных пиков указывает на то, что пленки LiPON имеют аморфную структуру с тенденцией нанокристаллического структурирования (формирования ближнего порядка упорядоченности атомов).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом методами электронно-лучевого и магнетронного осаждения сформированы слои LiCoO_2 и LiPON, которые, по своим структурно-фазовым характеристикам и элементному составу пригодны для использования в ТБТИ. Методами РЭМ установлена столбчатая структура слоев LCO толщиной 446 нм. Показано, что полученные пленки LiPON обладают аморфной структурой.

Библиографические ссылки

1. Gray, F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications / F.M. Gray // VCH Publishers. 1991.
2. Gaiduk, P.I. Device for vacuum deposition of multi-component thin films of variable composition / P.I. Gaiduk, F.F. Komarov, V.S. Tishkov // Elektronika. 1997. V. 38. № 5. P. 26.
3. Чиу, К.Ф. Тонкие пленки оксида лития-кобальта, нанесенные при низкой температуре методом ионизированного магнетронного распыления / К.Ф. Чиу // Тонкие твердые пленки. 2007. 515 с.
4. Хирш, П. Электронная микроскопия тонких кристаллов / П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Уэлан. Москва: Мир, 1968. С. 575.