

УДК 541.135

УЛУЧШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ПУТЁМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА

Д. Ю. Грызлов, А. С. Рудый¹, А. А. Мироненко¹, А. Е. Бердников¹,
А. А. Попов¹, Т. Л. Кулова

*Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия
¹ГОУ ВПО «Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова», Россия*

E-mail: tkulova@mail.ru
Поступила в редакцию 16.09.11 г.

Тонкоплёночные электроды из аморфного кремния, подвергнутые различной предобработке, были протестированы в режимах гальваностатического и потенциодинамического циклирования. Установлено, что предварительный отжиг кремниевых электродов в атмосфере азота приводит к некоторому снижению разрядной ёмкости и незначительному снижению деградации при циклировании. Предварительный отжиг кремниевых электродов в вакууме при температуре 480°C приводит как к увеличению разрядной ёмкости, так и существенному снижению деградации при циклировании. При толщине плёнок около 1 мкм начальная разрядная ёмкость кремниевых электродов, отожженных в вакууме, составила около 1200 мА·ч/г.

Ключевые слова: аморфный кремний, тонкие пленки, внедрение лития, предобработка.

Thin-film amorphous silicon electrodes, subjected to various pretreatment have been tested in galvanostatic and potentiodynamic modes. Preliminary heat treatment of silicon electrodes in nitrogen atmosphere was established to lead to some decrease in discharge capacity and insignificant decrease in degradation upon cycling. Preliminary annealing of silicon electrodes in vacuum at 480°C results in increase of discharge capacity and some decrease of degradation upon cycling. Silicon electrodes with thickness about 1 micron annealed in vacuum have discharge capacity about 1200 mA·h/g.

Key words: amorphous silicon, thin films, lithium insertion, pretreatment.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – наиболее перспективные и востребованные источники тока в настоящее время. Область их применения охватывает в основном различные портативные приборы, такие как мобильные телефоны, ноутбуки, фотоаппараты, кинокамеры и т.д. Кроме того, в последнее время определен интерес к ЛИА проявляют и военные структуры.

Ёмкость аккумулятора зависит в первую очередь от теоретических ёмкостей материалов положительного и отрицательного электродов. Очевидно, что чем выше теоретическая ёмкость электродов, тем выше должна быть ёмкость всего аккумулятора. Что касается отрицательного электрода ЛИА, то в настоящее время в коммерчески выпускаемых аккумуляторах этот электрод изготавливают из углеродного материала, как правило, графита. Теоретическая зарядная (при внедрении лития) ёмкость графита составляет 372 мА·ч/г, и в настоящее время практическая разрядная ёмкость графита близка к этому значению.

В качестве одного из новых материалов для отрицательного электрода ЛИА может рассматриваться кремний, поскольку его теоретическая ёмкость близка к 4200 мА·ч/г, что на порядок пре-

вышает теоретическую ёмкость графита [1]. К сожалению, при внедрении лития в кристаллический кремний происходит сильное (почти трехкратное) увеличение удельного объёма, приводящее к разрушению электрода. В литературе имеются сообщения о том, что тонкие плёнки аморфного кремния не разрушаются при внедрении лития [2–8]. В настоящей публикации доложены результаты исследования электрохимических характеристик электродов из аморфного кремния, приготовленных методом низкочастотного тлеющего разряда из силана и подвергнутых различной температурной обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление кремниевых плёнок

Для изготовления отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора использовались пленки аморфного гидрогенизированного кремния α -Si:H, осажженные на никелевую фольгу. Никелевая фольга перед процессом осаждения пленок подвергалась химической обработке в растворе перекисно-аммиачной смеси или в слабом растворе КОН. Пленки осаждались в плазме НЧ-разряда на установке Mini Goupyl. Параметры процесса осаждения были следующие: частота генерато-

ра $F - 55 \text{ кГц}$; мощность $W - 200 \text{ Вт}$; температура процесса $T - 225^\circ\text{C}$; давление в камере $P - 255 \text{ Па}$; время процесса $t - 14 \text{ минут}$. В качестве рабочего газа использовался SiH_4 с расходом $200 \text{ см}^3/\text{мин}$. Толщина плёнки составляла примерно 1 мкм .

Плазмохимически осажденный аморфный кремний содержит значительное количество водорода, который насыщает незамкнутые связи в кристаллически несовершенной аморфной пленке кремния. При этом резко снижается плотность состояний в запрещенной зоне (до $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$). При термообработке плёнок $\dot{\alpha}\text{-Si:H}$ свыше 300°C происходит процесс эффузии водорода [9].

Для исследования влияния процессов отжига плёнок $\dot{\alpha}\text{-Si:H}$ на улучшение их электрохимических характеристик проводились два типа отжига – в вакууме и в атмосфере азота. Отжиг в вакууме проводился сразу после осаждения плёнки без разгерметизации камеры. Температура в реакторе поднималась до 480°C , выдерживалась в течение 15 мин , и далее шел процесс охлаждения со скоростью $\leq 1 \text{ К/мин}$ до комнатной температуры. Пленки при таком отжиге имели хорошую адгезию, практически не растрескивались.

Отжиг в азоте с целью эффузии водорода проводился в диффузионной печи СДОМ-3. В процессе применялся азот марки ос.ч. Процесс загрузки образцов в реактор проводился в течение 20 мин , далее шла выдержка при температуре 600°C 20 мин , выгрузка образцов также проводилась в течение 20 мин . Внешний вид плёнок после отжига претерпел значительные изменения. Наблюдалось растрескивание плёнки, а местами и шелушение. Такой метод отжига значительно ухудшает адгезию плёнки $\dot{\alpha}\text{-Si:H}$ к никелевой фольге, что может повлиять на характеристики тонкоплёночного электрода из аморфного кремния.

Электрохимические исследования

Герметичные электрохимические ячейки содержали три электрода – рабочий, вспомогательный и электрод сравнения. Вспомогательный и электрод сравнения изготавливали из литиевой фольги, накатанной на никелевую подложку. Сборку ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона. В качестве электролита использовали 1 М LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат-диметоксизтан (7:3). Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования, не превышало 50 ppm .

Регистрацию гальваностатических кривых проводили на компьютеризированной установке для гальваностатического циклирования. Плотность тока для кремниевых электродов задавали 1.5 А/г (0.16 мА/см^2). Циклические вольтамперо-

граммы регистрировали с помощью потенциостата ЭЛ-2. Скорости развёртки потенциала (v) составляли от 0.1 до 0.6 мВ/с . Пределы циклирования – от 0.01 до 2.0 В .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено изображение полосоки аморфного кремния, напыленного на никелевую фольгу в атмосфере аргона. Снимок сделан под углом 45° . Хорошо видно, что толщина кремния составляла около 1 мкм , а сама плёнка имела своеобразную глобулярную структуру. Глобулярная структура была присуща всем трём исследуемым плёнкам: без отжига, после отжига в атмосфере азота и после отжига в вакууме. Изображения поверхностей этих плёнок представлены на рис. 2.

На рис. 3, а представлены зарядно-разрядные кривые первого цикла кремниевых электродов с различной предобработкой. Вид зарядно-разрядной кривой необработанного электрода аналогичен виду зарядно-разрядных кривых кремниевых электродов, приведенных в других работах [2–11]. Катодное внедрение лития происходит в диапазоне потенциалов от 0.2 до 0.01 В , его анодная экстракция – при потенциалах $0.3 - 0.6 \text{ В}$. Отжиг кремниевых электродов в атмосфере азота приводит к появлению дополнительных площадок на катодной и анодной ветвях зарядно-разрядной кривой, причем этот дополнительный катодный процесс протекает в интервале потенциалов от 0.6 до 0.2 В , т.е. предшествует внедрению лития, а дополнительный анодный процесс – при потенциалах около 1.5 В , т.е. происходит вслед за экстракцией лития. Природа этих процессов не ясна и требует специального исследования. Как видно из рис. 3, а, все электроды характеризуются необратимой ёмкостью на первом цикле, что, как известно, связано с формированием пассивной плёнки на поверхности кремния (см. например, [12–15]). Эффективности циклирования первого цикла (отношение количества электричества в анодном полувцикле к количеству электричества в предшествующем катодном полувцикле) необработанных электродов и электродов, отожженных в азоте, были близки и составили от 50 до 52% . Отжиг кремниевых электродов в вакууме привел к увеличению эффективности циклирования первого цикла до 85% за счет снижения необратимой ёмкости. Необратимая ёмкость на кремниевых электродах возникает за счёт протекания комплекса процессов, в том числе восстановления нативной поверхностной пленки, содержащей обычно оксиды кремния (т.е. поверхностные группы $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) и силанольные группы ($-\text{Si}-\text{OH}$), и восстановления компонентов

электролита (как правило, растворителя) с образованием растворимых продуктов и нерастворимой пассивной пленки, обладающей проводимостью по ионам лития, т.е. свойствами твердого электролита. Образование сплошной пассивной пленки, получившей в англоязычной литературе название *solid electrolyte interphase (SEI)* должно приводить к прекращению побочных необратимых процессов восстановления на поверхности электрода. Однако непрерывное разрушение (растрескивание) кремниевой пленки приводит к появлению свежей поверхности, на которой протекание необратимых процессов продолжается. Количественно необратимая ёмкость в сильной степени зависит от состояния поверхности кремниевого электрода, состава электролита, в том числе наличия примесей, плотности тока, температуры и других факторов. Поскольку необратимая ёмкость является результатом поверхностного процесса (в отличие от обратимой ёмкости, которая определяется внедрением лития в объем электрода), целесообразно выражать ее как отношение количества электричества, соответствующее необратимым процессам, к площади поверхности электрода. Как следует из рис. 1, необратимая ёмкость первого цикла на необработанном электроде составляет около $3600 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{m}^2$. (В [11] для электродов с кремниевыми пленками, полученными методом магнетронного напыления, приводятся значения необратимой ёмкости первого цикла от 500 до $1500 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{m}^2$; в [13] для аморфных пленок кремния, полученных вакуумным напылением, приводится значение около $125 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{m}^2$).

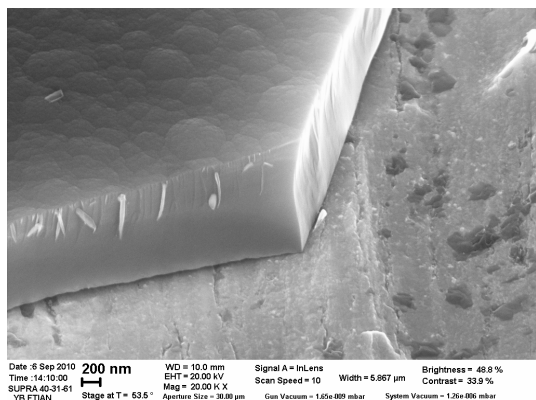
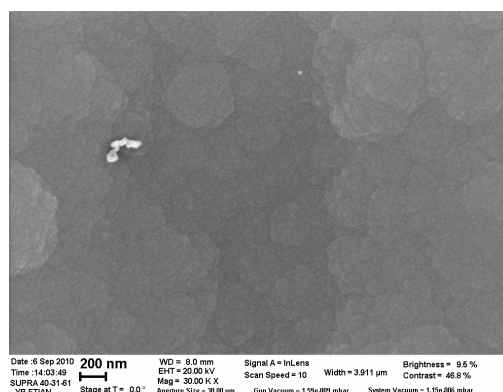
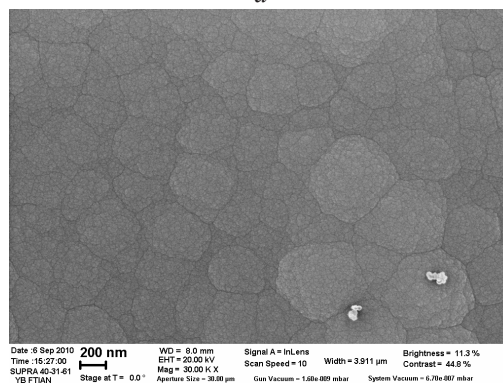


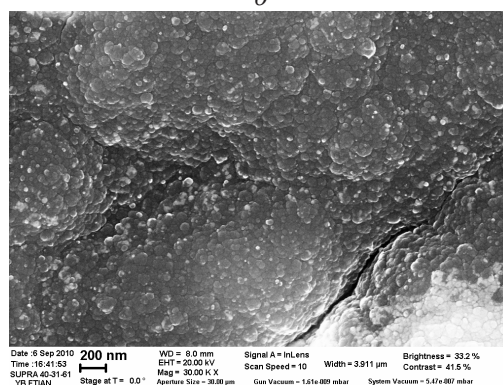
Рис. 1. Изображение аморфного кремния на подложке из никелевой фольги. Увеличение 30000 раз



a



б



в

Рис. 2. Изображение поверхности аморфного кремния: *a* – без отжига в атмосфере азота при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, *б* – после отжига в атмосфере азота при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, *в* – после отжига в вакууме при $480 \text{ }^\circ\text{C}$. Увеличение 30000 раз

Для электрода с плёнкой кремния, отожжённой в водороде, значение необратимой ёмкости первого цикла составляет, согласно рис. 1, около $1100 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{m}^2$, т.е. в 3.3 раза меньше, чем на необработанном кремнии.

Кроме того, дополнительный отжиг в вакууме приводит к увеличению разрядной (обратимой) ёмкости кремниевых электродов примерно на 30%. Отжиг образцов в атмосфере азота, наоборот, привел к осязательному снижению обратимой ёмкости (соответствующей анодному процессу в диапазоне потенциалов от 0.3 до 0.6 В).

На рис. 3,б представлены зарядно-разрядные кривые второго цикла тонкоплёночных кремниевых электродов. Как видно из рисунка, характер зарядно-разрядных кривых несколько меняется. На кривых для необработанных образцов и для образцов, отожжённых в водороде, существенно уменьшается необратимая ёмкость (разница количества электричества в катодном и анодном полуциклах). Соответственно эффективность циклирования для необработанного образца составила около 80%, а для образца, отожженного в водороде, – около 95%. Необратимая ёмкость в последнем случае составила около 260 мА·ч/м². На катодной кривой, относящейся к образцу, отожженному в азоте, вместо площадки при потенциалах около 0.6 В, зарегистрированной на первом цикле, наблюдается плавное смещение потенциала, а анодная площадка при положительных потенциалах, соответствующая постороннему процессу, осталась почти без изменений.

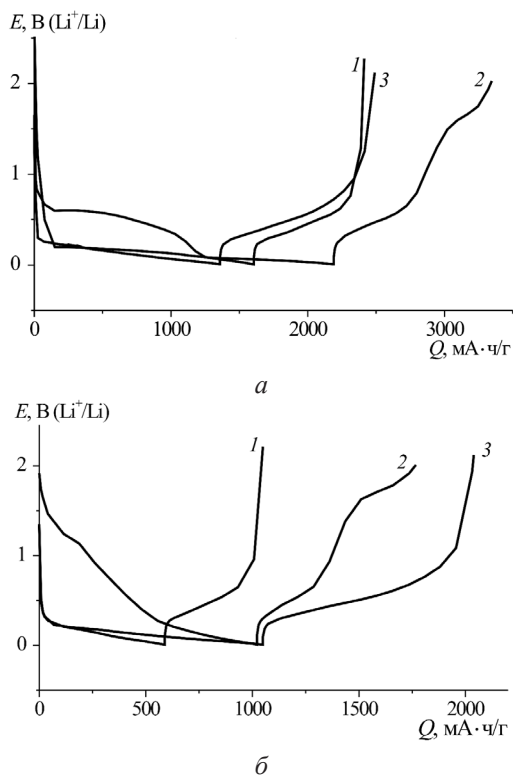


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые первого (а) и второго (б) циклов тонкоплёночных кремниевых электродов с различной предобработкой: 1 – без обработки, 2 – отжиг в атмосфере азота при 600°C, 3 – отжиг в вакууме при 480°C. Плотность тока 1.5 А/г (0.16 мА/см²)

На рис. 4 представлено изменение разрядной ёмкости кремниевых электродов при гальваностатическом циклировании. Видно, что отжиг

кремниевых электродов в азоте, и особенно, в вакууме приводит не только к увеличению разрядной ёмкости на первом цикле, но и к уменьшению деградации при циклировании. В то же время следует отметить, что разрядная ёмкость всех исследованных электродов (даже на первом) оказалась заметно ниже теоретической ёмкости, а также ниже результатов, доложенных другими авторами. Одной из причин низкой разрядной ёмкости может быть способ изготовления кремниевых плёнок, а именно низкочастотный разряд. Другая причина может заключаться в плохой адгезии кремниевой пленки к никелевой подложке. Данные результаты согласуются с результатами, доложенными в [4].

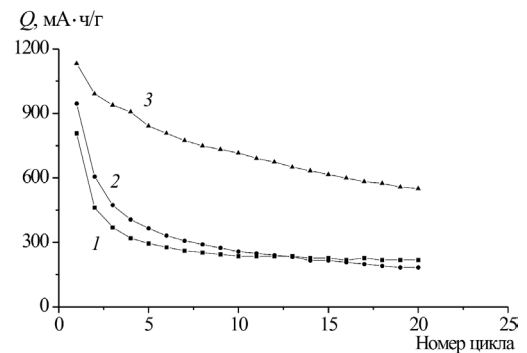


Рис. 4. Изменение разрядной ёмкости кремниевых электродов с различной предобработкой: 1 – без обработки, 2 – отжиг в атмосфере азота при 600°C, 3 – отжиг в вакууме при 480°C. Плотность тока 1.5 А/г (0.16 мА/см²)

Потенциодинамические исследования проводили на тонкоплёночных кремниевых электродах, предварительно отожженных в вакууме при температуре 480°C и в атмосфере азота при 600°C. На рис. 5,а представлены циклические вольтамперограммы первого цикла этих электродов при $v = 0.1$ мВ/с. Хорошо видно, что отжиг в атмосфере азота приводит к появлению дополнительных пиков на катодной (при потенциале около 0.55 В) и анодной (при потенциале около 1.55 В) ветвях вольтамперограммы. Следует также отметить, что процесс внедрения лития на первом цикле для обоих электродов выражается только одним пиком, который, по всей видимости, является суперпозицией двух катодных пиков. На втором и последующих циклах катодные пики, отражающие процесс внедрения лития, выражены достаточно четко (рис. 5,б). Эволюция вольтамперограммы кремниевое электрода, отожженного в атмосфере азота при 600°C, заключается также в исчезновении большого пика при потенциале около 0.55 В и появлении нового пика при потенциале около 1.27 В на катодной ветви ЦВА.

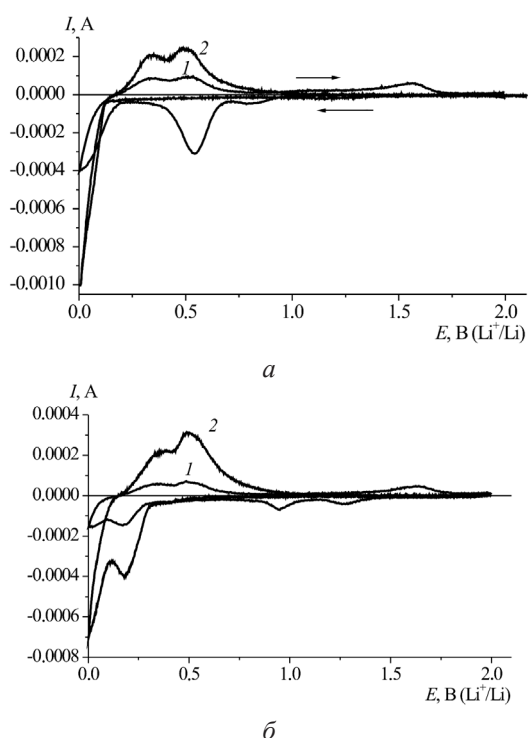


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы первого (а) и второго (б) циклов электродов из аморфного кремния: отожжённого в азоте при 600°C (1) и в вакууме при 480°C (2). Скорость развертки потенциала 0.1 мВ/с

На рис. 6,а и 6,б представлены ЦВА электродов при различных скоростях развертки потенциала. Увеличение скорости развертки потенциала приводит к сглаживанию одного из пиков на катодной и анодной ветвях ЦВА, отражающих обратимый процесс внедрения-экстракции лития. Расчет разрядной ёмкости (в анодном полуцикле) показал, что результаты хорошо согласуются с результатами гальваностатических исследований.

На рис. 7,а показана зависимость разрядной ёмкости (вычисленной интегрированием анодной части вольтамперограммы) от скорости развертки потенциала. Видно, что увеличение скорости развертки потенциала, что равносильно увеличению плотности тока, приводит к снижению разрядной ёмкости, т.е. при увеличенных скоростях разряда электрод работает не на всю глубину вследствие замедленности твердофазной диффузии лития. На рис. 7,б те же данные представлены в диффузионных координатах $Q, v^{-1/2}$. Как видно, зависимости, показанные на рис. 7,б, описываются с определённым приближением прямыми линиями, которые, однако, не экстраполируются в начало координат. Это явление может быть связано с тем, что при циклировании происходила деградация электрода, и отложенные на графике значения Q уменьшались не только в связи с увеличением скорости развертки потенциала (т.е. сокращением толщины

диффузионной области), но и в связи с деградацией электрода.

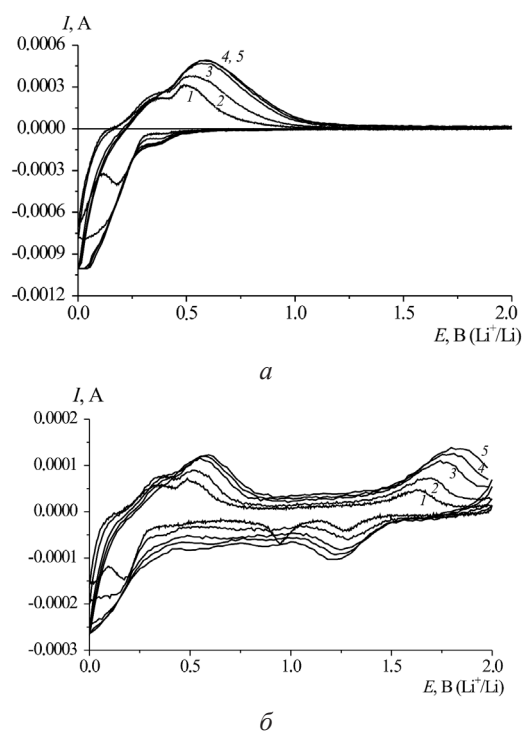


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы кремниевых электродов, отожженных в вакууме при 480°C (а) и азоте при 600°C (б). Скорости развертки потенциала (мВ/с): 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.5, 5 – 0.6

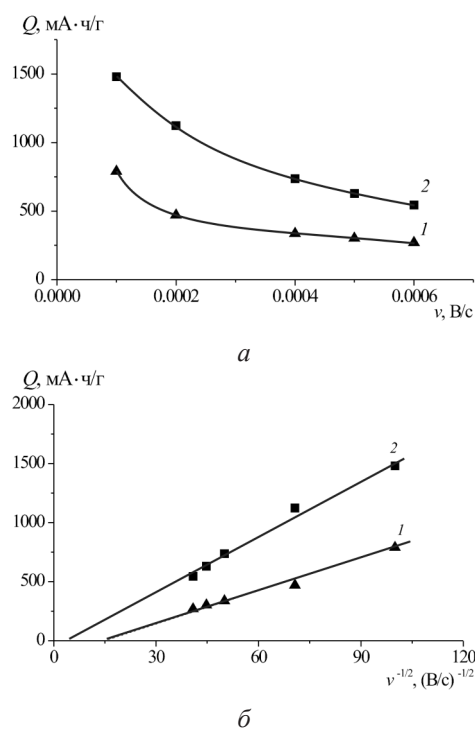


Рис. 7. Зависимость разрядной ёмкости тонкопленочных кремниевых электродов, отожжённых в азоте при 600°C (1) и в вакууме при 480°C (2), от скорости развертки потенциала в нормальных (а) и диффузионных координатах (б)

Подтверждением деградации электрода при циклировании служат микрофотографии поверхности плёнки аморфного кремния после циклирования (рис. 8). Сравнение микрофотографий, представленных на рис. 2 и рис. 8, позволяет сделать вывод, что при внедрении-экстракции лития в аморфный кремний происходит увеличение размера нанокристаллитов, а также изменение глобулярной структуры аморфного кремния.

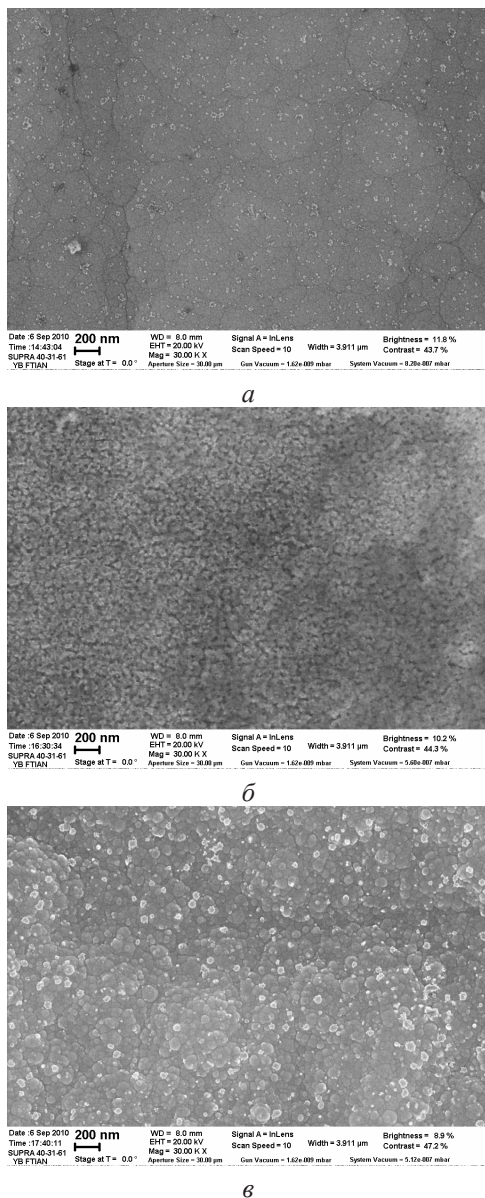


Рис. 8. Изображение поверхности аморфного кремния после циклирования: *а* – без отжига, *б* – после отжига в атмосфере азота при 600°C, *в* – после отжига в вакууме при 480°C. Увеличение 30000 раз

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено электрохимическое тестирование кремниевых электродов, подвергнутых различной предобработке. Установлено, что предварительный отжиг кремниевых электродов в атмосфере азота приводит к некоторому снижению разрядной ёмкости и незначительному снижению деградации при циклировании. Предварительный отжиг кремниевых электродов в вакууме при температуре 480°C приводит как к увеличению разрядной ёмкости, так и существенному снижению деградации при циклировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wen C. J., Huggins R. A. // J. Solid State Chem. 1981. Vol. 37. P. 271–278.
2. Jung Hunjoon, Park Min, Yoon Yeo-Geon, Kim Gi-Bum, Joo Seung-Ki // J. Power Sources. 2003. Vol. 115. P. 346–351.
3. Ohara Shigeki, Suzuki Junji, Sekine Kyoichi, Takamura Tsutomu // J. Power Sources. 2004. Vol. 136. P. 303–306.
4. Lee Ki-Lyong, Jung Ju-Young, Lee Seung-Won, Moon Hee-Soo, Park Jong-Wan // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 270–274.
5. Lee Ki-Lyong, Jung Ju-Young, Lee Seung-Won, Moon Hee-Soo, Park Jong-Wan // J. Power Sources. 2004. Vol. 130. P. 241–246.
6. Ohara Shigeki, Suzuki Junji, Sekine Kyoichi, Takamura Tsutomu // J. Power Sources. 2003. Vol. 119–121. P. 591–596.
7. Takamura Tsutomu, Ohara Shigeki, Uehara Makiko, Suzuki Junji, Sekine Kyoichi // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 96–100.
8. Bourderau S., Brousse T., Schleich D. M. // J. Power Sources. 1999. Vol. 81–82. P. 233–236.
9. Будагян Б. Г., Айвазов А. А., Мейтин М. Н., Саонов А. Ю., Бердников А. Е., Попов А. А. // Физика и техника полупроводников. 1997. Т. 31, вып. 12. С. 1449–1454.
10. Кулова Т. Л., Скундин А. М., Плесков Ю. В., Теруков Е. И., Коньков О. И. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 414–420.
11. Рогинская Ю. Е., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Брук М. А., Жихарев Е. Н., Кальнов В. А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 1069–1078.
12. Libao Chen, Ke Wang, Xiaohua Xie, Jingying Xie // J. Power Sources. 2007. Vol. 174. P. 538–543.
13. Graetz J., Ahn C. C., Yazami R., Fultz B. // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. Vol. 6. P. A194–A197.
14. Nam-Soon Choi, Kyoung Han Yew, Kyu Youl Lee, Min-seok Sung, Ho Kim, Sung-Soo Kim // J. of Power Sources. 2006. Vol. 161. P. 1254–1259.
15. Кулова Т. Л., Скундин А. М. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 497–503.