

12

## Твердотельный литий-ионный аккумулятор: структура, технология и характеристики

© А.С. Рудый<sup>1</sup>, А.А. Мироненко<sup>1</sup>, В.В. Наумов<sup>1</sup>, А.М. Скундин<sup>2</sup>, Т.Л. Кулова<sup>2</sup>, И.С. Федоров<sup>1</sup>, С.В. Васильев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 24 октября 2019 г.

В окончательной редакции 26 ноября 2019 г.

Принято к публикации 28 ноября 2019 г.

Приведены описание конструкции и результаты испытаний макета полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора. Показано, что особенности его зарядно-разрядных характеристик связаны с изменением уровня Ферми электродов и обусловлены изменением концентрации ионов лития в процессе заряда-разряда. Определены удельные емкостные характеристики макета, которые сопоставимы с характеристиками промышленных твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

**Ключевые слова:** твердотельный литий-ионный аккумулятор, LiPON, удельная емкость, уровень Ферми, легирующая примесь, потенциальное окно, компенсированный полупроводник.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.05.49101.18083

Основная задача разработчиков аккумуляторной продукции сегодня состоит в повышении удельной емкости литий-ионных аккумуляторов. Одним из направлений решения этой проблемы является разработка твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) (в англоязычной литературе all solid-state lithium-ion battery, SSLIB). По сравнению с аккумуляторами с жидким электролитом у ТТЛИА есть свои преимущества и недостатки, которыми и определяется область их применения. К преимуществам следует отнести технологию изготовления ТТЛИА, в частности технологию PVD (physical vapor deposition), которая может быть полностью автоматизирована. Весь цикл изготовления аккумулятора может быть организован в пределах одной кластерной установки. Технологии PVD позволяют существенно снизить толщину функциональных слоев ТТЛИА по сравнению с ракательными технологиями, струйной печатью и золь-гель-методом. При максимальной толщине слоев ТТЛИА 5–6 мкм наибольшей удельной емкости электродных материалов удается достичь только при использовании PVD-методов нанесения. К преимуществам следует отнести и отсутствие механизмов образования SEI (solid electrolyte interface), что существенно продлевает срок службы ТТЛИА.

Из недостатков ТТЛИА в первую очередь следует отметить высокие значения удельного сопротивления электролита и полного сопротивления интерфейса электролит–электрод, которые снижают удельную емкость. Если в литий-ионных аккумуляторах с жидким электролитом и катодом на основе оксидов ванадия (удельная емкость литий-ионных аккумуляторов определяется емкостью катода) она составляет от 0.08

до 0.2 мА · h/cm<sup>2</sup> [1], то для ТТЛИА эта величина будет уже порядка 0.004 мА · h/cm<sup>2</sup>. Труднопреодолимым в силу конструктивных особенностей недостатком является низкое соотношение полезного объема (электроды) и объема, занимаемого токоотводами и другими элементами ТТЛИА. В итоге удельная емкость ТТЛИА оказывается приблизительно в 20 раз ниже емкости литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом. Таким образом, преимущества ТТЛИА реализуются в весьма ограниченной, но чрезвычайно значимой области применения. Это микроминиатюрные устройства интегральной электроники, имплантаты, микроэлектромеханические устройства (более известные как МЭМС), смарт-карты, RFID-метки, гибкая электроника и устройства специального назначения.

Как правило, компании-производители не раскрывают конструкции ТТЛИА и технологии их изготовления. Но поскольку в большинстве случаев известны электрохимические системы, а следовательно, оптимальная толщина функциональных слоев и их удельная емкость, количество аккумуляторных ячеек в одном чипе может быть вычислено достаточно точно. В таблице приведены характеристики некоторых промышленных и экспериментальных образцов ТТЛИА, из которых видно, что удельные объемные емкости у всех систем приблизительно одинаковы, а различия объясняются их конструктивными особенностями, например количеством аккумуляторных ячеек в одном чипе. Эти данные интересны тем, что позволяют сопоставлять отечественные разработки с мировым уровнем. В частности, приведенные в настоящей работе результаты испытаний ТТЛИА электрохимической системы LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–LiPON–(Si–O–Al) показывают,

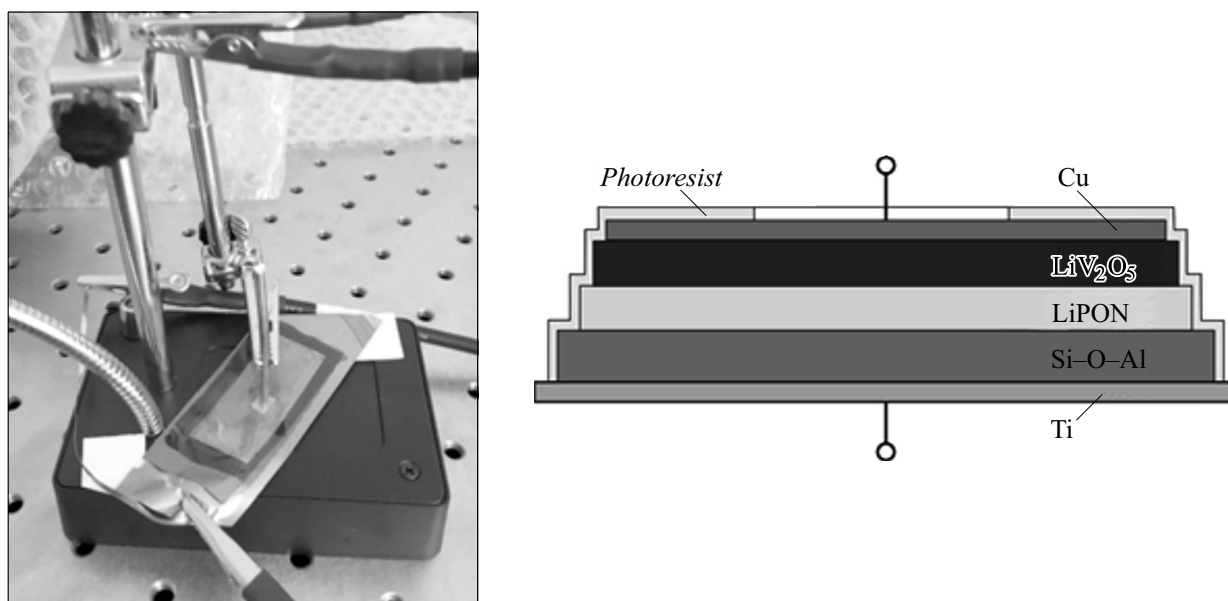


Рис. 1. Макет ТТЛИА и его структура.

Характеристики некоторых промышленных и экспериментальных образцов ТТЛИА

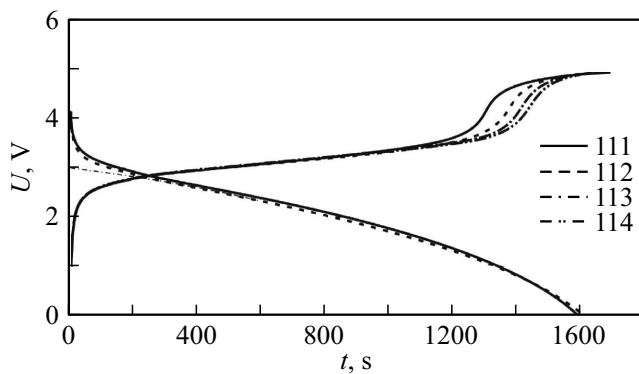
Производитель	Электрохимическая система	Габариты, mm	Номинальное напряжение, V	Емкость, $\mu\text{A} \cdot \text{h}$	Удельная емкость, $\mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{mm}^3$	Рекомендуемый ток разряда, mA (или режим)	Лит. ссылка
Cymbet <sup>TM</sup> Corporation CBC005	—	$1.7 \times 2.25 \times 0.200$	3.8	5	6.54	0.05	[2]
Cymbet <sup>TM</sup> Corporation CBC050	—	$5.7 \times 6.1 \times 0.200$	3.8	50	7.19	0.5	[2]
Front Edge Technology, Inc. NanoEnergy	LiCoO <sub>2</sub> –LiPON–Li	$25 \times 20 \times 0.1$	4.0	100	2.0	1	[3]
Front Edge Technology, Inc. NanoEnergy	LiCoO <sub>2</sub> –LiPON–Li	$25 \times 20 \times 0.3$	4.0	1000	6.7	1	[3]
Infinite Power Solutions THINERGY <sup>TM</sup> MEC101	LiCoO <sub>2</sub> –LiPON–Li	$25.4 \times 25.4 \times 0.17$	3.9	1000	9.1	0.5	[4]
Sandia National Laboratories, Livermore, CA, USA et al.	LiCoO <sub>2</sub> –LiPON–Si	—	—	4*	—	~ 1C	[5]
STMicroelectronics	LiCoO <sub>2</sub> –LiPON–Li	$25.8 \times 28.8 \times 0.16$	3.9	1000	8.41	15	[6]
Exxellatron	LiCoO <sub>2</sub> –LiPON–Li	$50 \times 38 \times 0.37$	3.9	1000	1.42	10	[7]
ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> –LiPON–(Si–O–Al)	$40 \times 20 \times 0.0085$	3.2	44.5	6.62	0.1	Наст. раб.

\* На квадратный сантиметр. Данные о площади аккумулятора в [5] не приводятся.

что этот уровень вполне достижим при наличии необходимого технологического оборудования.

В качестве заготовок для макетов ТТЛИА использовалась титановая фольга толщиной  $10 \mu\text{m}$  с нанесенным

на нее композитным анодом состава Si–O–Al. Экспериментальные детали нанесения композитного анода приведены в [8]. Макеты (рис. 1) были изготовлены методом вакуумного магнетронного нанесения отдельных слоев



**Рис. 2.** Зависимость напряжения от времени в процессе гальваностатического заряда-разряда током  $100 \mu\text{A}$  в окне  $0-5 \text{ V}$ . Приведены кривые, соответствующие циклам со 111-го по 114-й (разрядные кривые практически сливаются). При смене направления тока наблюдается скачок напряжения с амплитудой  $\sim 2 \text{ V}$ .

на установке SCR-651 Tetra и состояли из следующих функциональных слоев: анод (Si–O–Al) —  $1 \mu\text{m}$ ; твердый электролит (LiPON) —  $1 \mu\text{m}$ ; катод ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ) —  $0.6 \mu\text{m}$ ; токоотвод (Cu) —  $0.8 \mu\text{m}$ . Для капсулирования макетов использовался фоторезист S1813SP15.

Испытания макетов ТТЛИА проводились методами гальваностатической потенциометрии на многоканальном потенциостате Elins P-20x8. Испытания состояли из нескольких серий циклов заряд-разряд. В каждой серии циклов величина окна напряжений сохранялась постоянной и увеличивалась от серии к серии с шагом  $0.5 \text{ V}$ . Таким образом, в интервале от  $3$  до  $5 \text{ V}$  было выполнено пять серий испытаний по  $25$  циклов в каждой.

На рис. 2 показана зависимость напряжения  $U$  от времени  $t$  в процессе гальваностатического заряда-разряда в интервале напряжений  $0-5 \text{ V}$  и при силе тока  $100 \mu\text{A}$ . Особенностью разрядной кривой является скачок напряжения при смене направления тока, величина которого, определенная экстраполяцией кривой разряда, составляет  $\sim 2 \text{ V}$ . Скачок указывает на поляризацию аккумуляторных слоев и существование потенциального барьера, которой исчезает при смене направления тока. Особенность зарядной кривой — ступенчатый рост напряжения — может быть связана с формированием потенциального барьера при литировании отрицательно электрода.

Действительно, для изготовления отрицательного электрода используются две мишени: 1)  $n$ -кремний, легированный фосфором; 2) алюминий. При нанесении анодного слоя работают оба магнетрона (с кремниевой и алюминиевой мишенью), а их мощность изменяется в противофазе. Перемешивание частиц кремния и алюминия на наноуровне при достаточно высоких температурах может приводить к диффузии алюминия в кремний и компенсации донорной примеси. При высокой концентрации алюминия может измениться тип проводимости кремния, и в этом случае барьер Шоттки на границе

$\alpha$ -Si/Ti не образуется, а уровень Ферми смещается к потолку валентной зоны  $-3.5 \text{ eV}$ . Это предположение поясняет энергетическая диаграмма, приведенная на рис. 3.

На рис. 3 зонная структура  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  изображена в соответствии с данными работы [9]. Размытость уровня Ферми отражает его зависимость от концентрации лития. Согласно [9], работа выхода  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  изменяется от  $6.1 \text{ eV}$  при  $x = 0$  до  $5.5 \text{ eV}$  при  $x = 2.5$ . Зонная структура LiPON изображена согласно данным [10]. Положения зон аморфного кремния приведены в соответствии с данными [11]. Как отмечалось выше, положение уровня Ферми в аморфном кремнии может изменяться в зависимости от концентрации лития. На рис. 3 уровень Ферми изображен в предположении, что основной примесью является литий, энергетический уровень которого для кристаллического кремния составляет  $33 \text{ meV}$  от дна зоны проводимости. В аморфном кремнии энергия ионизации лития будет иметь некоторый разброс, а положение уровня Ферми будет зависеть от соотношения концентраций  $n_{\text{Li}}/n_{\text{Al}}$ , которая изменяется в процессе заряда-разряда.

Исходя из приведенной диаграммы можно предположить, что в начале процесса заряда уровень Ферми аморфного кремния находится у потолка валентной зоны ( $p$ -кремний), а работа выхода  $A_{a\text{-Si}}$  составляет  $\sim 3.5 \text{ eV}$ . В этом случае барьера Шоттки на границе металл-полупроводник нет, и на начальном этапе заряда разность потенциалов на токоотводах изменяется монотонно. При этом алюминиевая примесь в  $a$ -Si постепенно компенсируется литием, и при определенной его концентрации уровень Ферми практически достигает дна зоны проводимости  $-2.3 \text{ V}$ , а на границе с титаном формируется потенциальный барьер. Работа выхода титана лежит в интервале от  $4.14$  до  $4.54 \text{ eV}$ , и в случае неподвижных атомов примеси его высота составляла бы от  $1.84$  до  $2.24 \text{ V}$ . Высота „ступеньки“ на кривой заряда оказывается ниже этой величины и составляет  $1.2 \text{ V}$ . Это может быть связано как с неполной экстракцией лития при разряде, так и с разбросом глубины залегания энергетических уровней лития в аморфном кремнии. Еще одной причиной может быть подвижность ионов лития в кремнии, уменьшающая область пространственного заряда и увеличивающая коэффициент прозрачности потенциального барьера.

На основании приведенных выше данных можно сделать вывод, что максимальной разрядной емкости исследуемых макетов соответствуют окно напряжений  $0-5 \text{ V}$  и ток заряда-разряда  $100 \mu\text{A}$ . Удельная емкость, рассчитанная по разрядным кривым, которые на рис. 2 практически сливаются, составляет  $5.56 \mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$  и  $6.54 \mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{mm}^2$ . Здесь при расчетах объемной удельной емкости толщина титановой фольги полагалась равной  $5 \mu\text{m}$  (половина от реальной толщины), так как аккумуляторные слои наносятся на обе стороны фольги. В заключение найдем кулоновскую эффективность макетов ТТЛИА. При токе  $100 \mu\text{A}$  за время  $1700 \text{ s}$  (рис. 2) заряд макета достигает  $47.2 \mu\text{A} \cdot \text{h}$ , а полный разряд происходит за  $1600 \text{ s}$ , что соответствует заряду  $44.4 \mu\text{A} \cdot \text{h}$ .

