

Высокоскоростной синтез тонких пленок LiPON термическим испарением Li_3PO_4 в азотной плазме

А.С. Каменеуцких^{1,}, Н.В. Гаврилов¹, П.В. Третников¹, И.С. Жидков²,
И.А. Морозов³, А.А. Еришов¹*

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

*alx@iep.uran.ru

Аннотация. Тонкие пленки литий-проводящего ионного электролита LiPON перспективны для создания полностью твердотельных литий-ионных микробатарей. Однако наиболее распространенный метод получения таких пленок ВЧ магнетронным распылением имеет низкую производительность. Для увеличения скорости синтеза тонких пленок LiPON, мы использовали метод анодного испарения ортофосфата лития в азотной плазме дуги низкого давления. Показано, что анодное испарение Li_3PO_4 в дуге сопровождается интенсивным разложением паров Li_3PO_4 , которое приводит к увеличению концентрации свободных атомов лития, как в плазме дуги, так и в объеме пленки. Высокая диффузионная подвижность атомов лития в пленки и их взаимодействие со свободными атомами кислорода, которые возникают в результате замещения атомами азота в структуре LiPON, способствуют образованию в растущей пленки включений с составом, отличным от состава LiPON. Этот эффект затрудняет получение однофазных LiPON пленок с однородной структурой и ухудшает ионную проводимость пленок. Предложен метод непрямого нагрева тигля с Li_3PO_4 , который уменьшает взаимодействие плазмы разряда с плотным паром вблизи поверхности расплава. Представлены результаты измерения элементного состава пленок и их структуры. Снижение степени разложения паров позволило повысить скорость испарения Li_3PO_4 и получить LiPON пленки с ионной проводимостью до $2 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ при скорости осаждения пленки до 15 нм/мин

Ключевые слова: тонкие пленки LiPON, ионный электролит, ортофосфат лития, анодное испарение, азотная дуговая плазма, разложение паров в плазме, структура и морфология тонких пленок.

1. Введение

Литий-проводящий ионный электролит LiPON получают замещением части атомов кислорода в ортофосфате лития (Li_3PO_4) атомами азота [1]. Тонкие пленки LiPON перспективны для создания полностью твердотельных литий-ионных батарей для питания микроминиатюрных устройств. Несмотря на относительно невысокие значения ионной проводимости, которая при комнатной температуре обычно составляет $(2-3) \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$, малая толщина пленки электролита (несколько мкм) позволяет минимизировать внутреннее сопротивление источника питания и увеличить его удельную мощность [2]. Наиболее распространенным методом синтеза пленок LiPON является ВЧ магнетронное распыление, однако из-за разрушения распыляемых мишеней и снижения ионной проводимости пленок при увеличении мощности разряда скорость нанесения покрытий таким методом ограничена несколькими нм/мин [3]. Высокая скорость осаждения пленок (до 178 нм/мин) была получена методом электронно-лучевого испарения ортофосфата лития с последующей транспортировкой паров лития в сверхзвуковой струе $\text{He} + \text{N}_2$ и осаждением паров в азотно-аргоновой плазме дугового разряда [4–6]. Метод не получил распространение из-за сложности его реализации и относительно невысоких значений ионной проводимости пленок ($5 \cdot 10^{-7} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$).

Анодным испарением Li_3PO_4 в азотной плазме дуги низкого давления были получены пленки LiPON с ионной проводимостью до $1 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ при скорости осаждения до 4 нм/мин [7]. В отличие от слаботочного метода магнетронного распыления в процессе анодного испарения имеет место интенсивное взаимодействие пара и плотного потока

электронов, нагревающих тигель, вблизи поверхности расплава. Разложение молекул пара электронным ударом и появление свободных атомов, в частности, атомов лития, влияет на формирование пленки LiPON. Высокая температура растущей пленки (250–300°C), обусловленная тепловым излучением высокотемпературного тигля, и возможность достижения высокой скорости конденсации также оказывают существенное влияние на процесс роста пленок, их микроструктуру и свойства.

Работа посвящена оптимизации условий высокоскоростного осаждения пленок LiPON термическим испарением в азотной плазме с целью повышения ионной проводимости тонких пленок LiPON, а также стабилизации и воспроизводимости их свойств. Представлены результаты исследований микроструктуры, состава и свойств пленок LiPON.

2. Методика эксперимента

Электродная система устройства для осаждения тонких пленок LiPON испарением Li_3PO_4 в плазме дуги низкого давления (N_2 , 1 Па) подробно описана [7]. Система содержит самонакаливаемый полый катод 1 из TiN, через который прокачивался N_2 (90 sccm), водоохлаждаемый анод 2, помещенный внутрь цилиндрического экранирующего электрода 3, через полость которого в разрядный промежуток подавался N_2 (100–150 см³/мин), и графитовый тигель 4 (Рис.1). Расстояние между тиглем и держателем образцов 5 составляло ~100 мм. Основное отличие описываемого устройства [7] заключается в том, что для нагрева тигля до температуры испарения Li_3PO_4 используется вспомогательный разряд между прямонакальным термоэмиссионным катодом 6 и тиглем 1, локализованный в объеме, ограниченном экраном 7.

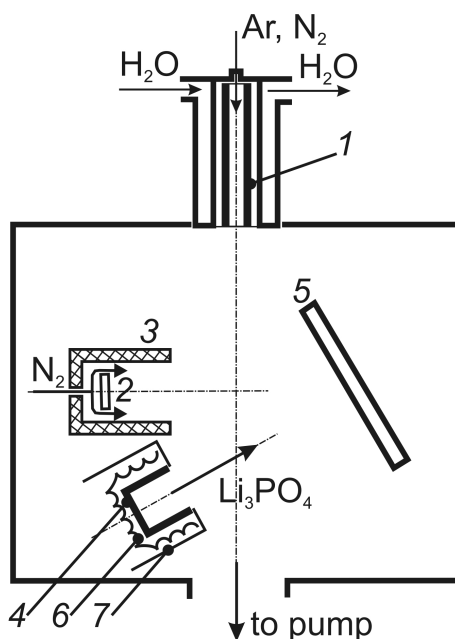


Рис.1. Схема устройства для нанесения покрытий. 1 – самонакаливаемый полый катод; 2 – анод; 3, 7 – экраны, 4 – тигель; 5 – держатель образцов; 6 – термоэмиссионный катод.

Нагрев тигля в основном разряде приводил к диссоциации и ионизации молекул Li_3PO_4 вследствие интенсивного взаимодействия паров с быстрыми электронами вблизи поверхности расплава. Другой недостаток этого метода заключался в нестабильности процесса испарения Li_3PO_4 из-за взаимосвязи между параметрами плазмы, составом парогазовой среды и мощностью нагрева тигля. Меры по разделению потока паров и потока электронов с помощью неэквипотенциального тигля оказались недостаточными [7]. Для

увеличения концентрации атомарного азота в плазме используется геометрическое сжатие столба дуги в прианодной области, через которую в разрядный промежуток подается N_2 . В такой электродной системе возникают скачки потенциала, в которых электроны приобретают энергию, обеспечивающую эффективную диссоциацию молекул газа электронным ударом [8].

В экспериментах использовался порошок Li_3PO_4 (массовая доля 99.5%). В тигель с внутренним диаметром 10 мм загружали 0.3 г порошка. Скорость испарения порошка контролировалась по амплитуде линии возбужденного атома LiI (670.8 нм) в спектре излучения плазмы основного разряда с использованием спектрометра HR2000 (OceanOptics). Зависимость интенсивности линии лития в спектре от тока основного разряда учитывалась с помощью калибровочной характеристики, полученной при постоянной мощности нагрева и скорости испарения, соответственно (Рис.2).

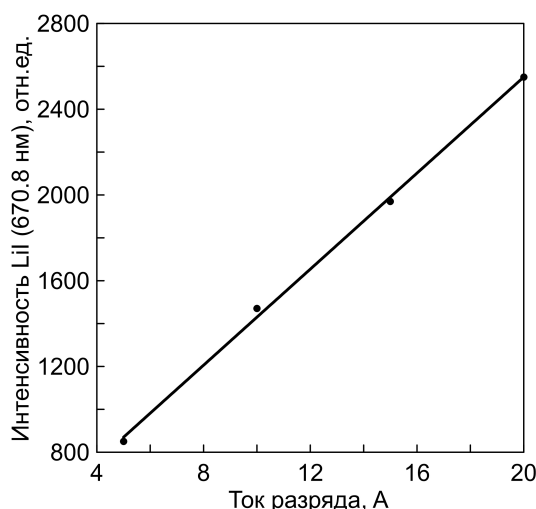


Рис.2. Калибровочная характеристика испарения Li_3PO_4 при мощности нагрева тигля 300 Вт.

Пленки наносили на полированные подложки из стали 12Х18Н10Т. После установки образцов в камеру зажигали основной разряда с током 10 А и проводили очистку поверхности образцов ионами аргона (500 эВ, 3 мА/см², 50 кГц, 10 мин). Одновременно разогревали тигель увеличением тока вспомогательного разряда. После достижения требуемой мощности нагрева тигля устанавливали ток основного разряда (5–30 А), задавали рабочее давление азота (1 Па) и начинали процесс осаждения. Держатель образцов находился под плавающим, либо невысоким (-10 В) отрицательным потенциалом смещения. После осаждения пленок и остывания образцов они перемещались в установку с магнетронным распылителем, в которой на поверхность пленок наносились электропроводящие контактные площадки из нержавеющей стали толщиной 0.2 мкм.

Ионная проводимость пленок $LiPON$ в полученных описанным выше способом симметричных конденсаторных ячейках «сталь/ $LiPON$ /сталь», измерялась методом электрохимической импедансной спектроскопии [9]. Для измерений импеданса использовался прибор Р-45Х (Черноголовка, Россия), амплитуда сигнала составляла 0.15 В, частота сигнала менялась в пределах $(0.5-1) \cdot 10^3$ Гц. Морфология поверхности пленок изучалась на оптическом микроскопе (Olympus BX51TRF-5) и сканирующем электронном микроскопе (JSM-5900LV). Толщина пленок $LiPON$ оценивалась гравиметрическим методом, а также методом абразивного шарового истирания на приборе Calotest.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка Li_3PO_4 и пленок $LiPON$ проводился на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении ($Cu K_{\alpha 1,2} \lambda = 1.542 \text{ \AA}$) с графитовым

монохроматором на дифрагированном луче. Измерения элементного состава пленок и остатка испаряемого вещества из тигля проводился методом оптической спектроскопии на индуктивно-связанной плазме (ИСП). Элементный состав пленок LiPON и химическое состояние элементов в пленке изучались методом фотоэлектронной спектроскопии. Элементный состав пленок за исключением лития оценивался также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Поверхность пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Ntegra Prima в режимах динамической индентации. Использовали зонды с калиброванной треугольной формой кантилевера с жесткостью 0.5 нН/нм и радиусом R острия 5 нм. Зонд воздействовал на поверхность с нагрузкой ~ 3 нН и частотой ~ 1 кГц.

3. Результаты

Изменение способа нагрева тигля привело к исчезновению ярко светящегося плазменного шара над расплавом, а также к многократному снижению интенсивности линии лития в спектре излучения плазмы, что свидетельствует об уменьшении интенсивности взаимодействия пара с плазмой разряда и степени разложения паров. Это позволило увеличить скорость испарения Li_3PO_4 и скорость роста пленок до ~ 15 нм/мин без ухудшения микроструктуры пленок, которая существенно отличается от микроструктуры пленок, нанесенных магнетронным распылением.

Пленки LiPON, полученные испарением, содержат округлые включения, размер которых с ростом тока разряда возрастает до 5–10 мкм с увеличением тока разряда. Число таких включений на единицу поверхности пленки может меняться в широких пределах (Рис.3а,б). Уменьшение степени разложения паров в результате использования нагрева вспомогательным разрядом, повышения скорости испарения и снижения тока основного разряда позволяет снизить размер и число таких включений на единицу площади поверхности пленки.

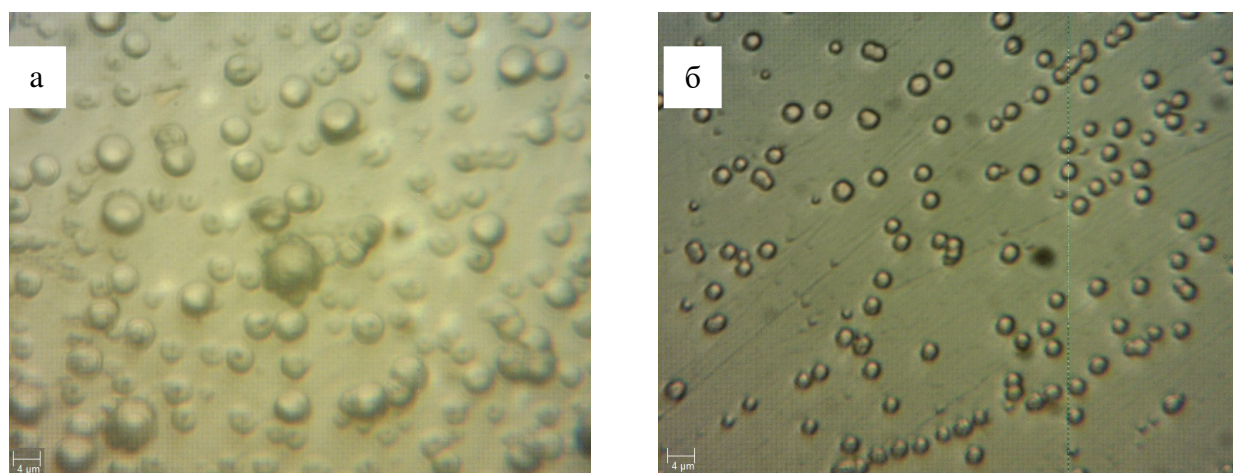


Рис.3. Поверхность пленок LiPON. Ток разряда 20 (а) и 10 А (б).

Из измерений АСМ следует, что высота включений на порядок величины (~ 500 – 700 нм) меньше их поперечного размера (Рис.4). Включения состоят из более мелких агломерированных объектов (Рис.4б) и характеризуются более низкой твердостью по сравнению с областью матрицы пленки и повышенной энергией поверхности.

График импеданса для пленки LiPON, полученной в режиме стабильного испарения Li_3PO_4 при мощности нагрева 300 Вт, скорости осаждения пленки 8 нм/мин, давлении азота 1 Па и токе основного разряда 15 А, показан на Рис.5. Рассчитанное значение ионной

проводимости пленки составило $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$. Незначительное изменение любого из перечисленных параметров процесса осаждения сопровождалось изменением микроструктуры и ионной проводимости пленок. Более того, ионная проводимость пленок, осажденных в одном цикле на образцы, расположенные на удалении друг от друга $\sim 25 \text{ мм}$, могла различаться на 1–2 порядка величины. Таким образом, величина ионной проводимости пленок LiPON, наносимых термическим испарением в дуговой азотной плазме, оказалась чрезвычайно чувствительной к условиям осаждения. Пленки быстро деградируют при контакте с атмосферой, но при хранении в вакууме ионная проводимость пленок LiPON несколько снижается в течение первых дней хранения, затем пленки стабилизируются (Рис.6).

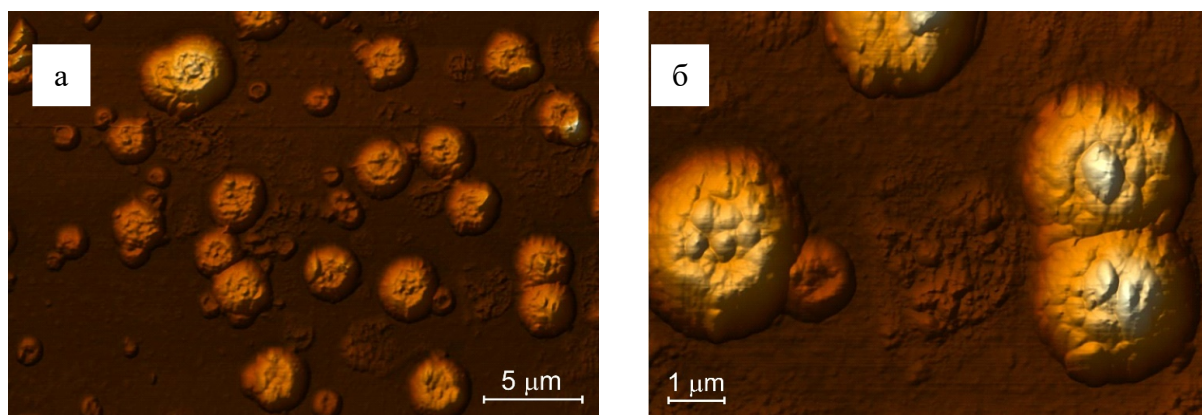


Рис.4. АСМ изображения поверхности LiPON пленки.

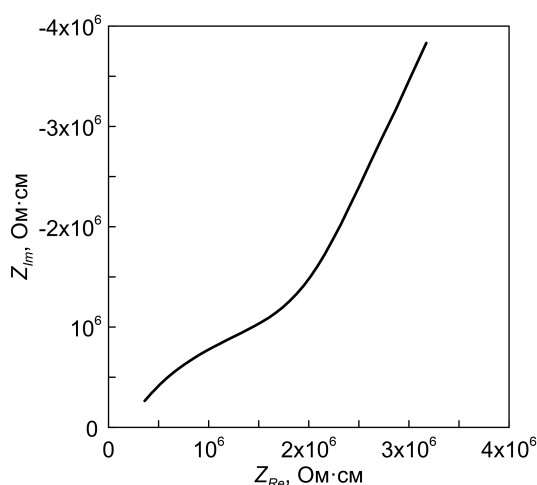


Рис.5. Диаграмма Найквиста LiPON пленки.

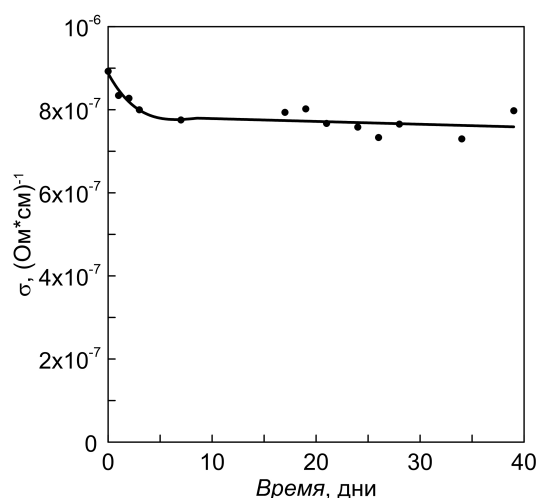


Рис.6. Временная зависимость ионной проводимости LiPON пленки.

Температура поверхности пленок в процессе осаждения, измеренная оптическим пирометром, составляла $250\text{--}270 \text{ }^{\circ}\text{C}$ при токе основного разряда 30 А и мощности нагрева тигля $250\text{--}300 \text{ Вт}$, причем нагрев обеспечивался, главным образом, излучением раскаленного тигля. Эксперименты по изменению условий охлаждения образцов и величины теплового потока на поверхность пленок не выявили существенного влияния изменения температуры в пределах $\pm 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на свойства пленок.

На Рис.7 приведены дифрактограммы исходного порошка Li_3PO_4 и остатка вещества в тигле после 3 часового цикла осаждения покрытия. Li_3PO_4 не взаимодействует с графитом,

поэтому после остывания расплава остаток вещества сохраняет шарообразную форму. Структура остатка вещества, определенная РФА, соответствует структуре ортофосфата лития, однако количество линий в его РФА спектре меньше, чем в спектре исходного порошка. Атомное соотношение Li/P, измеренное ИСП, в остатке испаряемого вещества и в пленке LiPON составляло 2.9–3. Таким образом, можно заключить, что ортофосфат лития при длительном нахождении в расплавленном состоянии не разлагается. Дифрактограммы пленок свидетельствуют об их аморфном состоянии (Рис.7(3)).

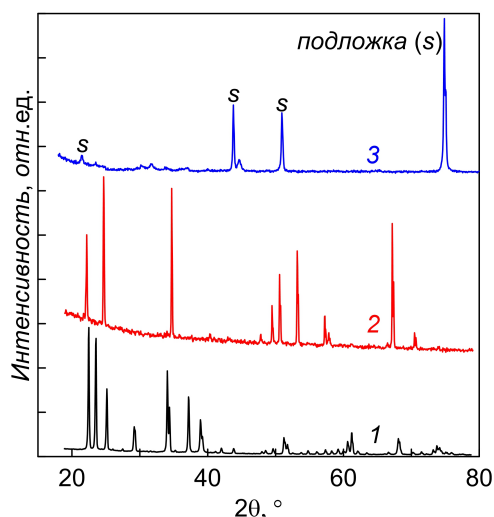


Рис.7. Дифрактограммы порошка Li_3PO_4 (1), остатка в тигле после 3 ч нанесения пленки (2), LiPON пленка (3).

На Рис.8 показаны микрофотографии участка поверхности, содержащего крупные шарообразные включения, и точки, в которых проводились измерения элементного состава методом ЭДС. Результаты измерений (Таблица 1) показали, что содержание N, O, P (1, 2) в шарообразных включениях и матрицы пленки (3) различается незначительно. Включения содержат большее количество кислорода и меньшее – фосфора. Азот содержится в обоих элементах микроструктуры покрытий, доля замещенного азотом кислорода во включениях 21.5–22 ат.%, в матрице эта доля выше – 27.3 ат.%. Необходимо уточнить, что метод не определяет литий, поэтому такая оценка степени замещения кислорода азотом не совсем корректна, так как не учитывает возможное присутствие в пленке оксида лития. Однако методом ФЭС оксид лития не был обнаружен.

4. Обсуждение

Пленки LiPON с содержанием шарообразных включений размером в несколько мкм были ранее получены методом ВЧ магнетронного распыления порошковой мишени, состоящей из смеси $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{:Li}_2\text{O}$ в [10]. Пленки осаждались в среде N_2 при давлении 0.3 Па со скоростью ~1.5 нм/мин. Температура образцов в процессе осаждения пленок составляла ~50°C. При увеличении в составе мишени доли Li_2O возрастало количество и размер включений в осажденных пленках. Также наблюдалась корреляция между содержанием Li_2O в мишени и скоростью деградации пленок в воздушной атмосфере. Пленки, полученные с без добавки Li_2O в Li_3PO_4 мишень, обладали наибольшей стабильностью свойств. Такие пленки имеют меньшее отношение $\text{Li/P} = 1.8$ и обладают более низкой ионной проводимостью ($1.7 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$) по сравнению с пленками, полученными с использованием стандартных спеченных мишеней из Li_3PO_4 ($\text{Li/P} = 2.9$; $2.1 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$). Наибольшей ионной

проводимостью $(6.4 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1})$ обладали пленки с отношением $\text{Li}_3\text{PO}_4:\text{Li}_2\text{O} = 1:2$, для которых отношение $\text{Li/P} = 4.9$.

ЭДС измерения показали, что пленки, полученные при увеличенном содержании Li_2O в мишени, после 20 дней выдержки в воздухе содержат большое количество углерода и кислорода, однако доля фосфора в них невелика. В [10] предполагают, что деградация пленок обусловлена взаимодействием атмосферного CO_2 с Li_2O доменами в пленке, приводящим к образованию Li_2CO_3 . Таким образом, избыточное количество лития в пленке LiPON способствует достижению высоких значений ионной проводимости, однако такие пленки демонстрируют высокую скорость деградации в атмосфере.

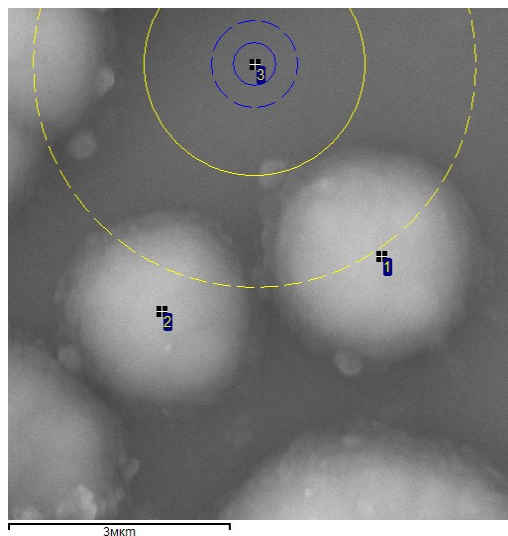


Рис.8. СЭМ изображения LiPON пленки.

Таблица 1. Элементный состав

№ точки на СЭМ изображении	Содержание, ат. %		
	N	O	P
1	15.67	54.86	28.76
2	15.07	55.11	29.05
3	16.93	44.95	36.27

LiPON пленки, полученные в данной работе, имеют сходную морфологию и, согласно результатам ФЭС измерений, содержат большое количество лития. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на выявление и устранение причин формирования пленок со значительным отклонением элементного состава от характерного для стандартных пленок LiON. В качестве наиболее вероятных причин можно указать интенсивное взаимодействие Li_3PO_4 паров с плазмой сильноточного разряда, которое продолжает играть важную роль несмотря на использование вспомогательного разряда для нагрева тигля. Различный характер движения продуктов диссоциации молекул пара с разными газокинетическими сечениями, например, Li и POx, при давлении азота (1 Па) может привести к изменению соотношения числа эти частицы в поперечном сечении потока пара. Высокое давление азота в объеме может также привести к появлению новых соединений, например, Li_3N .

Экстремально сильная зависимость величины ионной проводимости пленок от положения образцов на поверхности держателя может быть следствием критической зависимости проводимости от отношения величин потоков пара и плазмы. В используемой асимметричной электродной системе это отношение потоков в плоскости держателя образцов

меняется в достаточно широком диапазоне. В дальнейших экспериментах предполагается использование осесимметричной газоразрядной системы с более однородным распределением потоков частиц, что обеспечит более высокую степень контроля условий эксперимента.

5. Заключение

Получение пленок LiPON с использованием анодного дугового испарения затруднено вследствие интенсивного взаимодействия плотных паров и плотной плазмы разряда в области вблизи тигля, которое приводит к нестабильности нагрева и испарения Li_3PO_4 , а также к разложению молекул пара, что ухудшает микроструктуру осаждаемых пленок и снижению их ионной проводимости. Использование вспомогательного разряда для нагрева тигля позволило повысить скорость и стабильность процесса испарения без ухудшения микроструктуры пленок LiPON.

Особенностью морфологии пленок LiPON, полученных термическим испарением Li_3PO_4 в азотной плазме дугового разряда, является присутствие в однородной матрице пленки округлых включений размером 1–5 мкм, размер и число которых на единицу площади поверхности определяются условиями осаждения пленок, определяющими степень разложения паров Li_3PO_4 . Согласно результатам ФЭС, полученные пленки LiPON содержат избыточное (50%) количество лития и недостаточно (10 %) фосфора.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 2.1.12.

6. Литература

- [1] Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R., Zuhr R.A., Choudhury A., Luck C.F. and Robertson J.D., *Solid State Ionics*, **53-56**, 647, 1992; doi: 10.1016/0167-2738(92)90442-R
- [2] Nowak S., Berkemeier F., Schmitz G., *J. Power Sources*, **275**, 144, 2015; doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.202
- [3] Choi C.H., Cho W.I., Cho B.W., Kim H.S., Yoon Y.S., Tak Y.S., *Electrochem. Solid State Lett.*, **5**, A14, 2002; doi: 10.1149/1.1420926
- [4] Kim Y.G., Wadley H.N.G., *J. Vac. Sci. Technol. A*, **26**, 174, 2008; doi: 10.1116/1.2823491
- [5] Kim Y.G., Wadley H.N.G., *J. Power Sources*, **187**, 591, 2009; doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.070
- [6] Kim Y.G., Wadley H.N.G., *J. Power Sources*, **196**, 1371, 2011; doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.115
- [7] Gavrilov N.V., et al., *Membranes*, **12**(1), 40, 2022; doi: 10.3390/membranes12010040
- [8] Gavrilov N., Kamenetskikh A., Tretnikov P. and Krivoschapko S., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **30**(9), 095008, 2021; doi: 10.1088/1361-6595/ac12d8
- [9] Barsoukov. E., Ross J., Macdonald. N.Y., (Ed.), *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*. (Wiley, 2005).
- [10] Suzuki N., Inaba T., Shiga T., *Thin Solid Films*, **520**, 1821, 2012; doi: 10.1016/j.tsf.2011.08.107.