

06

Влияние варисторного эффекта и контактных явлений на характеристики твердотельных литий-ионных аккумуляторов с полупроводниковыми электродами

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

Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
150007 Ярославль, Россия
e-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2023 г.
В окончательной редакции 10 июля 2023 г.
Принято к публикации 12 июля 2023 г.

Приведены результаты измерения зарядно-разрядных характеристик твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с нанокompозитным анодом на основе твердого раствора $a\text{-Si(Al)}$. Показано, что появление особенности (ступени) на зарядной характеристике аккумуляторов связано с компенсацией $a\text{-Si(Al)}$ и сменой дырочной проводимости на электронную вследствие литирования электрода в процессе заряда. Выполнены измерения импеданса твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы $\text{LiCoO}_2\text{-LiPON-Si@O@Al}$ в интервале температур от -20 до 50°C . Предложена структурная модель аккумулятора и рассчитаны параметры структурных элементов модели, при которых экспериментальные диаграммы Найквиста аппроксимируются наилучшим образом. На основании результатов измерения вольт-амперных характеристик методом циклической вольтамперометрии показано, что высокое сопротивление электродов в составе аккумулятора обусловлено контактом металл-полупроводник и варисторным эффектом электродного материала. Полученные результаты вносят существенные коррективы в интерпретацию импеданс-спектров и структурные модели твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: тонкопленочный твердотельный литий-ионный аккумулятор, полупроводник, нанокompозит, импеданс-спектроскопия, барьер Шоттки, варисторный эффект.

DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56220.120-23

Введение

В последние два десятилетия параллельно с производством литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом велась интенсивная разработка твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА). Принято считать, что спрос на ТТЛИА стимулируется развитием устройств микро- и наноэлектроники, микроэлектромеханических систем, RFID-меток и смарт-карт. Однако из отчета компании IDTechEx видно, что развитие производства ТТЛИА в первую очередь связано с расширением рынка миниатюрных и носимых электронных устройств, таких, как смартфоны, наручные гаджеты, трансдермальные пластыри. Область наиболее широкого применения ТТЛИА составляют смартфоны ($\sim 25\%$ от всех ТТЛИА), наручные гаджеты ($\sim 30\%$) и трансдермальные пластыри ($\sim 25\%$), тогда как ТТЛИА для RFID-меток и смарт-карт составляют менее 10% от их общего объема. Ожидается, что рынок ТТЛИА с 2020 г. по 2025 г. вырастет с 22 до 109 миллионов долларов и достигнет уровня 500 миллионов долларов в 2030 г. [1].

Создание ТТЛИА стало возможным благодаря появлению твердого электролита — фосфор-оксинитрида лития или LiPON [2], который используется практически во всех современных промышленных тонкопленочных ак-

кумуляторах. Популярность LiPON объясняется тем, что число переноса по литию практически равно единице, а ТТЛИА с LiPON более технологичны, безопасны, имеют высокую кулоновскую эффективность. При этом емкость ТТЛИА ожидаемо ниже, чем у аккумуляторов с жидким электролитом. Основные причины — это низкая проводимость твердого электролита и замена перколяционного кластера аккумуляторов с жидким электролитом на интерфейс электрод-электролит, который имеет более высокое сопротивление.

Все эти особенности ТТЛИА стали понятны еще в 2000-м г., когда Дж. Бейтс с сотрудниками обнаружил высокое сопротивление перехода LiPON-LiCoO_2 [2]. Для снижения сопротивления перехода аккумуляторные ячейки выдерживали при температуре 250°C в течение 10 min [2]. Эти исследования положили начало серии работ, направленных на снижение внутреннего сопротивления ТТЛИА, неотъемлемой частью которых стала разработка структурных моделей импеданса ТТЛИА. Объектами исследования стали аккумуляторы наиболее коммерчески успешных электрохимических систем, в которых отрицательный электрод изготовлен из металлического лития или графита, а положительный — из кобальтита или феррофосфата лития. Эти материалы имеют ряд недостатков, например, теоретическая удельная емкость графита сравнительно невелика и составляет

всего $372 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Что касается лития, то при большой теоретической емкости $3828 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ его практическая емкость составляет всего лишь $380\text{--}800 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. Причина кроется в инкапсуляции лития, т.е. образовании при заряде вокруг кристаллитов лития пассивирующей пленки. Кроме того, аккумуляторы с металлическим литием небезопасны при эксплуатации.

Альтернативой углероду и литию может стать кремний, поскольку он имеет самую высокую теоретическую емкость $4200 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$. В последнее десятилетие вышел ряд обзоров, посвященных применению кремния в литий-ионных аккумуляторах [3–8]. Но, поскольку во всех описанных случаях испытаний кремниевых электродов число циклов заряд–разряд не превышало двух–трех десятков, интерес к этому материалу постепенно снижается. Проблема в жесткости кристаллической структуры кремния, которая разрушается при внедрении лития задолго до достижения теоретической емкости. Для повышения стабильности кремниевого электрода авторами был разработан нанокompозитный материал $\text{Si}@O@Al$ [9,10], который в составе ТТЛИА выдерживает до тысячи циклов заряд–разряд. Впоследствии выяснилось, что контакт $\text{Si}@O@Al$ -токоотвод имеет нелинейную ВАХ [11], а как композитный материал, состоящий из полупроводникового наполнителя и диэлектрического диспергатора, $\text{Si}@O@Al$ обладает еще и варисторным эффектом [12].

Необходимо отметить, что все перспективные электродные материалы, такие как Si и его композиты, LiCoO_2 и $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, относятся к полупроводникам. Из них кобальтит лития и пентоксид ванадия — это широкозонные полупроводники, у которых уровень Ферми находится ниже уровня Ферми титана, используемого в качестве подложки и токоотвода. Поэтому контакты токоотвода с LiCoO_2 и $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ являются омическими в том смысле, что потенциальный барьер на границе металл–полупроводник отсутствует. Например, на границе $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2$ имеется обогащенный электронный слой, и, хотя электроны являются неосновными носителями заряда, проводимость контакта составляет 0.25 S/cm^2 . Работа выхода для титана больше, чем для кремния ($A_{\text{Ti}} > A_{\text{Si}}$), поэтому на границе Ti-Si образуется барьер Шоттки, а основными носителями заряда в зависимости от степени литирования могут быть как электроны, так и дырки. Кроме того, электродные полупроводниковые материалы наносятся методом магнетронного распыления, в результате чего образуются пористые нанокристаллические пленки. Такие материалы обладают варисторным эффектом, т.е. их проводимость зависит от тока. Эти особенности полупроводниковых электродных материалов могут не только влиять на зарядные характеристики ТТЛИА, но и приводить к артефактам при импеданс-спектроскопии функциональных слоев ТТЛИА. Ниже рассмотрены основные эффекты, связанные с варисторными и контактными явлениями в полупроводниковых электродах ТТЛИА.

Таблица 1. Технологические параметры нанесения функциональных слоев ТТЛИА и тестовых структур

Слой	Ti	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	LiCoO_2	$\text{Si}@O@Al$	LiPON
Мишень	Ti	$\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$	LiCoO_2	Si_3Al	Li_3PO_4
Расход Ar, sccm	20	10	20	200	—
Расход O_2 , sccm	—	1	5	0.6	—
Расход N_2 , sccm	—	—	—	—	18
Очистка	—	15 V, 15 s	15 V, 15 s	15 V, 15 s	—
Остаточное давление, Pa	0.2	0.23	1	1.75	0.2
Мощность магнетрона, W	300	200	200	400	150
Скорость осаждения, nm/min	20	—	4.5	4	5.6
Толщина, nm	200	100	500	180	500

1. Изготовление образцов и методы экспериментальных исследований

Экспериментальные образцы ТТЛИА со структурой $\text{Ti} (200 \text{ nm})|\text{Si}@O@Al(0.3 \mu\text{m})|\text{LiPON}(1 \mu\text{m})|\text{LiCoO}_2(1 \mu\text{m})|\text{Ti}(10 \mu\text{m})$ площадью 1.44 cm^2 и $\text{Ti}(200 \text{ nm})|\text{Si}@O@Al(0.3 \mu\text{m})|\text{LiPON}(1 \mu\text{m})|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5(1 \mu\text{m})|\text{Ti}(10 \mu\text{m})$ площадью 7.9 cm^2 были изготовлены методом магнетронного распыления на установке SCR 651 Tetra (Alcatel). При нанесении функциональных слоев использовалась масочная технология, позволяющая одновременно с ТТЛИА получать тестовые структуры и пленки отдельных функциональных слоев. Химический состав мишеней, параметры их распыления и осаждения пленок приведены в табл. 1. Соотношение газов в смесях указано в единицах расхода. В случае нанесения пленок $\text{Si}@O@Al$ поток аргона был максимально возможным, а поток кислорода — минимальным. Для получения аморфной структуры нанокompозит $\text{Si}@O@Al$ наносился при максимальной мощности магнетрона на холодную подложку. Литийсодержащие мишени распылялись при максимально возможной мощности, т.е. такой мощности, выше которой возможно растрескивание мишеней. Параллельно с аккумуляторными ячейками были изготовлены тестовые $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ и $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$ для исследования характеристик переходов токоотвод–электрод и так называемые свидетели. Последние использовались для определения элементного и фазового составов функциональных слоев ТТЛИА.

Для диагностики функциональных слоев ТТЛИА, тестовых структур и свидетелей использовались методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ Supra 40, Quanta 3D 200i) и энергодисперсионного микроанализа (приставки к СЭМ INCAx-act и EDAX). Фазовый состав

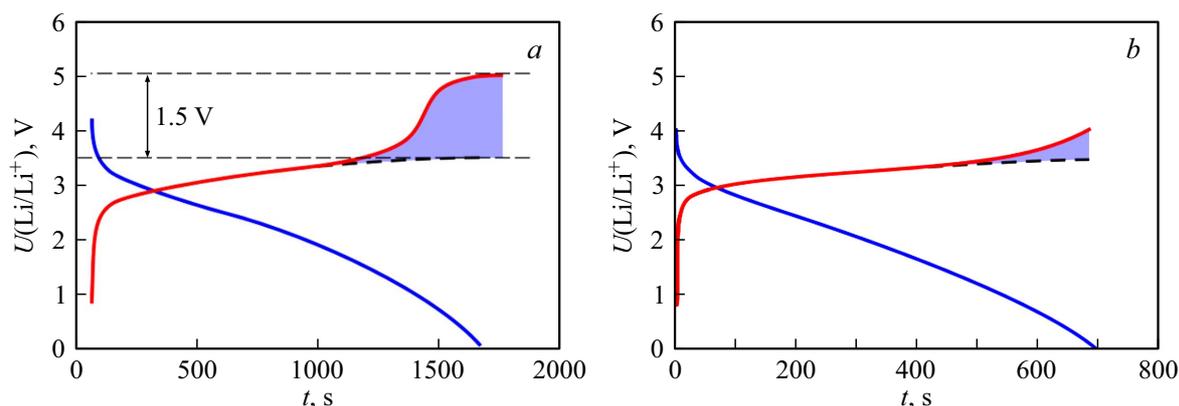


Рис. 1. *a* — зарядно–разрядная кривая ТТЛИА $\text{Ti|Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPON}|\text{Si@O@Al}|\text{Ti}$. Площадь $S = 7.9 \text{ cm}^2$; 119-й цикл; потенциальное окно 0–5 В; ток $100 \mu\text{A}$. *b* — зарядно–разрядная кривая ТТЛИА $\text{Ti|LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si@O@Al}|\text{Ti}$. Площадь $S = 1.44 \text{ cm}^2$; 76-й цикл; потенциальное окно 0–4 В; ток $100 \mu\text{A}$.

функциональных слоев определялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом дифрактометре ARL X'tra. Собственно аккумуляторные ячейки исследовались методом циклирования заряд–разряд и методом электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС). Тестовые структуры исследовались методом ЭИС и методом циклической вольтамперометрии, позволяющим получать вольт–амперные характеристики (ВАХ) переходов. 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. Импеданс-спектры $\text{Ti|Si@O@Al}|\text{Ti}$ и $\text{Ti|LiCoO}_2|\text{Ti}$ регистрировались при смещениях от 0 до 1 V с шагом 50 mV за один проход от высокой частоты к низкой.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Влияние перехода металл–полупроводник на зарядные кривые ТТЛИА

В ходе циклирования ТТЛИА обнаружилось, что при высокой степени литирования на зарядных кривых появляются ступени (рис. 1, *a*), которые в специальной литературе принято называть хайками [13]. Точно такие же ступени наблюдались и на зарядных кривых ТТЛИА структуры $\text{Ti|LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si@O@Al}|\text{Ti}$ (рис. 1, *b*). Наиболее простым объяснением этих особенностей зарядных кривых может быть формирование барьера Шоттки на границе нанокompозита Si@O@Al и титанового токоотвода. Образование барьера Шоттки 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 [14]. Роль стабилизатора фазы

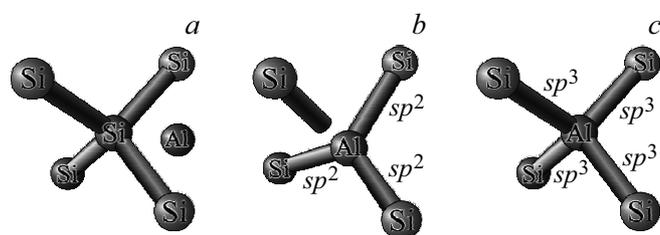


Рис. 2. Возможные способы внедрения алюминия в кристаллическую решетку кремния.

аморфного кремния (*a*-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 раствор *a*-Si(Al), в котором растворителем является аморфный кремний, а растворенным компонентом — алюминий.

При осаждении кремния и алюминия на холодную подложку формируется аморфная структура *a*-Si(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*-Si(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. Более 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*-Si(Al) образуется дырка. Таким

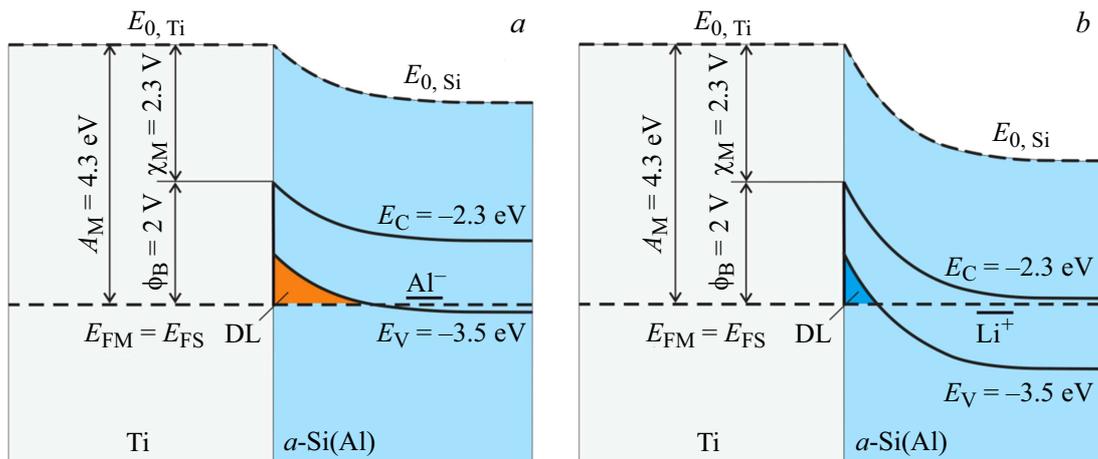


Рис. 3. Зонная структура контакта $a\text{-Si(Al)}\text{-Ti}$: a — нелитированный (дырочный) $a\text{-Si(Al)}$; b — литированный (электронный) $a\text{-Si(Li)}$. A_M — работа выхода титана; χ — электронное средство; E_{FM} — уровень Ферми титана; E_{FS} — уровень Ферми аморфного кремния; E_C , E_V —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

образом, sp^3 -гибридизированный алюминий является акцепторной примесью, а $a\text{-Si(Al)}$ представляет собой твердый раствор замещения.

Будучи акцепторной примесью для кремния [15], sp^3 -гибридизированный Al существенно повышает концентрацию дырок в валентной зоне. По данным прямых измерений проводимость Si@O@Al составляет $\sigma = en\mu = 3.19 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, из чего следует, что $n\mu = 1.99 \cdot 10^{15} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \text{C}^{-1}$. То есть для невырожденного полупроводника с концентрацией дырок $n \sim 10^{21} \text{ m}^{-3}$ подвижность составляет $\mu \sim 10^{-6} \text{ m}^2(\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$, 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. Минимальное значение плотности, как и в гидрогенизированном кремнии $a\text{-Si:H}$, может составлять $10^{21} - 10^{22} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$. Поэтому далее предполагается, что уровень Ферми $a\text{-Si(Al)}$ не фиксирован и при литировании изменяется по мере компенсации донорной примеси Al литием, т.е. в соответствии с [15] — от потолка валентной зоны до дна 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 [16], где приводятся результаты расчетов состояний хвостов зон с использованием большой и реалистичной модели $a\text{-Si}$ из 4096 атомов (куб со стороной около 43 \AA). Точно такие же результаты были получены в работе [17] методом, описанным в работе [18], для более скромной модели — 16 атомов. Использование результатов работ [16,17], в которых не учитывают растворенные компоненты, вполне допустимо, поскольку зонная структура аморфного кремния определяется ближним порядком кристаллической решетки, который не изменяется при внедрении Al (рис. 2, a, c). Раство-

ренные компоненты могут влиять только на плотность 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 влияния барьера Шоттки на зарядную кривую выглядит следующим образом. При малой концентрации лития $a\text{-Si(Al)}$ — полупроводник p -типа, а его контакт с Ti при заряде является омическим и прямосмещенным (минус на Ti). Через Si@O@Al протекают два вида носителей заряда — электроны и дырки. На границе $\text{Ti}|a\text{-Si(Al)}$ происходит рекомбинация дырок с электронами металла, а электроны полупроводника восстанавливают ионы лития на границе $a\text{-Si(Al)}|\text{LiPON}$. Электронный ток мал ввиду малой концентрации электронов в $a\text{-Si(Al)}$ и наличия барьера Шоттки на границе, поэтому восстановление ионов лития на интерфейсе $a\text{-Si(Al)}|\text{LiPON}$ происходит в основном за счет захвата валентных электронов и образования дырок в валентной зоне. Далее заряд переносится дырками, которые рекомбинируют на границе с Ti, создавая рекомбинационный ток. В этом случае падение напряжения на контакте мало и ступень на зарядной кривой отсутствует.

При дальнейшем заряде происходит литирование нанокompозита Si@O@Al и постепенная компенсация акцепторной примеси Al, а затем и смена основных носителей заряда. Контакт $\text{Ti}|a\text{-Si(Li)}$ становится выпрямляющим, так как ток через контакт создается элек-

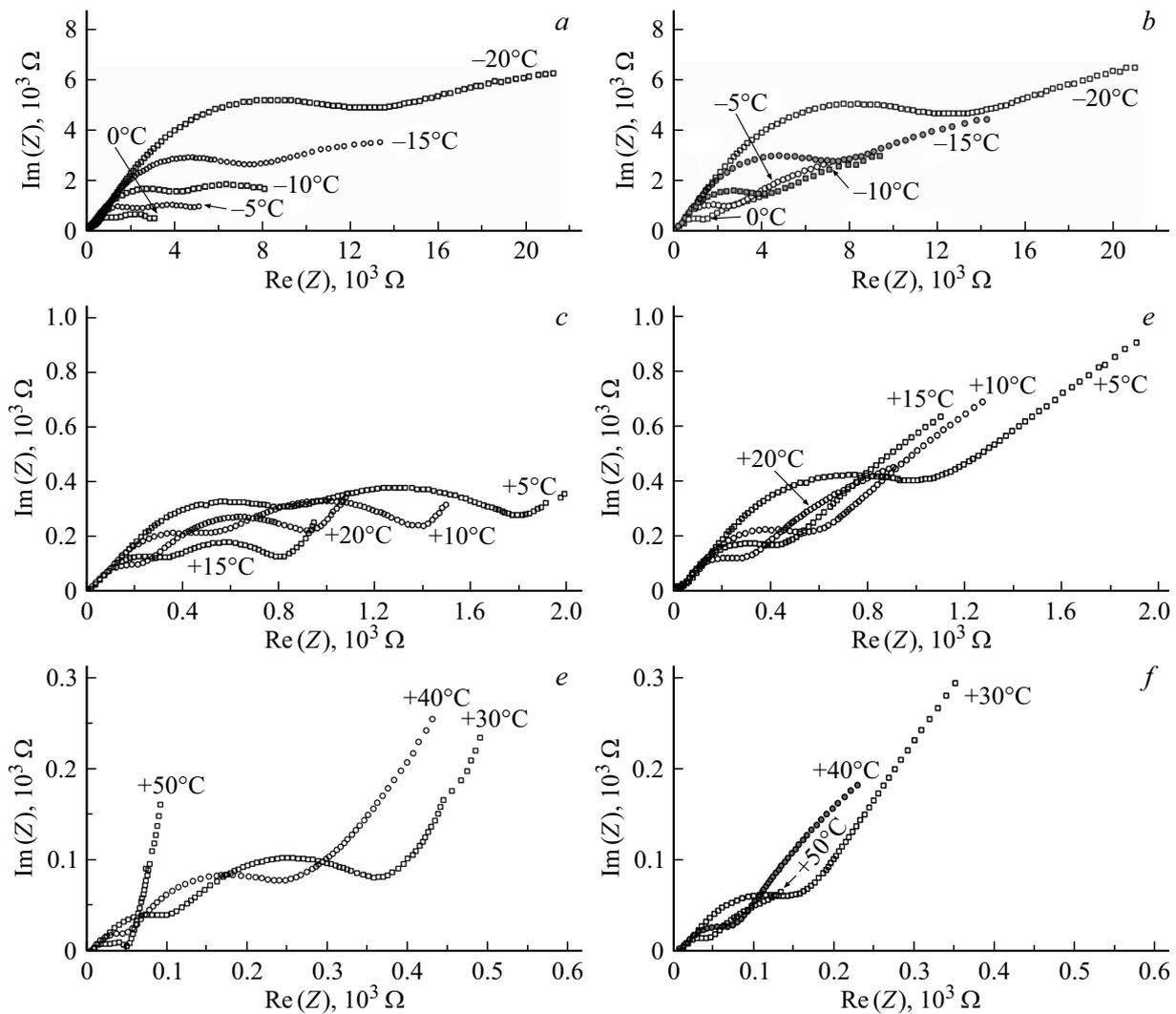


Рис. 4. Импеданс-спектры ТТЛИА Ti|LiCoO₂|LiPON|Si@O@Al|Ti в интервале температур от -20 до +50°C. *a, c, e* — в заряженном состоянии; *b, d, f* — в разряженном состоянии.

тронами, преодолевающими барьер Шоттки со стороны металла. Поскольку заряд происходит в гальваностатическом режиме, для поддержки постоянного тока зарядное устройство повышает напряжение на величину барьера Шоттки, в результате чего на зарядной кривой появляется ступенька. Отметим, что высота барьера Шоттки со стороны металла, определяемая правилом Шоттки–Мотта $q\phi_B = A_M - q\chi$, где χ — электронное сродство, не зависит от уровня Ферми полупроводника. Поэтому постепенное проявление барьера в виде ступени обусловлено только изменением типа проводимости нанокompозита. Для работы выхода титана 4.3 eV и электронного сродства $\chi = 2.3$ V высота барьера должна составлять 2.0 V.

Высота ступеньки на рис. 1, *a* составляет 1.5 V, что на 0.5 V меньше высоты барьера Шоттки, показанного на зонной диаграмме 3. Наиболее вероятными причинами снижения барьера могут быть эффект Шоттки, обусловленный силами электрического изображения, и наличие

поверхностных состояний аморфного кремния. Еще одной причиной может быть двойной электрический слой. При заряде ионы лития могут формировать двойной электрический слой в области контакта, создавая поле, совпадающее по направлению с полем сил изображения. Благодаря всем перечисленным факторам возникает неопределенность высоты барьера Шоттки, которая затрудняет использование правила Шоттки–Мотта для экспериментального определения электронного сродства Si@O@Al.

2.2. Структурная модель ТТЛИА Si@O@Al|LiPON|LiCoO₂

Экспериментальные диаграммы Найквиста аккумуляторных структур Ti(200 nm)Si@O@Al(0.3 μm)|LiPON(1 μm)|LiCoO₂(1 μm)|Ti(10 μm), где Ti(10 μm) — подложка, показаны на рис. 4. Общей закономерностью изменения кривых при увеличении температуры явля-

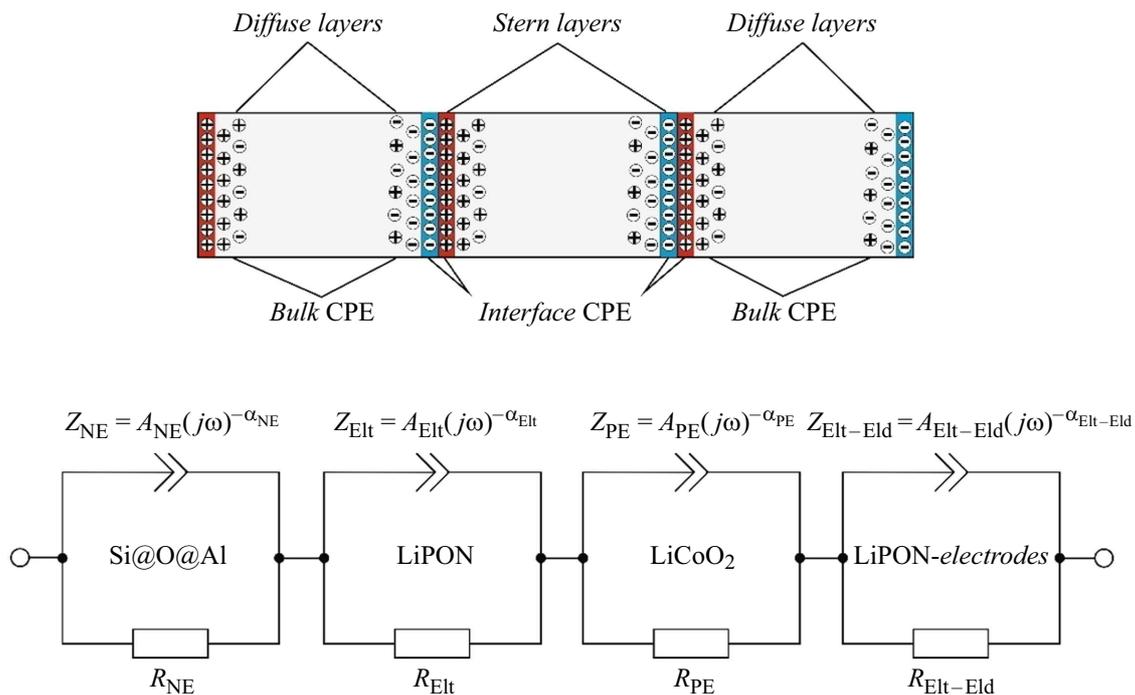


Рис. 5. Структурная модель ТТЛИА.

ется уменьшение вещественной и мнимой части импеданса при сохранении общего вида кривых. В области низких температур (от -20 до -10°C) между диаграммами в заряженном и разряженном состоянии существенного различия не наблюдается. В области положительных температур в заряженном состоянии на диаграмме отчетливо различимы три дуги (одна дуга в области высоких частот на рис. 4 не видна), тогда как в разряженном состоянии присутствует только две дуги. Для описания частотной зависимости импеданса функциональных слоев и интерфейсов была предложена следующая структурная модель.

Структуру ТТЛИА образуют три функциональных слоя — отрицательный электрод (NE), электролит (Elt) и положительный электрод (PE) и два интерфейса электрод–электролит (Elt–Eld). Поэтому в качестве структурной модели ТТЛИА ниже рассматривается последовательность R_n –CPE $_n$ цепочек (рис. 5), где R_n — активное сопротивление элемента, CPE $_n$ — элемент постоянной фазы, импеданс которого имеет вид $Z_n = A_n(j\omega)^{-\alpha}$. Параметр A в зависимости от фактора неидеальности $\alpha \in [-1, 1]$ может иметь различный физический смысл. На рис. 5 в структурной модели каждого слоя и интерфейса присутствует активное сопротивление R_n , которое ограничивает область изменения α отрезком $[0.5, 1]$. В этом интервале CPE описывает сопротивление диффузионному переносу заряда и сорбционному току (току смещения). Поэтому далее используется термин диффузионно-сорбционная проводимость. Здесь элементы постоянной фазы используются исключительно для удобства сопоставления структурной

модели на рис. 5 со структурными моделями других информационных источников, состоящих в основном из элементов постоянной фазы.

Далее полагается, что CPE $_{\text{Elt-Eld}}$ можно рассматривать как конденсатор, образованный плотной частью двойного электрического слоя или слоя Штерна, с диффузионным протеканием. Активное сопротивление $R_{\text{Elt-Eld}}$ моделирует дрейфовый перенос лития через интерфейс. Остальные R –CPE цепочки на рис. 5 моделируют импеданс LiPON и электродов. В цепочке LiPON элемент R_{Elt} описывает сопротивление дрейфовому переносу ионов лития, а CPE $_{\text{Elt}}$ — диффузионный перенос Li в слое электролита и ток смещения через емкость, образованную диффузными областями двойного электрического слоя. В работе [19] была рассмотрена детализированная модель LiPON, которая в данном случае заменена более формальной для удобства сопоставления с результатами других работ. В цепочках Si@O@Al и LiCoO $_2$ сопротивления R_{NE} и R_{PE} отвечают за дрейфовую проводимость как ионную, так и дырочную, а CPE $_{\text{NE}}$ и CPE $_{\text{PE}}$ — за диффузионно-сорбционную проводимость.

Похожие схемы использовались при моделировании импеданса ТТЛИА электрохимической системы Li|LiPON|LiCoO $_2$ [20–24] и кобальтата лития [25]. Но есть и отличия. Так, в работе [21] отсутствуют структурные элементы, моделирующие импеданс электродов. При этом в цепь интерфейса LiPON|LiCoO $_2$ последовательно с активным сопротивлением введен обобщенный элемент Варбурга. Это означает, что дрейфовый и диффузионный перенос заряда происходит последовательно, что в случае интерфейса не совсем

Таблица 2. Параметры аппроксимирующих зависимостей (1) и (2) при 20°C

Параметр	Заряженный	Разряженный
R_{Elt}, Ω	15	20
$A_{Elt}, \Omega/s^{1/2}$	$2.2 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$
α_{Elt}	0.5	0.5
R_{NE}, Ω	670	1170
$A_{NE}, \Omega/s^{\alpha_{NE}}$	$2 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^4$
α_{NE}	0.79	0.66
R_{PE}, Ω	230	270
$A_{PE}, \Omega/s^{\alpha_{PE}}$	$2.2 \cdot 10^5$	$2.2 \cdot 10^4$
α_{PE}	0.77	0.78
$R_{Elt-Eld}, \Omega$	10^5	10^5
$A_{Elt-Eld}, \Omega/s^{\alpha_{Elt-Eld}}$	570	4500
$\alpha_{Elt-Eld}$	0.67	0.77

понятно. В работе [22] в структурной модели уже учитывается импеданс интерфейсов твердого электролита и электродов. Что характерно, диффузионные свойства электролита моделируются отдельным элементом Варбурга, включенным последовательно структурным элементам всех функциональных слоев. Для учета так называемой электрохимической емкости в структурную модель включен конденсатор, который моделирует ток в аккумуляторе при постоянном напряжении. В модели на рис. 5 эта емкость не учитывается ввиду ограниченности частотного диапазона.

Вещественная и мнимая части импеданса структурной модели на рис. 5 имеют вид

$$Re(\hat{Z}) = \sum_{n=1}^4 R_n \frac{R_n A_n \omega^{\alpha_n} \cos(\alpha_n \frac{\pi}{2}) + A_n^2}{R_n^2 \omega^{2\alpha_n} + 2R_n A_n \cos(\alpha_n \frac{\pi}{2}) \omega^{\alpha_n} + A_n^2}, \quad (1)$$

$$Im(\hat{Z}) = -j \sum_{n=1}^4 \frac{R_n^2 A_n \omega^{-\alpha_n} \sin(\alpha_n \frac{\pi}{2})}{R_n^2 + 2R_n A_n \omega^{-\alpha_n} \cos(\alpha_n \frac{\pi}{2}) + A_n^2 \omega^{-2\alpha_n}}, \quad (2)$$

где $R_1 = R_{NE}$, $A_1 = A_{NE}$, $\alpha_1 = \alpha_{NE}$, $R_2 = R_{Elt}$, $A_2 = A_{Elt}$, $\alpha_2 = \alpha_{Elt}$, $R_3 = R_{PE}$, $A_3 = A_{PE}$, $\alpha_3 = \alpha_{PE}$, $R_4 = R_{Elt-Eld}$, $A_4 = A_{Elt-Eld}$, $\alpha_4 = \alpha_{Elt-Eld}$. Значения перечисленных параметров, при которых достигается наилучшее соответствие экспериментальным данным, приведены в табл. 2. Точность аппроксимации экспериментальных диаграмм Найквиста в заряженном и разряженном состоянии при температуре 20°C (рис. 6) иллюстрируют графики зависимостей (1) и (2).

Значения подгоночных параметров позволяют судить об изменениях в функциональных слоях ТТЛИА, связанных с их литированием или делитированием. В частно-

сти, активное сопротивление литированного Si@O@Al практически в два раза ниже нелитированного (табл. 2). При этом оба значения активного сопротивления на три порядка выше истинного значения сопротивления Si@O@Al, составляющего для данной структуры $\sim 1 \Omega$. Объяснение этому артефакту будет дано ниже. Ионная проводимость Si@O@Al имеет диффузионно-сорбционную природу, на что указывает фактор неидеальности 0.79–0.66. Причем в литированном состоянии преобладает сорбционный ток, а в делитированном — диффузионный перенос лития, что может указывать на увеличение емкости диффузионной части ДЭС в литированном состоянии. Параметр A_{NE} при изменении концентрации лития практически не изменяется. Отметим, что в модели Коула и Коула [26] параметр A выражается через такие параметры системы, как ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, τ — время релаксации полярных молекул и C_0 — емкость воздушного конденсатора $A = \tau^{1-\alpha} / [\epsilon(0) - \epsilon_\infty] C_0$. При распространении СРЕ на электрохимические системы это соотношение становится бесполезным при интерпретации параметра A . В этом случае нужна детализированная структурная модель, а не универсальная, каковой является элемент постоянной фазы.

В работе [27] показано, что сопротивление $Li_{1-x}CoO_2$ сильно зависит от дефицита лития „ x “. В [28,29] увеличение проводимости связывается с образованием дырок в $3d$ -зоне. Несмотря на это свойство кобальтита лития, активное сопротивление в заряженном и разряженном состояниях практически одинаково. Более того, удельное сопротивление $Li_{1-x}CoO_2$ намного превышает данные работы [27]. Ионная проводимость кобальтита лития имеет диффузионно-сорбционную природу, которая характеризуется фактором неидеальности 0.77–0.78 (табл. 1). Поскольку фактор неидеальности не зависит от дефицита лития, можно сказать, что соотношение между током смещения и диффузионным током от дефицита лития не зависит. Однако A_{PE} — амплитуда диффузионно-сорбционного сопротивления в литированном состоянии ($x = 0$) — на порядок выше, чем в делитированном. Наконец, сопротивление $R_{Elt-Eld}$ оказывается достаточно высоким — $\sim 10^5 \Omega$, что и позволяет приписать это сопротивление переходу электрод–электролит. Примечательно, что диффузионно-сорбционное сопротивление перехода в разряженном состоянии на порядок выше, чем в заряженном.

Таким образом, при измерении импеданса многослойной аккумуляторной структуры Ti|LiCoO₂|LiPON|Si@O@Al|Ti и ее моделировании определены сопротивления функциональных слоев и механизмы переноса заряда. При этом сопротивление положительного и отрицательного электродов оказались намного выше, чем указано в литературных источниках. Ниже приведено описание экспериментов по измерению сопротивления электродных материалов и выяснению причин артефактов импеданс-спектроскопии.

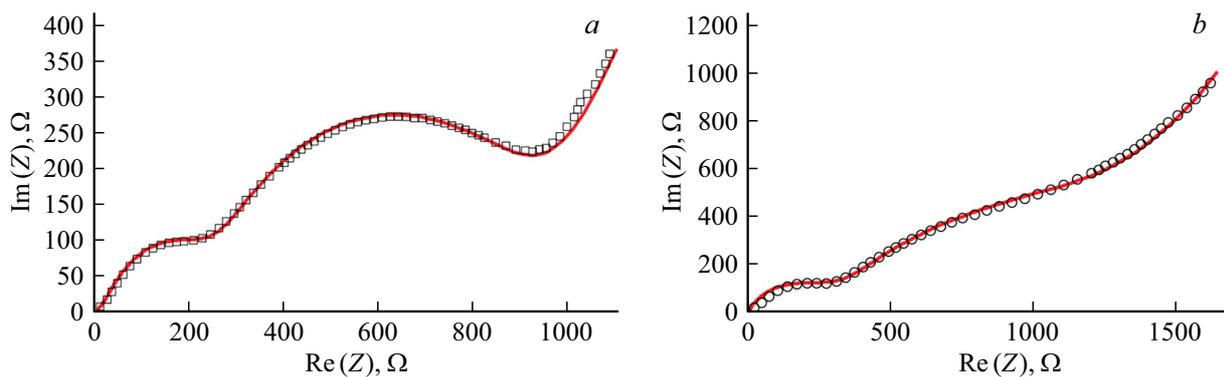


Рис. 6. Результаты подгонки параметров импеданса ТТЛИА: *a* — для заряженного аккумулятора, *b* — для разряженного аккумулятора.

2.3. Влияние варисторного эффекта и неомичности контактов на результаты импеданс-спектроскопии ТТЛИА

Важнейшей характеристикой ТТЛИА является сопротивление функциональных слоев и интерфейсов. И то, и другое, как было показано выше, зависит от степени литирования и потенциала на аккумуляторе. Результаты измерений проводимости *in situ*, выполненные методом электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС), могут разительно отличаться от результатов измерения слоев в составе структур. По этой причине интерпретация импеданс-спектров ТТЛИА может приводить к артефактам. Например, в разд. 2 была предложена структурная модель ТТЛИА $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ (рис. 5), которая хорошо описывает результаты ЭИС. При этом полученные подгонкой значения сопротивления электродов намного превышают данные циклической вольтамперометрии (ЦВА) для структуры $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ [12] и данные ЭИС для объемных образцов LiCoO_2 [27]. Завышение сопротивления может быть связано с переходом металл–полупроводник, который в рамках структурной модели (рис. 5) не выделялся в отдельный структурный элемент, как, впрочем, и в аналогичных исследованиях других авторов [20–23]. Для проверки этого предположения были выполнены измерения импеданса и ВАХ тестовых структур $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ и $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$.

При нулевом смещении структура $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ имеет сопротивление $R = \max \text{Re}(Z) = 7.52 \text{ k}\Omega$, тогда как, согласно результатам работы [12], сопротивление такой же структуры при смещении 1 V составляет всего 6.26 Ω. Причина расхождения результатов состоит в варисторном эффекте и сопротивлении контакта металл–полупроводник. В работе [12] было показано, что ВАХ перехода $\text{Ti}-\text{Si}@O@Al$ при обратном смещении (плюс на металле) имеет экспоненциальный характер. Как итог, при нулевом смещении амплитуда колебаний тока имеет величину порядка тока насыщения и соответственно вещественная часть импеданса имеет максимальное значение. При увеличении смещения

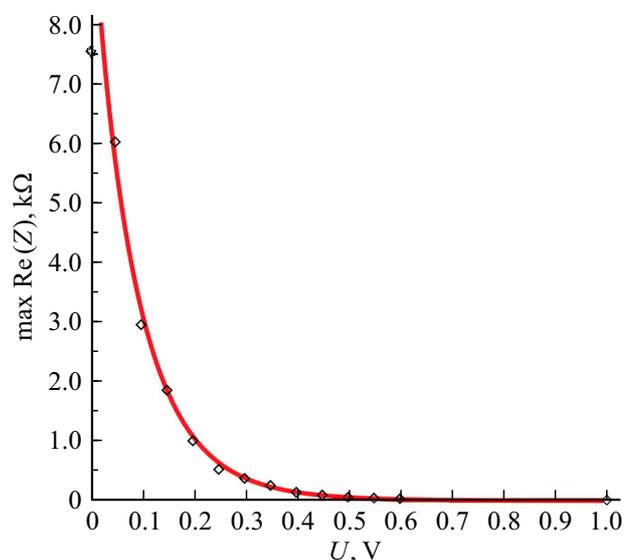


Рис. 7. Экспериментальная зависимость $\max \text{Re} Z(U_b)$ (ромбы) и график аппроксимирующей зависимости (сплошная кривая) при значениях параметров $I_s = 2.75 \cdot 10^{-5} \text{ A}$, $b = 0.68$, $R_0 = 3.0 \Omega$. Параметры $R^* = 1.56 \text{ k}\Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$ и $\alpha = 0.45$ взяты из работы [4].

амплитуда колебаний тока растет и соответственно уменьшается сопротивление тестовой структуры.

Исходя из сказанного, с увеличением напряжения смещения значения должны убывать за счет снижения сопротивления контакта и варисторного эффекта. При этом знак напряжения смещения не важен, так как 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 сказанного иллюстрирует график зависимости активного сопротивления $\max \text{Re}(Z)$ от напряжения смещения U_b , показанный на рис. 7.

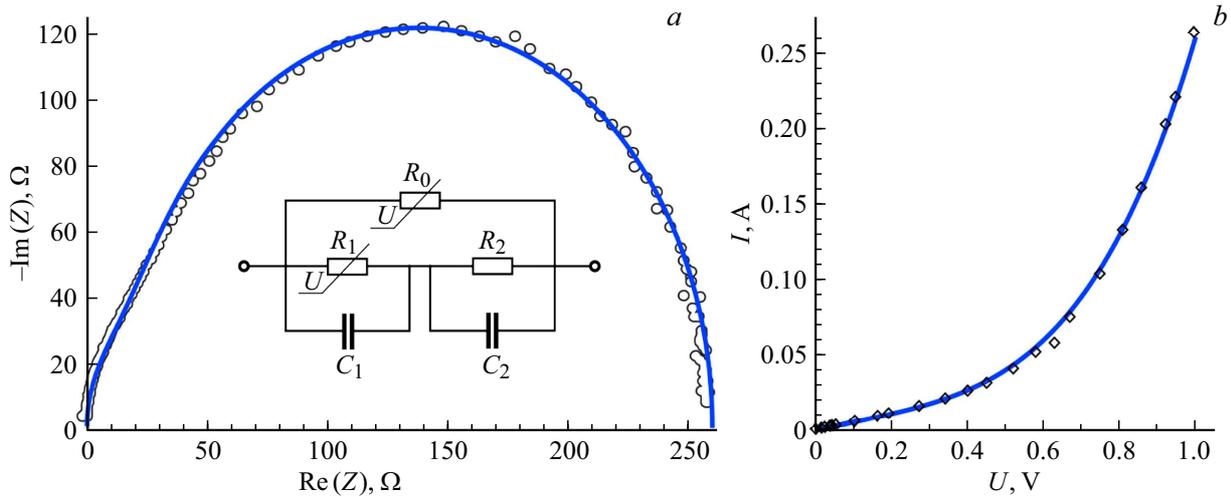


Рис. 8. *a* — диаграмма Найквиста тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti и ее структурная модель. Диапазон частот 0.5 Hz–500 kHz. Кружки — экспериментальные точки, сплошная линия — аппроксимирующая кривая. Диаграмма Найквиста сгенерирована при параметрах структурной модели $R_0 = 17.2 \text{ M}\Omega$, $R_1 = 240 \text{ }\Omega$, $R_2 = 20 \text{ }\Omega$, $C_1 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ F}$, $C_2 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ F}$. Сопротивления варисторов R_1, R_2 указаны для напряжения смещения 5 mV. *b* — ВАХ тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti: ромбы — экспериментальные точки; сплошная линия — аппроксимирующая зависимость (10).

Аналитическое выражение для экспериментальной зависимости $\max \text{Re}[Z(U_b)]$ можно найти, воспользовавшись соотношением

$$I = I_s \{ \exp[(U_b - U_V)/\phi] - 1 \}, \quad (3)$$

которое удобнее представить в виде

$$U_b - U_V = \phi \ln(1 + I/I_s), \quad (4)$$

где $\phi = k_B T/q$, I_s — ток насыщения, U_b — напряжение смещения, U_V — падение напряжения на объеме. Последнее с учетом варисторного эффекта Si@O@Al можно записать как $U_V = R^* I^\alpha + R_0 I$, где R^* — коэффициент размерности $\Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$. Тогда зависимость смещения от тока примет вид

$$U_b = \phi \ln(1 + I/I_s) + R^* I^\alpha + R_0 I. \quad (5)$$

Поскольку экспериментальное значение $\max \text{Re}[Z(U_b)]$ — это дифференциальное сопротивление всей тестовой структуры, ему соответствует производная U_b по току

$$R(U_b) = \frac{dU_b}{dI} = \frac{\phi}{I_s + I} + \frac{\alpha R^*}{I^{1-\alpha}} + R_0. \quad (6)$$

В выражении (6) ток I нужно заменить выражением (3), в котором неизвестную функцию $U_V(U_b)$ можно разложить в степенной ряд $U_V(U_b) = \alpha U_b + \beta U_b^2 + \dots$. В данном случае, как будет показано ниже, достаточно линейного члена $U(U_b) \approx \alpha U_b$:

$$R(U_b) = \frac{\phi}{I_s} \exp\left[\frac{(b-1)U_b}{\phi}\right] + \frac{\alpha R^*}{I_s} \left\{ \exp\left[\frac{(1-b)U_b}{\phi}\right] \right\}^{\alpha-1} + R_0. \quad (7)$$

На рис. 7, где приведен график функции $\max \text{Re}[Z(U_b)]$, видно, что экспериментальные точки $\max \text{Re}(Z)$ достаточно хорошо ложатся на кривую (7). Параметры аппроксимирующей зависимости указаны в подписи к рис. 7. Остаточное сопротивление $R_0 = 3 \text{ }\Omega$ соответствует минимальному экспериментальному значению сопротивления $\max \text{Re}[Z(U_b)]$. Из сказанного 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.

На рис. 8, *a* показана диаграмма Найквиста, построенная по результатам измерений тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti. Диаграмма состоит из двух достаточно хорошо различимых полуокружностей, которые могут быть сгенерированы при помощи двух контуров — $R_1 C_1$ и $R_2 C_2$ (вставка на рис. 8, *a*). Сопротивление R_0 моделирует перколяционный скелет нанокристаллического кобальтита лития, и при амплитуде напряжения на зондах 5 mV может быть принято равным бесконечности. Это сопротивление введено в структурную модель для согласования результатов импеданс-спектроскопии с данными циклической вольтамперометрии. Диаграмма Найквиста, соответствующая структурной модели на вставке рис. 8, *a*, показана сплошной линией. Параметры модели, при которых достигается наилучшая аппроксимация, составляют $R_0 = 17.2 \text{ M}\Omega$, $R_1 = 240 \text{ }\Omega$, $R_2 = 20 \text{ }\Omega$, $C_1 = C_2 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ F}$. Отметим, что сопротивление $R_1 = 240 \text{ }\Omega$ с хорошей точностью соответствует сопротивлению положительного электрода ТГЛИА в табл. 1.

Для уверенной интерпретации результатов импеданс-спектроскопии были исследованы ВАХ тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti. ВАХ регистрировались в диапазоне

от -1 до $+1$ V при двух скоростях развертки — 5 и 10 mV/s. Как показал анализ ВАХ, зависимость $I(U)$ является нелинейной, но не экспоненциальной. Это означает, что контакт $Ti|LiCoO_2$ — омический, а пленка кобальтита лития является варистором. Омический контакт вполне возможен, поскольку уровень Ферми $LiCoO_2$ лежит на 1 eV ниже уровня Ферми титана [30]. В этом случае зоны полупроводника изогнуты вверх, а в области контакта формируются обогащенный электронный слой и обедненный дырочной слой. Варистор R_0 на рис. 8, а моделирует электронную проводимость кобальтита лития, а варистор R_1 и сопротивление R_2 — дырочную проводимость объема и обедненного слоя соответственно. Варисторный эффект объема кобальтита лития учитывается при помощи следующих соотношений:

$$U_b = U_V = R_0^* I_1^\alpha \tag{8}$$

для электронной проводимости и

$$U_b = U_V + R_2 I_2 = R_2^* I_2^\alpha + R_2 I_2 \tag{9}$$

для дырочной проводимости, где U_b — напряжение смещения. Из соотношений (8), (9) следует выражения для полного тока

$$I = I_1 + I_2 = \left(\frac{U_b}{R_0^*}\right)^{1/\alpha} + \frac{U_b}{R_1^* I_1^{\alpha-1} + R_2}. \tag{10}$$

На рис. 8, b показан график неявной функции (10) (сплошная линия) и экспериментальная ВАХ (точки). Наилучшее приближение зависимость (10) дает при $R_0^* = 1.5 \Omega \cdot A^{1-\alpha}$, $R_1^* = 0.034 \Omega \cdot A^{1-\alpha}$, $R_2 = 20 \Omega$ и $\alpha = 0.26$. Сопротивления $R_0(U_b)$ и $R_1(U_b)$ на рис. 8, a при $U_b = 5$ mV составляют 17.2 M Ω и 240Ω соответственно.

Для характеристики сопротивления материалов с варисторным эффектом можно использовать понятие удельного сопротивления. Согласно определению, удельным сопротивлением в этом случае будет $\rho = (R^* S^\alpha / h) j^{\alpha-1} + R_0 S / h$ 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 $Si@O@Al$, $R^* = 1.56 \Omega \cdot A^{1-\alpha}$, $\beta = 8.67 \cdot 10^4 \Omega \cdot A^{1-\alpha} \cdot cm^{2\alpha-1}$, $\alpha = 0.45$. Для $LiCoO_2$, $R_1^* = 0.082 \Omega \cdot A^{1-\alpha}$, $\beta = 1.640 \cdot 10^3 \Omega \cdot A^{1-\alpha} \cdot cm^{2\alpha-1}$, $\alpha = 0.26$.

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Использование полупроводниковых материалов, таких, как наноккомпозит кремния, пентоксид ванадия и кобальтит лития позволяет увеличить удельную емкость и стабильность ТТЛИА. Но при этом возникает ряд проблем, связанных с неомичностью контактов металл–полупроводник и варисторным эффектом в

электродных материалах. В первую очередь, это относится к кремнию, так как контакт $M|LiCoO_2$ являются омическим (относительно $M|Li_xV_2O_5$ нет достоверных данных). В области контакта $M|a-Si(Al)$ формируется барьер Шоттки, который при смене типа проводимости с дырочного на электронный, создает дополнительное падение напряжения на аккумуляторной структуре 1.5 V. В результате возникает дополнительное внутреннее сопротивление, которое при токе заряда 0.1 mA для аккумулятора с катодом $Li_xV_2O_5$ составляет ~ 15 k Ω . Еще одной причиной увеличения внутреннего сопротивления при заряде может стать компенсация акцепторной примеси Al донорной примесью Li. На определенном этапе заряда твердый раствор $a-Si(Al, Li)$ становится скомпенсированным полупроводником с высоким удельным сопротивлением.

Кроме перечисленных контактных явлений, трудно-учитываемый вклад в сопротивление дает варисторный эффект. Пока что этот эффект обнаружен у $Si@O@Al$ и $LiCoO_2$, но, скорее всего, это общее свойство полупроводниковых электродов, имеющих нанокристаллическую структуру. При малом токе сопротивление пленки электродного материала площадью 1 cm 2 и толщиной 0.5 μ m достигает десятков M Ω . При измерении импеданса ТТЛИА и функциональных слоев *in situ* неомичность контакта металл–электрод и варисторный эффект могут приводить к существенной погрешности измерений, а значения активного сопротивления могут оказаться завышенными на два–три порядка.

Таким образом, ТТЛИА на основе полупроводниковых материалов на разных этапах заряда имеют разные сопротивления контактов токоотвод–электрод. При разных режимах заряда внутреннее сопротивление ТТЛИА также будет различаться благодаря варисторному эффекту. Все перечисленные эффекты вносят погрешность в определение состояния заряда (SoC) аккумулятора и должны учитываться при разработке моделей ТТЛИА.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках Государственного задания Ярославского филиала Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ 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] N.F. Mendoza. *Flexible Battery Market to hit 500 Million in 2030* [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.techrepublic.com/article/flexible-battery-market-to-hit-500-million-in-2030> (Дата обращения: 12.10.2020)

- [2] J.B. Bates, N.J. Dudney, B.J. Neudecker, F.X. Hart, H.P. Jun, S.A. Hackney. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000). DOI: 10.1149/1.1393157
- [3] Y.N. Zhou, M.Z. Xue, Z.-W. Fu. *J. Power Sources*, **234**, 310 (2013). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.183
- [4] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng. *Nano Energy*, **31**, 113 (2017). DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.11.013
- [5] K. Feng, M. Li, W. Liu, A.G. Kashkooli, X. Xiao, M. Cai, Z. Chen. *Small*, **14**, 1702737 (2018). DOI: 10.1002/sml.201702737
- [6] W.-J. Zhang. *J. Power Sources*, **196**, 13 (2011). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020
- [7] J.R. Szczech, S. Jin. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 56 (2011). DOI: 10.1039/C0EE00281J
- [8] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu. *J. Power Sourc.*, **267**, 469 (2014). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.096
- [9] А.А. Айрапетов, С.В. Васильев, Т.Л. Кулова, М.Е. Лебедев, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, Н.Ф. Никольская, В.В. Одинок, Г.Я. Павлов, Д.Э. Пухов, А.М. Скудин, 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. Odinokov, 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]
- [10] А.А. Мироненко, И.С. Федоров, А.С. Руды, В.Н. Андреев, Д.Ю. Грызлов, Т.Л. Кулова, А.М. Скудин. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **150** (10), 1753 (2019). DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1
- [11] А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов. *Письма в ЖТФ*, **48** (12), 32 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.12.52676.19188. [A.S. Rudy, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.B. Churilov. *Tech. Phys. Lett.*, **48** (6), 63 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.06.53794.19188]
- [12] А.С. Рудый, А.Б. Чурилов, А.А. Мироненко, 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]
- [13] 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. Taylor & Francis Group, LLC, London, NY., 2021), DOI: 10.1201/9780429023736
- [14] Л.А. Мазалецкий *Исследование влияния структуры и фазового состава нанокмпозитов на основе кремния на процессы внедрения и экстракции лития. Канд. дисс.* (МИФИ, М., 2022), 134 с.
- [15] М. Грундман. *Основы физики полупроводников. Нанофизика и технические приложения* (Физматлит, М., 2012) [M. Grundmann *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Nanophysics and Applications, Graduate Texts in Physics* (Springer Nature Switzerland AG 2021), DOI: 10.1007/978-3-030-51569-0]
- [16] 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
- [17] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко. *Вестник ВГУИТ* **2**, 65 (2014). <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanie-elektromnoy-struktury-i-raschyot-osnovnykh-elektro-fizicheskikh-parametrov-amorfnogo-kremniya>
- [18] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко. *Нано- и микро- системная техника*, **11** (148), 23 (2012). <http://www.microsystems.ru/files/publ/article201211p23-27.pdf>
- [19] A. Rudy, A. Mironenko, V. Naumov, A. Novozhilova, A. Skundin, I. Fedorov. *Batteries*, **7** (2), 21 (2021). DOI: 10.3390/batteries7020021
- [20] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi. *J. Power Sourc.*, **146** (1–2), 745 (2005). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.073
- [21] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, Z. Ogumi. *Solid State Ionics*, **176** (31–34), 2371 (2005). DOI: 10.1016/j.ssi.2005.02.025
- [22] 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
- [23] S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou, F. Le Cras, S. Franger. *ECS Transactions*, **61** (27), 165 (2014). DOI: 10.1149/06127.0165ecst
- [24] D. Aurbach, M.D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider. *J. Electrochem. Soc.*, **145** (9), 3024 (1998). DOI: 10.1149/1.1838758
- [25] Р.И. Корнейков, В.В. Ефремов, В.И. Иваненко, К.А. Кесарев. *Электрохимия*, **57** (5), 276 (2021). DOI: 10.31857/S0424857021050078 [R.I. Korneikov, V.V. Efremov, V.I. Ivanenko, K.A. Kesarev. *Russ. J. Electrochem.* **57** (5), 499 (2021). DOI: 10.1134/S1023193521050074]
- [26] K.S. Cole, R.H. Cole. *J. Chem. Phys.*, **9** (4) 341 (1941). DOI: 10.1063/1.1750906
- [27] 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]
- [28] E. Plichta, M. Solomon, S. Slane, M. Uchiyama, D. Chua, W.B. Ebner, H.W. Lin. *J. Power Sources*, **21** (1), 25 (1987). DOI: 10.1016/0378-7753(87)80074-5
- [29] K. Wang, J. Wan, Y. Xiang, J. Zhu, Q. Leng, M. Wang, L. Xu, Y. Yang. *J. Power Souc.*, **460**, 228062 (2006). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228062
- [30] M.W. Swift, Y. Qi. *Phys. Rev. Lett.*, **122**, 167701 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevLett.122.167701