

**ДОЛГАНОВ А. В., ЛЕБЕДЬ Е. Г., ЛЮТОВА Е. Н., ЧЕРНЯЕВА О. Ю., ЮРОВА В. Ю.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК
LiFePO₄ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ALD-ТЕХНОЛОГИИ**

Аннотация. Методом атомно-слоевого осаждения синтезированы наноразмерные пленки LiFePO₄. Изучено влияние температуры на эффективность процесса осаждения тонких пленок LiFePO₄. Сделан вывод о влиянии температуры на процесс атомно-слоевого осаждения и проведен синтез LiFePO₄ в соответствии с оптимальным значением температуры.

Ключевые слова: ALD-технология, атомно-слоевое осаждение, катодный материал, влияние температуры, литий-феррофосфат, литий-железо фосфат.

**DOLGANOV A. V., LEBED' E. G., LYUTOVA E. N.,
CHERNYAEVA O. YU., YUROVA V. YU.
THE EFFECT OF TEMPERATURE ON SYNTHESIS
OF NANOSIZED LiFePO₄ FILMS BY ALD TECHNOLOGY**

Abstract. Nanosized LiFePO₄ films have been synthesized by atomic layer deposition method. The effect of temperature on the efficiency of the deposition of thin LiFePO₄ films was studied. A conclusion was drawn on the effect of temperature on the atomic layer deposition process. The synthesis of LiFePO₄ was carried out in accordance with the optimum temperature.

Keywords: ALD technology, atomic layer deposition, cathode material, temperature effect, lithium ferrophosphate, lithium iron phosphate.

Современная жизнь немыслима без разнообразных портативных электронных устройств и электротранспорта. Для них необходимы особые источники электропитания – высокоэнергоемкие, легкие, долговечные, безопасные, дешевые и надежные. Литированный фосфат железа LiFePO₄ со структурой оливина, предложенный в качестве катодного материала для перезаряжаемых литий-ионных батарей, является весьма перспективным для аккумуляторов нового поколения в связи с тем, что теоретическая емкость этого материала высока (170 мА·ч/г) [1–4]. Кроме того, этот материал является экологически безопасным, термически устойчивым в полностью заряженном состоянии. Важным является также низкая себестоимость получения LiFePO₄. Несмотря на то, что исследования фосфата лития железа продолжаются уже давно, количество публикаций, посвященных проблеме поиска новых подходов к синтезу наноразмерных частиц LiFePO₄, бурно растет. Это, главным образом, связано с тенденциями микроминиатюризации электронной аппаратуры, и, как следствие этого, созданием принципиально иных подходов к получению тонкопленочных

наноразмерных материалов нового поколения, обладающих заданными емкостными характеристиками, размерами и морфологией. В настоящее время для создания тонкопленочных материалов активно развивается новый подход – атомно-слоевое осаждение (ALD) [5–6].

Методом атомно-слоевого осаждения был синтезирован LiFePO_4 . В качестве подложки был выбран кристаллический кремний Si (100). Процесс осаждения аморфного LiFePO_4 проводили при 300 °С. В качестве прекурсоров были использованы хлорид железа (II) (FeCl_2), триметилфосфат ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$), вода (H_2O) и трет-бутилат лития (LiO^tBu). Азот выступал в качестве инертного газа для продувки реактора от излишков прекурсора и продуктов реакции.

Один ALD-цикл для получения пленки LiFePO_4 образует следующую комбинацию: LiO^tBu (1 сек пульса/10 сек продувки) + H_2O (1 сек пульса/10 сек продувки) + FeCl_2 (1 сек пульса/10 сек продувки) + H_2O (1 сек пульса/10 сек продувки) + ТМФ (2 сек пульса/10 сек продувки) + H_2O (1 сек пульса/10 сек продувки). Таким образом, на основе полученных данных была предложена следующая схема синтеза (см. рис. 1).

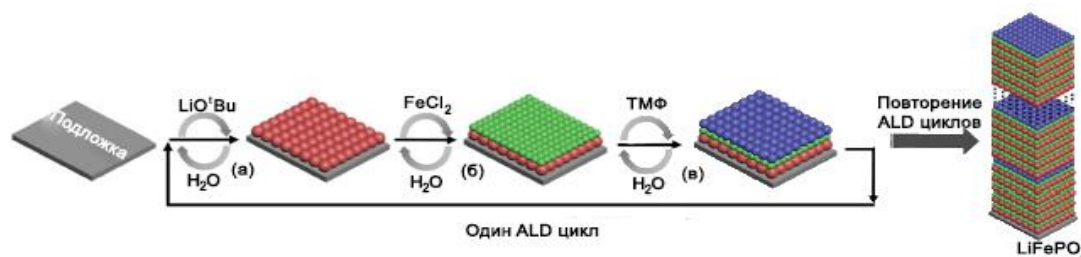


Рис. 1. Схема нанесения атомного слоя аморфного LiFePO_4 при 300 °С с применением прекурсоров хлорида железа (II) (FeCl_2), триметилфосфата ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$), воды (H_2O), и трет-бутилата лития (LiO^tBu): (а) последовательный импульс LiO^tBu и H_2O , приводящий к образованию слоя Li_2O (красный); (б) последовательный импульс FeCl_2 и H_2O , приводящий к росту слоя FeO (зеленый); (в) последовательный импульс $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ и H_2O , что приводит к осаждению слоя PO_x (синий). Один цикл ALD для роста аморфного LiFePO_4 состоит из этапов (а) – (в). Параметры пульс/продувка для каждого прекурсора – 1 сек пульса/10 сек продувки.

После синтеза аморфного LiFePO_4 подложку отжигали при 500 °С в течение часа в атмосфере аргона для получения кристаллической структуры [7].

Поскольку процесс синтеза с использованием ALD-технологии многостадийный и многопараметровый, то выбор оптимальных условий синтеза представляет собой нетривиальную задачу, поскольку необходимо одновременно учитывать множество важных параметров, таких как: температура, природа прекурсора, время пульса и продувки, а также природа подложки и ее поверхностная активность в условиях ALD-синтеза [8].

Как показали эксперименты по выбору оптимальных параметров, температура оказывает существенное влияние на интенсивность процесса. С целью уставить зависимость

«эффективность синтеза – температура» был проведен ряд экспериментов при последовательном повышении температуры в реакторе.

Параметры процесса оставались постоянными при всех экспериментах: время пульса и продувки – 1 сек/10 сек для прекурсоров LiO^tBu , H_2O и FeCl_2 , 2 сек /10 сек – для прекурсора ТМФ; игольчатый клапан был затянут на один оборот (минимальный расход); оба расходомера были установлены на стандартные значения для данной установки – 250 и 600 $\text{см}^3/\text{мин}$.

Далее представлены изображения морфологии поверхности пленки, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) SPM 9600 фирмы SHIMADZU. Температура установлена на 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C.

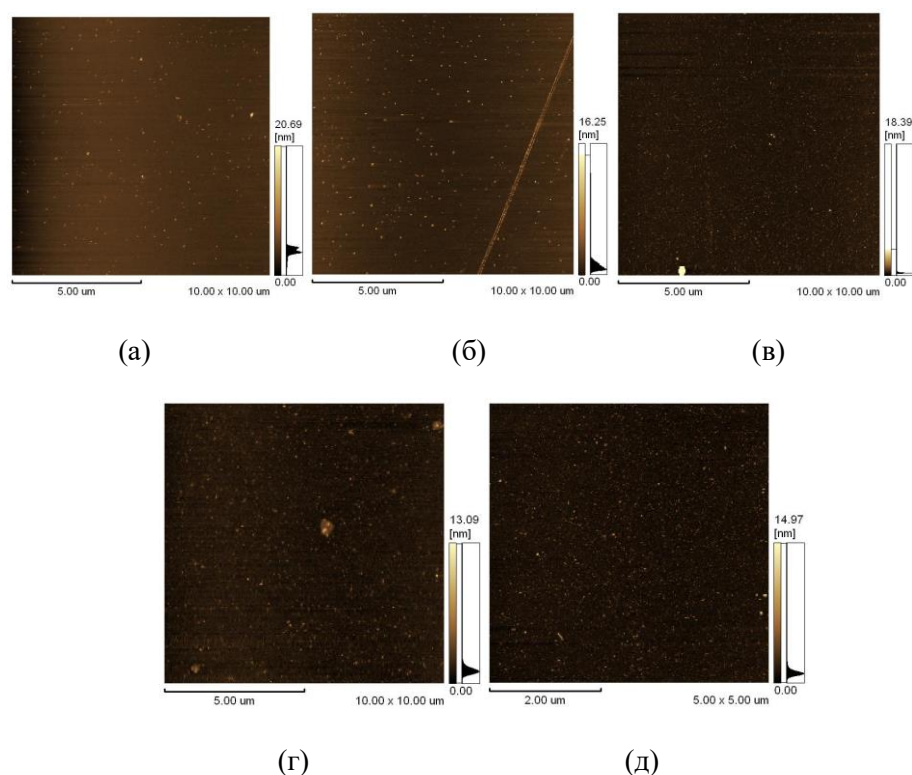


Рис. 2. Изображения СЗМ, полученные при различных температурах процесса:
(а) 100 °C, (б) 150 °C, (в) 200 °C, (г) 250 °C, (д) 300 °C.

Температура в реакторе (процесса) имеет ограничения в связи с устройством нагревательной системы. Температура в реакторе не может быть выше 300 °C, что накладывает ограничение на возможность исследовать процесс при более высоких температурах. Установили связь между температурой процесса и интенсивностью роста пленки. Оказалось, что при прочих равных условиях пленка растет лучше при повышении температуры. Поэтому температуру процесса установили 300 °C.

По проделанной работе можно кратко сформулировать следующие выводы.

1. Предложен и реализован подход к синтезу LiFePO_4 с использованием ALD-метода.
2. Исследовано влияние условий синтеза на структуру и морфологию образующихся пленок. Установлено, что существенно большее влияние оказывает температура процесса синтеза.
3. Экспериментально доказано, что повышение температуры влияет на эффективность процесса: при повышении температуры пленка растет интенсивнее и равномернее.
4. Определено оптимальное значение температуры ($300\text{ }^\circ\text{C}$) для проведения синтеза наноразмерных пленок LiFePO_4 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Maccario M., Croguennec L., Wattiaux A. C-containing LiFePO_4 materials – Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization // *Solid State Ionics*. – 2008. – Vol. 179. – pp. 2020–2026.
2. Liao X. Z., Ma Z. F., He Y. S. Electrochemical Behavior of LiFePO_4/C Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152(10). – pp. 1969–1973.
3. Mi C. H., Ca G. S., Zhao X. B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO_4 cathode // *Materials Letters*. – 2005. – Vol. 59. – pp. 127–130.
4. Камзин А. С., Бобыль А. В., Ершенко Е. М. Структура и электрохимические характеристики катодных материалов LiFePO_4 для перезаряжаемых Li-ионных батарей // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55, вып. 7. – С. 1288–1297.
5. Iglesia A. La. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units // *Estudios Geol.* – 2009. – Vol. 65. – pp. 109–119.
6. Schumacher M., Baumann P. K., Seidel T. AVD and ALD as two complementary technology solutions for next generation dielectric and conductive thin-film processing // *Chem. Vap. Deposition*. – 2006. – Vol. 12. – pp. 99–108.
7. Майоров Э. Реализация нанотехнологии атомно-слоевого осаждения на оборудовании Veeco: компании от лаборатории к промышленности // *Компоненты и технологии*. – 2013. – № 10. – С. 48–53.
8. Морозова А. А. Атомно-слоевое осаждение сверхтонких пленок для нанoeлектроники // *Наноинженерия*. – 2012. – № 10. – С. 3–6.