

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕРАВНОМЕРНОСТИ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО КАТОДА LiCoO_2 , ИЗГОТОВЛЕННОГО МЕТОДОМ ВЧ-МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Курбатов^{1, *}, А. С. Рудый^{1, **}, В. В. Наумов¹,
А. А. Мироненко¹, О. В. Савенко², М. А. Смирнова¹,
Л. А. Мазалецкий³, Д. Э. Пухов¹

¹Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева
РАН, Ярославль, Россия

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
Ярославль, Россия

³Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы,
Москва, Россия

*E-mail: kurbatov-93@bk.ru

**E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 20.03.2024 г.

Исследовано влияние неоднородности катодного слоя LiCoO_2 , нанесенного методом магнетронного распыления, на емкость твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА). Показано, что неоднородность пленки соответствует распределению плотности плазмы магнетрона и угловому распределению распыляемых частиц. Исследована зависимость емкости ТТЛИА на основе LiCoO_2 от расстояния от центра подложки. Установлено, что максимальная емкость соответствует плотной части тороидальной области плазмы. Показано, что основными причинами более низкой емкости аккумуляторов, сформированных в центральной части подложки и на периферии, являются побочные фазы кобальтита лития и меньшая толщина катодного слоя.

Ключевые слова: ВЧ магнетронное распыление, неоднородность катодного слоя, разброс удельной емкости, тонкопленочный литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0544126924030019

1. ВВЕДЕНИЕ

В середине 1990-х гг. в Ок-Риджской национальной лаборатории (ORNL) был разработан твердотельный электролит — фосфор-оксинитрид лития или LiPON [1–7]. Практически одновременно с LiPON появились первые твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА). Первым, судя по всему, стал ТТЛИА, разработанный в ORNL [2]. Затем свои разработки представила компания Front Edge Technology (1994 г.), а также компания Cymbet Corporation (2001 г.), которая приобрела лицензии на 15 патентов ORNL. В 2006 г. компания Infinite Power Solutions, Inc. (IPS) объявила о завершении строительства первого в мире предприятия по серийному производству твердотельных тонкопленочных аккумуляторов. Появление ТТЛИА создало условия для дальнейшего развития и миниатюризации так называемой носимой электроники, смарт-карт,

RFID-меток, имплантатов, трансдермальных пластырей и т.д. Ведется разработка специализированных ТТЛИА для гибкой электроники, устройств микросистемной техники и микроботики [8]. Фактором, сдерживающим темпы производства ТТЛИА, остается высокая стоимость единицы энергии [9]. Одним из способов удешевления ТТЛИА может стать увеличение количества аккумуляторов на одной подложке за счет увеличения площади подложки по аналогии с производством микрочипов. Этот способ налагает более строгие требования на равномерность нанесения функциональных слоев ТТЛИА.

Основной технологией изготовления ТТЛИА на сегодняшний день остается магнетронное распыление [10]. К числу достоинств метода относятся хорошая управляемость процессом распыления и воспроизводимость результатов, возможность нанесения как проводящих, так

и диэлектрических пленок толщиной от ~ 0.01 до 3 мкм, а в отдельных случаях — до 20 мкм [11], возможность масштабирования и низкая температура осаждения. Последнее обстоятельство позволяет использовать гибкие полимерные подложки для изготовления ТТЛИА [12]. Наиболее существенным и принципиальным недостатком магнетронного распыления является неоднородность свойств осаждаемых пленок, вызванная неравномерным распылением мишени. Неравномерность распыления мишени напрямую связана с конструкцией магнетрона, который формирует плазменный разряд тороидальной формы в области, где силовые линии магнитного поля параллельны поверхности мишени [13]. Напротив этой области происходит ускоренное распыление мишени, в результате чего формируется кольцо эрозии (или зона выработки). Эрозия мишени наблюдается как в магнетронах постоянного тока, так и в ВЧ-магнетронах [14]. Для напылительных систем с круглыми планарными магнетронами и неподвижной подложкой это приводит к неоднородному радиальному распределению толщины пленки и таких ее характеристик, как текстура, химический состав, морфология, оптические и электрические параметры.

Наиболее изученной является проблема неоднородности пленок по толщине. Были предложены модели, достаточно хорошо описывающие зависимость профиля пленки от геометрических размеров распылительной системы [14, 15]. В других работах исследовалось влияние неравномерного распределения потока бомбардирующих частиц на структурные, электрические и оптические свойства прозрачных полупроводниковых пленок [16–19]. В частности, результатом неравномерной ионной бомбардировки является латеральное распределение удельного сопротивления пленок с экстремумами напротив зоны эрозии мишени [20]. Наконец, отличие угловых распределений у различных элементов, входящих в состав мишени [21–24] приводят к радиальной зависимости элементного состава многокомпонентных пленок. В работе [25] показано, что вид углового распределения зависит от массы распыляемого атома и энергии связи атома с поверхностью.

В настоящее время тема влияния параметров магнетронного распыления на неоднородность функциональных слоев ТТЛИА недостаточно изучена. Известны всего две работы, в которых сообщалось о радиальной зависимости характеристик катодной пленки LiCoO_2 (далее — LCO) [26] и твердого электролита LiPON [11], изготовленных методом ВЧ-магнетронного распыления. Слой LCO, нанесенный на неподвижную подложку, имел значительное радиальное распределение толщины, элементного состава (соотношение Li/Co) и текстуры [26]. Причем распределение элементного состава пленки также зависело от степени выработки мишени. В случае аморфного твердого

электролита LiPON наблюдалось только гауссово распределение толщины с максимумом в центре подложки и соответствующее распределение Li^+ -ионной проводимости [11]. Влияние неоднородности толщины состава и структуры функциональных слоев на характеристики аккумуляторов ранее не рассматривалось.

В настоящей работе исследуется неоднородность толщины, элементного состава и текстуры тонкопленочного катода LCO, изготовленного методом ВЧ-магнетронного распыления. С этой целью были изготовлены двухслойные образцы LCO/Ti на кремниевой подложке размерами $50 \times 50 \text{ мм}^2$. Электрохимические свойства слоя LCO исследовались в составе ТТЛИА методами гальваностатической потенциометрии и циклической вольтамперометрии. Неоднородность толщины, элементного состава и структуры пленки изучалась методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Анализ проводился с более высоким пространственным разрешением (шаг — 5 мкм), по сравнению с ранее опубликованным исследованием [26]. С помощью маски, окна которой располагались в тех же точках, где тестировались параметры пленки LCO, были изготовлены и испытаны три партии ТТЛИА электрохимической системы Si@O@Al-LiPON-LCO (анод — электролит — катод). Данные о неоднородности свойств LCO сопоставлены с разбросом удельных емкостей ТТЛИА.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Технология изготовления образцов

Для проведения исследований изготовлены двухслойные образцы LCO/Ti и полноценные ТТЛИА со структурой подложка/Ti/LCO/LiPON/Si@O@Al/Ti [27]. Слои наносились методом ВЧ-магнетронного распыления на установке SCR 651 “Tetra” (Alcatel). Двухслойные структуры изготавливались на подложках размерами $50 \times 50 \text{ мм}^2$, вырезанных из 100 мм кремниевых пластин КЭФ-4.5 (100) со слоем термического оксида. Аналогичные подложки, но с размерами $60 \times 72 \text{ мм}^2$ использовались для изготовления ТТЛИА. Аккумуляторные слои наносились распылением мишеней LiCoO_2 (99%), Li_3PO_4 , Si_3Al и Ti (99.99%). Изготовленных из порошков соответствующего состава методом горячего прессования в ООО “Гирмет” г. Москва. Мишени имели форму диска диаметром 100 мм и толщиной 5 мм. Перед нанесением рабочая камера откачивалась до остаточного давления $5 \times 10^{-5} \text{ Па}$. В качестве рабочего газа для нанесения Ti использовался чистый аргон (99.9995%), а в случае нанесения слоев LCO и Si@O@Al использовалась смесь аргона и кислорода. При нанесении LiPON распыление мишени проводилось в атмосфере азота (99.9999%).

Подложка при нанесении слоев LCO, LiPON и Si@O@Al располагалась на расстоянии 95 мм над мишенью соосно с ней. В начале процесса нанесения функционального слоя соответствующая мишень для очистки распылялась на заслонку. Все слои наносились без дополнительного нагрева подложки. Остальные параметры процесса нанесения слоев приведены в табл. 1.

Двухслойные образцы LCO/Ti наносились на всю доступную площадь подложки, которая закреплялась на подложкодержателе с помощью специальных прижимов (рис. 1, а). ТТЛИА изготавливались с использованием масочной технологии. Маски были спроектированы с учетом радиальной симметрии распределения параметров пленки так, чтобы формировались три группы аккумуляторов с различным удалением от центра подложки (рис. 1, б, в):

- центральный аккумулятор с порядковым номером 5 — расстояние от центра 0 мм;

- аккумуляторы из первого кольца с номерами 2, 4, 6 и 8 — расстояние от центра 19.5 мм;
- аккумуляторы из второго кольца с номерами 1, 3, 7 и 9 — расстояние от центра 25.5 мм.

Активная площадь ТТЛИА определялась площадью верхнего токоотвода и составляла 0.25 см² (5 × 5 мм²).

Изготовленная партия аккумуляторов разделялась на отдельные образцы ТТЛИА, которые сразу же герметизировались для защиты от влияния атмосферы. Далее с помощью токопроводящего клея к Ti-токоотводам приклеивались медные электроды.

Всего было изготовлено три партии ТТЛИА со следующими параметрами: партия А — с расчетной толщиной LiPON 600 нм; партия В — с расчетной толщиной LiPON 1200 нм; партия С в составе: образцы № 1–3, 7 со структурой Ti/LCO/LiPON(600 нм)/Si@O@Al/Ti; образцы № 4–6, 8

Таблица 1. Параметры ВЧ-магнетронного нанесения аккумуляторных слоев

Слой	<i>P</i> , Па	Расход (газ), ст.см ³ /мин	<i>W</i> , Вт/см ²	<i>t</i> , мин	<i>d</i> , нм*
Двухслойные образцы LCO/Ti					
Ti	0.2	20 (Ar)	3.82	10	200
LCO	1	20 (Ar) 5 (O ₂)	2.55	190	1000
ТТЛИА					
Ti	0.2	20 (Ar)	3.82	10	200
LCO	1	20 (Ar) 5 (O ₂)	2.55	95	500
LiPON	2	50 (N ₂)	1.27	300/630	600/1200
Si@O@Al	1.75	200 (Ar) 0.6 (O ₂)	5.1	4	200
Ti	0.2	20 (Ar)	3.82	10	200

* Расчетная толщина слоя в центре подложки.

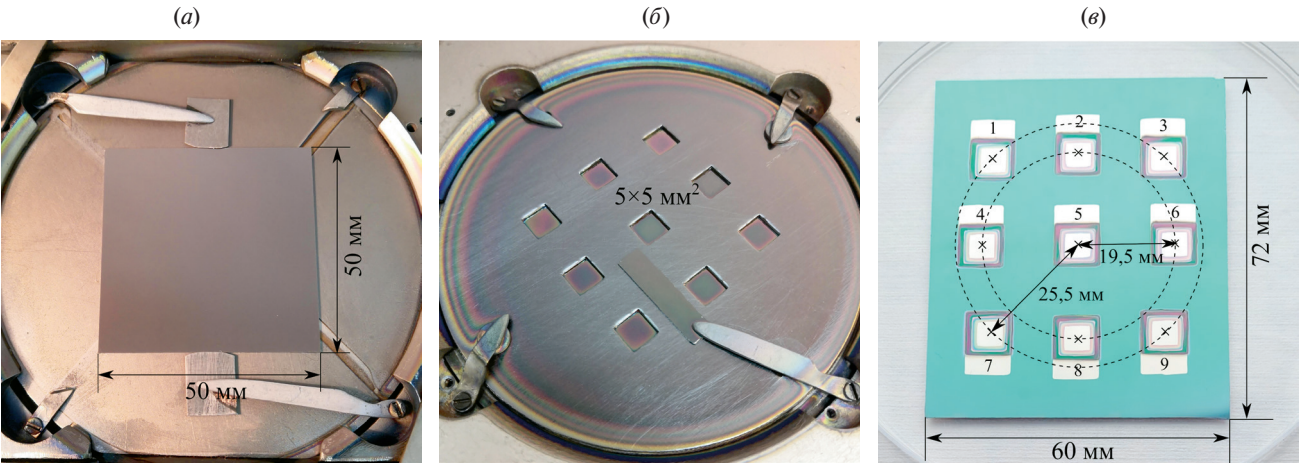


Рис. 1. Подложка для нанесения двухслойной структуры LCO/Ti, закрепленная на подложкодержателе (а), маска для нанесения верхнего токоотвода ТТЛИА (б) и фотография партии ТТЛИА (в).

и 9 со структурой $\text{Ti/LCO/LiPON}(600 \text{ нм})/\text{Ti}$. При изготовлении партии *С* часть окон в маске на стадии нанесения Si@O@Al была закрыта. В этом случае были получены образцы с неполной структурой (без слоя Si@O@Al). В литературе данный тип ТТЛИА называется “безанодные” или “Li-free” [28]. В качестве анода в таких структурах выступает металлический Li, который электрохимически осаждается на отрицательном токоотводе в процессе заряда аккумулятора. В свою очередь при разряде Li с отрицательного электрода переносится в катодный материал.

2.2. Измерение профиля выработки мишени

На момент изготовления образцов общая наработка мишени LiCoO_2 составила ~ 162 ч. За это время на мишени появилась значительная область выработки (рис. 2). Профиль выработки мишени был измерен по диаметру с шагом 1 мм с использованием микрометра с часовым индикатором (цена деления 0.01 мм). Для этого мишень закреплялась на столике с микроподачей и выставлялась по уровню, микрометр закреплялся над мишенью на жестком штативе. Далее головка микрометра подводилась к поверхности мишени и фиксировалась неподвижно. Мишень на столике перемещалась с шагом 1 мм, на каждом шаге записывались показания микрометра в относительных единицах. Данные затем были откалиброваны относительно края мишени, уровень которого принимался равным нулю.

2.3. Исследование неоднородностей слоя LCO

Измерения толщины, состава и структуры слоя LCO проводились с использованием образца LCO/Ti (см. рис. 1, *а*) по схеме, показанной на рис. 3.

Анализ выполнялся вдоль осей *X* и *Y*, которые являются равноправными вследствие радиальной симметрии магнетронного нанесения. Толщина пленки LCO измерялась на поперечном сколе образца (по оси *Y*) через каждые 5 мм с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 40 (Carl Zeiss, Германия).

Распределение элементного состава исследовалось комбинацией двух методов. Отношение массовых долей элементов O/Co в пленке определялось методом рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDX) на приставке EDAX к сканирующему электронному микроскопу Quanta 3D 200i (FEITM, Нидерланды). Анализ выполнялся в точках с шагом 5 мм вдоль оси *X* (см. рис. 3). Образец смещался с помощью подвижного столика СЭМ. Энергия электронного пучка устанавливалась равной 10 кэВ, спектры набирались в течение 270 с в каждой точке. Отношение элементов Li/Co определялось с помощью масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре ELAN DRC-e (Perkin Elmer, США) в Курчатовском комплексе химических исследований (ИРЕА), Москва. Материал пленки испарялся непосредственно с подложки с использованием системы лазерной абляции NWR213 (New Wave Research), оснащенной Nd:YAG лазером с длиной волны 213 нм. Параметры абляции: частота лазерных импульсов — 5 Гц; диаметр пятна лазера — 80 мкм; удельная мощность — 4 Дж/см² и длительность набора 300 с были подобраны таким образом, чтобы обеспечить устойчивое испарение материала и одновременно предотвратить прожиг пленки. В каждой точке снималось по три спектра для набора статистики. Анализ проводился без использования стандартов, по этой причине

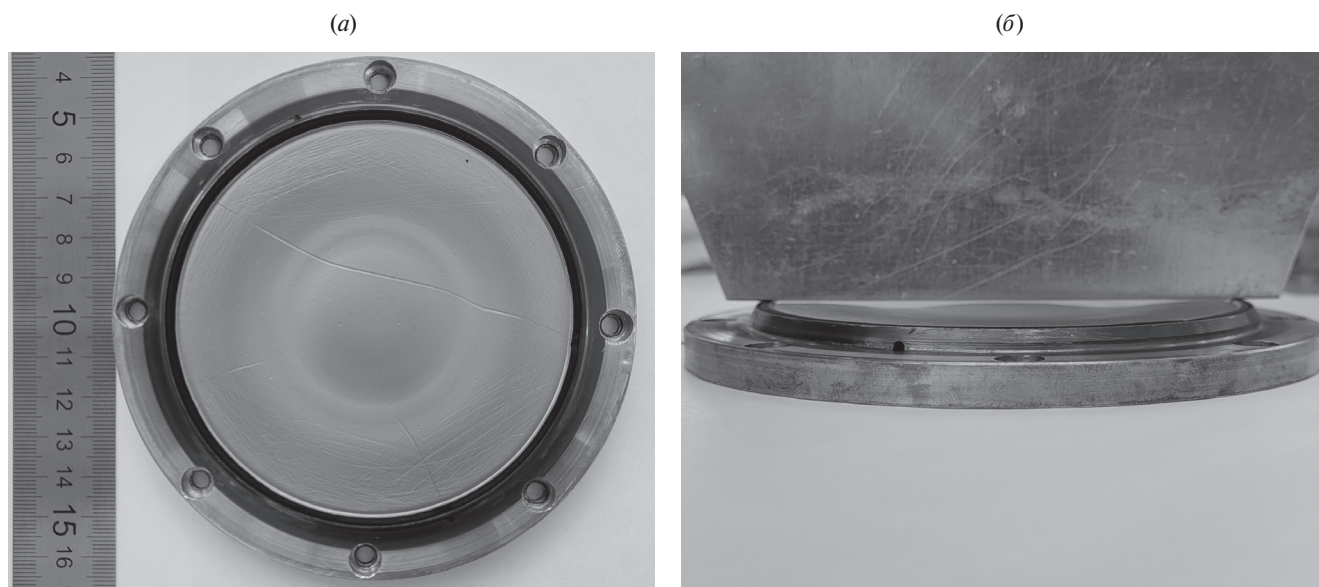


Рис. 2. Фотографии мишени LiCoO_2 после 162 ч работы: *а* — вид сверху; *б* — вид сбоку.

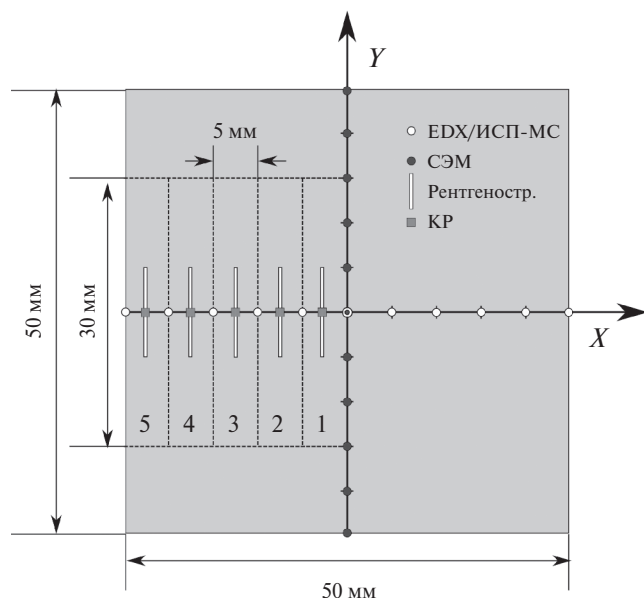


Рис. 3. Схема анализа неравномерности LCO.

в результатах представлены не истинные значения соотношений Li/Co, а их нормированные значения.

Кристаллическая структура слоя LCO исследовалась на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) со схемой фокусировки Брэгга—Брентано. Длина волны рентгеновского излучения составляла $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$. Пластина $50 \times 50 \text{ мм}^2$ была предварительно разрезана на отдельные полоски шириной 5 мм с номерами от 1-го до 5-го (см. рис. 3), которые анализировались по отдельности. Полоски закреплялись таким образом, чтобы луч рентгеновского излучения падал примерно в середину полоски. Полученные дифрактограммы интерпретировались с использованием базы данных ICDD PDF2.

Образцы № 1—5 дополнительно исследовались методом спектроскопии комбинационного

рассеяния (КР-спектроскопия) с помощью спектрометра EnSpectr R532 (ООО “Спектр-М”, Россия). Спектрометр оснащен полупроводниковым лазером мощностью 20 мВт с длиной волны 532 нм, спектральное разрешение — 6 см^{-1} . Спектры снимались в режиме: длительность экспозиции — 3000 мс; количество измерений — 100. Анализировался участок спектра $350\text{—}850 \text{ см}^{-1}$. Полученные спектры были разложены на отдельные колебательные моды с использованием функции Лоренца.

2.4. Испытание ТТЛИА

Испытания ТТЛИА проводились с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Р-20Х8 (ООО “Элинс”, Россия) в режимах гальваностатического циклирования. ТТЛИА циклировались при постоянном токе 8 мкА (плотность тока — 32 мкА/см^2), что примерно соответствует скорости заряда-разряда 015С, в потенциальном окне — 1.5—3.8 В. Все испытания проводились при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Толщина и микроструктура слоя LCO

На рис. 4 представлены СЭМ изображения структуры LCO/Ti, полученные в центре ($X = 0 \text{ мм}$) и на краях подложки ($X = -25 \text{ мм}$ и $X = +25 \text{ мм}$). В центре подложки слой LCO имеет столбчатую микроструктуру, которая характерна для пленок кобальтата лития, нанесенных магнетронным методом [29]. На краях подложки столбчатая микроструктура пленки выражена слабее и имеет наклон в сторону центра.

Угол наклона столбиков (α) представлен на рис. 5 в виде графика зависимости от расстояния до центра подложки. Из графика видно, что угол наклона микроструктуры изменяется симметрично относительно центра подложки по закону близкому к параболическому. Угол наклона на краях подложки составляет $|\alpha| \approx 9.8^\circ$, а в центре

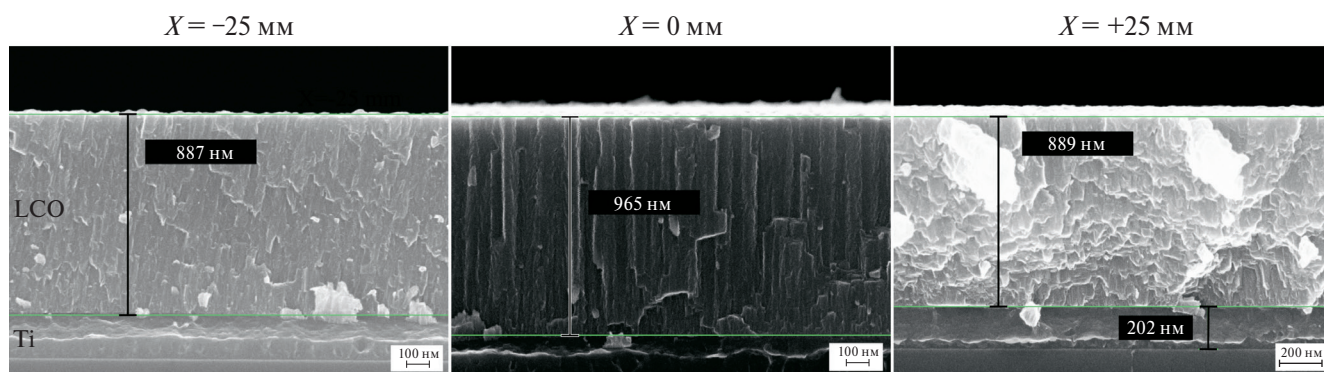


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного скола структуры LCO/Ti в центре ($X = 0 \text{ мм}$) и на краях подложки ($X = -25 \text{ мм}$ и $X = 25 \text{ мм}$).

подложки 0° . Известно, что наклонные микро-структуры получают при нанесении пленки на наклоненную подложку (напыление под скользящим углом), где направление роста отдельных столбиков или волокон в пленке ориентируется вдоль потока осаждаемых частиц. В частности, таким способом были получены пленки кобальтата лития с наклонной микроструктурой [30]. В настоящей работе подложка располагалась плоскопараллельно мишени и, следовательно, наклон микроструктуры связан с угловым распределением потока распыляемого материала вблизи поверхности подложки.

Распределение толщины пленки на подложке представлено на рис. 6. Толщина пленки (T) в центре и на краю подложки равнялась 965 и 888 нм соответственно. Таким образом, относительная неравномерность пленки по толщине на радиусе 25 мм составила примерно 8%.

Для аппроксимации профиля толщины пленки $T(x)$ использовалось выражение

$$T(x) = \int_0^{2\pi} \int_0^{R_0} \Psi(R) Y(\theta) \frac{\cos(\theta)}{c^2} R d\varphi dR, \quad (1)$$

где R_0 — радиус мишени; $\Psi(R)$ — профиль выработки мишени; $Y(\theta)$ — функция углового распределения потока распыленных атомов из мишени; c — расстояние от точки распыления до точки осаждения на подложке [22–24].

Профиль выработки $\Psi(R)$ определяется экспериментально, а $Y(\theta)$ подбирается из условия наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. В качестве функции углового распределения распыленных атомов были предложены следующие варианты:

- косинусоидальное распределение, впервые предложенное в теории Зигмунда [31], применялось для аппроксимации профиля толщины металлических пленок, полученных магнетронным методом [15]:

$$Y(\theta) = A \cos^n(\theta), \quad (2)$$

где A и n — подгоночные параметры. Параметр n зависит от массы и энергии бомбардирующих ионов, а также от массы атомов мишени. Однако, как отмечалось в работе [23], в случае распыления низкоэнергетическими ионами ($E_i < 1$ кэВ), что характерно для магнетронного распыления (300–700 эВ [32]), функция углового распыления может сильно отличаться от косинусоидальной;

- функция

$$Y(\theta) = \frac{A \cos(\theta)}{\alpha^2 + (1 - \alpha^2) \cos^2(\theta)}, \quad (3)$$

где A и α — подгоночные параметры, которые применяются для аппроксимации надкосинусного (over-cosine) и подкосинусного (under-cosine) угловых распределений [23, 33]. Параметр α представляет собой отношение большой и малой осей эллипса. При $\alpha > 1$ функция (3) — надкосинусное распределение, которое наблюдается при распылении мишени ионами высокой энергии. При $\alpha < 1$ — подкосинусное распределение, которое характерно при распылении ионами низкой энергии ~ 100 эВ [34].

В условиях магнетронного распыления угловые распределения некоторых атомов могут иметь сложную форму. Для их аппроксимации была предложена следующая функция [23]:

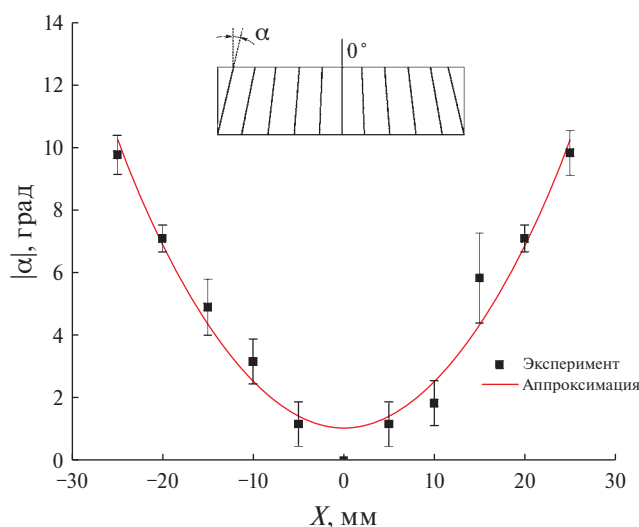


Рис. 5. Угол наклона столбчатой микроструктуры (α) слоя LCO в зависимости от расстояния до центра подложки (X).

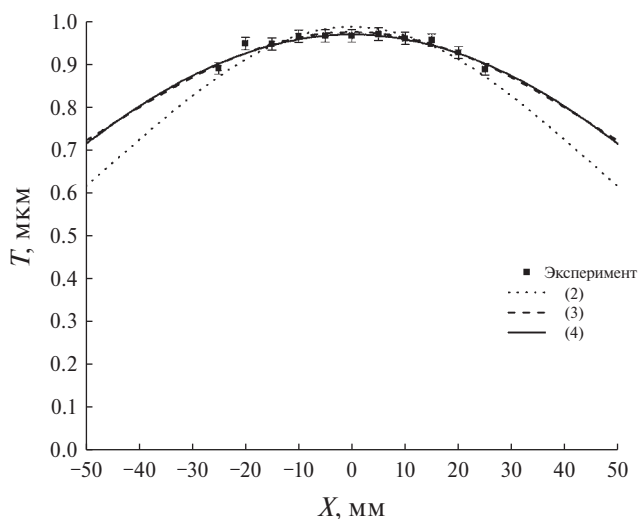


Рис. 6. Распределение толщины слоя LCO на подложке: точки — экспериментальные данные, линии — результаты аппроксимации с различными функциями углового распределения согласно формулам (2)–(4).

$$Y(\theta) = A \cos^n(\theta) - B \cos^m(\theta), \quad (4)$$

где n , m , A и B — подгоночные параметры.

На рис. 7 представлен профиль выработки мишени LiCoO_2 , который был снят после нанесения слоя LCO. Максимальная глубина выработки составляет 1.3 мм и находится на расстоянии $R = 20.5$ мм от центра мишени.

Для численного решения уравнения (1) профиль выработки был аппроксимирован двумя симметричными функциями Гаусса [23, 33]:

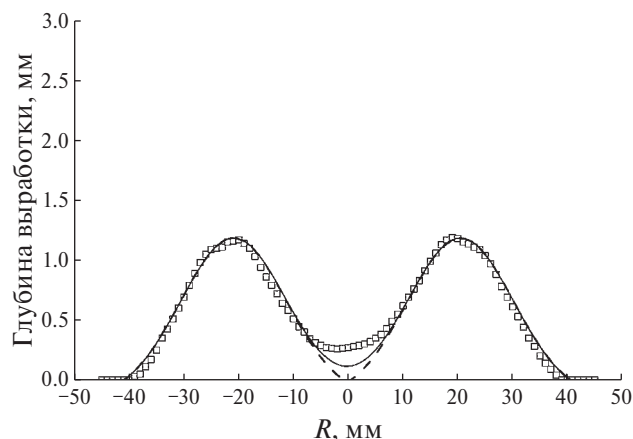


Рис. 7. Профиль выработки мишени LiCoO_2 : квадраты — экспериментальные данные; сплошная линия — аппроксимация симметричными функциями Гаусса.

$$\Psi(R) = \begin{cases} 1.34e^{-\frac{(R-20.5)^2}{188.1}}; \\ 1.34e^{-\frac{(R+20.5)^2}{188.1}}. \end{cases} \quad (5)$$

Результаты аппроксимации для различных функций углового распределения в диапазоне от -50 до 50 мм отображены на рис. 6. Наилучшее качество аппроксимации достигнуто с использованием подгоночных параметров $A = 1.61$, $n = 0.4$ для формулы (2), $A = 7.15$, $\alpha = 7.38$ для формулы (3) и $n = 2.29$, $m = 3.01$, $A = 13.23$ и $B = 11.91$ для формулы (4). Аппроксимирующие кривые с угловыми распределениями (3) и (4) достаточно точно описывают экспериментальные данные, тогда как кривая с косинусным распределением имеет значительные отклонения в центре и на краях подложки. Также можно отметить, что в случае распыления многокомпонентных мишеней формула (4) выглядит предпочтительнее, поскольку позволяет более точно подогнать форму углового распределения под экспериментальные данные.

3.2. Элементный состав слоя LCO

На рис. 8, а, б представлены отношения массовых долей элементов O/Co и Li/Co в зависимости от расстояния до центра мишени. Обе зависимости имеют максимум в центре подложки и медленно убывают по мере удаления от него. В частности, в центре подложки отношение O/Co = 0.52 ± 0.01 близко к стехиометрическому значению 0.54 (по массе) в LCO, а на краю подложки наблюдается дефицит кислорода. Такая картина согласуется с распределением состава в пленках силицидов металлов TiSi_x , MoSi_x и WSi_x [21]. Во всех случаях

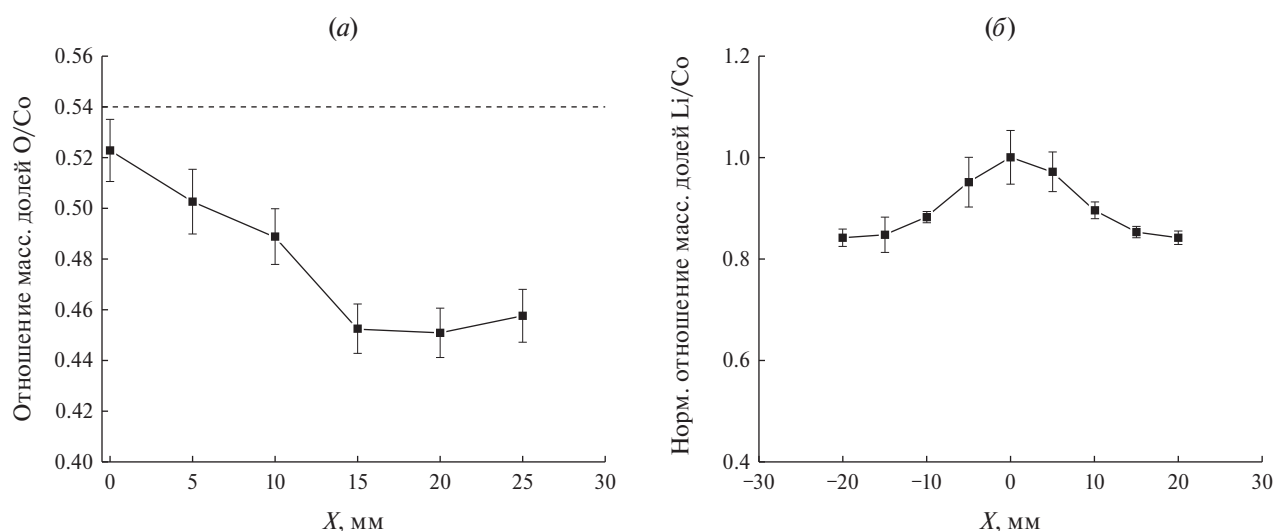


Рис. 8. Отношение массовых долей элементов слоя LCO в зависимости от расстояния до центра пластины: а — отношение O/Co по данным EDX-анализа; б — нормированное отношение Li/Co по данным ИСП-МС с лазерной абляцией.

наблюдался максимум отношения Si/металл в центре подложки и дефицит более легкого Si на краю подложки. Опираясь на более ранние работы [35, 36], авторы объяснили подобное распределение элементов тем, что легкие атомы имеют более узкие функции углового распределения, т.е. распыляются преимущественно по нормали к поверхности. Позднее это было подтверждено независимо в другой работе по исследованию состава MoSi_x [22].

Полученные результаты отличаются от ранее опубликованного исследования неравномерности нанесения LCO [26], где отношение O/Co было постоянно по всей подложке. Данный факт можно объяснить технологическими особенностями изготовления и постобработки слоя LCO. Во-первых, мишень распылялась в более богатой по кислороду смеси газов Ar/O_2 3 : 1, против 4 : 1 в настоящей работе, во-вторых, после нанесения пленка подвергалась отжигу на воздухе при 300°C , что могло способствовать дополнительному окислению кобальта.

3.3. Структура слоя LCO

На рис. 9 представлены дифрактограммы образцов № 1—5, которые соответствуют расстояниям от центра подложки 2.5, 7.5, 12.5, 17.5, 22.5 мм. В выбранном диапазоне углов 2θ общим для всех образцов является наличие двух узких высоких пиков в положении 35.12° и 38.26° и широкого пика с центром $2\theta \approx 16.6^\circ$. Первые два пика относятся к подслою титана — Ti (100) и Ti (002), согласно карточке (PDF 00-044-1294). На дифрактограммах

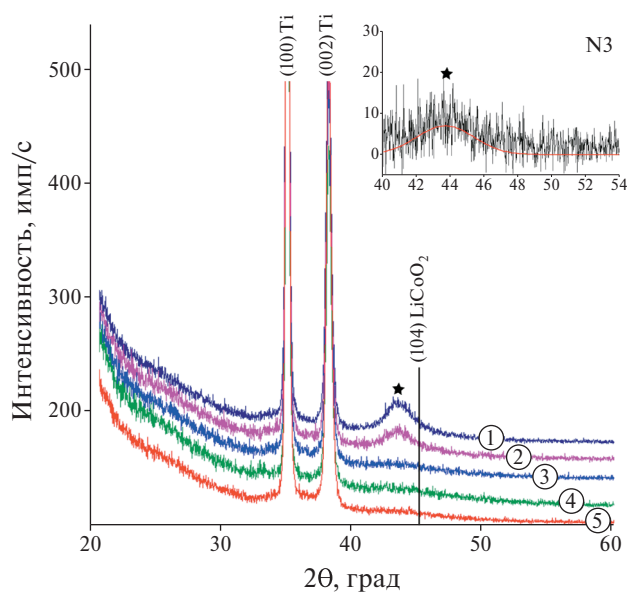


Рис. 9. Дифрактограммы двухслойных образцов LCO/Ti № 1—5. Звездочкой отмечен пик с центром $2\theta \approx 43.7^\circ$. На вставке показана область дифрактограммы образца № 3.

образцов № 1—3 обнаружен пик с центром $2\theta \approx 43.7^\circ$ (отмечен звездочкой), интенсивность которого уменьшается по мере удаления от центра подложки, при этом полуширина пика остается неизменной $\text{FWHM} \approx 2.7^\circ$. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера [37] для данной полуширины пика, составляет ~ 3.7 нм. Согласно литературным данным [38—41] обнаруженный пик относится к аксиальной текстуре (104) слоя LCO с гексагональной кристаллической решеткой (группа симметрии $R\bar{3}m$). Следует отметить, что данный пик сдвинут в сторону меньших углов на $\sim 1.6^\circ$ относительно своего нормального положения 45.29° (PDF 00-062-0420) в монокристаллическом материале, что соответствует увеличению межплоскостного расстояния с 2.00 до $2.08 \text{ \AA}$. В двух независимых работах [41, 42] было показано, что пик (104) сдвигается к своему нормальному положению после отжига пленки.

С другой стороны, наблюдаемый пик может принадлежать побочной фазе. В базе данных ICDD рефлексу 43.7° соответствует фаза LiCo_3O_4 (PDF 01-078-2677) с кубической кристаллической решеткой (пространственная группа $Fm\bar{3}m$), у которой пик (200) имеет положение $2\theta = 43.58^\circ$. Подобная кристаллическая фаза $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ также была найдена в пленках LCO, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления [43] и импульсного-лазерного испарения [44]. В работе [43] авторы пришли к выводу, что появление фазы $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ связано с дефицитом лития в растущей пленке вследствие распыления поверхности пленки. Однако в данном случае это противоречит данным элементного анализа (см. рис. 8), где максимум отношения Li/Co наблюдался в центре подложки.

Несмотря на неоднозначность интерпретации фазы по одному пику можно предположить, что рефлекс 43.7° характеризует структуру слоя LCO. Уменьшение интенсивности пика 43.7° в дифрактограммах образцов № 1—5 служит еще одним проявлением неоднородности слоя LCO. Изменение интенсивности пика авторы связывают с уменьшением количества кристаллитов данной фазы. Таким образом, интенсивность сигнала от пленки становится ниже предела чувствительности прибора.

На рис. 10 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов № 1—5. В спектрах КР обнаружены пики 477 и 590 см^{-1} , которые относятся к изгибным колебаниям O—Co—O (E_g) и растягивающим колебаниям Co—O (A_{1g}) в высокотемпературной гексагональной фазе LiCoO_2 [39, 40, 45]. Однако данные пики сдвинуты относительно своих нормальных положений (~ 487 и $\sim 597 \text{ см}^{-1}$) в сторону более низких волновых чисел из-за нестехиометрического содержания лития [46]. Два других пика с волновыми числами 521 и 677 см^{-1}

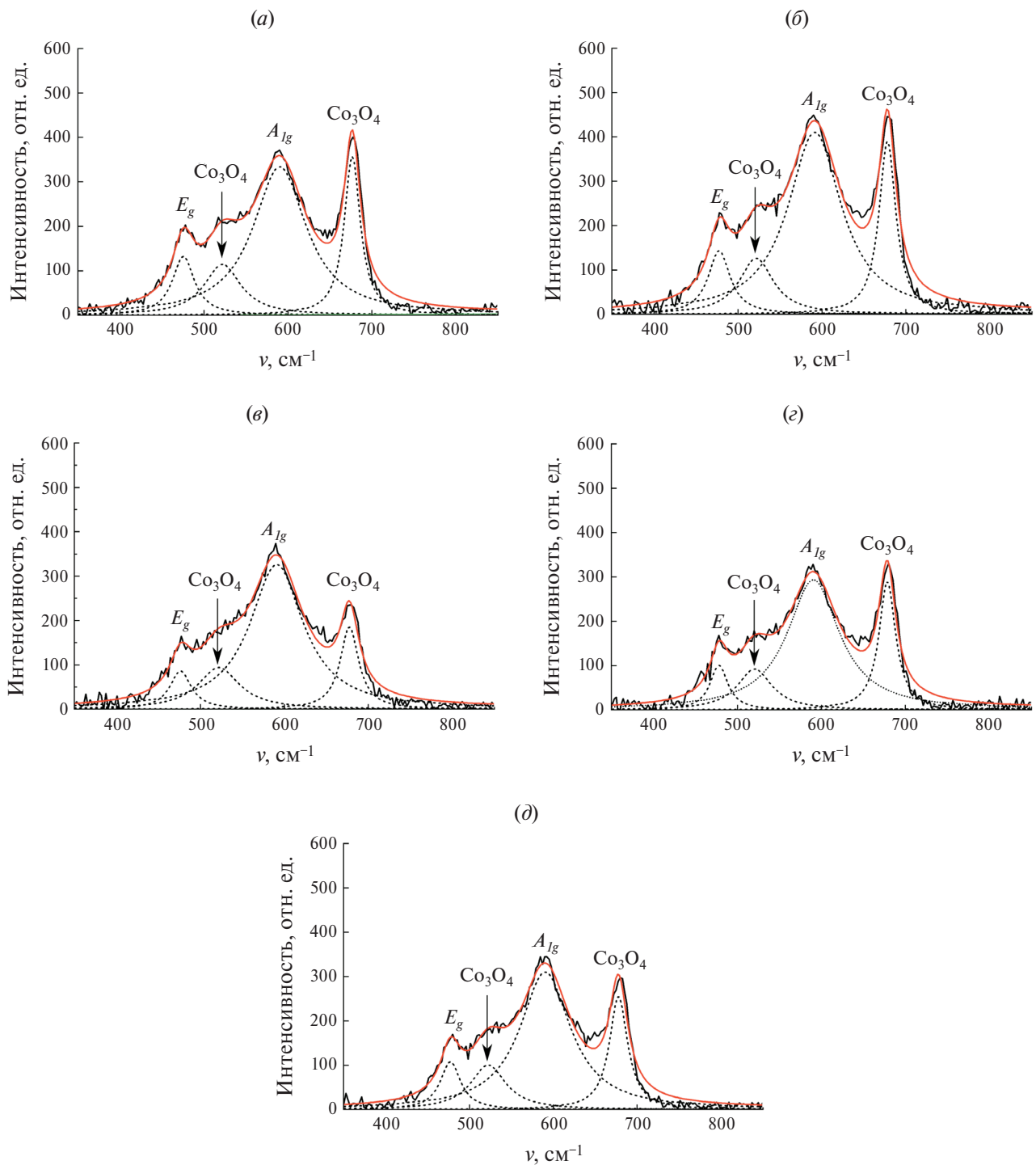


Рис. 10. Спектры КР слоя LCO: *a* — образец № 1, расстояние от центра — 2.5 мм; *б* — образец № 2, расстояние от центра — 7.5 мм; *в* — образец № 3, расстояние от центра — 12.5 мм; *г* — образец № 4, расстояние от центра — 17.5 мм; *д* — образец № 5, расстояние от центра — 22.5 мм.

относится к побочной фазе Co_3O_4 [40, 45]. Этот результат подтверждает данные рентгеноструктурного анализа о присутствии в пленке кристаллической фазы $LiCo_3O_4$ с кубической кристаллической решеткой. Кроме того, в работе [47] в спектре

КР LCO дополнительно была выделена низкотемпературная фаза $LiCoO_2$ (группа симметрии $Fm-3m$), которая была обнаружена по наличию плеча у пиков E_g и A_{1g} . В спектрах, полученных в настоящей работе, подобных искажений не наблюдалось.

4. РАЗБРОС ПАРАМЕТРОВ ТТЛИА

На рис. 11 представлены СЭМ-изображения поперечных сколов ТТЛИА из трех партий. Для измерения толщины были выбраны образцы с порядковым номером 7, расположенные на расстоянии 22.5 мм от центра подложки. Из рисунка видно, что толщины слоев немного меньше расчетных значений (табл. 1), что объясняется неравномерностью нанесения.

Удельные разрядные емкости образцов ТТЛИА (Q_{dis}^S , мкА·ч/см²) отображены на рис. 12 в виде

гистограмм. Хорошо видно, что во всех трех партиях образцы с № 5 показали наименьшую удельную емкость. Образцы ТТЛИА с четными номерами 2, 4, 6 и 8 в среднем имели самую большую емкость в партии (исключением является образец № 4 в партии С), а образцы № 1, 3 и 9 — промежуточные значения. В целом разброс Q_{dis}^S соответствует разделению ТТЛИА на группы по удаленности от центра подложки.

На рис. 13 представлены графики зависимости дифференциальной емкости dQ/dE от напряжения

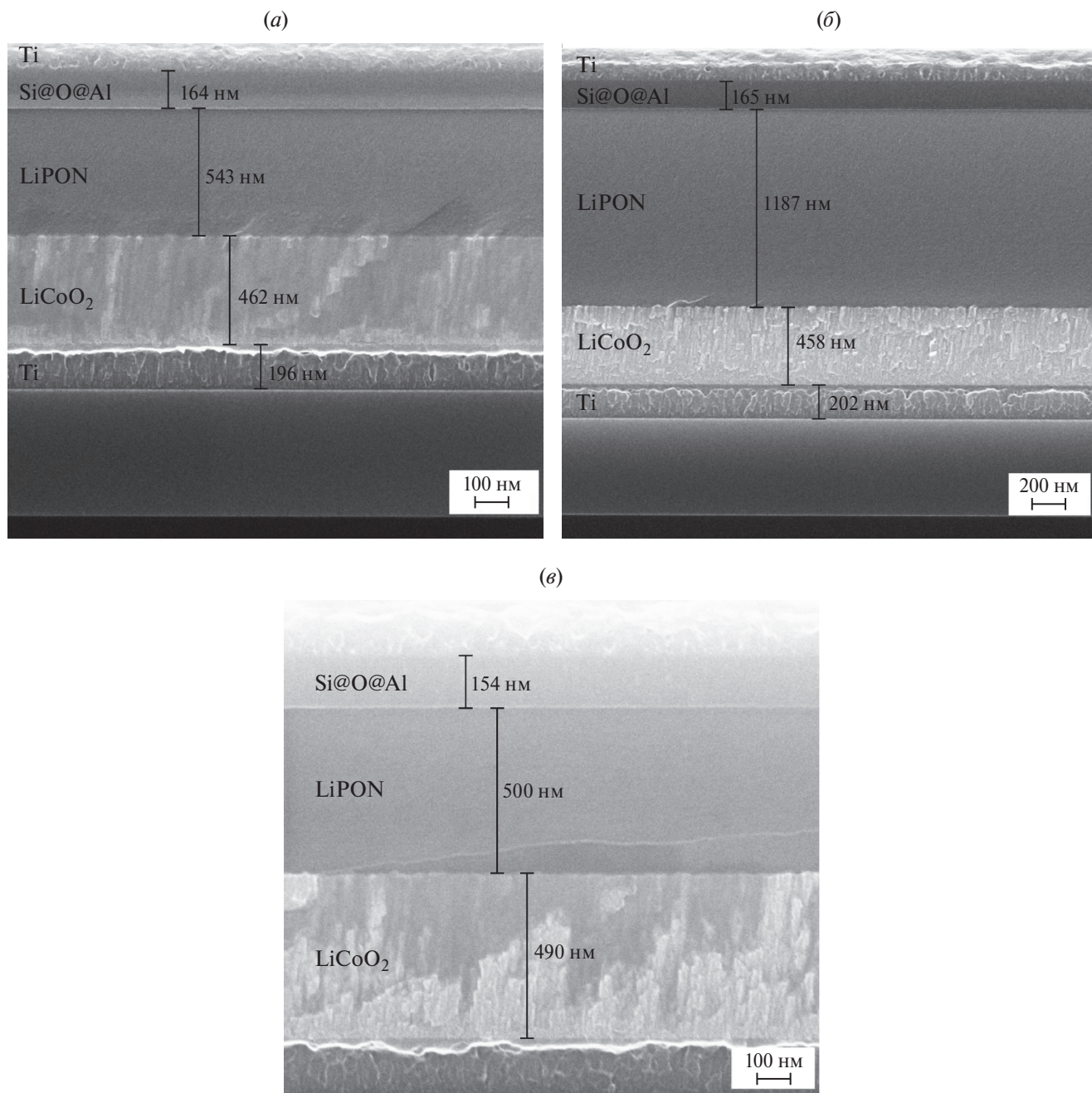


Рис. 11. СЭМ-изображения аккумуляторных слоев на поперечном сколе ТТЛИА: *a* — ТТЛИА № 7 партии А; *б* — ТТЛИА № 7 партии В; *в* — ТТЛИА № 7 партии С.

аккумулятора (E). Наличие пиков на графике dQ/dE от E указывает на протекание фарадеевских процессов [48], а положение их максимумов соответствуют потенциалам деинтеркаляции и интеркаляции Li^+ из LCO относительно Si@O@Al (или относительно Li^0/Li^+ для безанодных ТТЛИА). Также положение пиков на графике дифференциальной емкости соответствует плато на зарядной (или разрядной) кривой ТТЛИА.

Для образцов № 5 из партий *A* и *B* наблюдается сдвиг пика деинтеркаляции Li^+ в сторону больших напряжений, а пик интеркаляции — в сторону меньших напряжений относительно пиков остальных образцов. Как следствие расстояние между пиками увеличено. Данное явление указывает на более низкую скорость диффузии Li^+ или увеличение омических потерь внутри ТТЛИА, которые затрудняют протекание фарадеевских процессов. Отметим, что в случае партии *C*, подобных сдвигов пиков не наблюдалось. Другим интересным наблюдением стала дополнительная пара пиков деинтеркаляции и интеркаляции при потенциалах ~ 2.6 и ~ 2.2 В соответственно (рис. 13, *a, б*). В партии *C* данные пики также проявлялись, но при потенциале ~ 1.5 В, что находится за рамками представленного диапазона. В работе [49] сообщалось о возможности интеркаляции Li^+ в шпинель Co_3O_4 с получением $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2.0$). Реакция интеркаляции сопровождалась изменением потенциала ячейки от 2.6 до 1.3 В относительно Li^0/Li^+ . Таким образом, это может быть очередным подтверждением существования побочной фазы $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ в пленках LCO.

Принимая во внимание различия между партиями, можно сделать два вывода. Во-первых, неоднородность анодного слоя Si@O@Al не влияет на разброс удельной емкости ТТЛИА. Это следует из того, что зависимость Q_{dis}^S от номера образца выполняется и для безанодных ТТЛИА (партия *C*), т.е. для аккумуляторов, где физически отсутствует слой Si@O@Al . Во-вторых, неравномерность по толщине слоя твердого электролита LiPON не может быть главной причиной изменения параметров ТТЛИА. Согласно работе [11] проводимость LiPON имеет гауссово распределение по радиусу подложки, следовательно, подобное распределение ожидалось и для Q_{dis}^S . Однако в данном случае максимальную емкость имеет группа ТТЛИА, расположенная на расстоянии 19.5 мм, минимальную емкость — центральный ТТЛИА и промежуточное значение группа ТТЛИА на расстоянии 25.5 мм. Кроме того, увеличение толщины слоя LiPON вдвое с 600 до 1187 нм слабо влияет как на абсолютные значения удельных емкостей, так и на их отношения.

Таким образом, если исключить влияние Si@O@Al и LiPON, то критическое влияние на распределение удельных емкостей ТТЛИА оказывает неоднородность катодного слоя LCO. Как было установлено в данной работе, слой LCO неоднороден по толщине, микроструктуре (наклон столбиков), элементному составу и содержанию кристаллической фазы. Из перечисленных параметров только два можно сопоставить напрямую с радиальной зависимостью удельных емкостей ТТЛИА. Это наличие побочной фазы $\text{Li}_x\text{Co}_3\text{O}_4$ и неравномерность толщины слоя LCO. Наличие примесной фазы проявляется в заниженной удельной емкости

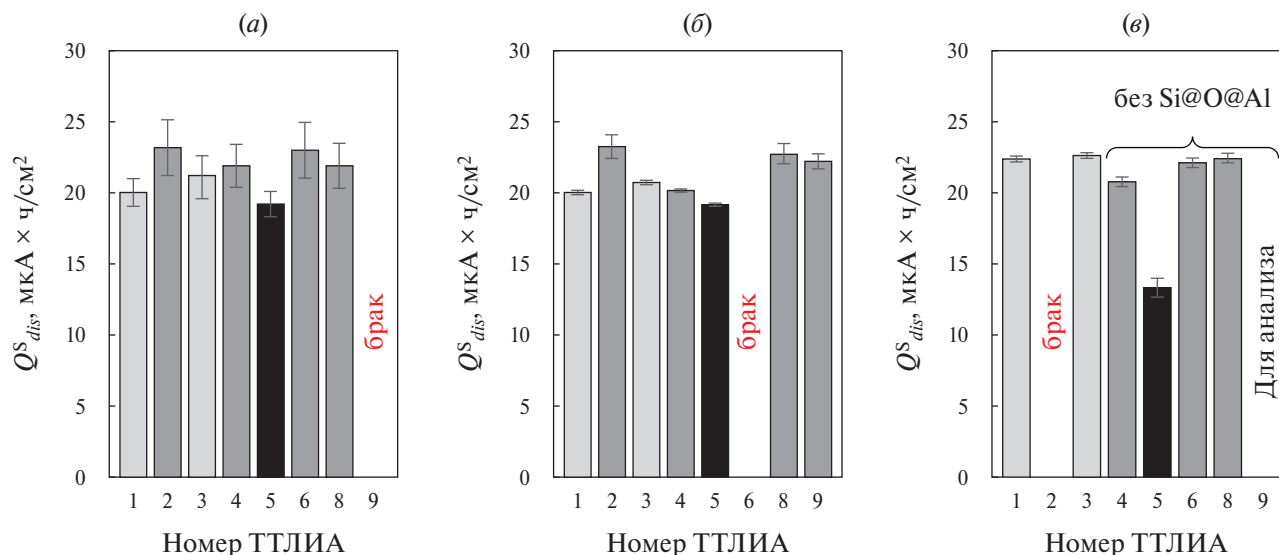


Рис. 12. Диаграммы удельных разрядных емкостей ТТЛИА: *a* — партии *A* (толщина LiPON — 543 нм); *б* — партии *B* (толщина LiPON — 1187 нм); *в* — партии *C* (образцы 1–3 с Si@O@Al , образцы 4, 6, 8 и 9 “безанодные” ТТЛИА). Аккумуляторы, отбракованные на стадии испытаний, подписаны “брак” в соответствующем столбце.

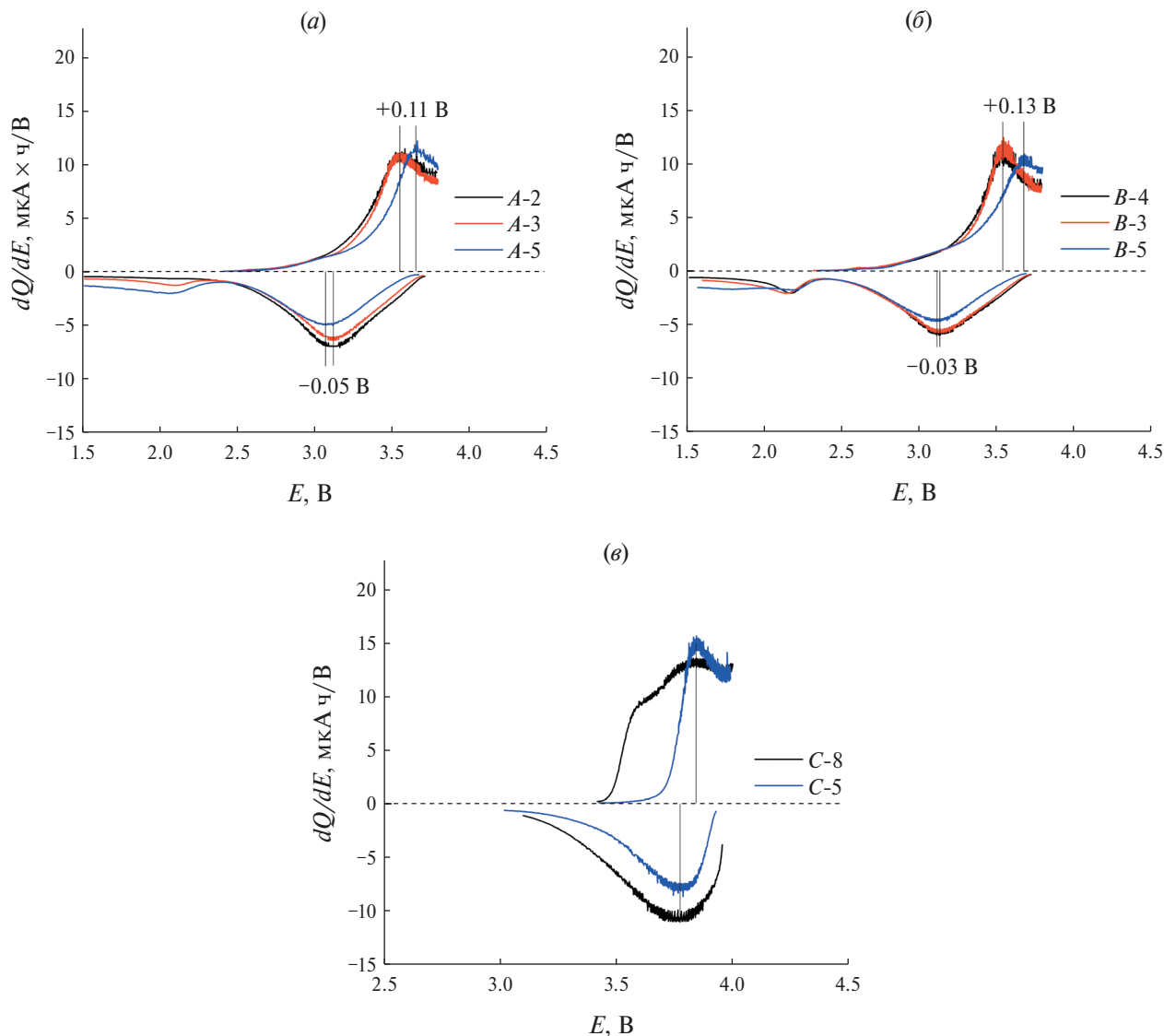


Рис. 13. Графики дифференциальной емкости ТТЛИА: *a* — образцы № 2, 3 и 5 партии А; *б* — образцы № 3, 4 и 5 партии В; *в* — образцы № 5 и 8 партии С.

центрального аккумулятора (образец № 5), а незначительное снижение емкости наиболее удаленных образцов (№ 1, 3, 7 и 9) связано с уменьшением объема активного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слой LCO, нанесенный методом ВЧ-магнетронного распыления, был исследован комбинацией методов СЭМ, энергодисперсионного микроанализа, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и гальваностатического циклирования. Результаты исследования подтвердили наличие комплексной неоднородности слоя LCO, а именно:

- неравномерность по толщине, которая составляла ~8% на подложке $50 \times 50 \text{ мм}^2$;
- наклон столбчатой микроструктуры пленки и его зависимость от расстояния от центра: угол изменялся в пределах от 0° в центре и до 10° на краю;
- неравномерность распределения элементного состава, проявляющаяся в дефиците легких элементов (Li и O), содержание которых уменьшается по мере удаления от центра подложки;
- радиальная зависимость концентрации побочной фазы LiCo_3O_4 ;
- уменьшение содержания кристаллической фазы пленки по мере удаления от центра подложки.

Показано, что зависимость емкости от расстояния до центра $Q_{dis}^S(r)$ и неоднородность пленки LCO в целом согласуются с радиальным распределением плотности плазмы. Таким образом, неоднородность катодного слоя LCO — основная причина зависимости удельной емкости ТТЛИА Q_{dis}^S от его положения на подложке. При этом критически факторами комплексной неоднородности являются концентрация побочной фазы LiCo_3O_4 и неравномерность толщины слоя LCO.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Ярославского филиала Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки России 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. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R., Zuhr R.A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson J.D. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films // *Solid State Ionics*. 1992. V. 53—56. P. 647—654. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
2. Bates J.B., Dudney N., Gruzalski G., Zuhr R., Choudhury A., Luck C., Robertson J. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // *J. Power Sources*. 1993. V. 43. № 1—3. P. 103—110. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
3. Bates J.B., Gruzalski G.R., Dudney N.J., Luck C.F., Yu X. Rechargeable thin-film lithium batteries // *Solid State Ionics*. 1994. V. 70. P. 619—628. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90383-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90383-2)
4. Bates J.B., Dudney N.J., Lubben D.C., Gruzalski G.R., Kwak B.S., Yu X., Zuhr R.A. Thin-film rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. № 1. P. 58—62. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
5. Yu X., Bates J.B., Jellison-Jr. G.E., Hart F.X. A stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride // *Journal of the electrochemical society*. 1997. V. 144. № 2. P. 524. DOI: 10.1149/1.1837443.
6. Yu X., Bates J.B., Jellison G.E. Characterization of Lithium Phosphorous Oxynitride Thin Films, *Proceedings of the Symposium on Thin Film Solid Ionic Devices and Materials*. 1995. V. 95—22. P. 23—30.
7. Bates J.B., Dudney N.J., Luck C.F., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J. D. Deposition and characterization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ thin films // *Journal of the American Ceramic Society*. 1993. V. 76. № 4. P. 929—943. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05317.x>
8. Bubulinca C., Kazantseva N., Pechancova V., Joseph N., Fei H., Venher M., Ivanichenko A., Saha P. Development of All-Solid-State Li-Ion Batteries: From Key Technical Areas to Commercial Use // *Batteries*. 2023. V. 9. № 3. P. 157. <https://doi.org/10.3390/batteries9030157>
9. Wu B., Chen C., Danilov D.L., Eichel R.-A., Notten P.H.L. All-solid-state thin film Li-ion batteries: New challenges, new materials, and new designs // *Batteries*. 2023. V. 9. № 3. P. 186. <https://doi.org/10.3390/batteries9030186>
10. Ma Y., Li L., Qian J., Qu W., Luo R., Wu F., Chen R. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries // *Energy Storage Materials*. 2021. V. 39. P. 203—224. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.012>
11. Oukassi S., Bazin A., Secouard C., Chevalier I., Poncet S., Poulet S., Boissel J.-M., Geffraye F., Brun J., Salot R. Millimeter scale thin film batteries for integrated high energy density storage // 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE. 2019. P. 26.1. 1–26.
12. Koo M., Park K.-I., Lee S.H., Suh M., Jeon D.Y., Choi J.W., Kang K., Lee K.J. Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems // *Nano letters*. 2012. V. 12. № 9. P. 4810—4816. <https://doi.org/10.1021/nl302254v>
13. Горбунов Н.В., Колесников А.Г., Крюков Ю.А., Смолянин Т.А. Прогнозирование зоны эрозии планарного магнетрона // *Надежность и качество сложных систем*. 2020. № 1 (29). С. 57—66. DOI: 10.21685/2307-4205-2020-1-7.
14. Swann S. Film thickness distribution in magnetron sputtering // *Vacuum*. 1988. V. 38. № 8—10. P. 791—794. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(88\)90465-4](https://doi.org/10.1016/0042-207X(88)90465-4)
15. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Oskomov K.V., Kovsharov N.F. Film thickness distribution in magnetron sputtering system with the round cathode // *Izv. vuzov. Physics* 2006. V. 8. Pp. 491—493.
16. Zhang X.B., Pei Z.L., Gong J., Sun C. Investigation on the electrical properties and inhomogeneous distribution of ZnO: Al thin films prepared by dc magnetron sputtering at low deposition temperature // *Journal of applied physics*. 2007. V. 101. P. 014910. <https://doi.org/10.1063/1.2407265>
17. Tadjine R., Alim M.M., Kechouane M. The erosion groove effects on RF planar magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 309. P. 573—578. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.009>

18. *Mientus R., Weise M., Seeger S., Heller R., Ellmer K.* Electrical and optical properties of amorphous SnO_2 : Ta films, prepared by DC and RF magnetron sputtering: A systematic study of the influence of the type of the reactive gas // *Coatings*. 2020. V. 10. № 3. P. 204. <https://doi.org/10.3390/coatings10030204>
19. *Nomoto J., Makino H., Inaba K., Kobayashi S., Yamamoto T.* Effects of the erosion zone of magnetron sputtering targets on the spatial distribution of structural and electrical properties of transparent conductive Al-doped ZnO polycrystalline films // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 124. № 6. P. 065304. <https://doi.org/10.1063/1.5038162>
20. *Minami T., Oda J., Nomoto J., Miyata T.* Effect of target properties on transparent conducting impurity-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2010. V. 519. № 1. P. 385–390. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.007>
21. *Murakami Y., Shingyoji T.* Compositional difference between films and targets in sputtering of refractory metal silicides // *J. Vac. Sci. Technol.* 1990. V. 8. № 2. P. 851–854. <https://doi.org/10.1116/1.576929>
22. *Sato H., Ikeda N., Tawara H., Sato M.* Investigation of Composition Uniformity of MoSi_x Sputtering Films Based on Measurement of Angular-distribution of Sputtered Atoms // *Thin Solid Films*. 1993. V. 236. № 1–2. P. 27–31. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90245-K](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90245-K)
23. *Broadway D. M., Platonov Y.Y., Gomez L.A.* Achieving desired thickness gradients on flat and curved substrates // *X-Ray Optics, Instruments, and Missions II*. SPIE. 1999. V. 3766. P. 262–274. <https://doi.org/10.1117/12.363643>
24. *Wang B., Fu X., Song S., Chu H.O., Gibson D., Li C., Shi Y., Wu Z.* Simulation and optimization of film thickness uniformity in physical vapor deposition // *Coatings*. 2018. V. 8. № 9. P. 325. <https://doi.org/10.3390/coatings8090325>
25. *Мартыненко Ю. В., Рогов А. В., Шульга В. И.* Угловое распределение атомов при магнетронном распылении поликристаллических мишеней // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. № 4. С. 13–18.
26. *Whitacre J.F., West W.C., Ratnakumar B.V.* The influence of target history and deposition geometry on RF magnetron sputtered LiCoO_2 thin films // *Journal of power sources*. 2001. V. 103. № 1. P. 134–139. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00849-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00849-7)
27. *Rudy A.S., Mironenko A.A., Naumov V.V., Fedorov I.S., Skundin A.M., Tortseva Y.S.* Thin-Film Solid State Lithium-Ion Batteries of the $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$ System // *Russian Microelectronics*. 2021. V. 50. № 5. P. 333–338. <https://doi.org/10.1134/S106373972105005X>
28. *Neudecker B.J., Dudney N.J., Bates J.B.* “Lithium-Free” thin-film battery with in situ plated Li anode // *Journal of the Electrochemical Society*. 2000. V. 147. № 2. P. 517. DOI: 10.1149/1.1393226.
29. *Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J., Hart F.X., Jun H.P., Hackney S.A.* Preferred orientation of polycrystalline LiCoO_2 films // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 1. P. 59. DOI: 10.1149/1.1393157.
30. *Yoon M., Lee S., Lee D., Kim J., Moon J.* All-solid-state thin film battery based on well-aligned slanted LiCoO_2 nanowires fabricated by glancing angle deposition // *Applied Surface Science*. 2017. V. 412. P. 537–544. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.268>
31. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физ. распыление одноэлементных твердых тел. Пер. с англ. /Под ред. Р. Бериша. М.: Мир, 1984. 336 с.
32. *Данилин Б.С., Сырчин В.К.* Магнетронные распылительные системы / Б. С. Данилин, В. К. Сырчин. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
33. *Shi Y., Huang Q., Qi R., Shen Z., Zhang Z., Wang Z.* Theoretical and experimental study of particle distribution from magnetron sputtering with masks for accurate thickness profile control // *Coatings*. 2020. V. 10. № 4. P. 357. <https://doi.org/10.3390/coatings10040357>
34. *Yamamura Y., Takiguchi T., Ishida M.* Energy and angular distributions of sputtered atoms at normal incidence // *Radiation effects and defects in solids*. 1991. V. 118. № 3. P. 237–261. DOI: 10.1080/10420159108221362.
35. *Olson R.R., Wehner G.K.* Composition variations as a function of ejection angle in sputtering of alloys // *J. Vac. Sci. Technol.* 1977. V. 14. № 1. P. 319–321. <https://doi.org/10.1116/1.569198>
36. *Olson R.R., King M.E., Wehner G.K.* Mass effects on angular distribution of sputtered atoms // *Journal of Applied Physics*. 1979. V. 50. № 5. P. 3677–3683. <https://doi.org/10.1063/1.326321>
37. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ / 2-е изд. доп. и перераб. М.: МГУ, 1976. 232 с.
38. *Jung K.T., Cho G.-B., Kim K.-W., Nam T.-H., Jeong H. M., Huh S.-C., Chung H.-S., Noh J.-P.* Influence of the substrate texture on the structural and electrochemical properties of sputtered LiCoO_2 thin films // *Thin solid films*. 2013. V. 546. P. 414–417. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.135>
39. *Liao C. L., Lee Y. H., Fung K. Z.* The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO_2 thin films // *Journal of alloys and compounds*. 2007. V. 436. № 1–2. P. 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.033>
40. *Pracharová J., Přidal J., Bludská J., Jakubec I., Vorlíček V., Málková Z., Makris T. D., Giorgi R., Jastrabík L.* LiCoO_2 thin-film cathodes grown by RF sputtering // *Journal of power sources*. 2002. V. 108. № 1–2. P. 204–212. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00018-6)
41. *Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O.* Li-ion transport in all-solid-state lithium batteries with LiCoO_2 using NASICON-type glass

- ceramic electrolytes // *Journal of Power Sources*. 2009. V. 189. № 1. P. 365—370.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.015>
42. Whitacre J.F., West W.C., Brandon E., Ratnakumar B.V. Crystallographically oriented thin-film nanocrystalline cathode layers prepared without exceeding 300 °C // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 10. P. A1078.
 DOI: 10.1149/1.1400119.
 43. Park H.Y., Lee S.R., Lee Y.J., Cho B.W., Cho W.I. Bias sputtering and characterization of LiCoO₂ thin film cathodes for thin film microbattery // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. V. 93. № 1. P. 70—78.
 44. Kuwata N., Kumar R., Toribami K., Suzuki T., Hattori T., Kawamura J. Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition // *Solid state ionics*. 2006. V. 177. № 26—32. P. 2827—2832.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.023>
 45. Jeon S.W., Lim J.-K., Lim S.-H., Lee S.-M. As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering // *Electrochimica Acta*. 2005. V. 51. № 2. P. 268—273.
 DOI: 10.1016/j.electacta.2005.04.035.
 46. Inaba M., Iriyama Y., Ogumi Z., Todzuka Y., Tasaka A. Raman study of layered rock-salt LiCoO₂ and its electrochemical lithium deintercalation // *J. Raman Spectrosc.* 1997. V. 28. № 8. P. 613—617.
 47. Tintignac S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.-P., Salot R. High performance sputtered LiCoO₂ thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect // *Electrochimica acta*. 2012. V. 60. P. 121—129.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.033>
 48. Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghib K. Lithium batteries: science and technology. Springer, 2008.
 49. Thackeray M.M., Baker S.D. and Adendorff K.T. Lithium insertion into Co₃O₄: a preliminary investigation // *Solid State Ionics*. 1985. V. 17. № 2. P. 175—181.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90069-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90069-4)

A comprehensive study of nonuniformity properties of the LiCoO₂ thin-film cathode fabricated by RF sputtering

© 2024 S. V. Kurbatov^{1,*}, A. S. Rudy^{1,**}, V. V. Naumov¹, A. A. Mironenko¹, O. V. Savenko²,
 M. A. Smirnova¹, L. A. Mazaletsky³, D. E. Pukhov¹

¹Valiev Institute of Physics and Technology of RAS, Yaroslavl Branch, Yaroslavl, Russia

²P.G. Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, Russia

³Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia

*E-mail: kurbatov-93@bk.ru

**E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

The influence of nonuniformity properties of the LiCoO₂ cathode film deposited by magnetron sputtering on the capacity of all-solid-state thin-film lithium-ion batteries (ASSLib) was studied. It was found that the film nonuniformity corresponds to the magnetron plasma density distribution and the angular distribution of sputtered particles. The capacity distribution of the ASSLib with LiCoO₂ cathode depending on the distance to the substrate center was studied. The maximum capacity corresponded to the dense part of the toroidal region of the magnetron plasma. It was determined that the main causes of batteries capacity decline in the central part and on the edge of the substrate are the impurity phase of lithium cobaltate and the smaller thickness of the cathode layer, respectively.

Keywords: RF magnetron sputtering, nonuniformity cathode layer, spread of specific capacitance, all-solid-state thin-film lithium-ion battery

REFERENCES

1. Bates J.B., Dudney N.J., Gruzalski G.R., Zuhr R.A., Choudhury A., Luck C.F., Robertson J.D. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films // *Solid State Ionics*. 1992. V. 53—56. P. 647—654.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90442-R](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90442-R)
2. Bates J.B., Dudney N., Gruzalski G., Zuhr R., Choudhury A., Luck C., Robertson J. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // *J. Power Sources*. 1993. V. 43. No 1—3. P. 103—110.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y)
3. Bates J.B., Gruzalski G.R., Dudney N.J., Luck C.F., Yu X. Rechargeable thin-film lithium batteries // *Solid State Ionics*. 1994. V. 70. P. 619—628.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90383-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90383-2)
4. Bates J.B., Dudney N.J., Lubben D.C., Gruzalski G.R., Kwak B.S., Yu X., Zuhr R.A. Thin-film rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. No 1. P. 58—62.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02040-A](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02040-A)
5. Yu X., Bates J.B., Jellison-Jr. G.E., Hart F.X. A stable thin-film lithium electrolyte: lithium phosphorus oxynitride // *Journal of the electrochemical society*. 1997. V. 144. No 2. P. 524. DOI: 10.1149/1.1837443.

6. Yu X., Bates J.B., Jellison G.E. Characterization of Lithium Phosphorous Oxynitride Thin Films, Proceedings of the Symposium on Thin Film Solid Ionic Devices and Materials. 1995. V. 95—22. P. 23—30.
7. Bates J.B., Dudney N.J., Luck C.F., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J.D. Deposition and characterization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ thin films // Journal of the American Ceramic Society. 1993. V. 76. No 4. P. 929—943. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05317.x>
8. Bubulinca C., Kazantseva N.E., Pechancova V., Joseph N., Fei H., Venher M., Ivanichenko A., Saha P. Development of All-Solid-State Li-Ion Batteries: From Key Technical Areas to Commercial Use // Batteries. 2023. V. 9. No 3. P. 157. <https://doi.org/10.3390/batteries9030157>
9. Wu B., Chen C., Danilov D.L., Eichel R.-A., Notten P.H.L. All-solid-state thin film Li-ion batteries: New challenges, new materials, and new designs // Batteries. 2023. V. 9. No 3. P. 186. <https://doi.org/10.3390/batteries9030186>
10. Ma Y., Li L., Qian J., Qu W., Luo R., Wu F., Chen R. Materials and structure engineering by magnetron sputtering for advanced lithium batteries // Energy Storage Materials. 2021. V. 39. P. 203—224. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.012>
11. Oukassi S., Bazin A., Secouard C., Chevalier I., Poncet S., Poulet S., Boissel J.-M., Geffraye F., Brun J., Salot R. Millimeter scale thin film batteries for integrated high energy density storage // 2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). IEEE. 2019. P. 26.1. 1–26.
12. Koo M., Park K.-I., Lee S.H., Suh M., Jeon D.Y., Choi J.W., Kang K., Lee K.J. Bendable inorganic thin-film battery for fully flexible electronic systems // Nano letters. 2012. V. 12. No 9. P. 4810—4816. <https://doi.org/10.1021/nl302254v>
13. Kolesnikov A., Kryukov Y., Gafurov M., Bodnarchuk V. Prediction of Target Erosion for Planar Magnetron Sputtering Systems // Coatings. 2022. V. 12. No 12. P. 1807. <https://doi.org/10.3390/coatings12121807>
14. Swann S. Film thickness distribution in magnetron sputtering // Vacuum. 1988. V. 38. No 8—10. P. 791—794. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(88\)90465-4](https://doi.org/10.1016/0042-207X(88)90465-4)
15. Soloviev A.A., Sochugov N.S., Oskomov K.V., Kovsharov N.F. Film thickness distribution in magnetron sputtering system with the round cathode // Izv. vuzov. Physics 2006. V. 8. Pp. 491—493.
16. Zhang X.B., Pei Z.L., Gong J., Sun C. Investigation on the electrical properties and inhomogeneous distribution of ZnO: Al thin films prepared by dc magnetron sputtering at low deposition temperature // Journal of applied physics. 2007. V. 101. P. 014910. <https://doi.org/10.1063/1.2407265>
17. Tadjine R., Alim M. M., Kechouane M. The erosion groove effects on RF planar magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 309. P. 573—578. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.009>
18. Mientus R., Weise M., Seeger S., Heller R., Ellmer K. Electrical and optical properties of amorphous SnO_2 ; Ta films, prepared by DC and RF magnetron sputtering: A systematic study of the influence of the type of the reactive gas // Coatings. 2020. V. 10. No 3. P. 204. <https://doi.org/10.3390/coatings10030204>
19. Nomoto J., Makino H., Inaba K., Kobayashi S., Yamamoto T. Effects of the erosion zone of magnetron sputtering targets on the spatial distribution of structural and electrical properties of transparent conductive Al-doped ZnO polycrystalline films // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. No 6. P. 065304. <https://doi.org/10.1063/1.5038162>
20. Minami T., Oda J., Nomoto J., Miyata T. Effect of target properties on transparent conducting impurity-doped ZnO thin films deposited by DC magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2010. V. 519. No 1. P. 385—390. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.007>
21. Murakami Y., Shingyoji T. Compositional difference between films and targets in sputtering of refractory metal silicides // J. Vac. Sci. Technol. 1990. V. 8. No 2. P. 851—854. <https://doi.org/10.1116/1.576929>
22. Sato H., Ikeda N., Tawara H., Sato M. Investigation of Composition Uniformity of MoSi_x Sputtering Films Based on Measurement of Angular-distribution of Sputtered Atoms // Thin Solid Films. 1993. V. 236. No 1—2. P. 27—31. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90245-K](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90245-K)
23. Broadway D.M., Platonov Y.Y., Gomez L.A. Achieving desired thickness gradients on flat and curved substrates // X-Ray Optics, Instruments, and Missions II. SPIE. 1999. V. 3766. P. 262—274. <https://doi.org/10.1117/12.363643>
24. Wang B., Fu X., Song S., Chu H.O., Gibson D., Li C., Shi Y., Wu Z. Simulation and optimization of film thickness uniformity in physical vapor deposition // Coatings. 2018. V. 8. No 9. P. 325. <https://doi.org/10.3390/coatings8090325>
25. Martynenko Y. V., Rogov A. V., Shul'Ga V. I. Angular distribution of atoms during the magnetron sputtering of polycrystalline targets // Technical physics. 2012. V. 57. P. 439—444. DOI: 10.1134/S1063784212040196.
26. Whitacre J.F., West W.C., Ratnakumar B.V. The influence of target history and deposition geometry on RF magnetron sputtered LiCoO_2 thin films // Journal of power sources. 2001. V. 103. No 1. P. 134—139. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00849-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00849-7)
27. Rudy A.S., Mironenko A.A., Naumov V.V., Fedorov I.S., Skundin A.M., Tortseva Y.S. Thin-Film Solid State Lithium-Ion Batteries of the $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Si@O@Al}$ System // Russian Microelectronics. 2021. V. 50. No 5. P. 333—338. <https://doi.org/10.1134/S106373972105005X>
28. Neudecker B.J., Dudney N.J., Bates J.B. “Lithium-Free” thin-film battery with in situ plated Li anode // Journal of the Electrochemical Society. 2000. V. 147. No 2. P. 517. DOI 10.1149/1.1393226.
29. Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J., Hart F.X., Jun H.P., Hackney S.A. Preferred orientation of polycrystalline LiCoO_2 films // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. No 1. P. 59. DOI 10.1149/1.1393157.
30. Yoon M., Lee S., Lee D., Kim J., Moon J. All-solid-state thin film battery based on well-aligned slanted LiCoO_2

- nanowires fabricated by glancing angle deposition // *Applied Surface Science*. 2017. V. 412. P. 537–544.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.268>
31. *Behrisch R.* Sputtering by particle bombardment I. Physical sputtering of single-element solids. Springer-Verlag. 1981. V. 47.
 32. *Danilin B.S., Syrchin V.K.* Magnetron sputtering systems. Moscow: Radio and communication, 1982. 72 p. (in Russian)
 33. *Shi Y., Huang Q., Qi R., Shen Z., Zhang Z., Wang Z.* Theoretical and experimental study of particle distribution from magnetron sputtering with masks for accurate thickness profile control // *Coatings*. 2020. V. 10. No 4. P. 357.
<https://doi.org/10.3390/coatings10040357>
 34. *Yamamura Y., Takiguchi T., Ishida M.* Energy and angular distributions of sputtered atoms at normal incidence // *Radiation effects and defects in solids*. 1991. V. 118. No 3. P. 237–261. DOI: 10.1080/10420159108221362.
 35. *Olson R.R., Wehner G.K.* Composition variations as a function of ejection angle in sputtering of alloys // *J. Vac. Sci. Technol.* 1977. V. 14. No 1. P. 319–321.
<https://doi.org/10.1116/1.569198>
 36. *Olson R.R., King M.E., Wehner G.K.* Mass effects on angular distribution of sputtered atoms // *Journal of Applied Physics*. 1979. V. 50. No 5. P. 3677–3683.
<https://doi.org/10.1063/1.326321>
 37. *Kovba L.M., Trunov V.K.* X-ray diffraction analysis (2 ed.). Moscow: Moscow State University. 1976. 232 p. (in Russian)
 38. *Jung K.T., Cho G.-B., Kim K.-W., Nam T.-H., Jeong H.- M., Huh S.-C., Chung H.-S., Noh J.-P.* Influence of the substrate texture on the structural and electrochemical properties of sputtered LiCoO₂ thin films // *Thin solid films*. 2013. V. 546. P. 414–417.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.135>
 39. *Liao C. L., Lee Y. H., Fung K. Z.* The film growth and electrochemical properties of rf-sputtered LiCoO₂ thin films // *Journal of alloys and compounds*. 2007. V. 436. No 1–2. P. 303–308.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.033>
 40. *Prachařová J., Přidal J., Bludská J., Jakubec I., Vorlíček V., Málková Z., Makris T. D., Giorgi R., Jastrabík L.* LiCoO₂ thin-film cathodes grown by RF sputtering // *Journal of power sources*. 2002. V. 108. No 1–2. P. 204–212.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00018-6)
 41. *Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O.* Li-ion transport in all-solid-state lithium batteries with LiCoO₂ using NASICON-type glass ceramic electrolytes // *Journal of Power Sources*. 2009. V. 189. No 1. P. 365–370.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.015>
 42. *Whitacre J.F., West W.C., Brandon E., Ratnakumar B.V.* Crystallographically oriented thin-film nanocrystalline cathode layers prepared without exceeding 300 °C // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. No 10. P. A1078. DOI: 10.1149/1.1400119.
 43. *Park H.Y., Lee S.R., Lee Y.J., Cho B.W., Cho W.I.* Bias sputtering and characterization of LiCoO₂ thin film cathodes for thin film microbattery // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. V. 93. No 1. P. 70–78.
 44. *Kuwata N., Kumar R., Toribami K., Suzuki T., Hattori T., Kawamura J.* Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition // *Solid state ionics*. 2006. V. 177. No 26–32. P. 2827–2832.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.07.023>
 45. *Jeon S.W., Lim J.-K., Lim S.-H., Lee S.-M.* As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering // *Electrochimica Acta*. 2005. V. 51. No 2. P. 268–273. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.04.035.
 46. *Inaba M., Iriyama Y., Ogumi Z., Todzuka Y., Tasaka A.* Raman study of layered rock-salt LiCoO₂ and its electrochemical lithium deintercalation // *J. Raman Spectrosc.* 1997. V. 28. No 8. P. 613–617.
 47. *Tintignac S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.-P., Salot R.* High performance sputtered LiCoO₂ thin films obtained at a moderate annealing treatment combined to a bias effect // *Electrochimica acta*. 2012. V. 60. P. 121–129.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.11.033>
 48. *Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghib K.* Lithium batteries: science and technology. Springer, 2008.
 49. *Thackeray M.M., Baker S.D. and Adendorff K.T.* Lithium insertion into Co₃O₄: a preliminary investigation // *Solid State Ionics*. 1985. V. 17. No 2. P. 175–181.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(85\)90069-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(85)90069-4)