

05;06

Влияние диффузионных барьеров на емкостные свойства композитных анодов состава Si–CuSi–Cu

© Э.Ю. Бучин¹, А.А. Мироненко², В.В. Наумов², А.С. Рудый¹¹ Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, Ярославль, Россия² Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступило в Редакцию 21 мая 2020 г.

В окончательной редакции 21 мая 2020 г.

Принято к публикации 12 июня 2020 г.

В качестве анодного материала для жидкостных литий-ионных аккумуляторов исследованы пленочные структуры, состоящие из нескольких одинаковых модулей [Co(x)/a-Si(100)/Cu(70)], где величина x изменялась от 2 до 10 nm. Показано, что относительно толстые слои кобальта являются эффективными диффузионными барьерами для атомов кремния и меди, а также для ионов лития. Это приводит к снижению емкостных характеристик исследуемых пленок. Тонкие слои кобальта (менее 3 nm), имеющие сетчатую структуру, наоборот, способствуют повышению емкостных характеристик анодных пленок. Это происходит за счет более равномерного распределения в их объеме дрейфовых каналов ионов лития, которые формируются на начальной стадии циклирования электродов.

Ключевые слова: композитная пленка, обратимая емкость анода, циклический ресурс, миграция атомов, барьерный слой, литирование, дрейфовые каналы.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50034.18389

Литий-ионные аккумуляторы в настоящее время являются наиболее широко используемыми химическими источниками тока. Большой спрос стимулирует проведение работ по дальнейшему их совершенствованию. Одним из направлений исследований является использование в качестве электродов кремниевых пленок, что обусловлено их высокой расчетной емкостью [1–3]. Однако достичь этой величины и сохранить ее при длительной работе электродов на практике пока не удастся. В рамках этого направления нами были проведены исследования композитных пленок состава Si–CuSi–Cu в качестве анодного материала для жидкостных литий-ионных аккумуляторов [4]. При испытании экспериментальных образцов наблюдался эффект длительного интенсивного роста их удельной емкости в течение нескольких сотен циклов заряда/разряда. Эффект проявлялся при определенном составе пленок и режиме их отжига до циклирования. Эти параметры подбирались таким образом, чтобы лишь часть кремния вступала в реакцию с медью с образованием кристаллической фазы Cu_xSi . Силицид меди формировался в виде разветвленного кластера, который пронизывал весь объем анодной пленки и армировал ее. Остальной кремний при работе электрода взаимодействовал с ионами лития с образованием обратимых сплавов Li_xSi . Для объяснения эффекта была предложена феноменологическая модель, основанная на разнонаправленной миграции атомов кремния и остаточной меди в неоднородном поле упругих механических напряжений, возникающих при циклировании электрода. В результате этого массопереноса постепенно происходило изменение структуры

исследуемых пленок, в том числе развитие их поверхности, что и приводило к увеличению обратимой емкости.

Целью настоящей работы является исследование влияния диффузионных барьеров, введенных в состав указанных пленок, на их емкостные свойства. В качестве таких барьеров были выбраны слои кобальта толщиной от 2 до 10 nm. Предполагалось, что они определенным образом повлияют на массоперенос кремния, меди, а также ионов Li^+ в исследуемых пленках. Выбор кобальта обусловлен двумя причинами. Во-первых, он, так же как и ряд других переходных металлов (Ti, Cr, Cu, Ni, Fe, Mn, Sb, In), является инертным по отношению к литию материалом [5]. Во-вторых, взаимная растворимость компонентов в бинарных системах Co–Si и Co–Cu очень низкая в диапазоне выбранных нами режимов отжига. Например, растворимость меди в кобальте даже при температуре 800°C составляет лишь единицы весовых процентов [6].

Экспериментальные аноды представляли собой многослойные пленочные структуры, состоящие из шести одинаковых модулей состава [Co(x)/a-Si(100)/Cu(70)]. Толщина кобальтовых слоев изменялась в пределах от 2 до 10 nm. Структуры осаждались методом высокочастотного магнетронного распыления соответствующих мишеней на титановую фольгу, которая далее служила в качестве токового коллектора. Суммарная толщина анодных пленок во всех образцах составляла 1 μ m. Исходный вакуум в рабочей камере установки напыления (SCR-651 „Tetra“ Alcatel) достигал $5 \cdot 10^{-7}$ mbar, при напуске плазмообразующего газа (Ar) он поддерживался на уровне $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Затем образцы подвергались вакуумному отжигу (10^{-6} mbar)

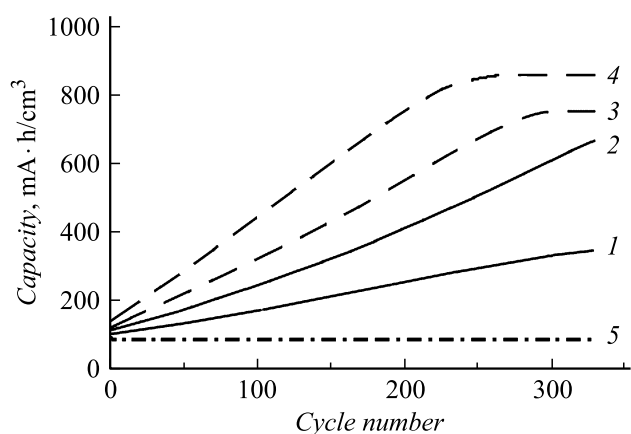


Рис. 1. Емкостные профили экспериментальных анодов состава $[\text{Co}(x)/a\text{-Si}(100)/\text{Cu}(70)]_6$. 1, 2 — контрольные образцы, не содержащие слоев кобальта, 3, 4 — толщина слоев кобальта 2 nm, 5 — толщина слоев кобальта 10 nm. 1, 3 — образцы до циклирования отжигались при температуре 100°C, 2, 4, 5 — при 200°C.

в течение 4 h при температурах 100–200°C. Из полученных структур были вырезаны образцы размером 15×15 mm, электрохимические исследования которых проводились в тefлоновых ячейках, содержащих литиевые противоэлектрод и электрод сравнения. В качестве электролита использовался 1 M раствор LiPF_6 в смеси диметилкарбоната–диэтилкарбоната–этиленкарбоната, взятых в равных объемных долях. В качестве сепаратора был использован нетканый полипропилен. Электрохимические ячейки собирались в перчаточном боксе в среде сухого аргона. Их циклирование проводилось при комнатной температуре с помощью компьютеризированного стенда АЗРИВК компании „Бустер“ (Санкт-Петербург, Россия) в гальваностатическом режиме при токе 100 μA в диапазоне потенциалов 0.01–2.0 V относительно литиевого электрода сравнения. На основе полученных данных была рассчитана удельная объемная емкость анодов.

Морфология поверхности и структура поперечных сечений образцов до и после испытаний исследовались на сканирующем электронном микроскопе (SEM) высокого разрешения „Zeiss Supra-40“. С помощью рентгеновской энергодисперсионной приставки проводился их элементный микроанализ. Рентгенографические исследования пленок выполнялись на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific) с фокусировкой по Брэггу–Брентано в режиме $(\theta-2\theta)$ -сканирования. Распределение кремния и меди по толщине пленок исследовалось с помощью вторично-ионного масс-спектрометра с времяпролетным масс-анализатором „TOF.SIMS5“. Для распыления поверхности образцов использовались пучки высокоэнергетических ионов Cs^+ .

На рис. 1 приведены емкостные профили пяти экспериментальных анодов. Все они имели одинаковые количества кремния и меди, однако их характеристики различались. Образцы, представленные кривыми 1 и 2,

являлись контрольными, они не содержали кобальтовых слоев, но были отожжены при разных температурах: 100 и 200°C соответственно. В образцах, представленных кривыми 3 и 4 (отожженных в тех же режимах), в каждый модуль дополнительно были введены кобальтовые слои толщиной 2 nm. В образце, соответствующем кривой 5, их толщина составляла 10 nm, его отжиг проводился при 200°C. Как следует из этого рисунка, кривые 1–4 имели участки длительного интенсивного роста удельной емкости в течение 300 и более циклов заряда/разряда анодов. На кривой 5 такой участок отсутствовал.

При введении в структуру пленок кобальтовых слоев толщиной 2 nm емкость анодов существенно увеличивалась по сравнению с емкостью контрольных образцов. В структурах, отожженных при 100°C, она повышалась более чем в 2 раза (ср. кривые 1 и 3). В образцах, отожженных при 200°C, приращение емкости достигало 50% (кривые 2 и 4). По мере увеличения толщины кобальтовых слоев равновесный емкостный уровень анодов резко снижался (кривая 5).

Сначала обсудим, почему различаются характеристики образцов, соответствующих кривым 1 и 2. В аморфном кремнии имеется значительное количество вакансий. В процессе отжига кремний взаимодействует с

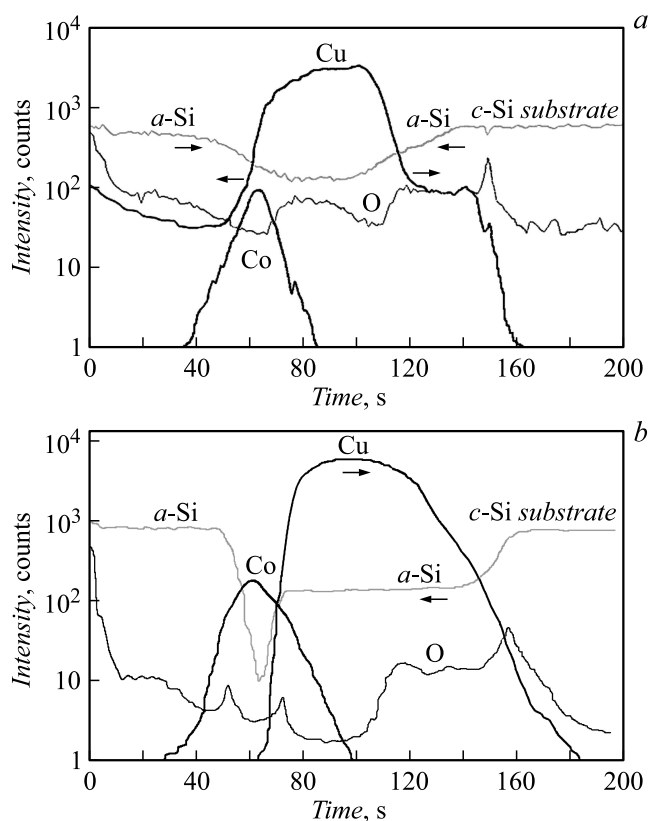


Рис. 2. SIMS-профили распределения основных компонентов в модельных структурах $[\text{a-Si}(30)/\text{Co}(2)/\text{Cu}(30)/\text{a-Si}(30)]$ (a) и $[\text{a-Si}(30)/\text{Co}(10)/\text{Cu}(30)/\text{a-Si}(30)]$ (b) после отжига при температуре 200°C в течение 4 h.

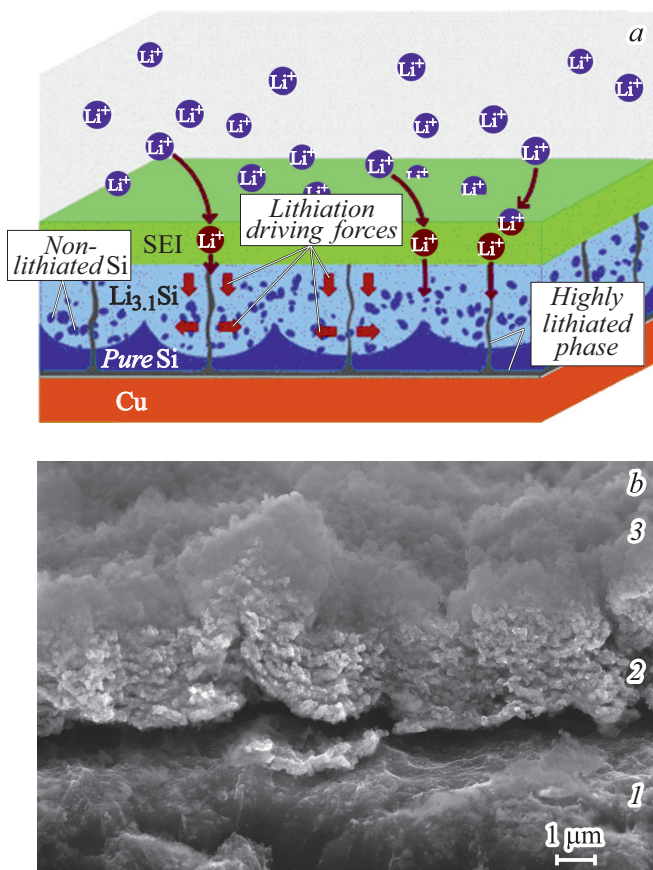


Рис. 3. *a* — схематическое изображение механизма литирования тонкой кремниевой пленки [9] (Copyright: Американское химическое общество, 2015). *b* — SEM-изображение поперечного сечения анодной пленки состава $[\text{Co}(2)/\text{Si}(100)/\text{Cu}(70)]_6$ после 5500 циклов заряда/разряда. 1 — титановая фольга, 2 — анодная пленка, 3 — пленка SEI.

медью с образованием кристаллической фазы Cu_xSi . При этом часть вакансий становится избыточной, в объеме пленки на активных центрах происходит их адсорбция с образованием пустот нанометрового размера. При циклировании анода благодаря встречному массопереносу кремния и меди происходит пластическая деформация пленок, в результате которой эти пустоты постепенно „выходят“ на поверхность, повышая ее шероховатость. Увеличение площади поверхности пленок приводит к росту их обратимой емкости. Чем выше температура отжига образцов (в выбранном диапазоне), тем больше образуется вакансионных пустот. Именно поэтому у образца, отожженного при температуре 200°C (кривая 2), равновесный емкостный уровень выше, чем у образца, представленного кривой 1.

Для того чтобы объяснить ход кривых 3–5, были изготовлены две модельные структуры: $[\alpha\text{-Si}(30)/\text{Co}(2)/\text{Cu}(30)/\alpha\text{-Si}(30)]$ и $[\alpha\text{-Si}(30)/\text{Co}(10)/\text{Cu}(30)/\alpha\text{-Si}(30)]$. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния. После осаждения слоев образцы отжигались в вакууме в течение 4 h при температуре

200°C . Затем был проведен их SIMS-анализ (SIMS — secondary ion mass spectroscopic), результаты которого представлены на рис. 2, *a, b*. Профили распределения кислорода здесь приведены для того, чтобы обозначить положение исходных межслоевых границ. Общим признаком диаграмм являлось диффузионное уширение пиков всех компонентов пленки (Co, Si и Cu). В структуре, содержащей кобальтовые слои толщиной 2 nm, это происходило симметрично как по направлению к поверхности пленки, так и в сторону подложки (рис. 2, *a*). Взаимной диффузии атомов кремния и меди в обе стороны ничто не препятствовало. SIMS-диаграмма образца $[\alpha\text{-Si}(30)/\text{Co}(10)/\text{Cu}(30)/\alpha\text{-Si}(30)]$ выглядела иначе (рис. 2, *b*). Наблюдалось несимметричное уширение пиков меди и кремния, преимущественно по направлению к подложке, т. е. слой кобальта толщиной 10 nm стал для их атомов непреодолимым диффузионным барьером.

Теперь обсудим вопрос, почему наличие слоев кобальта толщиной 2 nm приводило к увеличению обратимой емкости исследуемых анодов. Процесс литирования тонких кремниевых пленок происходит поэтапно: сначала при потенциале 0.4 V образуется LiSi , затем сплавы $\text{Li}_{1.7}\text{Si}$ при 0.3 V, $\text{Li}_{3.25}\text{Si}$ при 0.2 V и Li_xSi ($x = 3.75, 4.2, 4.4$) при потенциалах ниже 0.1 V [7]. В нашем случае $x = 3.75$ (сплав $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), поскольку нижняя граница отсечки напряжения составляет 0.01 V. При экстракции ионов лития в аноде происходит частичная кристаллизация аморфного кремния [8]. Из этих кристаллитов при изменении объема пленки образуются агломераты нанометрового размера. Нарушение структурной однородности пленки приводит к тому, что электрический потенциал распределяется в ней неравномерно. При этом формируются обособленные каналы ускоренной миграции ионов Li^+ . Именно в них образуется максимально литированная фаза [9]. По мере удаления от этих каналов степень литирования кремния снижается (вплоть до того, что в некоторых областях он остается в исходном состоянии). Рис. 3, *a* хорошо иллюстрирует описанный механизм литирования тонких кремниевых пленок. На распределение миграционных каналов влияют также локальные механические напряжения, наличие фрагментов фазы SiO_x и неравномерность толщины пленки SEI (SEI — solid electrolyte interface).

Слои кобальта толщиной 2 nm, осажденные методом магнетронного распыления, не являются сплошными, они представляют собой сетчатые структуры. Исходя из результатов анализа модельных структур такие слои не препятствуют массопереносу кремния и меди. Поэтому кривые 3 и 4 на рис. 1 являются восходящими. Кроме того, сетчатые кобальтовые слои способствуют более упорядоченному формированию каналов ускоренной миграции ионов лития. Отчасти это можно сравнить с процессом анизотропного травления кремния через набор совмещенных контактных масок. В результате использования тонких слоев кобальта количество миграционных каналов возрастает, а их распределение

становится более однородным. Это приводит к увеличению литийактивного объема пленок и соответственно к повышению их обратимой емкости.

Кроме того, указанное структурирование способствует увеличению циклического ресурса исследуемых анодов. На рис. 3, *b* представлено электронное изображение поперечного сечения образца, соответствующего кривой 4 на рис. 1, имеющего состав [Co(2)/Si(100)/Cu(70)]₆, после электрохимических испытаний. В анодной пленке хорошо различимы все шесть модулей, которые даже после 5500 циклов литирования/делитирования не претерпели существенных структурных изменений.

Слои кобальта толщиной 10 nm, осажденные методом магнетронного распыления, уже являются сплошными. Будучи интегрированными в состав исследуемых пленок, они представляют собой диффузионные барьеры, которые препятствуют миграции атомов кремния и меди. Поэтому кривая 5 на рис. 1 не имеет восходящего участка. Этот результат хорошо подкрепляет предложенную ранее физическую модель [4]. Кроме того, относительно толстые слои кобальта являются также барьерами и для ионов лития, которые могут преодолевать их лишь в местах немногочисленных дефектов, трещин, разрывов и утонений. Именно этим объясняется очень низкий уровень равновесной емкости таких анодов.

Благодарности

При исследовании использовалось аналитическое оборудование Центра коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“ (Facilities Sharing Centre „Diagnostics of Micro- and Nano Structures“).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания ЯрГУ им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kasavajjula U., Wang C., Appleby A.-J. // *J. Power Sources*. 2007. V. 163. P. 1003–1039.
- [2] Zuo X., Zhu J., Muller-Buschbaum P., Cheng Y.-J. // *Nanomater. Energy*. 2017. V. 31. P. 113–143.
- [3] Mukanova A., Jetybayeva A., Myung S.-T., Kim S.-S., Vakenov Z. // *Mater. Today Energy*. 2018. V. 9. P. 49–66.
- [4] Бучин Э.Ю., Мироненко А.А., Наумов В.В., Рудый А.С., Федоров И.С. // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45. В. 19. С. 17–20.
- [5] Fleischauer M.D., Topple J.M., Dahn J.R. // *Electrochem. Solid State Lett.* 2005. V. 8. P. A137–A140.
- [6] Binary alloys phase diagrams / Ed. T.B. Massalski. Materials Park, OH: ASM International, 1990. 3589 p.

- [7] Ma D., Cao Z., Hu A. // *Nano-Micro Lett.* 2014. V. 6. P. 347–358.
- [8] Li H., Huang X., Chen L., Zhou G., Zhang Z., Yu D., Mo Y.J., Pei N. // *Solid State Ion.* 2000. V. 135. P. 181–191.
- [9] Bordes A., De Vito E., Haon C., Secouard C., Montani A., Marcus P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. P. 27853–27862.