

Национальная академия наук Украины



**IV Международная
научная конференция**

НАНОРАЗМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ: **С**ТРОЕНИЕ, **С**ВОЙСТВА, **Т**ЕХНОЛОГИИ

Тезисы

Киев, 19 – 22 ноября 2013 г.

Исследование микроструктуры и свойств композиционного твердого электролита LiPON/LLTO/LiPON

О.И. Вьюнов¹, Л.Л. Коваленко¹, А.Г. Белоус¹, О. Bohnke², С. Bohnke²

¹*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина*

²*Institut des Molécules et Matériaux du Mans (UMR 6283 CNRS), 72085 LE MANS Cedex 9, France*

vyunov@ionc.kiev.ua

Одним из перспективных электролитов для твердотельных литиевых аккумуляторов являются $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1/3+x}\text{TiO}_3$ (LLTO), которые обладают большой проводимостью по ионам лития ($\delta \approx 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Однако, они нестабильны в контакте с металлическим литием. В то же время тонкая литий-проводящая аморфная плёнка фосфор-оксинитрида лития LiPON ($\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-xN}_y$) имеет по сравнению с LLTO, низкую проводимость по ионам лития ($\delta \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) но не взаимодействует с металлическим литиевым анодом. Поэтому, целесообразно выяснить возможность создания двухслойного твердого электролита, 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. В данной работе плёнки LiPON были получены методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного напыления. Целью данной работы было исследование влияния параметров ВЧ магнетронного напыления (ВЧ мощность, температура подложки, время напыления, давление рабочего газа) на микроструктуру и электрофизические свойства плёнки LiPON, а также исследование микроструктуры, электрофизических свойств и химической стабильности в контакте с металлическим литием композиционной системы LiPON/LLTO/LiPON.

На основании проведенных исследований установлены взаимосвязи между параметрами напыления, микроструктурой, химическим составом и проводимостью плёнок LiPON при ВЧ-магнетронном напылении. Показано, что на подложке без нагрева образуются аморфные плёнки LiPON. При температуре подложки 400°C в плёнке наблюдается образование аморфной фазы $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_{4-x}\text{N}_{(y+2x)/3}$ с низким содержанием фосфора. При малой ВЧ мощности (около $0,7 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$) толщина плёнки LiPON была менее 1 мкм и плёнка имела островковую структуру. При относительно высокой скорости осаждения (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 (до 1 мкм) с островковой структурой. При большом времени напыления до 10 часов образуется толстая плёнка LiPON (более 3 мкм) с трещинами. Установлено, что при следующих параметрах напыления (ВЧ мощность $2,2 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, скорость осаждения 5,3 нм/мин, давление в рабочей камере газа азота 100 mTorr), формируются плёнки LiPON с высокой проводимостью ($\delta \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Установлено, что плёнка LiPON в композиционном твердом электролите LiPON/LLTO/LiPON образует литий-проводящий защитный слой, который препятствует химическому взаимодействию металлического лития с LLTO. Показано, что система LiPON/LLTO/LiPON является электрохимически стабильной в диапазоне напряжений 0–5 В. Благодаря высокой химической стойкости и высокой проводимости композиционные многослойные структуры LiPON/LLTO/LiPON являются перспективными для использования в электрохимических устройствах.