

07.1

Барьер Шоттки в структурах Si–M твердотельных литий-ионных аккумуляторов

© А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов

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

E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 14 марта 2022 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2022 г.

Принято к публикации 3 мая 2022 г.

Приведены результаты измерения зарядно-разрядных характеристик твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с нанокompозитным анодом на основе твердого раствора α -Si(Al). Зарядные характеристики аккумуляторов имеют особенность в виде ступени на пологой ветви кривой $U(t)$. Высказано и обосновано предположение, что появление ступени связано с постепенной компенсацией и сменой дырочной проводимости α -Si(Al) на электронную по мере роста концентрации лития. В результате омический контакт α -Si(Al)|Ti становится выпрямляющим, а электроны, участвующие в фарадеевском процессе, вынуждены преодолевать барьер Шоттки. Рост потенциала, необходимый для поддержания гальваностатического режима заряда, проявляется в виде ступени на зарядной кривой.

Ключевые слова: тонкопленочный твердотельный литий-ионный аккумулятор, аморфный кремний, твердый раствор, sp^3 -гибридизация, литирование, барьер Шоттки.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52676.19188

Наиболее перспективным материалом для тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) считается кремний. Это обусловлено рядом причин, основными из которых являются высокая теоретическая емкость (до 4200 mA · h/g), относительно высокий коэффициент диффузии лития и, главное, совместимость технологии нанесения кремния с технологиями микро- и нанoeлектроники. Однако основное достоинство кристаллического кремния — способность обратимо присоединять до четырех атомов лития на атом — приводит к нестабильности аккумуляторных структур. Еще задолго до достижения столь высокой концентрации лития в кристаллическом кремнии развиваются напряжения, разрушающие электрод. Эта проблема была решена за счет использования аморфного кремния, а также искусственного ограничения его емкости путем частичного окисления и повышения проводимости путем внедрения в матрицу кремния 10–15 at.% алюминия. В итоге была разработана технология магнетронного нанесения электродного нанокompозитного материала Si@O@Al [1–3], который при высокой емкости (до 3000 mA · h/g) выдерживает более 1000 циклов заряд-разряд в составе ТТЛИА.

При испытании ТТЛИА на основе Si@O@Al, например Ti|V₂O₅|LiPON|Si@O@Al|Ti, на зарядных кривых появляются ступени (рис. 1, а), которые в специальной литературе принято называть хайками [4]. В аккумуляторах с жидким электролитом появление хайка обычно связано с необратимыми процессами, например с разрушением электродов. В случае ТТЛИА процессы заряда-разряда протекают обратимо, а кулоновская эффективность, как следует из кривых, приведенных на рис. 1, а, составляет не менее 95%. Поэтому единственным разум-

ным объяснением ступени может быть формирование потенциального барьера Шоттки на границе нанокompозита Si@O@Al и титанового токоотвода.

Точно такие же ступени наблюдались и на зарядных кривых ТТЛИА структуры Ti|LiCoO₂|LiPON|Si@O@Al|Ti (рис. 1, б). Аккумуляторы на основе кобальтита лития Li_{1-x}CoO₂ работают в ограниченном потенциальном окне 0–3.5 V, что соответствует $0 \leq x < 0.5$, поэтому на зарядных кривых видно только начало ступени. Ограничение по потенциалу связано с тем, что при $x > 0.5$ происходит упорядочение литиевых вакансий, в результате которого кобальт необратимо переходит в четырехвалентное состояние с образованием CoO₂. По этой причине практическая емкость кобальтита лития не превышает половины от теоретической и составляет 140 mA · h/g. Из сопоставления кривых на рис. 1 видно, что при практически одинаковых параметрах аккумуляторов и несколько большей удельной емкости оксида ванадия время разряда аккумулятора с кобальтитом лития в 2 раза меньше, так как при заряде экстрагируется только половина лития.

Образование ступени на зарядной кривой напрямую связано с элементным составом нанокompозита Si@O@Al, в который входит около 70% кремния, а также от 15 до 20% кислорода и от 10 до 15% алюминия. При этом пленки Si@O@Al являются рентгеноаморфными и остаются такими в процессе циклирования заряд-разряд. Роль стабилизатора фазы α -Si в составе нанокompозита выполняет алюминий, который, находясь в узлах и междоузлиях решетки, препятствует кристаллизации кремния при экстракции лития. В этом случае систему Si@Al можно рассматривать как твердый

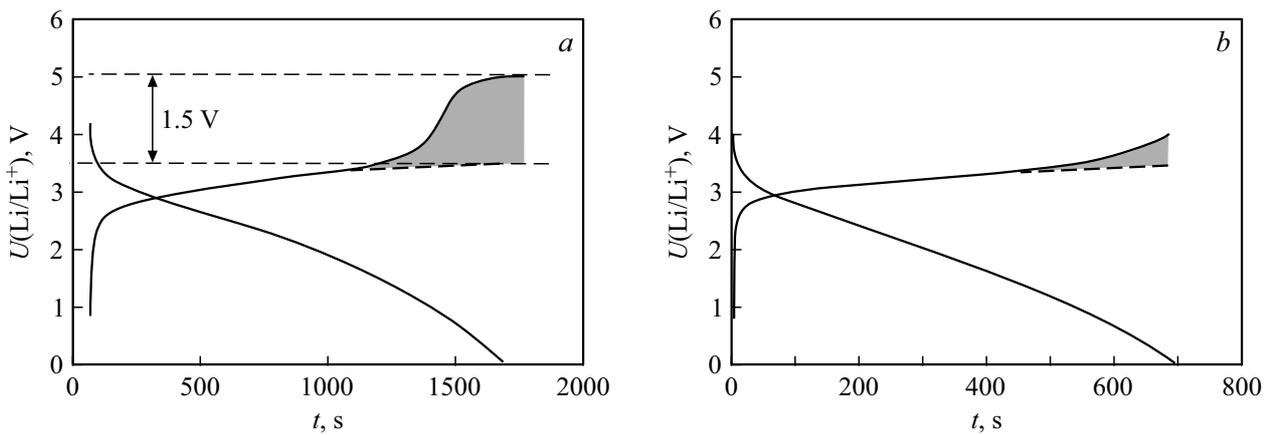


Рис. 1. *a* — зарядно-разрядная кривая ТТЛИА $\text{Ti}|\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPON}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{Ti}$ (площадь $S = 7.9 \text{ cm}^2$, 119-й цикл, потенциальное окно 0–5 V, ток $100 \mu\text{A}$); *b* — зарядно-разрядная кривая ТТЛИА $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si}@\text{O}@\text{Al}|\text{Ti}$ (площадь $S = 7.9 \text{ cm}^2$, 76-й цикл, потенциальное окно 0–4 V, ток $100 \mu\text{A}$).

раствор $a\text{-Si}(\text{Al})$, в котором растворителем является аморфный кремний, а растворенным компонентом — алюминий. Существенно, что в условиях равновесия растворимость алюминия в кремнии очень мала и ее максимальное значение по разным данным составляет от 0.016 до 0.038 at.%. Достичь более высокой концентрации алюминия в $a\text{-Si}(\text{Al})$ удастся за счет перемешивания Si и Al на атомном уровне при магнетронном нанесении пленки.

При осаждении кремния и алюминия на холодную подложку формируется аморфная структура $a\text{-Si}(\text{Al})$, в которой алюминий может занимать позиции, показанные на рис. 2. Так, например, Al может занять положение в междоузлии кристаллической решетки и не образовывать химической связи с Si (рис. 2, *a*). В этом случае $a\text{-Si}(\text{Al})$ является твердым раствором внедрения. В сильно искаженной кристаллической решетке sp^2 -гибридизированный Al теоретически может образовывать соединение с кремнием, показанное на рис. 2, *b*, однако каких-либо экспериментальных подтверждений таких соединений нет. Наиболее вероятным является возбужденное sp^3 -гибридизированное состояние Al, в котором связи направлены к вершинам тетраэдра, что позволяет Al встраиваться в кристаллическую решетку кремния с минимальными искажениями последней (рис. 2, *c*). Недостающий для этого электрон захватывается с орбитали ближайшего атома кремния, в результате чего в валентной зоне $a\text{-Si}(\text{Al})$ образуется дырка. Таким образом, sp^3 -гибридизированный алюминий одновременно является акцепторной примесью, а $a\text{-Si}(\text{Al})$ представляет собой твердый раствор замещения. Кроме того, в процессе нанесения $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ в небольших количествах образуются каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, силлиманит $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)$, а также по отдельности нанокристаллический Al_2O_3 и аморфный диоксид кремния SiO_2 , на что указывают данные рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Эти диэлектрические и химически инертные соединения не

оказывают какого-либо влияния на зонную структуру $a\text{-Si}(\text{Al})$. В то же время они играют роль „разрыхлителя“ структуры, так как увеличивают количество дефектов, пор и межзеренных границ, что повышает коэффициент диффузии лития.

Будучи акцепторной примесью для кремния [5], sp^3 -гибридизированный Al существенно повышает концентрацию дырок в валентной зоне. По данным прямых измерений проводимость $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ составляет $\sigma = 3.19 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, из чего следует, что $n\mu = 1.99 \cdot 10^{15} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$, т.е. при предельной для невырожденного полупроводника концентрации дырок $n \sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$, подвижность составляет $\mu \sim 10^{-6} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, что на два порядка выше подвижности носителей заряда в $a\text{-Si}$. Высокая концентрация sp^3 -гибридизированного Al и высокая подвижность дырок означают низкую плотность локализованных состояний, которая, как и в гидрогенизированном кремнии $a\text{-Si:H}$, может составлять порядка $10^{15} - 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Поэтому далее предполагается, что уровень Ферми не фиксирован и при литировании изменяется в соответствии с заполнением примесных уровней Al и Li [5], т.е. от потолка валентной зоны ко дну зоны проводимости (рис. 3).

В приведенной на рис. 3 зонной диаграмме границы зоны проводимости и валентной зоны составляют -2.3 и -3.5 eV соответственно. Эти данные взяты из работы [6], где приводятся результаты расчетов состояний хвостов зон с использованием очень большой и реалистичной модели $a\text{-Si}$ из 4096 атомов (куб со стороной около 43 \AA). Точно такие же результаты были получены в работе [7] методом, описанным в [8]. Использование результатов работ [6,7], в которых не учитываются растворенные компоненты, вполне допустимо, поскольку зонная структура аморфного кремния определяется ближним порядком кристаллической решетки, который не изменяется при внедрении Al (рис. 2, *a, c*). Растворенные компоненты могут влиять только на плотность

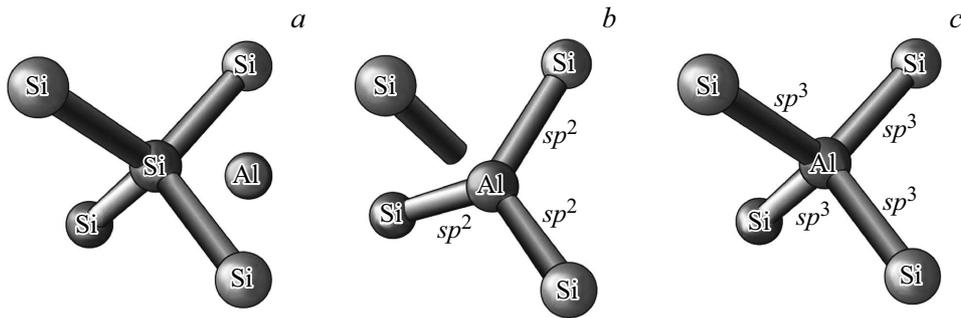


Рис. 2. Возможные способы внедрения алюминия в кристаллическую решетку кремния.

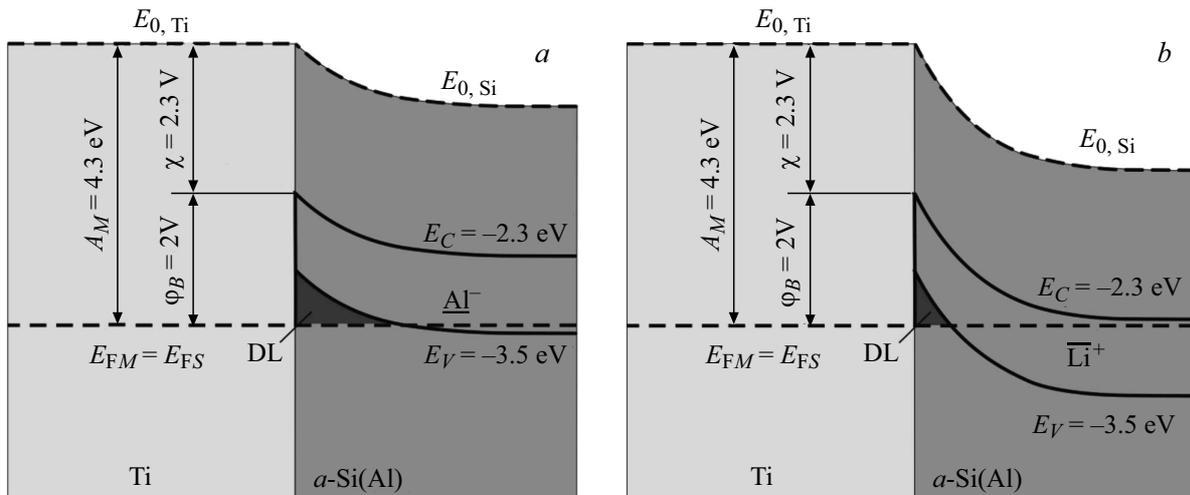


Рис. 3. Зонная структура контакта $a\text{-Si(Al)}\text{-Ti}$. a — нелитированный (дырочный) $a\text{-Si(Al)}$; b — литированный (электронный) $a\text{-Si(Al)}$. A_M — работа выхода титана, χ — электронное сродство, E_{FM} — уровень Ферми титана, E_{FS} — уровень Ферми аморфного кремния, E_C , E_V — энергии порогов подвижности (относительно вакуума), DL — вырожденный слой.

локализованных состояний и концентрацию носителей заряда. Например, sp^3 -гибридизированный алюминий в отличие от водорода в гидрогенизированном кремнии не только снижает плотность локализованных состояний, но и повышает концентрацию дырок. Работа выхода титана, указанная на рис. 3, представляет собой среднее от экспериментальных значений, лежащих в интервале от 4.14 до 4.54 eV. Такой разброс данных обусловлен зависимостью работы выхода от чистоты поверхности. На рис. 3 уровень Ферми соответствует среднему значению работы выхода 4.3 eV.

На качественном уровне объяснение формирования барьера Шоттки в области контакта Si@O@Al|Ti выглядит следующим образом. При малой концентрации лития $a\text{-Si}$ — полупроводник p -типа, а его контакт с Ti является омическим и прямосмещенным. Через контакт со стороны полупроводника протекают два вида носителей заряда: дырки и ионы лития, а на границе происходит их рекомбинация с электронами. При этом дырочный ток в p -полупроводнике преобладает над ионным током, в котором электроны должны преодолевать потенциальный барьер, поэтому падение напряжения на контакте

мало и ступень на зарядной кривой отсутствует. При литировании наноконкомпозита Si@O@Al происходит постепенная компенсация полупроводника $a\text{-Si(Al)}$, а затем и смена типа проводимости с дырочного на электронный. При этом контакт $a\text{-Si-Ti}$ становится выпрямляющим и обратносмещенным („минус“ на металле). В этом случае основной вклад в ток через контакт вносит ионная проводимость, а электронам, рекомбинирующим с ионами лития, приходится преодолевать барьер Шоттки со стороны металла. Чтобы поддерживать постоянный ток при зарядке, гальваностат повышает напряжение на величину барьера Шоттки, в результате чего на зарядной кривой появляется ступенька. Отметим, что высота барьера Шоттки со стороны металла $\phi_B = A_M - q\chi$, где χ — электронное сродство, которое не зависит от уровня Ферми полупроводника, поэтому постепенное проявление барьера в виде ступени обусловлено только изменением типа проводимости $a\text{-Si}$. Для работы выхода титана 4.3 eV и электронного сродства $\chi = 2.3$ eV высота барьера должна составлять 2V.

Высота ступеньки на рис. 1, a составляет 1.5 V, что на 0.5 V меньше высоты барьера Шоттки, показанного на

зонной диаграмме (рис. 3). Наиболее вероятными причинами снижения барьера могут быть эффект Шоттки, обусловленный силами электрического изображения, наличие поверхностных состояний на поверхности аморфного кремния и двойной электрический слой. Ионы лития при коэффициенте диффузии $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ имеют подвижность $\mu = 1.9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, сопоставимую с подвижностью носителей заряда в аморфном кремнии. При зарядке ионы лития создают подобие двойного электрического слоя в области пространственного заряда, изменяя высоту и форму потенциального барьера. В этом случае поле будет сосредоточено в зазоре двойного электрического слоя, т.е. внутри обедненного слоя. Кроме того, ширина обедненного слоя в аморфном кремнии зависит не только от напряжения смещения, но и от концентрации глубоких и мелких ловушек донорного и акцепторного типов [9]. Математическая модель, описывающая все перечисленные вклады в потенциальный барьер, позволила бы сделать количественные оценки и составить более ясное представление как о причинах снижения высоты барьера, так и о его форме. Тем не менее предложенная качественная модель дает непротиворечивое объяснение особенностей зарядных кривых ТТЛИА как эффекта образования барьера Шоттки при компенсации дырочного полупроводника $\alpha\text{-Si(Al)}$ в процессе литирования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ Ярославскому филиалу Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН по теме № FFNN-2022-0017 на оборудовании Центра коллективного пользования „Диагностика микро- и наноструктур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.L. Kulova, A.A. Mironenko, A.M. Skundin, A.S. Rudy, V.V.Naumov, D.E. Pukhov, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, 1370 (2016). <http://www.electrochemsci.org/papers/vol11/110201370.pdf>
- [2] А.А. Айрапетов, С.В. Васильев, Т.Л. Кулова, М.Е. Лебедев, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, Н.Ф. Никольская, В.В. Одинокоев, Г.Я. Павлов, Д.Э. Пухов, А.С. Рудый, А.М. Скундин, В.А. Сологуб, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов, *Микроэлектроника*, **45** (4), 305 (2016). DOI: 10.7868/S0544126916030029 [A.A. Airapetov, S.V. Vasiliev, T.L. Kulova, M.E. Lebedev, A.V. Metlitskaya, A.A. Mironenko, N.F. Nikol'skaya, V.V. Odinkov, G.Ya. Pavlov, D.E. Pukhov, A.S. Rudyi, A.M. Skundin, V.A. Sologub, I.S. Fedorov, A.B. Churilov, *Russ. Microelectron.*, **45** (4), 285 (2016). DOI: 10.1134/S1063739716030021].
- [3] A.A. Mironenko, I.S. Fedorov, A.S. Rudy, V.N. Andreev, D.Yu. Gryzlov, T.L. Kulova, A.M. Skundin, *Monatsh. Chem.*, **150** (10), 1753 (2019). DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1
- [4] T.L. Kulova, A.A. Mironenko, A.S. Rudy, A.M. Skundin, *All solid state thin-film lithium-ion batteries: materials, technology, and diagnostics* (CRC Press, Boca Raton, 2021). DOI: 10.1201/9780429023736
- [5] М. Грундман, *Основы физики полупроводников: нанофизика и технические приложения* (Физматлит, М., 2012). [M. Grundmann, *The physics of semiconductors: an introduction including nanophysics and applications*. Ser. Graduate Texts in Physics (Springer, Cham, 2021). DOI: 10.1007/978-3-030-51569-0].
- [6] D.A. Drabold, U. Stephan, J. Dong, S.M. Nakhmanson, *J. Mol. Graphics Mod.*, **17** (5-6), 285 (1999). DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00036-4
- [7] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко, *Вестн. ВГУИТ*, № 2, 65 (2014). <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-elektronnoy-struktury-i-raschyot-osnovnyh-elektr-fizicheskikh-parametrov-amorfno-go-kremniya>
- [8] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко, *Нано- и микросистемная техника*, № 11(148), 23 (2012). <http://www.microsystems.ru/files/publ/article201211p23-27.pdf>
- [9] С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, В.Г. Мишустин, *Физические процессы в барьерных структурах на основе неупорядоченных полупроводников* (Вузовское образование, Саратов, 2019).