

PACS numbers: 68.37.Hk, 68.55.J-, 73.40.Mr, 81.15.Cd, 82.45.Gj, 82.45.Yz, 82.47.Aa

Получение наноразмерных плёнок LiPON высокочастотным магнетронным напылением

О. И. Вьюнов, Л. Л. Коваленко, А. Г. Белоус, О. Bohnke*, С. Bohnke*

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина,*

**Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR 6283 CNRS),
Cedex 9,
72085 Le Mans, France*

Описана конструкция лабораторной установки для получения наноразмерных аморфных плёнок фосфор-оксинитрида лития (LiPON) методом высокочастотного магнетронного напыления. Каждый блок установки был модернизирован, чтобы основные параметры напыления (ВЧ-мощность, температура подложки, время напыления, давление рабочего газа) можно было регулировать в широком диапазоне. Установлена взаимосвязь между режимами напыления и микроструктурой плёнок LiPON. Установлено, что полученные плёнки LiPON характеризуются высокой величиной ионной проводимости при комнатной температуре ($3,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и энергией активации 0,27 эВ. Изготовлен композиционный твёрдый электролит LiPON/LLTO/LiPON, который обладает высокой химической стойкостью при контакте с металлическим литиевым анодом, высокой ионной проводимостью и может быть использован в электрохимических устройствах.

Описано конструкцію лабораторної установки для одержання нанорозмірних, аморфних плівок фосфор-оксинітриду літію (LiPON) методою високочастотного магнетронного напорошення. Кожен блок установки було модернізовано, щоб основні параметри напорошення (ВЧ-потужність, температура підложки, час напорошення, тиск робочого газу) можна було регулювати в широкому діапазоні. Встановлено взаємозв'язок між режимами напорошення та микроструктурою плівок LiPON. Встановлено, що одержані плівки LiPON характеризуються високою величиною йонної провідності за кімнатної температури ($3,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та енергією активації у 0,27 еВ. Виготовлено композиційний твердий електроліт LiPON/LLTO/LiPON, який має високу хімічну стійкість при контакті з металевим літєвим анодом, високу йонну провідність і може бути використаний в електрохімічних пристроях.

The construction of laboratory installation for fabrication of nanoscale amorphous films of lithium phosphorus oxynitride (LiPON) by high-frequency magnetron sputtering is described. Each unit of the installation is modified in such a way that the basic parameters of deposition (HF power, substrate temperature, deposition time, pressure of working gas) could be adjusted over a wide range. The relationship between the deposition parameters and the microstructure of the LiPON films is determined. As found, the deposited LiPON films are characterized by a high ionic conductivity at room temperature ($3.2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) and conductivity activation energy of 0.27 eV. The fabricated LIPON/LLTO/LIPON composite solid electrolyte has a high chemical stability in contact with a lithium anode, high ionic conductivity, and can be used in electrochemical devices.

Ключевые слова: плёнка LiPON, высокочастотное магнетронное напыление, микроструктура плёнок, композиционный твёрдый электролит LIPON/LLTO/LIPON, литиевые аккумуляторы.

(Получено 18 декабря 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

С развитием специальной портативной электроники (имплантируемые медицинские устройства, смарт-карты, устройства быстрого резервного копирования информации и т.д.) становится актуальным создание миниатюрных источников питания на основе твердотельных тонкоплёночных литиевых батарей. Одним из перспективных электролитов для твердотельных тонкоплёночных литиевых батарей являются $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ (LLTO), которые обладают большой проводимостью по ионам лития ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [1, 2]. Однако, они нестабильны в контакте с металлическим литием. В то же время тонкая литий-проводящая аморфная плёнка фосфор-оксинитрида лития $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_{(y+2x)/3}$ (LiPON) имеет по сравнению с LLTO низкую проводимость по ионам лития ($\sigma \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), но не взаимодействует с металлическим литиевым анодом [3]. Поэтому целесообразно выяснить возможность создания композиционного твёрдого электролита LIPON/LLTO/LIPON, состоящего из LLTO и тонкой плёнки LiPON, которая находилась бы между литиевым анодом и электролитом LLTO и предотвращала бы взаимодействие электролита LLTO с металлическим литием. При этом для сохранения высокой проводимости композиционного твёрдого электролита LIPON/LLTO/LIPON плёнка LiPON должна быть наноразмерной.

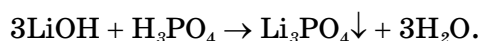
Плёнку LiPON можно получить на установках, которые основаны на реактивном напылении ортофосфата лития в азотсодержащей атмосфере [3]. Однако к данным установкам предъявляются определённые требования. А именно, на электрофизические свойства и микроструктуру тонкой плёнки LiPON влияют не один, а не-

сколько параметров напыления (главные из них — ВЧ-мощность, температура подложки, время напыления, давление рабочего газа), поэтому важно иметь возможность их регулировать в широких диапазонах. К сожалению, из-за конструкторского ограничения установок, в литературе описывается влияние только одного параметра напыления, и только на проводимость полученной плёнки LiPON. Так, в работе [4] изучалась зависимость проводимости плёнки LiPON от содержания связанного азота (ат.%), однако не указано, при каких параметрах напыления были получены эти плёнки. В работе [5] исследовалось влияние давления газа азота в рабочей камере на проводимость плёнок, однако не описаны происходящие при этом изменения микроструктуры. Информация о влиянии мощности напыления на проводимость плёнок LiPON в литературе носит противоречивый характер: авторы [6, 7] наблюдали увеличение, а авторы [8] уменьшение проводимости плёнки LiPON при уменьшении мощности напыления.

Целью данной работы было создание лабораторной установки для получения наноразмерных плёнок LiPON высокочастотным (ВЧ) магнетронным напылением и исследование влияния параметров ВЧ магнетронного напыления на микроструктуру и электрофизические свойства плёнки LiPON, а также исследование химической стабильности в контакте с металлическим литием композиционной системы LiPON/LLTO/LiPON.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения плёнки LiPON использовали лабораторную установку ВЧ-магнетронного напыления, которую дополнительно модифицировали для регулировки основных технологических параметров (мощность магнетрона, температура подложки, давление рабочего газа азота в камере, время напыления) в широких диапазонах. В качестве мишени использовали ортофосфат лития Li_3PO_4 , синтезированный методом нейтрализации ортофосфорной кислоты избытком насыщенного раствора гидроксида лития (все марки «х.ч.») согласно реакции:



Полученный осадок высушивали при 150°C в течение 5 часов с последующей прокалкой при температуре 650°C в течение 2 ч. После гомогенизирующего помола в среде этанола прессовали мишени, используя в качестве пластификатора 5% раствор поливинилового спирта. Спекание выполняли в воздушной атмосфере при температуре 850°C в течение 2 ч. Полученные мишени имели высокую плотность ($2,2 \text{ г/см}^3$).

В качестве исходных реагентов при синтезе керамики LLTO методом твердофазных реакций использовали оксиды Li_2CO_3 , La_2O_3 и TiO_2 (рутил) марок «ос.ч.». Методика получения керамики LLTO методом твердофазных реакций детально описана в работах [9, 10]. Из керамики LLTO вырезали подложки и полировали на установке Triefus surfex 83201 с постепенным уменьшением размеров полирующих частиц до 1 мкм.

Напыление плёнки LiPON выполняли в атмосфере азота на различные типы подложек: *n*-Si, поликор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LLTO.

Структуру и фазовый состав мишени Li_3PO_4 и плёнке LiPON исследовали рентгеновским методом (дифрактометр ДРОН-4-07, CuK_α -излучение).

Толщину плёнок определяли профилометром Stylus Profilometer Deklak (Veeco). Микроструктуру плёнок изучали при помощи микроскопа JSM-6510 (JEOL).

Измерение проводимости плёнки LiPON выполняли в боксе с атмосферой сухого воздуха при помощи анализатора импеданса 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Solartron Analytical). Для напыления Pt-электродов использовали установку Sputter Coater SC7620 (Quorum Technologies). Взаимодействие исследуемых образцов с металлическими литиевыми электродами выполняли в боксе с атмосферой аргона.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рисунке 1 показано схематическое изображение установки высокочастотного магнетронного напыления, используемой для нанесения плёнок LiPON. Установка была модернизирована, чтобы расширить диапазон регулировки параметров напыления. Установка состоит из нескольких частей: камера напыления (I), вакуумная система (II) и система подачи газов (III).

В камере напыления (I) размещены планарный высокочастотный магнетрон в конфигурации напыления вверх (9), заслонка (16), держатель подложки (8), система нагрева подложки (3–5) с водяным охлаждением, ВЧ-генератор. Изготовлен экспериментальный плоский магнетрон диаметром 40 мм, который состоит из центрального и тороидального магнитов с антикоррозионным покрытием. Благодаря медной подставке и улучшенной системе охлаждения, на мишень можно подавать высокую ВЧ мощность. Экранирование катодного тока обеспечивало максимальную передачу ВЧ-мощности от генератора к мишени. Разработанная система нагрева подложки состоит из мощных галогенных ламп (4) и дополнительного водяного охлаждения (3). При таком расположении подложка может равномерно нагреваться до 800°C. При этом резиновые прокладки в вакуумной камере не повреждаются. Температура по-

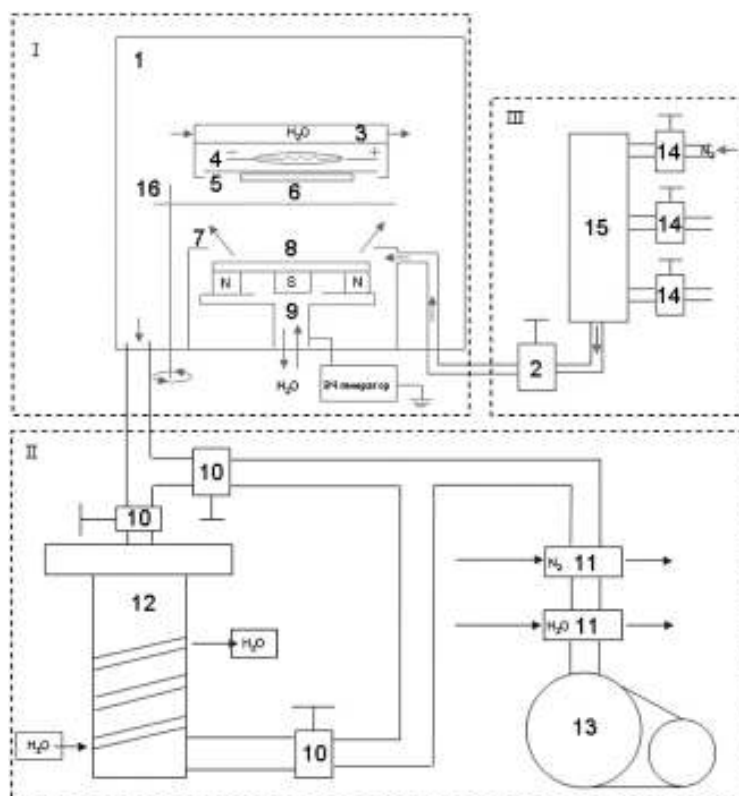


Рис. 1. Установка высокочастотного магнетронного напыления: 1 — рабочая камера; 2 — напускатель рабочего газа; 3 — охладитель подложкодержателя; 4 — нагреватель подложки; 5 — держатель подложки; 6 — подложка; 7 — анод; 8 — мишень; 9 — магнетрон; 10 — сильфонный клапан; 11 — азотная и водяная ловушки; 12 — диффузионный насос; 13 — форвакуумный насос; 14 — игольчатые клапаны натекания; 15 — смеситель газов; 16 — заслонка.

верхности при нанесении плёнки контролируется Pt/Pt–Rh терпарой, подключённой к терморегулятору через ВЧ-фильтры. Заслонка (16) предотвращает напыление на подложку, как во время предварительного распыления мишени, так и во время стабилизации плазмы после её возгорания. Расстояние от мишени до подложки может изменяться от 2 до 10 см. ВЧ-генератор также был изменён, чтобы обеспечивать точную корректировку генерируемой мощности. Короткие кабели между генератором и мишенью снижают потери передачи энергии. Максимальная мощность высокочастотного генератора 500 Вт ($40 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ для мишени диаметром 40 мм), рабочая частота 13,56 МГц.

Вакуумная система (II) состоит из форвакуумного насоса (13),

диффузионного насоса (12), системы клапанов (10), водяной и низкотемпературной азотной ловушек (11). Форвакуумный насос (13) с водяной и низкотемпературной азотной ловушками (11) позволяет снизить давление в камере до 1 мТорр (1 Торр = 133,322 Па). Диффузионный насос был переделан для работы с рабочей жидкостью 5F4E (поливиниловый эфир). Этот эфир имеет очень низкое давление пара и высокую термическую стабильность. Он предотвращает обратный поток масла в вакуумную камеру и, следовательно, сильно ограничивает загрязнение вакуумной камеры. Он также помогает достичь низкого давления в камере напыления за короткий промежуток времени. В этой конфигурации было получено остаточное давление в камере $5 \cdot 10^{-4}$ мТорр.

Система подачи газов (III) состоит из натекаателей рабочих газов (14), газосмесительного бака (15) и напускателей рабочего газа (2).

Предварительно газосмесительный бак откачивается до давления в рабочей камере. Благодаря натекаателям рабочих газов (14) в газосмесительном баке образуется смесь газов различного соотношения, которая поступает в вакуумную камеру. Данная система подачи газов позволяет плавно регулировать давление от $5 \cdot 10^{-4}$ мТорр до атмосферного. Установка, показанная на рис. 1, позволяет использовать смеси газов. Однако известно, что максимальная проводимость плёнки LiPON получается при напылении в атмосфере чистого азота. Поэтому в работе мы использовали чистый азот.

Рассмотренная лабораторная установка использовалась для получения тонких плёнок фосфор-оксинитрида лития LiPON высокочастотным магнетронным напылением.

На рисунке 2 (кривая 1) показана рентгенограмма керамической мишени Li_3PO_4 , на которой все пики соответствуют высокотемпературной орторомбической фазе $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (пространственная группа Pmn , $a = 0,6114$ нм, $b = 1,047$ нм, $c = 0,4922$ нм [11]). На рисунке 2 (кривая 2) показана дифрактограмма плёнки LiPON, нанесённой на $n\text{-Si}$ подложку без нагрева подложки. Образец не содержит дифракционных максимумов, характерных для образования кристаллических фаз, а только широкий пик в диапазоне от $2\theta = 15\text{--}35^\circ$, который свидетельствует об аморфном характере плёнки.

В таблице 1 приведены режимы ВЧ-магнетронного напыления плёнок LiPON.

На основании полученных данных нами установлено, что на подложке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которую дополнительно не нагревали во время напыления, образуются аморфные плёнки LiPON с однородной микроструктурой. При повышении температуры подложки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в плёнке LiPON происходят структурные изменения, которые отрицательно влияют на микроструктуру.

При малой ВЧ-мощности (около $0,7$ Вт·см⁻²) плёнка LiPON имела островковую структуру. При относительно высокой скорости оса-

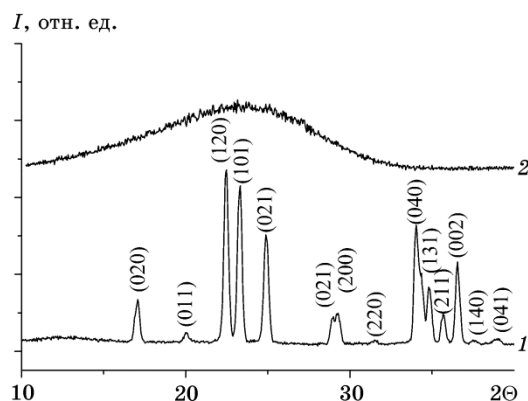


Рис. 2. Рентгенограммы мишени Li_3PO_4 (1), плёнки LiPON без дополнительного нагрева подложке $n\text{-Si}$ (2).

ТАБЛИЦА 1. Режимы ВЧ-магнетронного реактивного напыления плёнок LiPON.

Параметры	Режим нанесения
Состав и размер мишени, мм	Li_3PO_4 (диаметр 40, высота 3)
Остаточное давление в камере, мТорр	$5 \cdot 10^{-4}$
Рабочий газ	Азот (чистота 99,96%)
Расстояние между мишенью и подложкой, см	4
Подложка	$n\text{-Si}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LLTO
давление газа азота в камере, мТорр	100, 10
ВЧ-мощность, Ватт/см ²	0,7, 2,2, 4,4
Температура подложки, °С	без дополнительного нагрева, 200, 400
Время нанесения, ч	5, 10

ждения (высокие ВЧ-мощность и давление рабочего газа азота), атомы азота не только замещают кислород в аморфной фазе $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_{(y+2x)/3}$, но также могут быть захвачены в плёнку в виде молекул газа. При хранении данной плёнки LiPON происходит диффузия азота, что приводит к образованию трещин. При малом времени напыления до 5 часов образуется тонкая плёнка LiPON с островковой структурой. При большом времени напыления до 10 часов образуется толстая плёнка LiPON (более 3 мкм) с трещинами. Характеристики микроструктуры плёнок LiPON в зависимости от режимов ВЧ-магнетронного напыления представлены в табл. 2.

Было показано, что наноразмерные, плотные, однородные, аморфные плёнки LiPON образуются при следующих параметрах

ТАБЛИЦА 2. Характеристики микроструктуры плёнок LiPON в зависимости от режимов высокочастотного магнетронного распыления (ВЧ-мощности $2,2 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, атмосфере чистого N_2 , без внешнего нагрева подложки).

Режимы напыления		Трещины	Однородная микроструктура	Островковая микроструктура
Давление азота в рабочей камере, мТорр	Время напыления, ч			
100	5	Да	Да	Да
100	10	Да	Да	Нет
10	5	Нет	Да	Нет
10	10	Маленькие	Да	Маленькие

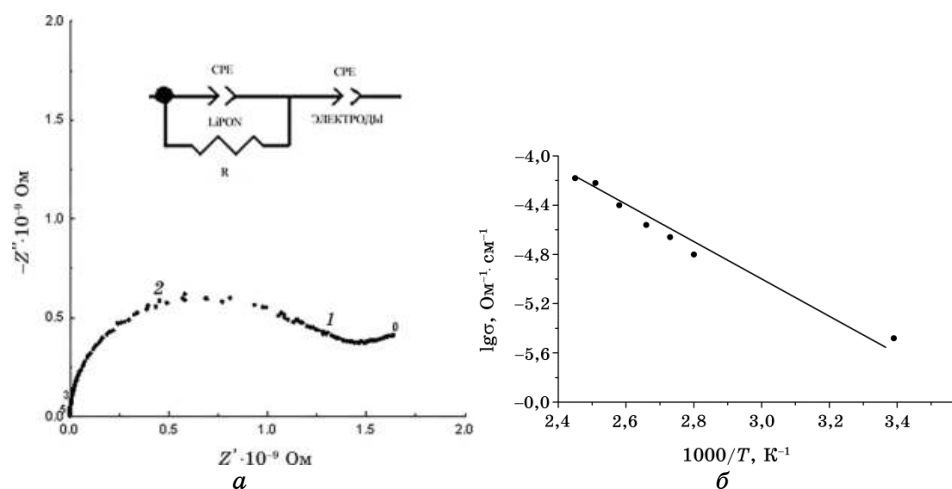


Рис. 3. *a* — диаграмма комплексного импеданса в координатах Найквиста плёнки LiPON при 20°C (цифры над кривой — логарифм частоты); *б* — температурная зависимость проводимости плёнки LiPON.

напыления: ВЧ-мощность — $2,2 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, скорость осаждения — $5,3 \text{ нм/мин}$, давление в рабочей камере газа азота — 100 мТорр , время напыления — 5 часов .

Исследование проводимости плёнки LiPON (рис. 3) показало, что проводимость плёнки LiPON при 20°C имеет величину $\sigma = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, энергию активации — $0,27 \text{ эВ}$, что хорошо согласуется с литературными данными [12].

Выполненные исследования композиционного твёрдого электролита LiPON/LLTO/LiPON показали, что наноразмерная плёнка LiPON образует литий-проводящий защитный слой, который пре-

пятствует химическому взаимодействию металлического лития с LLTO.

ВЫВОДЫ

Для получения наноразмерных, аморфных плёнок фосфор-оксинитрида лития LiPON изготовлена лабораторная установка ВЧ-магнетронного напыления. Каждый блок установки был модернизирован, чтобы основные параметры напыления (ВЧ-мощность, температура подложки, время напыления, давление рабочего газа) можно было регулировать в широком диапазоне. Установлены режимы ВЧ-напыления, при которых образуется наноразмерная аморфная плёнка LiPON с однородной микроструктурой и высокой величиной ионной проводимости при комнатной температуре ($3,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; энергия активации — 0,27 эВ). На основе наноразмерной аморфной плёнки LiPON изготовлен композиционный твёрдый электролит LIPON/LLTO/LIPON, который обладает высокой химической стойкостью при контакте с металлическим литиевым анодом, высокой ионной проводимостью, и может быть использован в электрохимических устройствах.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА— REFERENCES

1. A. G. Belous, G. N. Novitskaya, S. V. Polyanetskaya, and Y. I. Gornikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR. Inorg. Mater.*, **23**, No. 3: 470 (1987) (in Russian).
2. O. I. V'yunov, O. N. Gavrilenko, L. L. Kovalenko, S. A. Chernukhin, L. O. Vasilechko, S. D. Kobilyanskaya, and A. G. Belous, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **56**, No. 1: 93 (2011).
3. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzaiski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Robertson, *J. Power Sources*, **43–44**: 103 (1993).
4. B. Kim, Y. S. Cho, and J.-G. Lee, *J. of Power Sources*, **109**: 214 (2002).
5. Sh. Zhao, Zh. Fu, and Q. Qin, *Thin Solid Films*, **415**: 108 (2002).
6. Y. Hamon, A. Douard, and F. Sabary, *Solid State Ionics*, **177**: 257 (2006).
7. F. Vereda, R. B. Goldner, T. E. Haas, and P. Zerigian, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5**, No. 11: A239 (2002).
8. F. Vereda, N. Clay, A. Gerouki, R. B. Goldner, T. Haas, and P. Zerigian, *Journal of Power Sources*, **89**: 201 (2000).
9. A. Rivera, C. Len, J. Santamarna, A. Vbrez, O. V'yunov, A. Belous, J. Alonso, and J. Sanz, *Chem. Mater.*, **14**: 5148 (2002).
10. M. Sanjuan, M. Laguna, A. Belous, and O. V'yunov, *Chem. Mater.*, **17**: 5862 (2005).
11. H. C. Liu and S. K. Yen, *J. Power Sources*, **159**: 245 (2006).
12. W. C. West, J. F. Whitacre, and J. R. Lim, *Journal of Power Sources*, **126**: 134 (2004).