



# ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД СОСТАВА SI-O-AL-ZN ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

## SI-O-AL-ZN THIN-FILM NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

УДК 621.315.592.3; 621.315.592.4; 539.216.2

А.Айрапетов<sup>4</sup>, С.Васильев<sup>1,2</sup>, Т.Кулова<sup>3</sup>, М.Лебедев<sup>1,2</sup>, А.Метлицкая<sup>1,2</sup>, А.Мироненко<sup>2</sup>, Н.Никольская<sup>3</sup>,  
В.Одинокоев<sup>4</sup>, Г.Павлов<sup>4</sup>, Д.Пухов<sup>2</sup>, А.Рудый<sup>1,2</sup>, А.Скундин<sup>3</sup>, В.Сологуб<sup>4</sup>, И.Федоров<sup>1</sup>, А.Чурилов<sup>1,2</sup> / gudy@uniyar.ac.ru  
A.Ayrapetov<sup>4</sup>, S.Vasilev<sup>1,2</sup>, T.Kulova<sup>3</sup>, M.Lebedev<sup>1,2</sup>, A.Metlitskaya<sup>1,2</sup>, A.Mironenko<sup>2</sup>, N.Nikolskaya<sup>3</sup>, V.Odinokov<sup>4</sup>,  
G.Pavlov<sup>4</sup>, D.Puhov<sup>2</sup>, A.Rudy<sup>1,2</sup>, A.Skundin<sup>3</sup>, V.Sologub<sup>4</sup>, I.Fedorov<sup>1</sup>, A.Churilov<sup>1,2</sup>

Приведены результаты экспериментов по отработке технологии изготовления тонкопленочных отрицательных электродов для литий-ионных аккумуляторов на основе композита Si-O-Al-Zn. Описаны режимы напыления и возможности управления структурой и фазовым составом пленок, методы диагностики структуры и фазового состава, а также результаты электрохимических испытаний отрицательных электродов.

The results of experiments on development of technology for manufacturing of the thin film negative electrodes for lithium-ion batteries based on composite Si-O-Al-Zn are presented. The deposition modes, controlling of the structure and phase composition of the film, methods of diagnostics of the structure and phase composition as well as the results of electrochemical testing of negative electrodes are described.

Основными достоинствами применения кремнийсодержащих композитов для изготовления отрицательных тонкопленочных электродов литий-ионных аккумуляторов являются высокая удельная емкость таких электродных материалов (около 50% от теоретической емкости чистого кремния) и их стабильность (на данный момент – несколько сотен циклов), что обеспечивает длительный срок службы электрода.

Стабильность кремнийсодержащих тонких пленок существенно выше, чем у аморфного кремния, не говоря уже о кристаллическом. В аморфном и кристаллическом кремнии многократное (до трех раз) увеличение удельного объема при внедрении лития приводит к быстрому разрушению материала и потере емкостных характеристик пленок. При этом достичь удельной емкости более 1000 мА·ч/г удается, как правило, для пленок, толщина которых не превы-

шает 300 нм [1–6]. Для достижения удельной емкости отрицательного электрода 0,8 мА·ч/см<sup>2</sup> и выше толщина кремнийсодержащих пленок должна достигать нескольких микрон. Как показывает опыт и, в частности, результаты настоящей работы, с увеличением толщины пленки ее стабильность резко снижается.

Одним из перспективных способов увеличения циклируемости кремнийсодержащих пленок толщиной в несколько микрон является использование композитных материалов на основе кремния. В состав кремнийсодержащего композита должны входить элементы, необходимые для демпфирования напряжений растяжения-сжатия при литировании и делитировании электрода. Кроме того, дополнительные элементы препятствуют переходу кремний-литиевого соединения Si-Li из аморфного состояния в кристаллическое, которое менее стабильно и приводит к деградации анодного материала

<sup>1</sup> Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова / Demidov Yaroslavl State University.

<sup>2</sup> Ярославский филиал Физико-технологического института РАН / Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology of RAS.

<sup>3</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН / Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS.

<sup>4</sup> Научно-исследовательский институт точного машиностроения / Research Institute of Precision Machine Manufacturing.



в течение нескольких десятков циклов заряд-разряд [7]. Такими элементами могут служить С, О, Al, Zn и др.

Из перечисленных вариантов наиболее высокая удельная емкость при хорошей циклируемости была обнаружена у композита Si-Al-Zn [7]. Необходимо уточнить, что высокие значения емкости и циклируемости этого материала были получены для пленок толщиной, близкой к 100 нм. В работе [7] исследовались композитные пленки состава  $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$  и изучалось влияние массового процентного содержания элементов на удельную емкость и циклируемость электродного материала. В частности, было установлено, что в интервале  $26 \leq x \leq 47$  высокая емкость материала (1072 мА·ч/г и выше) сочетается с высокой циклируемостью – на 50-м цикле сохраняется 95% начальной емкости. Содержание Zn для обеспечения высокой емкости и стабильности должно находиться в интервале  $16 < y < 69$ , так как при этом эффективно подавляется фазовый переход соединения Si-Li из аморфного состояния в кристаллическое, а разрядная емкость на 50-м цикле составляет до 90% от начальной емкости. По тем же причинам значение  $z$  должно попадать в интервал  $22 \leq z \leq 46$ .

В качестве одного из способов получения тонких пленок  $\text{SiO}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$  в работе [7] рассматривается трехкомпонентное магнетронное распыление на постоянном токе с независимым управлением. Приведен пример напыления пленки с трех мишеней, когда на первый магнетрон (Si)



Рис.1. Установка вакуумного магнетронного напыления МВУ ТМ "МАГНА-10" (НИИТМ, Зеленоград)

Fig.1. Installation for vacuum magnetron sputtering MVU TM MAGNA 10 (NIITM, Zelenograd)

подавалась мощность 185 Вт, а на второй и третий магнетроны (Zn и Al) – по 50 Вт.

Цель настоящей работы: экспериментальная проверка результатов патента [7]; исследование возможности получения композитных пленок Si-O-Al-Zn, в том числе с низким содержанием кислорода; получение высоких значений поверхностной удельной емкости и циклируемости при толщине пленки 2–4 мкм.

The main advantages of the use of silicon-containing composites for the manufacture of thin-film negative electrodes for lithium-ion batteries are high specific capacity of such electrode materials (about 50% of the theoretical capacity of pure silicon) and their stability (at the moment – a few hundred cycles), which ensures long service life of the electrode.

The stability of the silicon-containing thin films is significantly higher than that of amorphous silicon, not to mention crystalline silicon. In amorphous and crystalline silicon the considerable (up to three

times) increase in the specific volume by the introduction of lithium leads to rapid destruction of material and loss of capacitive characteristics of the films. To achieve the specific capacity over 1000 мА·ч/г is possible, as a rule, for films whose thickness does not exceed 300 nm [1–6]. To achieve the negative electrode specific capacity at a rate of 0.8 мА·ч/см<sup>2</sup> and above, the thickness of the silicon-containing film needs to reach several micrometers. As experience shows and, in particular, the results of the present project, with increase in the thickness of the film, its stability is drastically reduced.

One of the promising ways to increase the circulation of silicon-containing films with a thickness of several micrometers is the use of composite materials based on silicon. The composition of silicon-containing composite should include the elements that are necessary for damping the stresses of tension-compression during lithiation and delithiation of electrode. Furthermore, additional elements hinder the conversion of the silicon-lithium compounds, Si-Li, from the amorphous to crystalline state, which is less stable and leads to the degradation of the anode material within a few tens of cycles

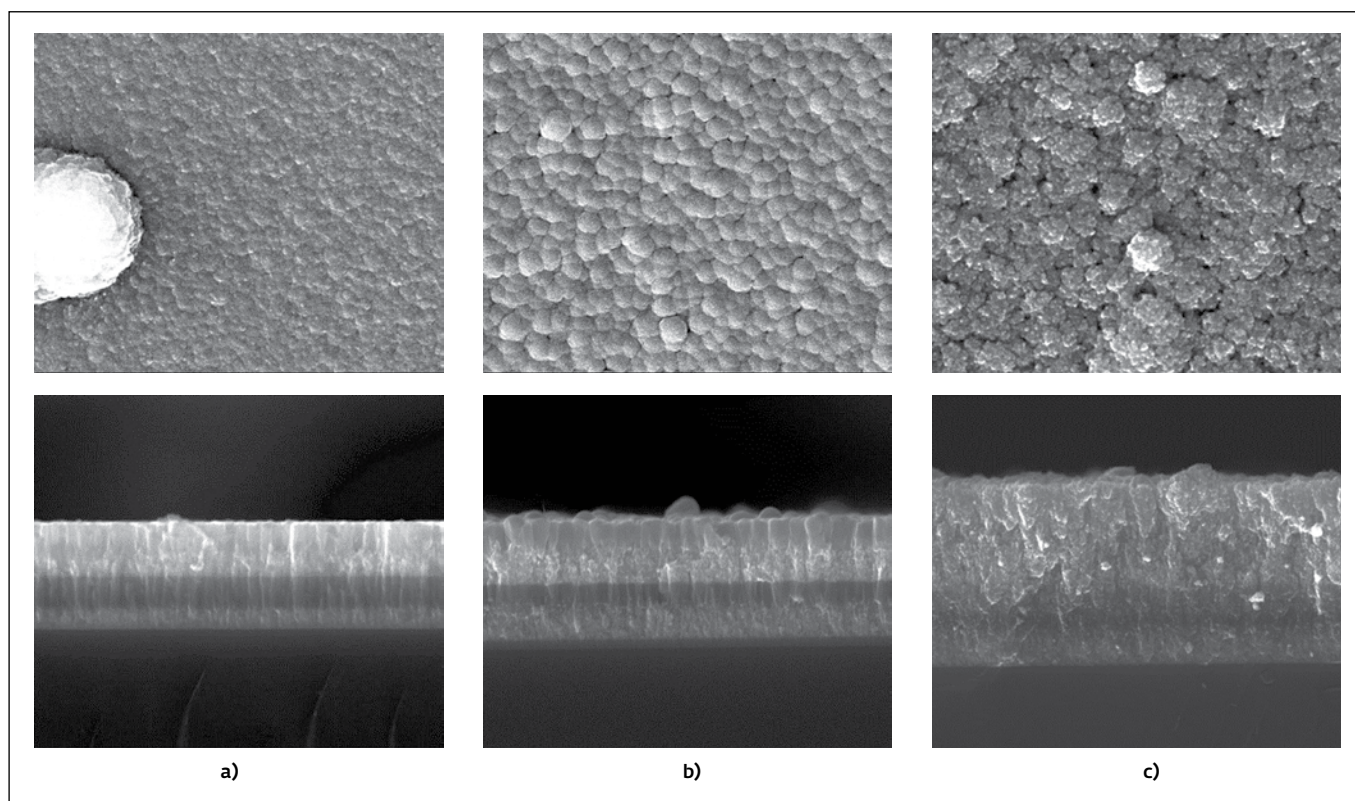


Рис.2. Морфология поверхности и скола: а – образец 3; б – образец 4; с – образец 5  
 Fig.2. Morphology of surface and spall: a – sample 3; b – sample 4; c – sample 5

### ИЗГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Пленки кремниевого композита толщиной 2–4 мкм были изготовлены методом магнетронного напыления на титановую фольгу

при постоянном токе в плазме аргона и кислорода с двух мишеней  $\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1}$  и Zn на установке МВУ ТМ "МАГНА-10" (НИИТМ, Зеленоград), изображенной на рис.1. Перед напылением

of charge-discharge [7]. C, O, Al, Zn and others can be such elements.

Of these options, the highest specific capacity with good cyclability was found in Si-Al-Zn composite [7]. It should be noted that high values of capacity and of cyclability of this material were obtained for films with a thickness close to 100 nm. In [7] a composite  $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$  films and the effect of mass percentage of elements on specific capacity and cyclability of electrode material were studied. In particular, it was found that in the interval of  $26 \leq x \leq 47$  high material capacity (1072 mA·h/g or higher) is combined with high

cyclability (95% of initial capacity was retained at the 50th cycle). The content of Zn for ensuring high capacity and stability must be in the interval of  $16 < y < 69$ , as the phase transition of Si-Li compound from the amorphous state to the crystalline is effectively suppressed, and the discharge capacity at the 50th cycle is up to 90% of initial capacity. For the same reasons, the z value must be in the interval of  $22 \leq z \leq 46$ .

In [7] the three-component magnetron sputtering at a constant current with independent control is considered as one of methods of obtaining  $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$  thin films. An example

of film deposition using three targets is presented, when the power of the first magnetron (Si) was 185 W, and of the second and third magnetrons (Zn and Al) – 50 W each.

The object of the present work is experimental verification of the results of [7]; study of the possibility of obtaining of Si-O-Al-Zn composite films, including with low oxygen content; obtaining high values of surface specific capacity and cyclability at the film thickness of 2–4  $\mu\text{m}$ .

### MANUFACTURE OF EXPERIMENTAL SAMPLES

Films of silicon composite with a thickness of 2–4  $\mu\text{m}$  were fabricated





подложки из титановой фольги толщиной 12–18 мкм проходили ионную очистку в плазме аргона и подвергались нагреву до 200 °С в течение 60–120 с. Давление рабочих газов аргона или аргона и кислорода во время напыления сохранялось постоянным – 1,5 Па. Для образцов 1 и 2 в состав рабочей газовой смеси входили аргон и кислород (расход 0,05 л/ч). Для образцов 3–9 использовался только аргон. Мощность магнетрона Si-Al поддерживалась равной 600 Вт, мощность магнетрона Zn изменялась от 50 Вт для образцов 1, 2, 3, 8, 9 до 75 Вт для образцов 4, 6, 7 и 100 Вт для образца 5. Время напыления составляло 39–40 мин для всех образцов. Для измерения толщины пленок и исследования их структуры в ту же установку помещалась полированная кремниевая пластина для напыления образца-свидетеля. Для измерения удельного сопротивления пленок использовался второй образец-свидетель из ситалла размером 60×48 мм<sup>2</sup>.

Толщина пленки Si-O-Al-Zn, морфология скола и поверхности пленки на кремниевом образце-свидетеле исследовались на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i. Элементный состав пленок исследовался с помощью энергодисперсионной приставки EDAX к электронному микроскопу Quanta 3D 200i. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводилось на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'tra (Thermo Scientific, Швейцария) с использованием  $K_{\alpha}$

излучения меди с длиной волны  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , при этом напряжение в трубке составляло 30 кВ, а ток – 30 мА. Съемка проводилась при фокусировке Брэгга-Брентано. Для интерпретации была использована база рентгенодифракционных данных PDF-2/Release 2009. Исследования спектров комбинационного рассеяния проводились с помощью рамановского спектрометра EnSpectr R532, который оснащен полупроводниковым лазером с длиной волны 532 нм мощностью 20 мВт и имеет спектральное разрешение  $6 \text{ см}^{-1}$  и спектральный диапазон  $140\text{--}6030 \text{ см}^{-1}$ . Параметры съемки: экспозиция 2 с, 100 проходов. Удельное сопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом на ситалловом спутнике-свидетеле. На весах ВЛР 200 оценивалась масса пленки Si-O-Al-Zn как разность масс ситаллового свидетеля до и после напыления пленки.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ И СКОЛА

Основной тенденцией в изменении морфологии скола и поверхности пленок является развитие поверхности при увеличении мощности распыления цинковой мишени. Пример зависимости морфологии поверхности и скола от мощности магнетрона показан на рис.2.

### ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Чтобы оценить изменение состава нанокompозита Si-O-Al-Zn по толщине пленки,

by magnetron sputtering on the titanium foil at a constant current in an argon and oxygen plasma from two targets  $\text{Si}_{0,9}\text{Al}_{0,1}$  and Zn with use of the installation MVU TM MAGNA 10 (NIITM, Zelenograd), shown in Fig.1. Before spraying the titanium foil substrate with a thickness of 12–18  $\mu\text{m}$  were cleaned in argon plasma and heated to 200 °C for 60–120 s. The pressure of argon or argon and oxygen during deposition was maintained equal to 1.5 Pa. For samples 1 and 2 the actuation gas mixture consisted of argon and oxygen (flow rate of 0.05 liters/hour). For samples 3–9 only argon was used. The power

of the Si-Al magnetron was maintained equal to 600 W, the power of the Zn magnetron was varied from 50 W for samples 1, 2, 3, 8, 9 to 75 W for samples 4, 6, 7, and to 100 W for sample 5. The deposition time was 39–40 minutes for all samples. To measure thickness of films and study their structure a polished silicon wafer for deposition of a witness sample was placed in the same installation. The second witness sample of the glassceramics with size of  $60 \times 48 \text{ mm}^2$  was used to measure the resistivity of the films.

The thickness of Si-O-Al-Zn film, the morphology of the chip and of

the film surface on the silicon witness sample was investigated using Quanta 3D 200i scanning electron microscope. The elemental composition of the films was investigated using EDAX energy dispersive spectroscopy detector for Quanta 3D 200i electronic microscope. The study of samples by the method of x-ray phase analysis was performed using ARL X'tra (Thermo Scientific, Switzerland) powder diffractometer with  $K_{\alpha}$  radiation of copper with a wave length of  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , while tube voltage was 30 kV with current of 30 mA. The registration was conducted with Bragg-Brentano focusing. The x-ray diffraction database



Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов Si–O–Al–Zn при ускоряющем напряжении 10 кВ

Table 1. The results of elemental analysis of the samples of Si–O–Al–Zn at an accelerating voltage of 10 kV

Образец Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Элемент Element	Концентрация элемента, вес. % Concentration of the element, wt %								
C	0,80	1,05	0,33	0,47	0,42	0,31	0,49	0,41	0,63
O	9,19	9,83	9,42	15,11	7,99	5,87	3,99	7,69	6,14
Zn	22,43	12,48	17,77	25,8	56,72	61,27	58,28	24,8	48,21
Al	6,83	7,70	6,75	6,44	4,25	3,04	3,32	5,86	4,30
Si	60,75	68,94	65,73	52,18	30,62	29,51	33,92	61,24	40,72

Таблица 2. Результаты элементного анализа образцов Si–O–Al–Zn при ускоряющем напряжении 25 кВ

Table 2. The results of elemental analysis of the samples of Si–O–Al–Zn at an accelerating voltage of 25 kV

Образец Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Элемент Element	Концентрация элемента, вес. % Concentration of the element, wt %								
C	0,26	0,29	0,18	0,51	0,2	0,5	0,5	0,69	0,76
O	3,82	3,98	7,19	5,85	3,39	6,25	3,69	7,67	6,01
Zn	24,51	10,78	22,32	32,49	61,25	56,27	57,94	21,7	43,13
Al	6,17	7,48	5,24	5,38	3,6	3,57	3,55	4,95	4,24
Si	65,24	77,47	65,07	55,77	31,56	33,41	34,32	64,99	45,86
Al/Si	0,095	0,097	0,081	0,096	0,114	0,107	0,103	0,076	0,092

энергодисперсионный анализ элементного состава проводился при ускоряющих напряжениях 10 и 25 кВ. Результаты анализа представлены в табл.1 и 2.

Исходное соотношение элементов в мишени Si–Al  $\text{Al (вес.%) / Si (вес.%) = 0,107}$ . Согласно табл.2,

отношение концентраций элементов Al и Si после напыления в пленках несколько ниже. Его среднее значение, вычисленное по данным табл.2, составляет:  $\text{Al (вес.%) / Si (вес.%) = 0,096}$ . Однако разброс отношений экспериментальных значений концентраций от образца к образцу

PDF-2/Release 2009 was used for interpretation of data. Studies of Raman spectra were carried out using EnSpectr R532 Raman spectrometer, which is equipped with semiconductor laser with a wavelength of 532 nm, power of 20 mW, and has a spectral resolution of 6  $\text{cm}^{-1}$  and spectral range of 140–6030  $\text{cm}^{-1}$ . Registration settings: exposure of 2 s, 100 passes. The resistivity of films was measured by four-probe method on glassceramic second witness sample. Using VLR 200 scales the weight of the Si–O–Al–Zn film was estimated as the difference of the masses of glassceramic

witness sample before and after film deposition.

#### STUDY OF SURFACE AND CHEAP MORPHOLOGY

The main trend in the morphology changes of the chip and surface of the films is the development of surfaces at increase of power of sputtering of a zinc target. Example of the dependence of surface and cheap morphology on the magnetron power is shown in Fig.2.

#### ELEMENTAL ANALYSIS

To assess the change in the composition of Si–O–Al–Zn nanocomposite

on the film thickness, energy dispersive analysis of elemental composition was carried out at accelerating voltages of 10 and 25 kV. The results of the analysis are presented in tables 1 and 2.

The initial ratio of the elements in the Si–Al target is:  $\text{Al (wt.%) / Si (wt.%) = 0.107}$ . According to table.2, after deposition the ratio of the concentrations of Al and Si in films is somewhat lower. Its average value calculated using the data of table.2 is:  $\text{Al (wt.%) / Si (wt.%) = 0.096}$ . However, the dispersion of ratios of the experimental concentration values from sample to sample is



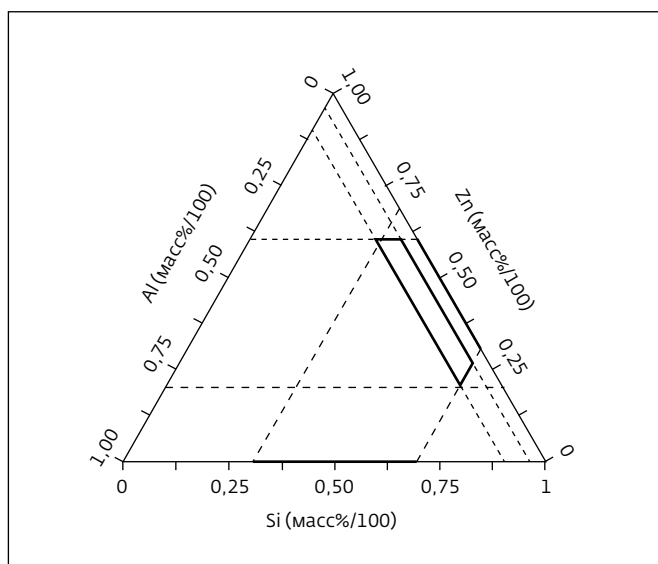


Рис. 3. Область концентрационного треугольника, в которую попадают образцы 1–9 по данным табл.1, относящимся к поверхностным слоям пленок

Fig.3. Area of the concentration triangle for samples 1–9 according to data for surface layers of films from table 1

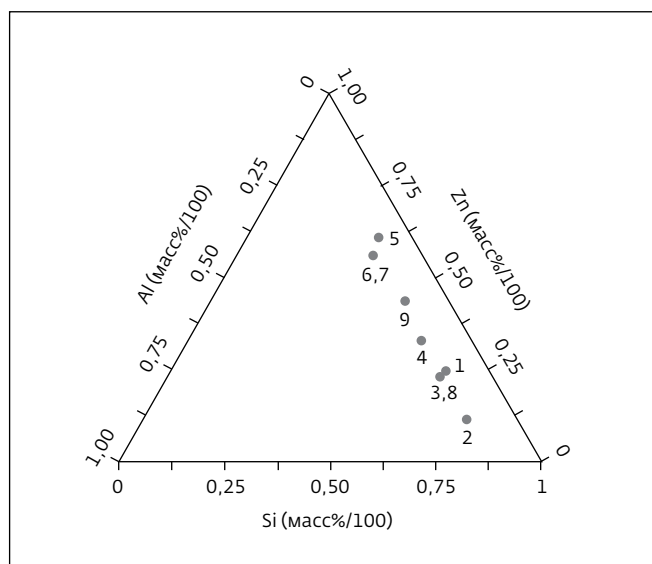


Рис. 4. Образцы 1–9 на концентрационном треугольнике по данным табл.2, относящимся к объему пленки

Fig.4. Samples 1–9 in the concentration triangle according to the film volume from table.2

невелик, что косвенно подтверждает достоверность данных энергодисперсионного анализа.

Концентрации компонентов всех образцов  $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$  лежат в интервалах  $29,51 \leq x \leq 68,94$ ,  $12,48 < y < 61,27$ ,  $4,30 \leq z \leq 7,70$  вблизи поверхности и в интервалах  $31,56 \leq x \leq 77,47$ ,  $10,78 < y < 57,94$ ,  $3,55 \leq z \leq 7,48$  в объеме пленки. Хотя рассматриваемая система не является трехкомпонентной

(впрочем, как и в работе [7], если для ее получения использовалось магнетронное напыление), для удобства сравнения данных табл.1 с данными работы [1] их можно представить с помощью концентрационных треугольников Розебома (рис.3, 4).

Характерной особенностью пленок является обогащение поверхности кислородом по сравне-

small, which indirectly confirms the validity of the data of energy dispersive analysis.

The concentrations of the components of all  $\text{Si}_x\text{Zn}_y\text{Al}_z$  samples are in the intervals of  $29.51 \leq x \leq 68.94$ ,  $12.48 < y < 61.27$ ,  $4.30 \leq z \leq 7.70$  near the surface, and in the intervals of  $31.56 \leq x \leq 77.47$ ,  $10.78 < y < 57.94$ ,  $3.55 \leq z \leq 7.48$  in volume of the film. Although it is not three-component system (as in [7], if magnetron sputtering was used), for easy comparison of table.1 data with data of [1] they can be represented using Roseboom concentration triangles (Fig.3, 4).

A feature of the films is the enrichment of surface with oxygen

compared to the more deeply lying layer of the film for samples 1–5 and almost the same film composition by oxygen for samples 6–9. The low rate of oxygen supply of 0.05 l/h for samples 1–2 and no oxygen supply for samples 3–9 have practically no effect on the oxygen content in the film. The Al content in each sample varies slightly, at the same time his change from sample to sample is more noticeable in a near-surface layer of a film. A change in the Zn content in the film does not always corresponds to the change in power of Zn-magnetron and hence to the rate of growth of the film. This fact requires additional checks for the

next series of samples. The presence of carbon in small quantities is caused, most likely, by his adsorption during contact of the film with the atmosphere.

#### X-RAY PHASE ANALYSIS OF FILMS

The results of x-ray phase analysis are based on the following ICDD PDF2 database cards: Ti – 00-044-1294; Si – 00-027-1402; Zn – 01-073-6858. It should be noted that when using the titanium substrate the signal from the small quantity of aluminum is essentially not noticeable. X-ray diffraction patterns of the samples 1–9 of the titanium foil are shown in Fig.5.

нию с более глубоко залегающим слоем пленки для образцов 1-5 и практически одинаковым составом пленки по кислороду для образцов 6-9. Малая скорость подачи кислорода 0,05 л/ч для образцов 1-2 и отсутствие подачи кислорода для образцов 3-9 практически не сказывается на содержании кислорода в пленке. Содержание Al в каждом образце по толщине изменяется незначительно, в то же время его изменение от образца к образцу более заметно в приповерхностном слое пленки. Изменение содержания Zn в пленке не всегда соответствует изменению мощности Zn-магнетрона и, следовательно, скорости роста пленки. Данный факт требует дополнительной проверки на следующих сериях образцов. Присутствие углерода в небольших количествах связано, вероятнее всего, с его адсорбцией при контакте пленки с атмосферой.

### РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПЛЕНОК

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) основаны на материалах следующих карточек базы данных ICDD PDF2: Ti – 00-044-1294; Si – 00-027-1402; Zn – 01-073-6858. Необходимо отметить, что при использовании титановой подложки сигнал от малого количества алюминия принципиально не заметен. Дифрактограммы образцов пленок 1-9 на титановой фольге представлены на рис.5.

Образцы 1 и 2 не содержат окристаллизованного кремния, но в них присутствует малая доля кристаллического цинка. В образцах 3-5

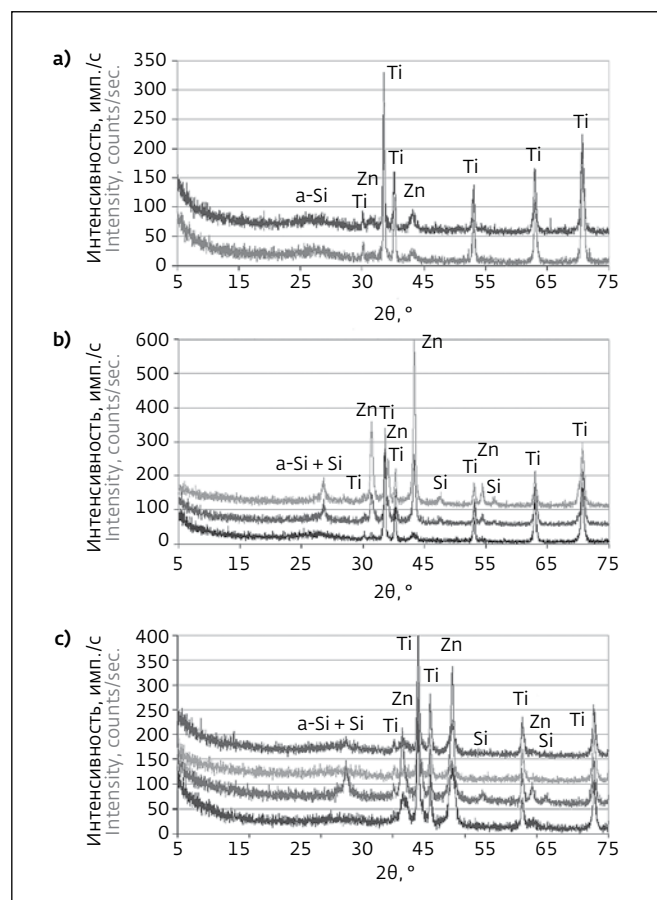


Рис.5. Рентгеновские дифрактограммы: а – образцов 1, 2 (снизу вверх); б – образцов 3-5 (снизу вверх); в – образцов 6-9 (снизу вверх)

Fig.5. X-ray diffraction patterns: a – sample 1, 2 (bottom-up); b – samples 3-5 (bottom-up); c – samples 6-9 (bottom-up)

Samples 1 and 2 do not contain the crystallized silicon, but contain a small fraction of crystalline zinc. In samples 3-5 the crystalline phase of Zn increases with increasing power of Zn-magnetron: at 50 W sizes of blocks of coherent scattering for Zn are 12.1 nm, at 75 W they reach 27.8 nm, and at 100 watts – 52.0 nm. In turn, the sizes of blocks of coherent scattering for Si fall with increasing of the power of the Zn-magnetron: 12.7 nm, 7.9 nm and 2.4 nm at powers of 50 W, 75 W and 100 W, respectively. X-ray diffraction analysis of samples 6, 7 and 8, 9 confirmed that the crystalline phase

of Zn increased with increasing of power of the Zn-magnetron. As for the crystallized phase of silicon, it is observed only in samples 7 and 9.

### RAMAN SPECTROSCOPY

Fig.6 presents the Raman spectra of the samples 3-9 in the range of 150-1150  $\text{cm}^{-1}$ . Table 2 contains data of relative content of phases of amorphous and crystalline silicon in the samples that are obtained by qualitative assessment of the processed spectra.

Sharp peaks in the area of 505-511  $\text{cm}^{-1}$  correspond to crystalline phase of silicon. Peaks are shifted from the well-known line

of 519  $\text{cm}^{-1}$  for monocrystalline silicon, which may indicate a violation of the periodicity of the lattice due to embedding of aluminum atoms [8]. As shown in [9], the shift of the peak of monocrystalline silicon on such a value may be caused by the crystallization of Si in the form of grains with a size of 2-3 nm that for a sample 5 will be consistent with the results of x-ray diffractometry.

Peaks of more flat form in the area of 450-490  $\text{cm}^{-1}$  indicate the presence of silicon in the amorphous state. Feature around 930  $\text{cm}^{-1}$  is typical for crystalline silicon. In [10] the spectra of



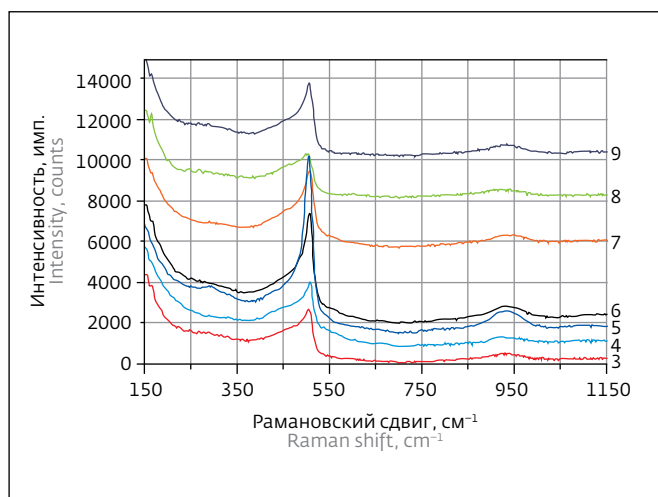


Рис.6. Рамановские спектры образцов серий 3–9  
Fig.6. Raman spectra of samples of 3–9 series

кристаллическая фаза Zn увеличивается по мере возрастания мощности Zn-магнетрона: при 50 Вт размеры блоков когерентного рассеяния Zn составляют 12,1 нм, при 75 Вт они достигают 27,8 нм, а при 100 Вт – 52,0 нм. В свою очередь, размеры блоков когерентного рассеяния Si падают по мере увеличения мощности Zn-магнетрона: 12,7, 7,9 и 2,4 нм при мощностях 50, 75 и 100 Вт соответственно. Рентгеноструктурный анализ образцов 6, 7 и 8, 9 подтвердил, что кристаллическая фаза Zn увеличивается по мере возрастания мощности Zn магнетрона. Что касается окристаллизованной фазы

кремния, то она наблюдается только у образцов 7 и 9.

### РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

На рис.6 представлены спектры КРС образцов 3–9 в диапазоне 150–1150  $\text{см}^{-1}$ . В табл.2 представлены данные по относительному содержанию фаз аморфного и кристаллического кремния в образцах, полученных путем качественной оценки обработанных спектров.

Острые пики в районе 505–511  $\text{см}^{-1}$  соответствуют кристаллической фазе кремния. Пики смещены от известной линии 519  $\text{см}^{-1}$  для монокристаллического кремния, что может указывать на нарушение периодичности решетки вследствие внедрения атомов алюминия [8]. Как показано в [9], смещение пика монокристаллического кремния на такую величину может быть обусловлено кристаллизацией Si в виде зерен величиной 2–3 нм, что для образца 5 согласуется с результатами рентгеновской дифрактометрии.

Пики более пологой формы в районе 450–490  $\text{см}^{-1}$  указывают на наличие кремния в аморфном состоянии. Особенность в районе 930  $\text{см}^{-1}$  характерна для кристаллического кремния. В работе [10] приведены спектры кристаллического, аморфного, поликристаллического и микрокристаллического кремния. Общий вид спектров, представленных на рис.6, ближе всего к микрокристаллическому кремнию. Таким образом, во всех образцах присутствует аморфный и кристаллический кремний в различных соотношениях.

crystalline, amorphous, polycrystalline and microcrystalline silicon are presented. General view of the spectra presented in Fig.6 is close to microcrystalline silicon. Thus, all samples contain amorphous and crystalline silicon in various proportions.

### DISCUSSION RESULTS OF STUDY OF MORPHOLOGY, ELEMENTAL AND PHASE COMPOSITION OF FILMS

Technological parameters of the manufacture of experimental samples and their physical characteristics are presented in table.3. The table shows that

the results of x-ray phase and Raman analyses have some differences. This can be explained by the fact that the laser in Raman spectrometer allows to analyze the surface layer of the film not thicker than 100 nm. Approximate calculations of the extinction ratio for the wavelength of 532 nm for amorphous silicon give the value of the radiation penetration depth of 85 nm. For metals this value is an order of magnitude smaller, whereas in the single-crystal silicon it is about 2  $\mu\text{m}$  [11]. These estimates help to explain the differences in the data obtained by x-ray phase

and Raman analyses, considering that they belong to different volumes of the material. Thus, x-ray phase and Raman analyses complement each other in determining the phase composition.

### ELECTROCHEMICAL TESTS OF NEGATIVE ELECTRODES

Samples 1–9 were tested in the models of half-elements to determine the specific characteristics for the introduction of lithium. Previously the samples were dried under vacuum at 120°C for 4 hours to remove adsorbed water. Next, in the box with atmosphere of dry argon models of batteries with

Таблица 3. Технологические параметры и характеристики образцов пленок

Table 3. Process variables and features of the film samples

Номер образца Sample number	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Мощность M1(Si-Al), Вт Power M1(Si-Al), W	600								
Мощность M2(Zn), Вт Power M2(Zn), W	50	50	75	100	75	50			
Время напыления, мин Time of deposition, min	39	40							
Толщина пленки, мкм Film thickness, $\mu\text{m}$	2,10	2,25	2,70	3,76	2,70	3,50	2,30	2,70	
Удельное сопротивление, Ом·см Specific resistance, $\Omega\text{m}\cdot\text{cm}$	–	10	0,001	0,068	0,58	0,019	290	22	
Плотность, г/см <sup>3</sup> Density, $\text{g}/\text{cm}^3$	–	–	2,9	3,5	3,6	3,4	2,9	3,0	
Аморфный кремний из данных РФА Amorphous silicon (X-ray phase analysis)	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si
Кристаллический кремний из данных РФА Crystalline silicon (X-ray phase analysis)	–	–	–	Si	Si	–	Si	–	–
Размеры кристаллитов Si, нм Size of Si crystallites, nm	–	–	13	8	2	–	20	–	–
Кристаллический цинк из данных РФА* Crystalline zinc (X-ray phase analysis)*	1x Zn	2x Zn	1x Zn	4x Zn	16x Zn	4x Zn	8x Zn	1x Zn	2x Zn
Размеры кристаллитов Zn, нм Size of Zn crystallites, nm	10	10	12	28	52	10	20	9	16
Аморфный кремний из данных КРС Amorphous silicon (Raman spectroscopy)			a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si	a-Si
Кристаллический кремний из данных КРС* Crystalline silicon (Raman spectroscopy)			1x Si	1x Si	3x Si	4x Si	3x Si	1x Si	3x Si

\* Запись вида "[Цифра]x" приведена в качестве приближенной оценки содержания фазы в образце по сравнению с другими в серии, основанной на интенсивности линий.

\* Entry of the form "[Number]x" is given as the approximate estimate of the content of phases in a sample compared with others in the series, based on the intensity of the lines.

the additional reference electrode were assembled. A main electrode was made of Si-O-Al-Zn, and a counter and reference electrodes – of lithium metal. The last one was rolled with a layer with thickness of about 100 microns on a substrate of nickel mesh with welded current output of nickel foil. The electrodes were separated by a nonwoven polypropylene. Models of batteries were filled with electrolyte LP 71. The area of the main electrode was 2.25 cm<sup>2</sup>. The models were tested using the automated charge-discharge measuring and computing complex AZRIVK – 0.05 A-5V of the NTC

Booster company. For the sample 5 charging and discharge current was 700 mA, for the other samples – 250–310 mA. The potential difference in charge-discharge mode was in the range from 0.01 to 2.00 V.

The dependence of the discharge capacity on the number of charge/discharge cycles for Si-O-Al-Zn film samples is shown in Fig.7. The growth of the specific capacity of samples 1 and 2 in the first cycles, obviously, is caused by the partial recovery of the silicon oxide.

Specific capacity in the first cycle of the electrochemical tests

for all the samples is in the range of 0.25–0.50 mA·h/cm<sup>2</sup>, which is below the values of specific capacity for the Si-O-Al films of similar thicknesses [12, 13]. By the nature of the change of discharge capacity during cycling all of the samples can be divided into three groups. The first group includes samples 2, 3, 6 and 8, whose specific capacity decreases dramatically during the first 10–15 cycles. The second group includes samples 1, 4, 5 and 9, which have the speed of decrease of capacity during cycling lower than the first group. The third group includes sample 7, which has no noticeable

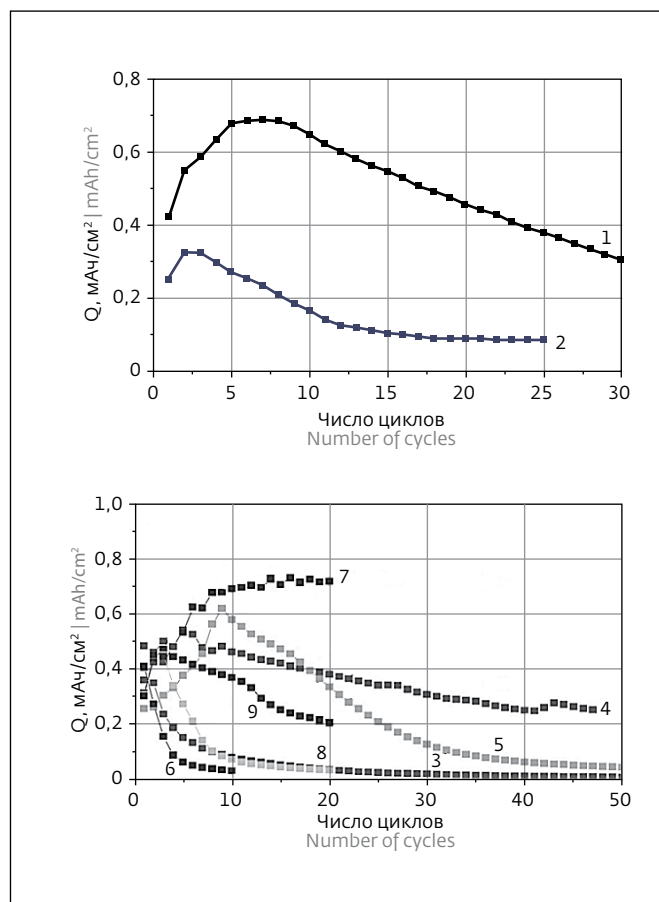


Рис.7. Зависимость разрядной емкости от количества циклов заряд-разряд: а – образцов 1 и 2 (табл.2); б – образцов 3–9

Fig.7. Dependence of the discharge capacity on the number of charge/discharge cycles: a – samples 1 and 2 (table.2); b – samples 3–9

change of the discharge capacity from the tenth to the twentieth cycle of charge-discharge.

It is interesting to note the considerable difference in the cyclability for samples 6 and 7. These samples manufactured under the same technological parameters, have different thickness. Better cyclability have the sample 7, which has a greater thickness, although thick films are typically worse for cyclability. On the concentration triangle, which is built on the basis of elemental analysis (table.1), the points of these samples are virtually identical. At the same time the sample 7 differs

from 6 and other samples (except a sample 5) by high content of crystalline zinc. Significant differences were also observed in resistivity, which for sample 7 is 0.019 Ohm·cm, and for the sample 6 is 0.58 Ohm·cm. It is possible that a good cyclability of sample 7 and the relative stability of the sample 4 are caused by the low resistivity, which ensures the reversibility of lithiation and delithiation. With some reservations this can be attributed to the sample 5, which has sufficiently low resistivity (0.068 Ohm cm) and the highest content of crystalline zinc.

Overall, the comparison of the data of elemental analysis of the

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ, ЭЛЕМЕНТНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПЛЕНОК

Технологические параметры изготовления экспериментальных образцов и их физические характеристики представлены в табл.3. Из таблицы видно, что результаты РФА- и КРС-анализов имеют некоторые различия. Это может объясняться тем, что используемый в рамановском спектрометре лазер позволяет анализировать поверхностный слой пленки толщиной не более 100 нм. Приблизительные расчеты коэффициента экстинкции для длины волны 532 нм для аморфного кремния дают значение глубины проникновения излучения 85 нм. Для металлов эта величина оказывается на порядок меньше, тогда как в монокристаллическом кремнии она составляет около 2 мкм [11]. Эти оценки позволяют объяснить различия в данных, получаемых методами РФА и КРС, учитывая, что они относятся к разным объемам исследуемого материала. Таким образом, методы РФА и КРС дополняют друг друга в определении фазового состава.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Образцы 1–9 испытывались в макетах полуэлементов для определения удельных характеристик по внедрению лития. Предварительно образцы были просушены под вакуумом при температуре 120 °C в течение 4 ч для удаления адсорбированной воды. Далее в боксе с атмосферой

samples and their electrochemical testing does not give a definite answer to the question about the optimal ratio of elements that provides high capacity and good cyclability of Si–O–Al–Zn films. It is obvious that the electrochemical properties correlate well with the ratio of crystalline and amorphous phases of Si–O–Al–Zn composite film. In sample 7 this ratio of phases was the most successful.

It should be noted that the data of [7] are relevant to the films with a thickness of 70 nm, whereas the tables 1 and 2 show the results of averaging with a thickness of 2–3 microns. Thereafter, the

сухого аргона были собраны макеты аккумуляторов с дополнительным электродом сравнения. Рабочим электродом служил Si-O-Al-Zn, противoeлектродом и электродом сравнения – металлический литий. Последний был накатан слоем толщиной около 100 мкм на подложку из никелевой сетки с приваренным к ней токовыводом из никелевой фольги. Электроды были разделены сепаратором из нетканого полипропилена. Макеты аккумуляторов заливали электролитом LP-71. Площадь рабочего электрода составляла 2,25 см<sup>2</sup>. Макеты испытывались на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе АЗРИВК – 0,05А-5В компании "НТЦ Бустер". Для 5-го образца ток заряда-разряда составлял 700 мкА, для остальных – 250–310 мкА. Разность потенциалов в режиме заряд-разряд изменялась в диапазоне 0,01–2,00 В.

Зависимость разрядной емкости от количества циклов заряд-разряд образцов пленок Si-O-Al-Zn представлена на рис.7. Рост удельной емкости образцов 1 и 2 на первых циклах, очевидно, связан с частичным восстановлением оксида кремния.

Удельная емкость на первом цикле электрохимических испытаний для всех образцов находится в пределах 0,25–0,50 мА·ч/см<sup>2</sup>, что ниже значений удельной емкости для пленок Si-O-Al, имеющих близкие им значения толщины [12, 13]. По характеру изменения разрядной емкости в процессе циклирования все образцы можно условно разделить на три группы. Первая

группа – образцы 2, 3, 6 и 8, у которых удельная емкость резко падает на первых 10–15 циклах. Вторая группа – образцы 1, 4, 5 и 9, у которых скорость снижения емкости в процессе циклирования ниже, чем в первой группе. К третьей группе можно отнести образец 7, у которого нет заметного изменения разрядной емкости от десятого до двадцатого цикла заряд-разряд.

Интересно отметить резкое различие в циклируемости образцов 6 и 7. Эти образцы, изготовленные при одних и тех же значениях технологических параметров, имеют разную толщину. Лучше циклируется образец 7, который имеет большую толщину, хотя толстые пленки обычно циклируются хуже. На концентрационном треугольнике, построенном на основании данных элементного анализа (табл.1), точки этих образцов практически совпадают. При этом образец 7 отличается от 6 и остальных образцов (кроме образца 5) высоким содержанием кристаллического цинка. Существенные различия наблюдаются и в удельном сопротивлении, которое у образца 7 составляет 0,019 Ом·см, а у образца 6 – 0,58 Ом·см. Возможно, что хорошая циклируемость образца 7 и относительная стабильность образца 4 объясняются именно низким удельным сопротивлением, обеспечивающим обратимость процессов литирования / делитирования. С некоторыми оговорками сюда же можно отнести и образец 5, у которого достаточно низкое удельное сопро-

concentration ratio shown in Fig.3 and 4, in a layer with thickness of 70 nm can significantly deviate from average values. Thus, when comparing the results of the present project with data of [7], it is necessary to keep in mind that it is legitimate only under the condition of high homogeneity of film thickness.

## CONCLUSION

The composite Si-O-Al-Zn films are obtained by magnetron sputtering at a constant current and the studies of their elemental and phase composition are executed. It is shown that the combination of scanning

electron microscopy, x-ray diffraction and Raman spectrometry allows better study the morphology and estimate the phase composition of composite films.

The electrochemical tests showed significant differences in the discharge capacity and cyclability of films obtained at different modes of sputtering, which is caused by, in the first place, their elemental and phase composition. At the thickness of 3.5 μm and a specific ratio of amorphous and fine-crystalline phases of Si and Zn in the Si-O-Al-Zn composite film it is possible to achieve the specific capacity of the thin film

negative electrode of 0.75 mA·h/cm<sup>2</sup> with good cyclability charge-discharge. This result is comparable with capacity of Si-O-Al multilayer films, whose manufacturing technology is much simpler. Thus, significant advantages in capacity and stability of Si-O-Al-Zn films compared to the Si-O-Al [12] at a thickness of more than 2–4 μm are not revealed. ■

*The project is executed at financial support of the Ministry of education and science of the Russian Federation. Agreement No. 14.576.21.0021 of 30 June 2014. Unique identifier of applied research (project) RFMEFI57614X0021.*





тивление (0,068 Ом·см) и самое высокое содержание кристаллического цинка.

В целом, сопоставление данных элементного анализа образцов и результатов их электрохимических испытаний не дает однозначного ответа на вопрос об оптимальном соотношении элементов, обеспечивающем высокую емкость и хорошую циклируемость пленок Si-O-Al-Zn. Очевидно, что электрохимические характеристики хорошо коррелируют с соотношением кристаллической и аморфной фаз композитной пленки Si-O-Al-Zn. Наиболее удачным это соотношение фаз оказалось у образца 7.

Следует отметить, что данные работы [7] относятся к пленкам толщиной 70 нм, тогда как данные табл.1 и 2 отражают результаты усреднения при толщине 2–3 мкм. Соответственно, концентрационные соотношения, представленные на рис.3 и 4, в слое толщиной 70 нм могут существенно отклоняться от средних значений. Таким образом, при сопоставлении результатов настоящей работы с данными патента [7], необходимо иметь в виду, что оно правомерно лишь при условии высокой однородности пленок по толщине.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнетронного распыления на постоянном токе получены композитные пленки Si-O-Al-Zn и выполнены исследования их элементного и фазового состава. Показано, что комбинация методов электронной сканирующей микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии позволяет наиболее полно изучить морфологию и оценить фазовый состав композитных пленок.

Результаты электрохимических испытаний выявили существенные различия в разрядной емкости и циклируемости пленок, полученных при различных режимах напыления, что обусловлено, в первую очередь, их элементным и фазовым составом. При толщинах 3,5 мкм и определенном соотношении аморфной и мелкокристаллической фаз Si и Zn в композитной пленке Si-O-Al-Zn удается достичь удельной емкости тонкопленочного отрицательного электрода 0,75 мА·ч/см<sup>2</sup> при хорошей циклируемости заряд-разряд. Этот результат сопоставим со значениями емкости многослойных пленок состава Si-O-Al, технология изготовления которых значительно проще. Таким образом, существенных преимуществ в емкости и стабильности у пленок состава Si-O-Al-Zn по сравнению с Si-O-Al [12] при толщине более 2–4 мкм не выявлено.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Соглашение № 14.576.21.0021 от 30 июня 2014 года. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0021.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Netz A., Huggins R.A., Weppner W. J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 95–100.
2. Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 591–596.
3. Takamura T., Ohara S., Uehara M., Suzuki J., Sekine K. J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 96–100.
4. Lee K.-L., Jung J.-Y., Lee S.-W., Moon H.-S., Park J.-W. J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 27–274.
5. Ohara S., Suzuki J., Sekine K., Takamura T. J. Power Sources. 2004. Vol. 136. P. 303–306.
6. Zhang Ye., Fu Z.-W., Qin Q.-Z. Electrochem. Comm. 2004. Vol. 6. P. 484–491.
7. Ватанабе Манабу, Танака Осаму, Миямото Такаси. Патент RU 2508579 C2. Активный материал отрицательного электрода на основе кремниевого сплава для электрического устройства.
8. Kim Y.-J., Kim M.-H., Yang J.-H. and Park J.-W. Journal of the Korean Physical Society 49 (3), 1196–1201 (2006).
9. Gupta S.K., Jha P.K. Solid State Communications 149, 1989–1992 (2009).
10. Application note 334. Semiconductor Structural Studies by Raman Spectroscopy. URL: [http://www.nanoscience.co.jp/case\\_studies/pdf/AN334.pdf](http://www.nanoscience.co.jp/case_studies/pdf/AN334.pdf) (2007).
11. William M. Haynes CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, 2014 by CRC Press, 2704 Pages, ISBN 9781482208689.
12. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Андреев В.Н., Грызлов Д.Ю., Мироненко А.А., Рудый А.С., Гусев В.Н., Наумов В.В. Исследование тонкопленочных электродов системы кремний-алюминий-кислород для литий-ионного аккумулятора // Электрохимическая энергетика, 2013. № 3. С. 136–143.
13. Бердников А.Е., Герашенко В.Н., Гусев В.Н., Кулова Т.Л., Метлицкая А.В., Мироненко А.А., Рудый А.С., Скундин А.М. Кремнийсодержащий нанокompозит для тонкопленочного литий-ионного аккумулятора // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39, № 7. С. 73–78.



