

06

Исследование структуры и состава кремниевых микроструктур, подвергшихся циклическому внедрению и экстракции лития

© Е.В. Астрова,¹ Г.В. Ли,¹ А.В. Парфеньева,¹ А.М. Румянцев,¹ В.В. Жданов,¹
С.И. Павлов,¹ В.С. Левицкий,^{1,2} Е.И. Теруков,^{1,3} В.Ю. Давыдов¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ ООО „НТЦ ТПП“ при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН,
194064 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: east@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 26 августа 2014 г.)

Методами электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и комбинационного рассеяния света проведены исследования кремниевых анодов литий-ионных аккумуляторов, подвергшихся циклическим испытаниям разной длительности. Показано, что наблюдаемая деградация разрядной емкости электродов, созданных на основе макропористого кремния, обусловлена процессами механического разрушения кремниевых стенок и формирования аморфной фазы Si-Li, которые возникают уже на начальной стадии испытаний. Установлено, что число трещин и степень разупорядочения кристаллической решетки кремния нарастают с числом циклов литирования и характеризуются неоднородностью распределения по высоте стенок, что свидетельствует о преимущественном внедрении лития в верхнюю часть структуры, примыкающую к сепаратору. На основе анализа спектров комбинационного рассеяния света проведено сравнение степени разупорядочения кристаллической решетки литированных образцов со стандартным аморфным кремнием.

Введение

В настоящее время проводится интенсивный поиск анодных материалов для создания литий-ионных аккумуляторов нового поколения с более высокими энергетическими характеристиками [1]. Большое внимание уделяется кремнию как материалу, обладающему рекордной теоретической емкостью 4200 mAh/g [2], более чем на порядок превышающей теоретическую емкость 372 mAh/g графита в соединении LiC₆. Основным препятствием к использованию кремния является быстрая деградация электрода в процессе циклической интеркаляции/деинтеркаляции лития. Это происходит из-за того, что внедрение большого количества лития (более 4 атомов лития на атом кремния) сопровождается трех-четырёхкратным увеличением удельного объема образующегося сплава. Возникающие при периодическом внедрении и экстракции лития гигантские напряжения разрушают кристаллическую решетку кремния.

Хорошей устойчивостью к интеркаляции/деинтеркаляции лития обладают тонкпленочные кремниевые аноды толщиной 1–2 μm [3]. Однако присущая им емкость на единицу плоской поверхности электрода Q_s невелика (< 1 mAh/cm²). Известно также, что устойчивость к периодическому изменению объема можно повысить, если использовать Si-частицы малого размера. А если изготовить трехмерную решетку, состоящую из нано- или микроразмерного Si, то можно повысить и Q_s . В частности, было показано, что долговечность кремниевых анодов существенно увеличивается, если они состоят

из Si-нанопроволок, изготовленных ростовыми методами (bottom-up) [4]. Более перспективной технологией получения Si-микроструктур разнообразной архитектуры являются методы травления (top-down) [5]. Среди них особое место занимает технология электрохимического травления монокристаллического кремния, позволяющая изготовить микроструктуры с вертикальными стенками. Такие структуры характеризуются большим отношением глубины макропор к их диаметру (> 200) и называются высокоаспектными. Главным преимуществом высокоаспектных микроструктур является большое значение $Q_s = 20–60 \text{ mAh/cm}^2$ [6]. Значительный прогресс в технологии микроструктурных кремниевых анодов был достигнут группой Феля [5,7], однако вопрос оптимизации архитектуры и размера составляющих ее кремниевых элементов требует исследования и понимания превращений, происходящих в анодном материале при электрохимическом литировании.

Настоящая работа посвящена *ex-situ* исследованию кремниевых микроструктур, подвергшихся циклическому внедрению и экстракции лития.

Образцы

На основе макропористого кремния были изготовлены два типа анодов: с цилиндрическими порами и зигзагообразными стенками. Оба типа структур подверглись циклическим испытаниям разной длительности. Макропоры были получены с помощью электрохимического

Таблица 1. Параметры образцов

№ образца	Период решетки a , μm	Тип структуры	Пористость p , %	Толщина стенки t , μm	Высота стенки l , μm	Площадь образца S , cm^2	Масса, mg	Плотность тока заряда/разряда j , mA/cm^2	Начальная разрядная емкость Q , mAh/g	Число циклов
G6a	8	Круглые макропоры	20	5.4	100	0.28	5.28	0.35	1500	8
10-4	8	Круглые макропоры	54	3.2	54	0.38	2.21	2.63	2200	87
3G	4	Зигзаг	80	0.5	200	1.08	20	0.74	1290	3
10-1	4	Зигзаг	88	0.3	21	0.38	0.22	0.21	2700	182

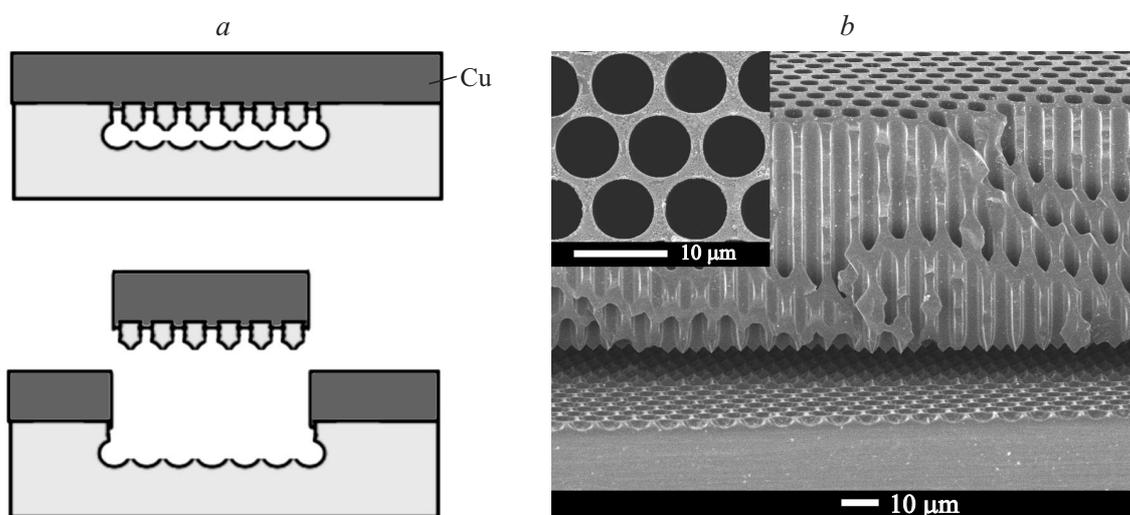


Рис. 1. Технология изготовления анодов с пористым слоем малой высоты: a — схема процесса отделения пористого слоя от подложки, b — электронное изображение поперечного сечения макропористой структуры (аналог образца 10-4). На вставке показан вид образца сверху.

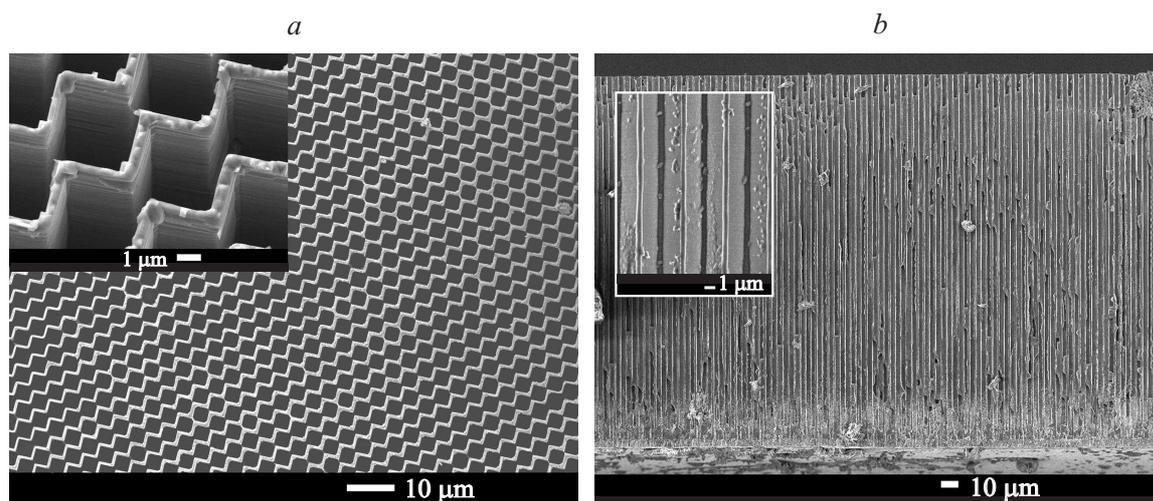


Рис. 2. Зигзаг-структура образца 3G: a — вид сверху (на вставке увеличенное SEM-изображение под углом 20°), b — поперечное сечение электрода, расколото вдоль гофрированных стенок (на вставке увеличенное изображение кремниевых стенок).

травления n -Si(100) в режиме подсветки с обратной стороны пластины [8]. Для этого на поверхности образцов создавались затравочные ямки, организованные

в гексагональную решетку с периодом $a = 8$ или $4 \mu\text{m}$. Для анодирования использовался Si с удельным сопротивлением соответственно 15 и $5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Диаметр

пористой области составлял 18 mm. В табл. 1 приведены параметры исследованных образцов. Поры с вертикальными стенками травились на глубину 20–210 μm . Из пористых слоев с высокими стенками (глубина пор $l \geq 100 \mu\text{m}$) изготавливали мембрану, вскрывая поры путем механического удаления подложки (образцы G6a и 3G). Для образцов 10-4 и 10-1 с меньшей глубиной пор применялась другая технология: в конце процесса анодирования увеличивали плотность тока, что приводило к расширению нижней части пор и слиянию их в единую полость, по которой после создания медного контакта кремниевая микроструктура отделялась от подложки (рис. 1, а). Структуру образцов с круглыми в сечении порами можно видеть на рис. 1, b.

Для получения зигзаг-структур по предложенной нами технологии [9] использовалась дополнительная обработка макропористого кремния в анизотропном травителе, в результате которой поперечное сечение пор приобретало форму квадрата, стороны которого были образованы медленно травящимися плоскостями. Зигзаг-структура образцов 3G и 10-1 была изготовлена с помощью обработки в травителе, состоящем из водного раствора КОН и изопропилового спирта. При этом кремниевые стенки структуры были ориентированы параллельно кристаллографическим плоскостям (110). Токосъемный контакт для всех исследованных структур получали гальваническим осаждением меди толщиной 20–50 μm , предварительно напылив адгезионный слой Cu с подслоем Cr. Затем из пористой части образцов вырезали круглый анод диаметром 6–12 mm. Изображение анода на основе зигзаг-структуры приведено на рис. 2.

Электрохимические испытания

Испытания анодов 10-4, 3G и 10-1 проводились в двухэлектродных ячейках с использованием стэндов СТ-3008W-5V10 mA фирмы Neware. Аноды помещались в дисковые корпуса габарита CR2032. Противоэлектродом служил металлический литий, в качестве электролита использовался состав TC-E810 (Tinci) на основе LiPF_6 . Сепаратор состоял из трех слоев: двух слоев Celgard 2325 и нетканого полипропилена толщиной 160 μm между ними. Образец G6a испытывался в трехэлектродной ячейке с использованием электролита на основе LiClO_4 [10]. Сборка ячеек проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе с контролируемой влажностью ($< 10 \text{ ppm}$). Зарядка и разрядка ячейки проводились в гальваностатическом режиме током, указанным в табл. 1, диапазон изменения напряжения в каждом цикле составлял 10 mV–2 V.

Образцы 3G и G6a извлекались из ячейки соответственно после 3-го и 8-го цикла, а образцы 10-4 и 10-1 прошли длительные испытания: по 87 и 182 цикла литирования/делитирования (табл. 1). На рис. 3 и 4 показаны разрядные и зарядно-разрядные кривые для

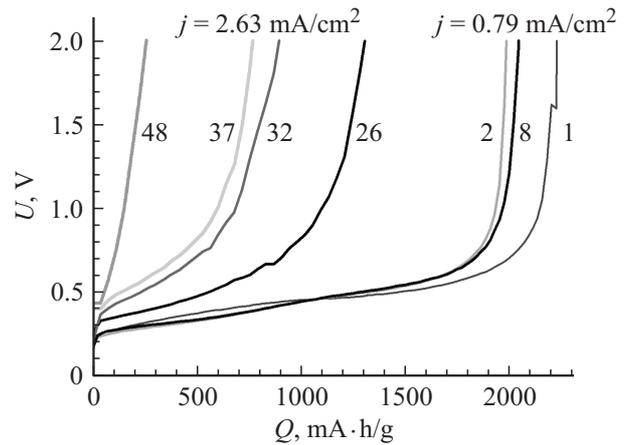


Рис. 3. Разрядные кривые образца 10-4 для нескольких циклов. Номера циклов и плотность тока указаны возле кривых.

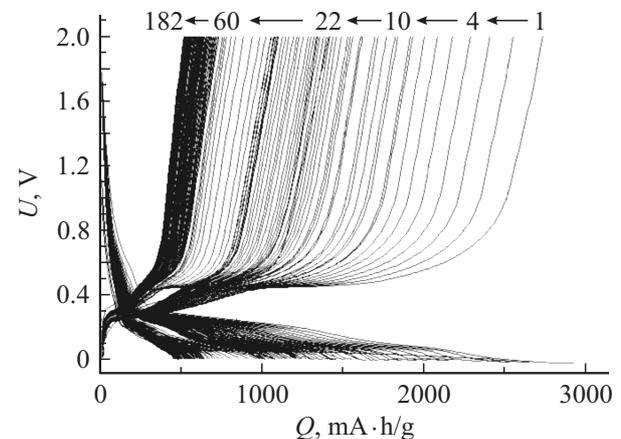


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые для образца 10-1. Числа над кривыми указывают номер цикла.

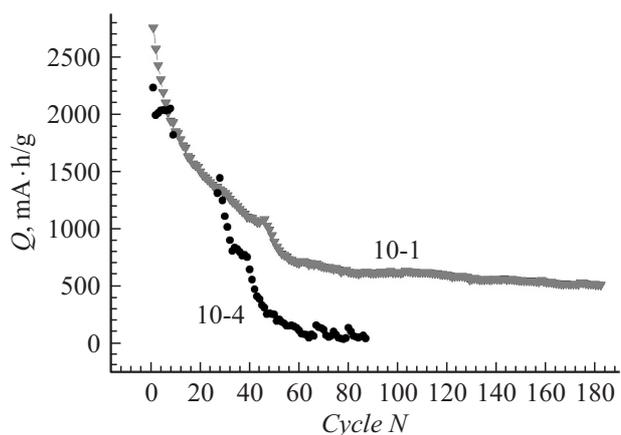


Рис. 5. Зависимость удельной разрядной емкости анодов 10-4 и 10-1 от номера цикла.

образцов 10-4 и 10-1, а на рис. 5 изменение их удельной разрядной емкости от числа циклов.

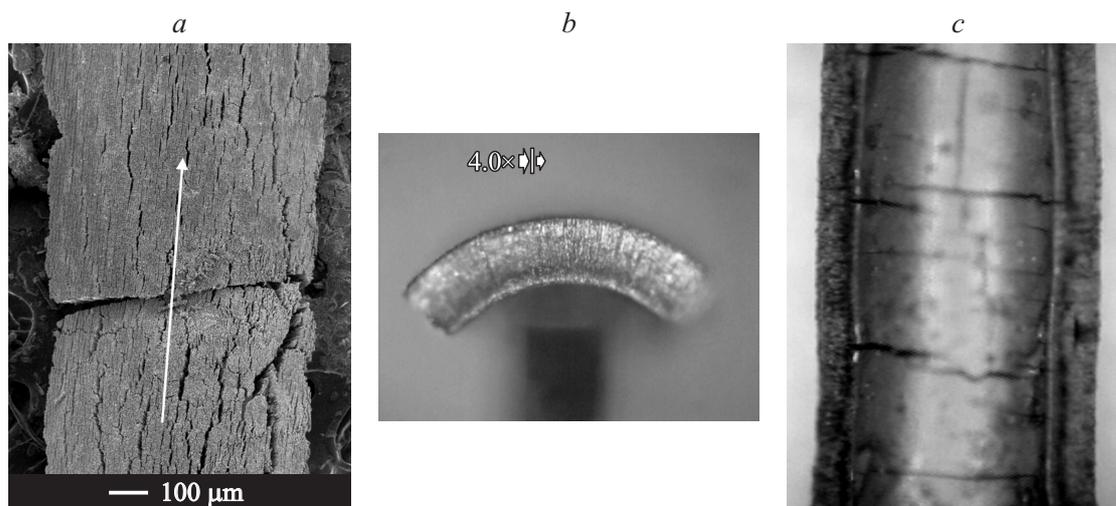


Рис. 6. Фрагмент электрода 3G в виде полутрубки: *a* — вид с выпуклой стороны, *b* — сечение поперек оси полутрубки, *c* — вид с вогнутой стороны. Стрелкой указано направление линий зигзага.

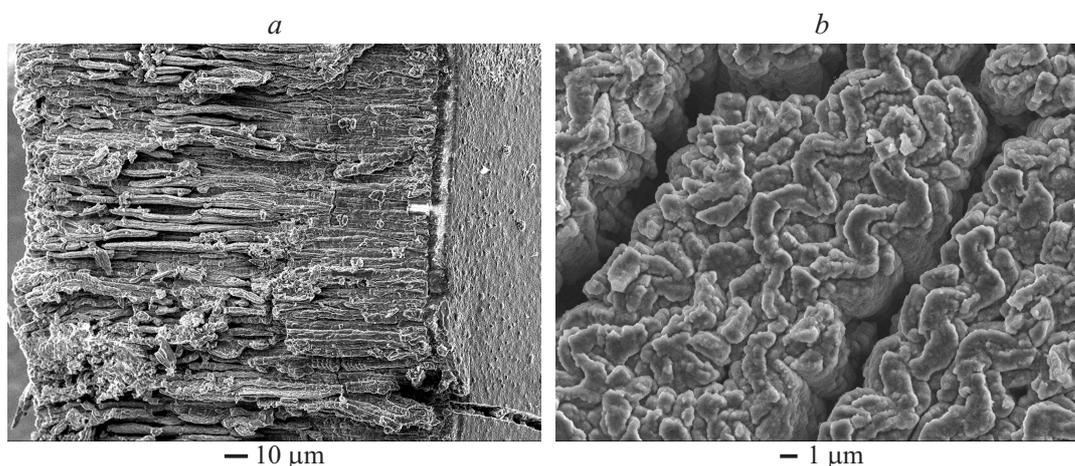


Рис. 7. SEM-изображение образца 3G после испытаний до удаления SEI: *a* — край полутрубки (поперечное сечение), *b* — вид со стороны кремния.

Из рисунков видно, что зарядно-разрядные кривые имеют типичный для кремния вид. Максимальная емкость на начальных циклах испытаний составляла 2700 и 2200 mAh/g и упала к концу испытаний до 500 mAh/g для анода 10-1 и до 40 mAh/g для анода 10-4.

После окончания испытаний аноды извлекались из корпуса, отмывались от электролита в ацетоне, а для удаления SEI обрабатывались в водном растворе HCl (1:1). Обнаружилось, что образцы стали чрезвычайно хрупкими, покрылись трещинами и легко рассыпались на малые фрагменты.

Оптическая и электронная микроскопии

Диагностика образцов проводилась с помощью оптического микроскопа Nikon и электронного микроскопа JSM 7001F (JEOL), оснащенного системой PCMA

Oxford Instruments INCA PentaFETx для рентгеноспектрального микроанализа.

Рассмотрим образец 3G. Его фрагменты размером порядка 1 mm имели изогнутую форму в виде цилиндрической полутрубки (рис. 6), ось которой совпадала с направлением линии зигзагов (рис. 6, *a*). Сторона, покрытая медью, была вогнутой, а кремниевая микроструктура выпуклой. Такой изгиб свидетельствует о растягивающих напряжениях в верхней части анода и о сжимающих напряжениях в нижней части, примыкающей к медному контакту.

На краях полутрубки (рис. 6, *c*) можно видеть кремниевый слой, который по существу представляет собой поперечное сечение зигзаг-структуры. На рис. 7, *a* приведено увеличенное электронное изображение этого поперечного сечения, на котором можно заметить, что разрушению подверглись лишь наружные части ано-

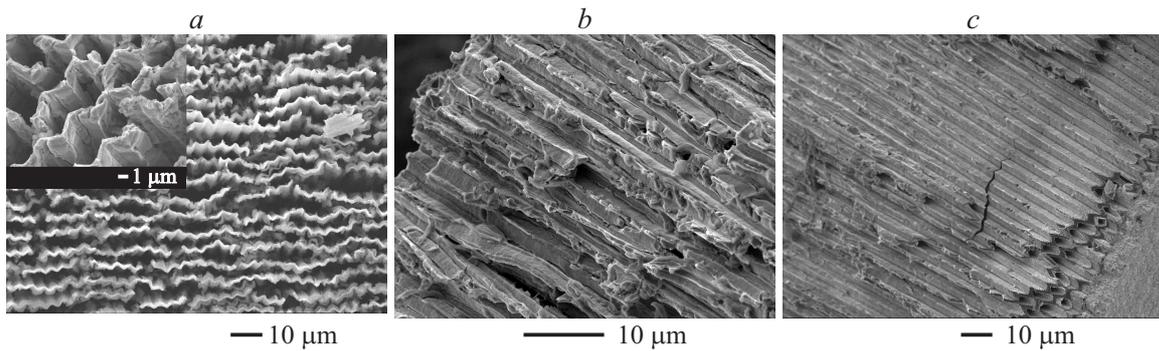


Рис. 8. Образец 3G после удаления SEI: вид сверху (на вставке увеличенное изображение под углом к нормали) — *a*; участки поперечного сечения на разном расстоянии от медного контакта: *b* — в верхней части структуры, *c* — в нижней части, вблизи медного контакта.

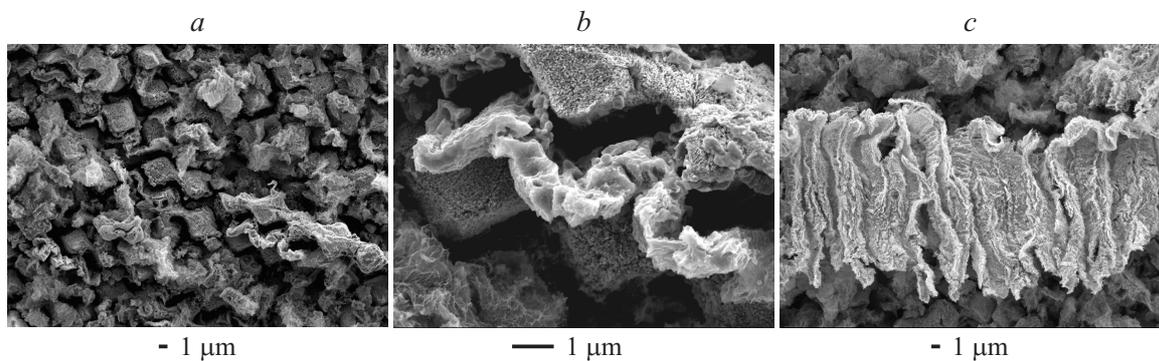


Рис. 9. Образец 10-1 после 182 циклов литирования, обработанный в HCl: *a* — общий вид, *b* — вид сверху на зигзагообразную кремниевую стенку, *c* — кремниевая стенка, вид сбоку.

да, обращенные к сепаратору (левая часть рис. 7, *a*). На изображении с выпуклой стороны (рис. 7, *b*) видны зигзагообразные стенки, деформированные и утолщенные (утолщение в ~ 3 раза относительно исходного размера). Как уже отмечалось нами ранее [10], это связано с формированием слоя SEI (Solid-Electrolyte Interface). Разбухание кремниевых стенок структуры приводит к сужению каналов для проникновения электролита вплоть до практически полного их перекрытия (рис. 7, *b*).

После удаления SEI стенки структуры стали тоньше, достигнув $0.8 \mu\text{m}$, а линии зигзагов стали видны лучше (рис. 8, *a*). На поперечном сечении различие между верхней и нижней частями структуры проявились еще более отчетливо, чем до удаления SEI (рис. 8, *b* и *c*). Разрушение кремниевых стенок произошло в основном в верхней части анода на расстоянии менее $100 \mu\text{m}$ от поверхности, в то время как нижняя часть сохранила свою регулярную структуру со стенками практически такой же толщины, что и в исходном образце.

Морфология пористой структуры остальных образцов исследовалась после удаления SEI. Зигзаг-структура анода 10-1, прошедшего длительные испытания, претерпела существенные изменения. Из рис. 9 видно, что кремниевые стенки разрушились, и на снимке зигзаги едва

можно обнаружить. Вид сбоку на гофрированную стенку структуры (рис. 9, *c*) демонстрирует произошедшее изменение ее формы.

Аналогичная картина наблюдалась и для образцов с порами круглого сечения: относительно небольшое искажение регулярной структуры в образце 6Ga после 8 циклов литирования (рис. 10) и значительные нарушения в структуре образца 10-4 после 87 циклов в виде многочисленных трещин и разбухания стенок (рис. 11).

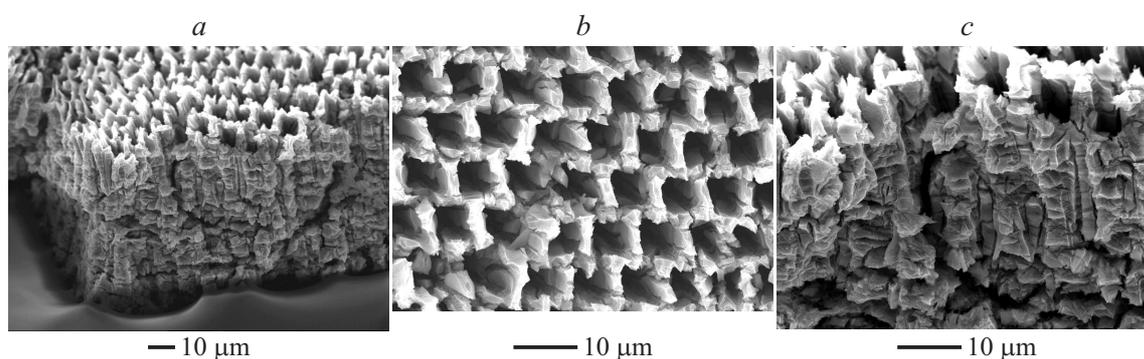
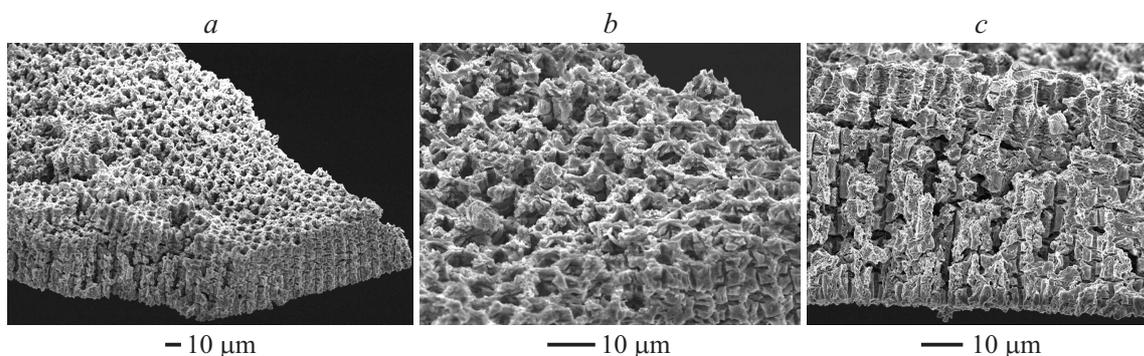
Если сравнить рис. 8 с 9 и рис. 10 с 11, то можно видеть, что разрушение кремниевых стенок происходит постепенно, но начинается уже после первых циклов литирования.

Состав анодов после испытаний

С помощью рентгеноспектрального микроанализа в электронном микроскопе был проанализирован состав образцов 3G и 10-4 после испытаний. Спектры записывались с участка структуры размером $10 \times 10 \mu\text{m}$ при энергии электронов 15 kV и сравнивались с эталонами. В табл. 2 приведены полученные данные о составе разных частей зигзаг-структуры 3G до и после удаления SEI. Из данных таблицы следует, что в результате литирования в составе анода появились углерод

Таблица 2. Состав электрода 3G после трех циклов литирования

Элемент	C SEI, at.%				Без SEI, at.%		
	Поверхность	поперечное сечение			Поверхность	поперечное сечение	
		наружная часть	внутренняя часть	средняя часть		наружная часть	внутренняя часть
1	2	3	4	5	6	7	8
C _к	27.54	36.43	39.23	39.90	10.59	54.77	—
O _к	65.46	50.11	36.81	49.49	21.52	9.14	7.51
Si _к	7.01	12.79	2.50	8.93	67.89	36.09	90.61
Cu _к	—	0.67	21.46	1.62	—	—	1.88

**Рис. 10.** Образец 6Ga после 8 циклов литирования и обработки в HCl: *a* — общий вид, *b* — поры с лицевой стороны, примыкавшей к сепаратору, *c* — увеличенное изображение боковой стенки.**Рис. 11.** Фрагмент образца 10-4 после 87 циклов зарядки/разрядки и обработки в HCl: *a* — вид под углом, *b* — увеличенное изображение верхней поверхности, *c* — увеличенное изображение поперечного сечения.

и кислород. Литий, к сожалению, этим методом не регистрируется. Медь проникает в поры на некоторую глубину в процессе осаждения, она регистрируется в основном в нижней части структуры. При возбуждении наружной поверхности электрода (столбец 2 в табл. 2) обнаруживается очень мало кремния, а преобладающими элементами являются кислород и углерод. Надо полагать, что в этом случае состав характеризует пленку SEI, являющуюся продуктом восстановления электролита. Эта пленка по аналогии с углеродными материалами имеет сложный состав и содержит как неорганические, так и органические компоненты, на-

пример Li_2CO_3 , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $(\text{CH}_2\text{OLi})_2$ [11]. После удаления SEI содержание кремния в анализируемом материале существенно возрастает, однако видно, что SEI или какие-то его компоненты не полностью удаляются в соляной кислоте. В нижней части структуры ближе к медному контакту (столбец 8 в табл. 2) обнаружено мало кислорода и совсем не найдено углерода. Это дает основание полагать, что образование SEI там сильно затруднено. Данные столбцов 4 и 5, где обоих элементов много, не противоречат этому выводу, так как SEI мог образоваться на поперечном сечении полутрубки после того, как она треснула или

Таблица 3. Элементный состав образца 10-4 после 87 циклов литирования

Элемент	С SEI, at.%	Без SEI, at.%
C _K	24	4
O _K	68	10
Si _K	3	85
Cu _K	1	—
F _K	4	1

даже разделилась на отдельные фрагменты, находясь в ячейке.

Элементный анализ образца 10-4 до и после удаления SEI дает аналогичные данные (табл. 3): преобладание кислорода и углерода в слое SEI и кремния после удаления SEI. Небольшое количество фтора можно связать с использованием электролита на основе LiPF₆.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для изучения изменений в кристаллической решетке кремниевых структур, подвергнутых циклическому литированию, использовался метод комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800, совмещенном с конфокальным микроскопом (производство фирмы Jobin-Yvon Horiba). В качестве источников возбуждения использовались вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 nm) и линия излучения 785 nm инфракрасного диодного лазера. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром $\sim 1-2 \mu\text{m}$ на поверхности образца. Типичная плотность мощности не превышала 2.5 kW/cm^2 , чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов. Спектры КРС регистрировались на всех образцах до и после электрохимических испытаний. Измерения проводились как на поверхности анодов, так и на их поперечном сечении.

Спектры КРС, полученные на образцах до их электрохимических испытаний, были совершенно идентичными, поэтому в качестве исходного мы в дальнейшем будем рассматривать спектр только одного из этих образцов. На рис. 12 приведен спектр КРС исходной зигзаг-структуры и спектры четырех образцов, подвергнутых циклическому литированию.

Спектр исходной зигзаг-структуры (кривая 1) представлен одиночной линией с положением максимума на частоте 520.7 cm^{-1} , которая соответствует трижды вырожденному оптическому колебанию симметрии F_{2g} , разрешенному в спектре первого порядка объемного кристаллического кремния. Полуширина этой фоновой линии ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) близка по величине к ее значению, характерному для линии КРС монокристаллического

кремния, обладающего высоким структурным совершенством.

Спектры образцов 3G и G6a (кривые 2 и 3), подвергшихся коротким испытаниям, уже значительно отличаются от спектра исходной структуры. Видно, что в спектрах этих образцов также присутствует линия, характерная для кристаллического кремния (520.7 cm^{-1}), однако ее полуширина существенно превышает полуширину линии исходных образцов и варьируется в пределах от 4.5 до 7 cm^{-1} . Сканирование по площади поверхности анодов и их сколов выявило, что интенсивность этой линии различна для разных точек образцов 3G и G6a; при этом диапазон изменения ее интенсивности достигает 10 раз на каждом из образцов. Этот факт свидетельствует о неоднородности превращений в кремниевых структурах. Анализ спектров, измеренных в разных точках электрода по высоте, показывает, что наименьшей интенсивностью линия кристаллического кремния обладает в спектрах, полученных от верхних частей структур, примыкающих к сепаратору. На рис. 12 представлены спектры с минимальной интенсивностью указанной линии. Видно, что, в спектре образца G6a, который был подвергнут большему количеству циклов литирования, интенсивность линии кристаллического кремния больше, чем в образце 3G, что, возможно, связано с меньшей плотностью тока заряда/разряда при электрохимических испытаниях. Важной новой особенностью рассматриваемых двух образцов является появление в их спектрах широких структурированных полос, которые простираются в диапазоне от 70 до 550 cm^{-1} .

В спектрах образца 10-4 (87 циклов литирования, кривая 3) и образца 10-1 (182 цикла, кривая 4) линия, соответствующая кристаллическому кремнию, отсутствует. Спектры этих образцов представлены только широкими

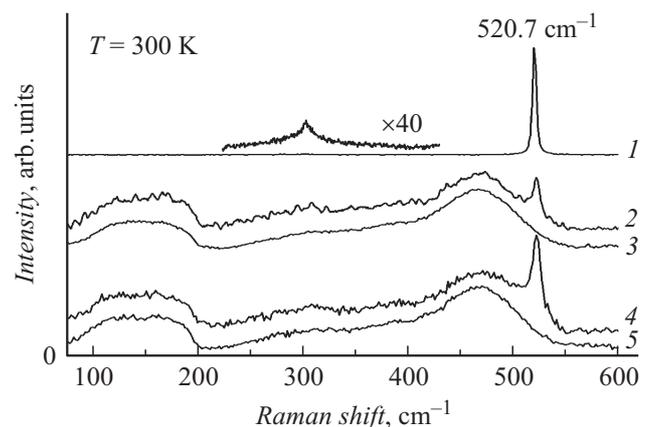


Рис. 12. Спектры КРС: 1 — исходной зигзаг-структуры образца 3G, 2 — образца 3G после 3 циклов литирования, 3 — образца 10-1 после 182 циклов, 4 — образца G6a после 8 циклов, 5 — образца 10-4 после 87 циклов. Длина волны возбуждения $\lambda = 532 \text{ nm}$, плотность мощности на образце $j = 2.5 \text{ kW/cm}^2$. Кривые 2–5 нормированы таким образом, чтобы амплитуды наиболее интенсивных полос в спектре были одинаковыми.

Таблица 4. Параметры моделирования спектров КРС

Параметры спектральных полос		Образец				
		3G (зигзаг) 3 цикла	G6A (макропоры) 8 циклов	10-1 (зигзаг) 182 цикла	10-4 (макропоры) 87 циклов	a-Si:H
Спектральное положение максимума полосы, cm^{-1}	TA	144	142	144	142	142
	LA	292	288	302	294	307
	LO	381	383	379	385	415
	TO	472	472	468	470	482
Ширина полосы на полувысоте, cm^{-1}	TA	80	75	76	72	88
	LA	65	58	70	57	71
	LO	87	103	64	89	102
	TO	77	66	73	65	55
I_{TA}/I_{TO}		0.62	0.66	0.65	0.66	0.57
I_{LA}/I_{TO}		0.29	0.27	0.31	0.29	0.26
$\Delta\theta, ^\circ$		13.3	13.5	15.1	14.3	9.5

Примечание. $\Delta\theta$ — это среднеквадратичное отклонение угла между валентными связями Si-Si.

полосами, форма которых аналогична наблюдаемым в спектрах образцов 3G и G6a, однако их интенсивность значительно выше.

Несомненно, что особенности, наблюдаемые в спектрах образцов, подвергнутых интеркаляции/деинтеркаляции лития, явно указывают на произошедшие структурные изменения в кристаллической решетке таких объектов. Действительно, значительное возрастание полуширины линии на частоте 520.7 cm^{-1} , обратная величина которой является мерой времени жизни фонона, свидетельствует о существенном увеличении количества структурных дефектов. Появление широких полос с максимумами вблизи $140, 300, 380$ и 470 cm^{-1} типично для спектров КРС образцов кремния, подвергнутых имплантации или высокоэнергетическому облучению [12–15]. Аналогичные широкие полосы наблюдаются и в спектре КРС аморфного кремния [16–18]. Во всех этих материалах дальний порядок (трансляционная симметрия) кристаллической решетки частично или полностью нарушена, что приводит к снятию запрета, накладываемого законом сохранения квазиимпульса ($q = 0$). Как следствие, фононы с любыми волновыми векторами разрешены в их спектрах КРС, которые в итоге воспроизводят плотность колебательных состояний кристаллического кремния. Полосы с максимумами вблизи частот $\omega_{TA} = 150 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega_{LA} = 310 \text{ cm}^{-1}$ связывают с областью дисперсии поперечной (TA) и продольной (LA) акустических фононных мод кристаллического кремния. Полосы с максимумами вблизи частот $\omega_{LO} = 410 \text{ cm}^{-1}$ и $\omega_{TO} = 480 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют области дисперсии продольной (LO) и поперечной (TO) оптических фононных мод [19–22]. В работах [23,24] было показано, что ширина и положение максимума TO-фонона в спектре КРС аморфного кремния отражают степень ближнего порядка в его структуре; было установлено также, что отношение интегральных интенсивностей I_{TA}/I_{TO}

коррелирует с изменениями в среднем порядке, а отношение интегральных интенсивностей I_{LA}/I_{TO} связано с величиной структурных дефектов и напряжений.

На рис. 13 представлен спектр КРС пленки аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 200 nm , выращенной методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на кварцевой подложке, и результат его моделирования с использованием составляющих, пропорциональных плотности TA, LA, LO и TO колебательных состояний кристаллического кремния. На этом же рисунке в качестве примера представлены спектры КРС образцов 10-4 и 10-1, подвергнутых большому количеству циклов литирования, и результаты их моделирования. Внешняя схожесть этих спектров со спектром аморфного кремния позволяет рассчитывать,

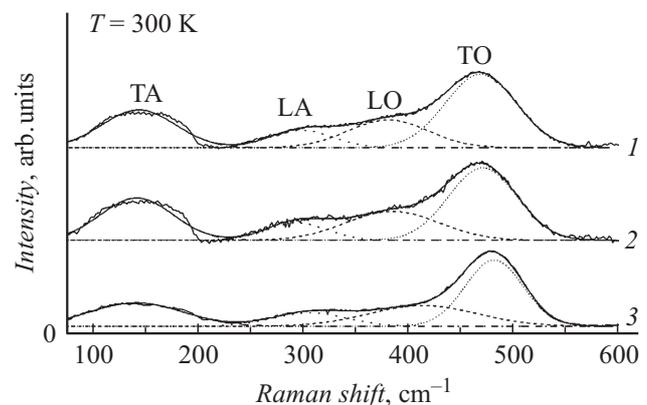


Рис. 13. Экспериментальные спектры КРС образца 10-1 (кривая 1), образца 10-4 (кривая 2) и образца аморфного гидрогенизированного кремния (кривая 3). Длина волны возбуждения $\lambda = 532 \text{ nm}$, плотность мощности на образце $j = 2.5 \text{ kW/cm}^2$. Пунктиром показаны составляющие спектра КРС, а сплошными линиями — восстановленные на их основе модельные спектры.

что их моделирование может быть выполнено по той же процедуре, что и для аморфного кремния. Чтобы получить полную картину изменений в кристаллической решетке всех образцов, подвергнутых электрохимическим испытаниям, мы суммировали в табл. 4 параметры моделирования экспериментальных спектров совместно с параметрами моделирования спектра аморфного кремния и проанализировали полученные данные подобно тому, как это было сделано для аморфного кремния в работах [19,20,23,24].

Анализируя полученные результаты, можно отметить, что частоты максимумов полос ТО в спектрах литированных образцов ($470\text{--}472\text{ см}^{-1}$) лежат существенно ниже, чем положение максимума этой же полосы в спектре аморфного кремния (482 см^{-1}). При этом сдвиг ТО-полос в сторону низких частот увеличивается с увеличением числа циклов. Согласно [23,24], такие изменения в спектрах можно интерпретировать как значительное ухудшение ближнего порядка в этих образцах по сравнению с аморфным кремнием. В пользу этого заключения говорит также увеличение среднеквадратичного отклонения угла между валентными связями кремния ($\Delta\theta$), которое может быть оценено из положения максимума полосы ТО-фона по формуле $\omega_{\text{ТО}} = -2.5\Delta\theta + 505.5$ [20]. Из таблицы видно, что для аморфного кремния $\Delta\theta = 9.5^\circ$, в то время как для образцов 3G и G6a, подвергнутых небольшому количеству циклов литирования, это значение уже существенно выше $\Delta\theta \approx 13.3\text{--}13.5^\circ$. Увеличение количества циклов приводит к еще большему возрастанию этого параметра, который достигает величины $\Delta\theta = 14.3^\circ$ для образца 10-4 и $\Delta\theta = 15.1^\circ$ для образца 10-1, подвергнутого максимальному количеству циклов литирования.

Анализ представленных в таблице отношений $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ и $I_{\text{ЛА}}/I_{\text{ТО}}$ в литированных образцах и аморфном кремнии также выявляет существенные различия в их кристаллических решетках. Так, например, отношения интегральных интенсивностей $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}} = 0.65\text{--}0.66$ оказываются выше в литированных образцах, чем в аморфном кремнии, для которого $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}} \approx 0.57$, что указывает на уменьшение степени среднего порядка. По сравнению с аморфным кремнием в литированных образцах наблюдается также существенно больше структурных дефектов и напряжений, о чем свидетельствует увеличение отношения $I_{\text{ЛА}}/I_{\text{ТО}}$ с 0.26 до 0.29–0.31.

Таким образом, суммируя результаты проведенного анализа, можно сделать вывод, что циклическое литирование кремниевых макропористых и зигзаг-структур сопровождается эффектами очень сильного разупорядочения их кристаллических решеток, что может быть связано с образованием аморфной фазы Si-Li. Полученные результаты в целом согласуются с данными других работ по исследованию структурных превращений в электрохимически литированном кремнии [25–27].

Известно, что при использовании длины волны возбуждения 532 nm глубина тестируемого слоя аморфного кремния составляет порядка 100 nm; для длины волны

возбуждения 785 nm она существенно увеличивается, достигая $\sim 700\text{ nm}$. Можно предположить, что для образцов, подвергнутых электрохимическим испытаниям, глубина проникновения излучения в зависимости от длины волны будет сопоставима с глубиной проникновения для аморфного кремния, поэтому мы выполнили все измерения в одних и тех же точках исследуемых образцов с использованием двух длин волн: 532 и 785 nm. Мы не обнаружили каких-либо существенных изменений в спектрах при смене длины волны возбуждения. Важно отметить, что толщина стенок двух образцов (зигзаги 3G и 10-1) была меньше, чем предполагаемая глубина тестирования с использованием длины волны возбуждения 785 nm. Следовательно, можно заключить, что для этих структур разупорядочение происходит по всей глубине кремниевых стенок. Анализ измерений, выполненных с той же самой длиной волны возбуждения на боковых стенках свежеприготовленных сколов, позволяет сделать аналогичное заключение и для двух других образцов (G6a и 10-4).

Заключение

Проведенные исследования показали, что циклическое литирование микроструктурированных кремниевых анодов сопровождается эффектами сильного разупорядочения кристаллической решетки и разрушением стенок. Степень разупорядочения решетки возрастает по мере увеличения длительности испытаний как в макропористых, так и в зигзаг-структурах, приводя к образованию аморфного материала, представляющего собой сплав кремния с литием. Эффект неравномерного внедрения лития в верхнюю и нижнюю часть кремниевых структур объясняется образованием толстого слоя SEI, который перекрывает каналы структуры и препятствует проникновению электролита в нижнюю часть анода. Внедрение лития в структуры меньшей высоты (образцы 10-4 и 10-1) происходит более равномерно, что способствует более высокой долговечности электродов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 12-03-0031 и № 15-08-02805, „У.М.Н.И.К.“ № 143ГУ1/2013 от 07.10.2013, ведущих научных школ НШ-347.2014.2 и стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам № СП-1952.2012.1.

Исследования комбинационного рассеяния света проведены в ООО „НТЦ ТПТ“, исследования в электронном микроскопе в ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Список литературы

- [1] Kasavajjula U., Wang Ch., John A. // J. Power Sources. 2007. Vol. 163. P. 1003–1039.
- [2] Ge M., Fang X., Rong J., Zhou C. // Nanotechnology. 2013. Vol. 24. P. 422 001 (10 pp).

- [3] Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В., Коньков О.И., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 4. С. 473–475.
- [4] Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3. P. 31–35.
- [5] Föll H., Hartz H., Ossei-Wusu E.K., Carstensen J., Riemenschneider O. // Phys. Stat. Sol. RRL 2010. Vol. 4. P. 4.
- [6] Астрова Е.В., Федулова Е.Ф., Смирнова И.А., Ременик А.Д., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 15. С. 87–93.
- [7] Föll H., Carstensen J., Ossei-Wusu E., Cojocaru A., Quiroga-Gonzalez E., Neumann G. // J. the Electrochemical Society. 2011. Vol. 158. P. A580–A584.
- [8] Lehmann V. Electrochemistry of Silicon. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [9] Черниенко А.В., Астрова Е.В., Жарова Ю.А. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. Вып. 22. С. 17–24.
- [10] Ли Г.В., Кулова Т.Л., Толмачев В.А., Черниенко А.В., Баранов М.А., Павлов С.И., Астрова Е.В., Скундин А.М. // ФТП. 2013. Т. 47. Вып. 9. С. 1288–1294.
- [11] Ein-Eli Y., Markovsky B., Aurbach D., Carmeli Y., Yamin H., Lusk S. // Electrochim. Acta. 1994. Vol. 39. P. 2559–2569.
- [12] Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Ponomov Yu.S., Antonova I.V., Smirnov S.V. // Physica. B. 2008. Vol. 403. P. 3424–3428.
- [13] Unifantowicz P., Vaucher S., Lewandowska M., Kurzydłowski K.J. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. N 2. P. 1–5.
- [14] Романов С.И., Смирнов Л.С. // ФТП. 1972. Т. 6. Вып. 8. С. 1631–1634.
- [15] Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В. // ФТП. 1977. Т. 11. Вып. 1. С. 190–192.
- [16] Beeman D., Tsu R., Thorpe M.F. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. N 2. P. 874–878.
- [17] Danesh P., Pantchev B., Antonova K., Liarokapis E., Schmidt B., Grambole D., Baran J. // J. Phys. D. 2004. Vol. 37. P. 249–254.
- [18] Tsu R., Hernandez J.G., Pollak F.H. // J. Non-Cryst. Solids. 1984. Vol. 66. P. 109–114.
- [19] Li Zh., Li W., Jiang Ya, Cai H., Gong Yu., He J. // J. Raman Spectrosc. 2011. Vol. 42. P. 415–421.
- [20] Vink R.L.C., Barkema G.T., van der Weg W. F. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 115210-1–115210-6.
- [21] Maley N., Beeman D., Lannin J.S. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 10611–10622.
- [22] Liao N.M., Li W., Jiang Y.D., Kuang Y.J., Qi K.C., Wu Z.M., Li S.B. // Appl. Phys. A. 2008. Vol. 91. P. 349–353.
- [23] Marinov M., Zotov N. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 2938–2944.
- [24] Liao N.M., Li W., Jiang Y.D., Wu Z.M., Li S.B., Liu Z., Li Z., Jin X., Chen Y.X. // J. Phys. D. 2008. Vol. 41. P. 205412 (5pp).
- [25] Li H., Huang X., Chen L., Zhou G., Zhang Z., Yu D., Mo Y.J., Pei N. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 135. P. 181–191.
- [26] Obrovac M.N., Christensen L. // Electrochem. Solid-State Lett. 2004. Vol. 7. P. A93–A96.
- [27] Wei-Jun Zhang. // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 877–885.