

07.1

Удельное сопротивление тонкопленочных электродов Si@O@Al и LiCoO₂

© А.С. Рудый, С.В. Курбатов, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, Ю.С. Егорова, Е.А. Козлов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2023 г.

Принято к публикации 10 мая 2023 г.

Приведены результаты измерения удельного сопротивления тонкопленочных структур Ti|Si@O@Al|Ti и Ti|LiCoO₂|Ti методами электрохимической импеданс-спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Обнаружено, что по данным электрохимической импеданс-спектроскопии сопротивление Ti|Si@O@Al|Ti на три порядка превышает данные, полученные методом циклической вольтамперометрии, что связано с неомичностью контакта металл–полупроводник и варисторным эффектом. Показано, что контакт Ti–LiCoO₂ является омическим, а нелинейность вольт-амперной характеристики хорошо описывается варисторным эффектом. Полученные результаты имеют важное значение для интерпретации импеданс-спектров тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: тонкопленочный электрод, импеданс-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, переход металл–полупроводник, варисторный эффект.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.14.55817.19543

Наиболее распространенным материалом для положительных электродов тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) на данный момент остается кобальтит лития (LiCoO₂). Он хорошо известен как первый и в коммерческом плане самый успешный материал для литий-ионных аккумуляторов. Из материалов для отрицательных электродов наибольшей емкостью обладает кремний [1–6], а наилучшими характеристиками — наноккомпозит Si@O@Al. Он менее известен, так как относится к отечественным разработкам [7] и в промышленных ТТЛИА не используется. Тем не менее Si@O@Al имеет перспективы широкого распространения, поскольку обладает высокой удельной емкостью (3000–3500 А · h/g) и выдерживает более 1000 циклов заряд-разряд. Важнейшей характеристикой этих материалов является удельное сопротивление, которое к тому же зависит от степени литирования. Поэтому особый интерес представляют результаты измерений сопротивления электродов в составе ТТЛИА. Для измерений обычно используется метод электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС), который в случае с нелинейными полупроводниковыми электродами может давать сильно завышенные значения. Например, в работе [8] была предложена структурная модель ТТЛИА электрохимической системы LiCoO₂–LiPON–Si@O@Al, которая хорошо описывала результаты ЭИС. При этом полученные подгонкой значения сопротивления электродов намного превышали данные циклической вольтамперометрии (ЦВА) для структуры Ti|Si@O@Al|Ti [9] и данные ЭИС для объемных образцов LiCoO₂ [10]. Завышен-

ные данные ЭИС могут быть связаны с переходами металл–полупроводник, которые в рамках модели [8] не выделялись в отдельный структурный элемент, как впрочем и в аналогичных исследованиях других авторов [11–14]. Для проверки этого предположения были выполнены измерения импеданса и вольт-амперных характеристик (ВАХ) тестовых структур Ti|Si@O@Al|Ti и Ti|LiCoO₂|Ti.

Тестовые структуры были изготовлены методом магнетронного распыления на установке SCR 651 Tetra (Alcatel). Слои Ti, Si@O@Al и LiCoO₂ наносились на подложку Si/SiO₂ по масочной технологии (размер окна 10 × 10 mm). Технологические параметры изготовления тестовых структур приведены в таблице. Измерение импеданса проводилось по четырехзондовой схеме на одноканальном потенциостате Elins P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M. Амплитуда напряжения составляла 5 mV, а диапазон частот — от 500 kHz до 500 mHz. Спектры снимались за один проход от высокой частоты к низкой.

На рис. 1 представлены диаграммы Найквиста тестовой структуры Ti|Si@O@Al|Ti, полученные при температуре +24 °C при различных смещениях относительно нормально разомкнутой цепи. Как видно из рисунка, при нулевом смещении структура Ti|Si@O@Al|Ti имеет сопротивление $R = 7.52 \text{ k}\Omega$, тогда как, согласно результатам работы [9], сопротивление такой же структуры при смещении 1 V составляет всего 6.26 Ω. Данные [9] получены по результатам аппроксимации ВАХ, поэтому более достоверны. Причина расхождения результатов

Технологические параметры изготовления образцов кобальтита лития

Слой	Мишень	Расход Ar, sccm	Расход O ₂ , sccm	Очистка	Давление, Pa	Мощность магнетрона, W	Время, min	Толщина, nm
Ti		20	–	–	0.2	300	10	200
LiCoO ₂	LiCoO ₂ (99.9%)	20	5	15 V, 15 s	10	200	100	500
Si@O@Al	Si ₃ Al	200	0.6	15 V, 15 s	1.75	400	4	180

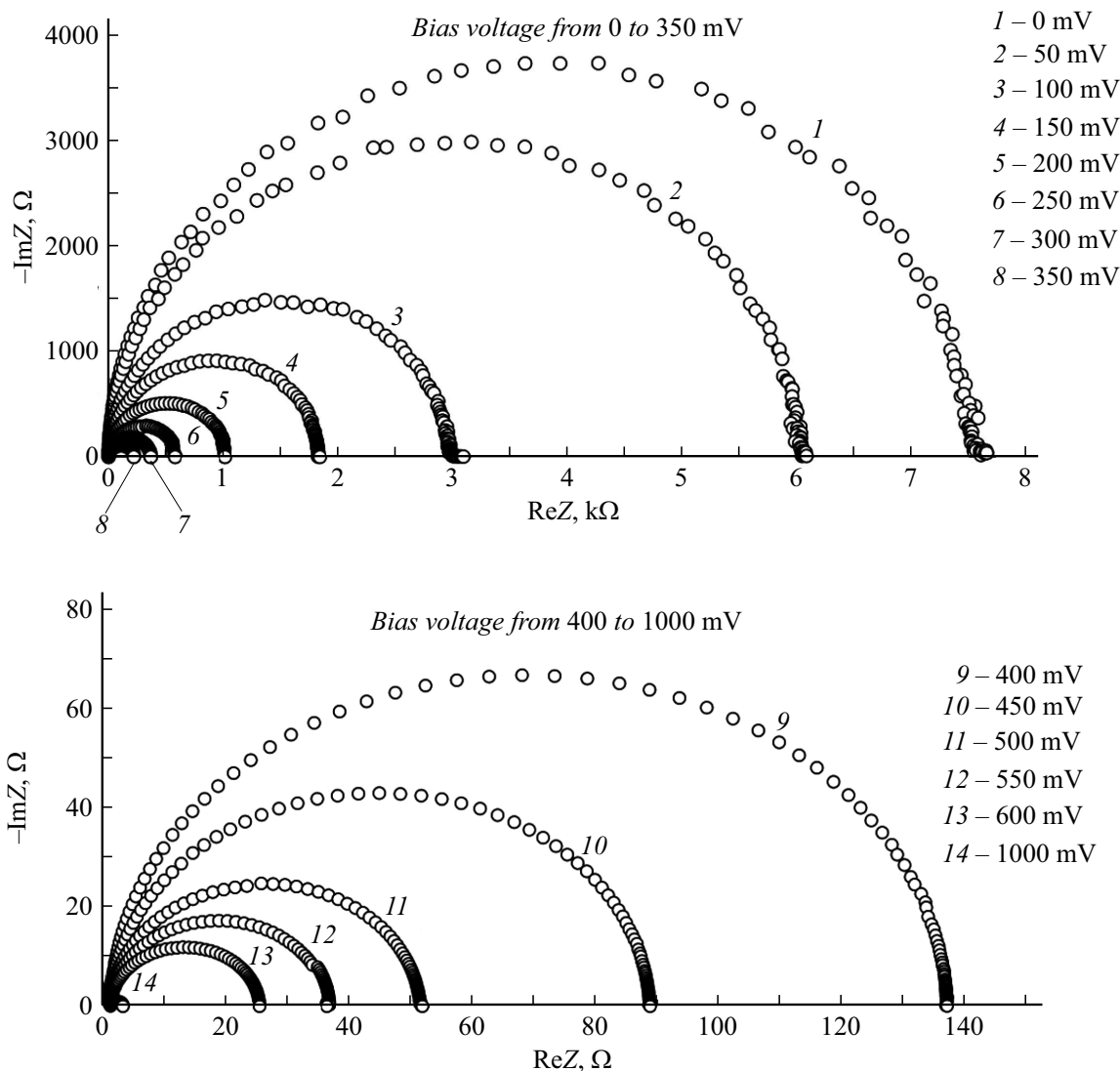


Рис. 1. Диаграммы Найквиста тестовой структуры $\text{Ti}|\text{Si@O@Al}|\text{Ti}$ при различных напряжениях смещения.

состоит в варисторном эффекте и дополнительном сопротивлении контакта металл–полупроводник. В работе [9] показано, что ВАХ перехода Ti-Si@O@Al при обратном смещении имеет экспоненциальный характер. При амплитуде напряжения $U_A = 5 \text{ mV}$ амплитудное значение тока через контакт составляет ве-

личину порядка тока насыщения. В результате максимальные значения вещественной части импеданса maxReZ на спектрах ЭИС получаются сильно завышенными.

Исходя из отмеченного выше диаметры окружностей на рис. 1 с увеличением напряжения смещения долж-

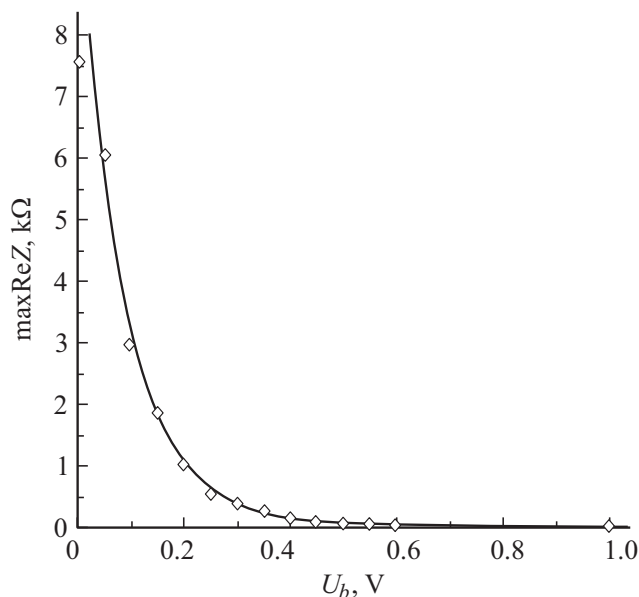


Рис. 2. Экспериментальная зависимость $\text{Re}Z(U_b)$ (точки) и график аппроксимирующей зависимости (сплошная кривая) при значениях параметров $I_S = 2.75 \cdot 10^{-6}$ А, $b = 0.68$, $R_0 = 3.00$ Ω. Параметры $\mathcal{R} = 1.56 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$ и $\alpha = 0.45$ взяты из работы [3].

ны убывать за счет снижения сопротивления контакта и варисторного эффекта. При этом знак напряжения смещения неважен, поскольку один переход сместится в прямом направлении, и его характеристика так и останется линейной. Второй переход сместится в обратном направлении, т.е. в область большей крутизны ВАХ. В результате дифференциальное сопротивление контакта уменьшится, а окружность на диаграмме Найквиста сожмется. Справедливость этого утверждения иллюстрируют импеданс-спектры на рис. 1, полученные при смещениях от 0 до 1 В. Зависимость $\max \text{Re}Z$ от напряжения смещения показана на рис. 2.

Аналитическое выражение зависимости $\max \text{Re}Z(U_b)$ можно получить, воспользовавшись соотношением

$$I = I_S (e^{(U_b - U_V)/\phi} - 1), \quad (1)$$

которое удобнее представить в виде

$$U_b - U_V = f \ln(1 + I/I_S),$$

где $f = k_B T/q$, I_S — ток насыщения, U_b — напряжение смещения, U_V — падение напряжения в объеме. Последнее с учетом варисторного эффекта Si@O@Al можно записать как $U_V = \mathcal{R}I^\alpha + R_0I$, где \mathcal{R} — коэффициент размерности $\Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$. Тогда зависимость смещения от тока примет вид $U_b = \phi \ln(1 + I/I_S) + \mathcal{R}I^\alpha + R_0I$. Поскольку экспериментальное значение $\max \text{Re}Z(U_b)$ — это дифференциальное сопротивление всей тестовой

структуры, ему соответствует производная U_b по току

$$R(U_b) = \frac{dU_b}{dI} = \frac{\phi}{I_S + I} + \frac{\alpha \mathcal{R}}{I^{1-\alpha}} + R_0. \quad (2)$$

В выражении (2) ток I нужно заменить выражением (1), в котором неизвестную функцию $U_V(U_b)$ можно разложить в степенной ряд $U_V(U_b) = bU_b + cU_b^2 + \dots$. В данном случае, как показано далее, достаточно линейного члена $U(U_b) \approx bU_b$

$$R(U_b) = \frac{\phi}{I_S} e^{\frac{(b-1)U_b}{\phi}} + \frac{\alpha \mathcal{R}}{I_S (e^{(1-b)U_b/\phi} - 1)^{1-\alpha}} + R_0. \quad (3)$$

Из рис. 2, где приведен график функции (3), видно, что экспериментальные точки $\max \text{Re}Z$ достаточно хорошо ложатся на кривую, полученную с помощью формулы (3). Отсюда следует, что при увеличении U_b значение $\max \text{Re}Z$ действительно понижается за счет снижения барьера Шоттки со стороны Si@O@Al и варисторного эффекта Si@O@Al.

Диаграмма Найквиста тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti (рис. 3) состоит из двух полуокружностей, которые довольно хорошо различимы. Сама диаграмма может быть описана как импеданс структурной модели, показанной на вставке к рис. 3. Соответствующая диаграмма Найквиста представлена на рис. 3 серыми кружками. Параметры модели, при которых достигается наилучшая аппроксимация, составляют $R_1 = 240$ Ω, $R_2 = 20$ Ω, $C_1 = C_2 = 2.0 \cdot 10^{-6}$ Ф. Для уверенной интерпретации полученных результатов были исследованы ВАХ тестовой структуры. Как показал анализ ВАХ, зависимость $I(U)$ не является экспоненциальной, а описывается выражением

$$I = (U/\mathcal{R}_0)^{1/\alpha} + U/(\mathcal{R}_1 I^{\alpha-1} + R_2).$$

Наилучшее приближение имеет место при $\mathcal{R}_0 = 1.5 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$, $\mathcal{R}_1 = 0.082 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$, $R_2 = 20$ Ω и $\alpha = 0.26$. Сопротивления $R_0(U_b)$ и $R_1(U_b)$ при $U_b = 5$ мВ составляют 17.2 МΩ и 240 Ω соответственно. Сопротивление R_0 моделирует сопротивление электронному току через систему перколяционных кластеров. Эта цепь не содержит сопротивления контактов, так как на границах формируется обогащенный слой. Сопротивление R_1 , очевидно, относится к дырочному току, а R_2 — сопротивление обедненного слоя.

Для характеристики сопротивления материалов с варисторным эффектом можно использовать понятие удельного сопротивления. Согласно определению, удельным сопротивлением в этом случае будет $\rho = (\mathcal{R}S^\alpha/h)j^{\alpha-1} + R_0S/h$ или в более компактном виде $\rho = \beta j^{\alpha-1} + \rho_0$, где j — плотность тока, S и h — площадь и толщина пленки. Тогда измерение удельного сопротивления сводится к определению параметров β , ρ_0 и α . Для Si@O@Al $\mathcal{R} = 1.56 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$, $\beta = 8.67 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{2\alpha-1}$, $\alpha = 0.45$. Для LiCoO₂

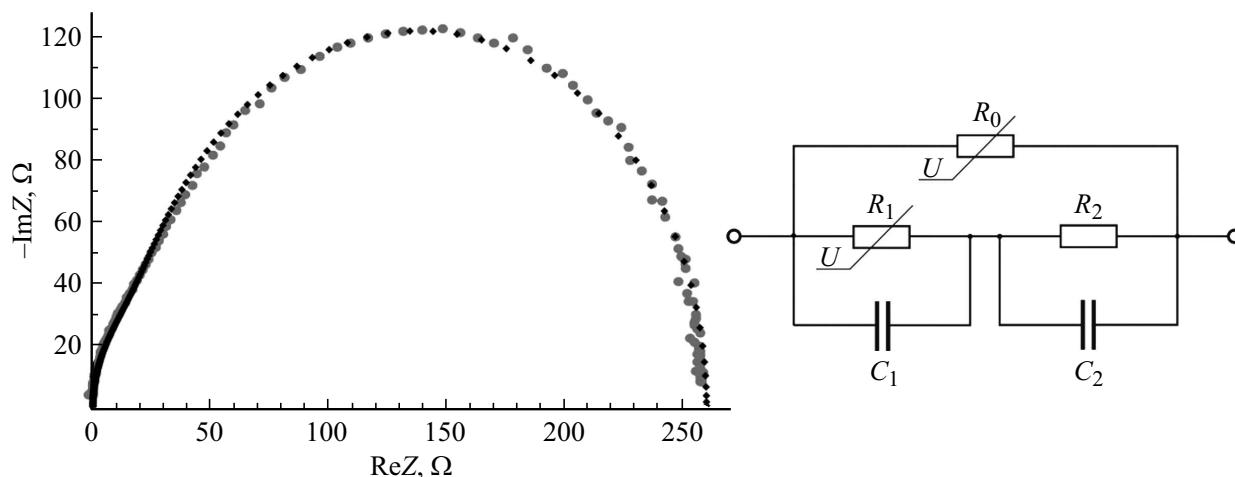


Рис. 3. Диаграмма Найквиста тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti и ее структурная модель. Диапазон частот 0.5 Hz–500 kHz. Черные ромбы — экспериментальные точки, серые кружки — аппроксимирующая кривая. Диаграмма Найквиста сгенерирована при параметрах структурной модели $R_0 = 17.2 \text{ M}\Omega$, $R_1 = 240 \text{ }\Omega$, $R_2 = 20 \text{ }\Omega$, $C_1 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ F}$, $C_2 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ F}$. Сопротивления варисторов R_0 , R_1 указаны для напряжения смещения 5 mV.

$$\mathcal{R}_1 = 0.082 \text{ }\Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}, \quad \beta = 1.640 \cdot 10^3 \text{ }\Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha} \cdot \text{cm}^{2\alpha-1}, \quad \alpha = 0.26.$$

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Обратносмещенный контакт Ti–Si@O@Al имеет высокое дифференциальное сопротивление, в результате чего сопротивление Ti|Si@O@Al|Ti, определенное методом ЭИС без смещения, будет завышено на три порядка.

2. Контакт Ti–LiCoO₂ является омическим, а нелинейность ВАХ — следствие варисторного эффекта, обусловленного нанокристаллической структурой пленки кобальтита лития. Вид импеданс-спектра Ti|LiCoO₂|Ti без смещения определяется сопротивлением объема 240 Ω и контакта 20 Ω.

3. На основании пунктов 1 и 2 характеристики Si@O@Al, полученные в работе [8], должны быть отнесены к LiCoO₂, и наоборот.

4. Результаты измерения сопротивления LiCoO₂ методами ЭИС и ЦВА хорошо согласуются друг с другом, но по-прежнему превышают данные работы [10]. Возможно, это связано с нанокристаллической структурой пленок LiCoO₂.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y.-N. Zhou, M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, *J. Power Sources*, **234**, 310 (2013). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.183
- [2] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng, *Nano Energy*, **31**, 113 (2017). DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.11.013
- [3] K. Feng, M. Li, W. Liu, A.G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, Z. Chen, *Small*, **14** (8), 1702737 (2018). DOI: 10.1002/sml.201702737
- [4] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, **196** (1), 13 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020
- [5] J.R. Szczech, S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, **4** (1), 56 (2011). DOI: 10.1039/C0EE00281J
- [6] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *J. Power Sources*, **267**, 469 (2014). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.096
- [7] 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
- [8] А.С. Рудый, С.В. Курбатов, А.А. МIRONENKO, В.В. Наумов, Ю.С. Егорова, *Письма в ЖТФ*, **49** (7), 20 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.07.54916.19431
- [9] А.С. Рудый, А.Б. Чурилов, А.А. МIRONENKO, В.В. Наумов, С.В. Курбатов, Е.А. Козлов, *Письма в ЖТФ*, **48** (17), 9 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53279.19276 [A.S. Rudy, A.B. Churilov, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, S.V. Kurbatov, E.A. Kozlov, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (9), 7 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.09.55072.19276].
- [10] Д.Г. Келлерман, В.Р. Галахов, А.С. Семенова, Я.Н. Блиновсков, О.Н. Леонидова, *ФТТ*, **48** (3), 510 (2006). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/3349> [D.G. Kellerman, V.R. Galakhov, A.S. Semenova, Ya.N. Blinovskov, O.N. Leonidova, *Phys. Solid State*, **48** (3), 548 (2006). DOI: 10.1134/S106378340603022X].
- [11] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **146** (1-2), 745 (2005). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.073

- [12] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi, *Solid State Ion.*, **176** (31-34), 2371 (2005).
DOI: 10.1016/j.ssi.2005.02.025
- [13] S.D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon, F. Le Cras, C. Delacourta, *J. Electrochem. Soc.*, **159** (2), A104 (2012).
DOI: 10.1149/2.041202jes
- [14] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, S. Franger, *ECS Trans.*, **61** (27), 165 (2014). DOI: 10.1149/06127.0165ecst