

12

Твердотельный литий-ионный аккумулятор: структура, технология и характеристики

© А.С. Рудый¹, А.А. Мироненко¹, В.В. Наумов¹, А.М. Скундин², Т.Л. Кулова², И.С. Федоров¹, С.В. Васильев¹

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

²Институт 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 ражелными 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/cm² [1], то для ТТЛИА эта величина будет уже порядка 0.004 мА · h/cm². 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 LiV₂O₅–LiPON–(Si–O–Al) показывают,

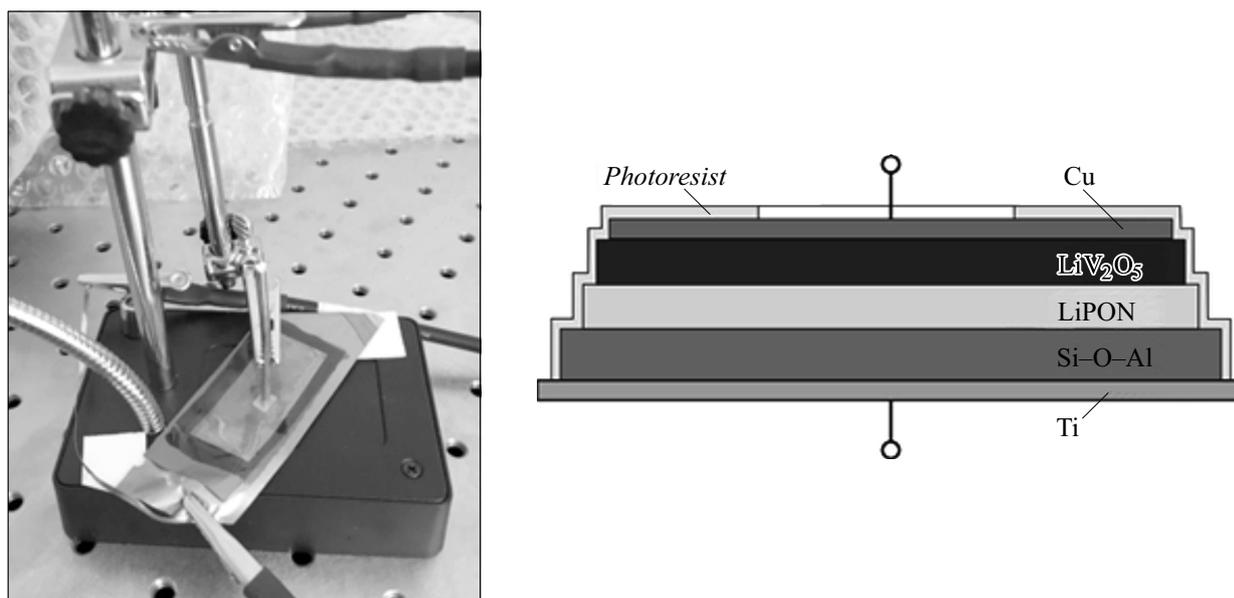


Рис. 1. Макет ТТЛИА и его структура.

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 TM Corporation CBC005	—	$1.7 \times 2.25 \times 0.200$	3.8	5	6.54	0.05	[2]
Cymbet TM Corporation CBC050	—	$5.7 \times 6.1 \times 0.200$	3.8	50	7.19	0.5	[2]
Front Edge Technology, Inc. NanoEnergy	LiCoO ₂ –LiPON–Li	$25 \times 20 \times 0.1$	4.0	100	2.0	1	[3]
Front Edge Technology, Inc. NanoEnergy	LiCoO ₂ –LiPON–Li	$25 \times 20 \times 0.3$	4.0	1000	6.7	1	[3]
Infinite Power Solutions THINERGY TM MEC101	LiCoO ₂ –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 ₂ –LiPON–Si	—	—	4*	—	~ 1C	[5]
STMicroelectronics	LiCoO ₂ –LiPON–Li	$25.8 \times 28.8 \times 0.16$	3.9	1000	8.41	15	[6]
Exxellatron	LiCoO ₂ –LiPON–Li	$50 \times 38 \times 0.37$	3.9	1000	1.42	10	[7]
ЯФ ФТИАН им. К.А. Валиева РАН	V ₂ O ₅ –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

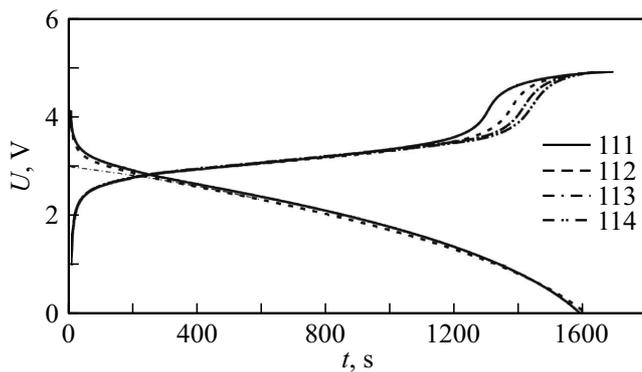


Рис. 2. Зависимость напряжения от времени в процессе гальваностатического заряда-разряда током $100 \mu\text{A}$ в окне $0-5 \text{ V}$. Приведены кривые, соответствующие циклам со 111-го по 114-й (разрядные кривые практически сливаются). При смене направления тока наблюдается скачок напряжения с амплитудой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

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 (LiV_2O_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 V . Таким образом, в интервале от 3 до 5 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

α -Si/Ti не образуется, а уровень Ферми смещается к потолку валентной зоны -3.5 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 eV при $x = 0$ до 5.5 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 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 V , а на границе с титаном формируется потенциальный барьер. Работа выхода титана лежит в интервале от 4.14 до 4.54 eV , и в случае неподвижных атомов примеси его высота составляла бы от 1.84 до 2.24 V . Высота „ступеньки“ на кривой заряда оказывается ниже этой величины и составляет 1.2 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 s (рис. 2) заряд макета достигает $47.2 \mu\text{A} \cdot \text{h}$, а полный разряд происходит за 1600 s , что соответствует заряду $44.4 \mu\text{A} \cdot \text{h}$.

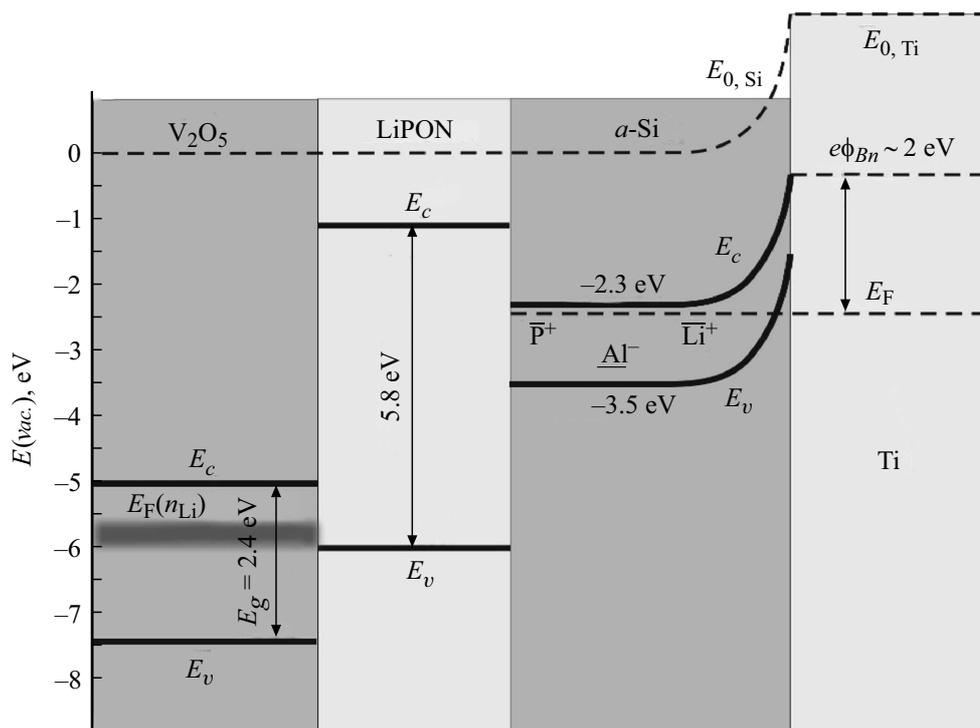


Рис. 3. Энергетическая диаграмма многослойной структуры $V_2O_5/LiPON/a-Si/Ti$.

Отсюда кулоновская эффективность составляет 94%. Отметим, что это довольно высокая эффективность с учетом того, что ток $100 \mu A$ в рассматриваемом случае соответствует режиму $> 2C$. Таким образом, изготовленные макеты ТТЛИА имеют емкостные характеристики и кулоновскую эффективность, соответствующие мировому уровню. Важно подчеркнуть, что на этих макетах достигнута наработка 125 полных циклов заряда-разряда без какой-либо деградации функциональных слоев ТТЛИА.

Благодарности

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП „Диагностика микро- и наноструктур“.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение о предоставлении субсидии № 05.604.21.0230, УИ RFMEFI60419X0230).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Васильев С.В., Геращенко В.Н., Кулова Т.Л., Лебедев М.Е., Мазалецкий Л.А., Метлицкая А.В., Мироненко А.А.,

Московский С.Б., Никольская Н.Ф., Пухов Д.Э., Рудый А.С., Скундин А.М., Сологуб В.А., Федоров И.С., Чурилов А.Б. // Микроэлектроника. 2016. Т. 45. № 5. С. 363–373. DOI: 10.7868/S0544126916050112

- [2] Datasheet CBC005 — Cymbet Corporation [Электронный ресурс]. URL: <https://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/545297/CYMBET/CBC005.html> (дата обращения 14.06.2019).
- [3] Front Edge Technology (FET) [Электронный ресурс]. URL: <http://www.frontedgetechnology.com/index.htm> (дата обращения 14.06.2019).
- [4] Infinite Power Solutions [Электронный ресурс]. URL: <http://www.infinitepowersolutions.com/> (дата обращения 14.06.2019).
- [5] Talin A.A., Ruzmetov D., Kolmakov A., McKelvey K., Ware N., El Gabaly F., Dunn B.S., White H.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 47. P. 32385–32391. DOI: 10.1021/acsami.6b12244
- [6] STMicroelectronics [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mouser.com/ds/2/389/efl1k0af39-1156297.pdf>
- [7] Excellatron [Электронный ресурс]. URL: <http://www.excellatron.com/thin-film-battery-technology/>
- [8] Kulova T.L., Mironenko A.A., Skundin A.M., Rudy A.S., Naumov V.V., Pukhov D.E. // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. V. 11. P. 1370–1381.
- [9] Wu Q.H. Photoelectron spectroscopy of intercalation phases. Ph.D. Thesis. Darmstadt: Technische Universität, 2003. URL: <http://elib.tu-darmstadt.de/diss/000342>
- [10] Schwöbel A., Jaegermann W., Hausbrand R. // Solid State Ion. 2016. V. 288. P. 224–228.
- [11] Drabold D.A., Stephan U., Dong J., Nakhmanson S.M. // J. Mol. Graphics Mod. 1999. V. 17. N 5-6. P. 285–291. DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00036-4