

# 偏轴射频磁控溅射生长 LiPON 在高性能全固态薄膜锂离子电池中的应用

肖东丽<sup>1,2</sup> 童 君<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院深圳先进技术研究院 光子信息与能源材料研究中心 深圳 518055)

<sup>2</sup>(中国科学技术大学 纳米科学技术学院 苏州 215123)

**摘 要** 全固态薄膜锂离子电池 (Thin Film Lithium Ion Battery, TFLB) 在微型器件储能领域具有巨大的应用潜力, 传统上多采用射频磁控溅射生长 LiPON 薄膜的方法获得稳定的固态电解质层。文章主要研究了基于偏轴磁控溅射技术的 LiPON 薄膜制备方法, 通过改变薄膜沉积过程中的  $N_2$  气压值, 在 0.2 Pa 气压下获得了锂离子电导率达到  $2.4 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$  的固态电解质层; 同时, 将优化后的 LiPON 薄膜应用于  $LiCoO_2/LiPON/Li$  结构的 TFLB 中。实验结果表明, TFLB 在 0.1 C 倍率下首次放电容量可达  $62.1 \mu A \cdot h \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$ , 而在高倍率 (4 C) 条件下放电容量依然可达  $51.7 \mu A \cdot h \cdot cm^{-2} \cdot \mu m^{-1}$ , 经过 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C、4 C 倍率条件下各 5 次充放电循环后, TFLB 在 0.1 C 倍率下的容量保有率仍高达 90%, 展示出了良好的器件性能。

**关键词** 全固态薄膜锂离子电池; 锂磷氧氮; 固态电解质

**中图分类号** TQ 152 **文献标志码** A

## The Application of LiPON by Off-axis RF Magnetron Sputtering Growth in High Performance All-Solid-State Thin Film Lithium Ion Battery

XIAO Dongli<sup>1,2</sup> TONG Jun<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(Center for Information Photonics and Energy Materials, Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

<sup>2</sup>(Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China)

**Abstract** All-solid-state thin film Lithium ion battery (TFLB) have great potential in micro-power applications. To obtain solid electrolyte layer, the LiPON thin film is usually used which can be deposited by radio frequency (RF) magnetron sputtering means. In this work, a LiPON thin film deposition method is investigated by the off-axis RF magnetron sputtering method under variable  $N_2$  working pressure. The experimental results show that LiPON solid electrolyte layer with  $Li^+$  conductivity of  $2.4 \times 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$  can be obtained under the working pressure of 0.2 Pa. Additionally, the TFLB with structure of  $LiCoO_2/LiPON/Li$

收稿日期: 2017-08-14 修回日期: 2017-09-21

基金项目: 深圳市基础研究项目(自由探索)(JCYJ20150401145529006、JCYJ20170307172921592)

作者简介: 肖东丽, 硕士研究生, 研究方向为高性能全固态锂离子电池器件的制作; 童君(通讯作者), 助理研究员, 研究方向为全固态锂离子电池、薄膜光伏等能源类新型材料的开发和高性能器件的制作, E-mail: jun.tong@siat.ac.cn。

is fabricated using the optimized LiPON electrolyte. The discharge capacity of first cycle at 0.1 C is  $62.1 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  for TFLB, while  $51.7 \mu\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  at a higher rate of 4 C. Moreover, after 5 cycles of charge/discharge process at 0.1 C, 0.5 C, 1 C, 2 C and 4 C, the capacity retention ratio of 0.1 C for TFLB can still reach 90%.

**Keywords** all-solid-state thin film Lithium ion battery; LiPON; solid state electrolyte

## 1 引言

近年来, 随着便携式电子设备的迅速发展, 具有更高能量密度的可充电电池需求也急剧增长。全固态薄膜锂离子电池 (Thin Film Lithium Ion Battery, TFLB) 在微型器件储能领域展示出了巨大的应用潜力<sup>[1-3]</sup>。它可广泛应用于智能卡、无线电频率识别、便携式电子设备和其他微机电系统芯片或实验室芯片电源等领域。一个典型全固态薄膜锂电池总厚度约十微米, 由正极层、固态电解质层和负极层三部分构成, 可以方便地制作成任意形状, 并且可以避免传统锂电池电解液泄漏的危险。TFLB 中通常可选用金属锂作为负极材料, 而不必担心因锂枝晶引起的界面短路所带来的安全隐患<sup>[4,5]</sup>。LiCoO<sub>2</sub> 由于具有高比容量 ( $\sim 145 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和高工作电压 ( $\sim 3.7 \text{ V}$ ) 而被广泛用作正极层<sup>[6,7]</sup>。自 1992 年美国橡树岭国家实验室首次报道采用磁控溅射技术在 N<sub>2</sub> 气氛下利用 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 靶制备出非晶电解质膜 LiPON 以来, 由于它具有良好的稳定性、宽电化学窗口 (相对于 Li/Li<sup>+</sup>, 0~5.5 V) 等优点, 已使其成为具有竞争性的电解质材料之一<sup>[8,9]</sup>。然而, LiPON 的离子电导率相对较低 (室温下  $1 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )<sup>[10,11]</sup>, 制约了其在 TFLB 中的应用。自 2005 年以来, 很多研究者致力于 LiPON 电解质方面的研究, 尤其在提高锂离子电导率方面做了大量实验, 其中包括 LiPON 电解质沉积条件<sup>[12]</sup>、优化厚度<sup>[13]</sup>和提高 LiPON 中氮 (N) 的掺入量等<sup>[14]</sup>。2015 年, Haruta 等<sup>[15]</sup>

采用偏轴磁控溅射技术研究出超低的 LiPON/LiCoO<sub>2</sub> 界面阻抗 (低至  $8.6 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ), 再一次掀起了国内外研究 LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li 结构全固态锂电池的热潮。Haruta 等<sup>[15]</sup>的研究结果表明, 利用偏轴溅射可以极大地降低 LiPON/LiCoO<sub>2</sub> 界面阻抗, 但 LiPON 电解质的离子电导率却显著降低 ( $7.1 \times 10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )。基于上述研究结果, 本文采用偏轴磁控溅射研究了不同工作气压 (0.5~0.1 Pa) 下生长薄膜对 LiPON 电解质的性质影响。

## 2 实验

### 2.1 薄膜生长和器件制备

实验采用偏轴射频磁控溅射技术 (如图 1) 在高纯 N<sub>2</sub> 气氛中以 Li<sub>3,0</sub>PO<sub>4</sub> 作为靶材沉积 LiPON 电解质薄膜。其中, Li<sub>3,0</sub>PO<sub>4</sub> 靶材的制备: 首先将 Li<sub>3,0</sub>PO<sub>4</sub> 粉末 (纯度 99.99%) 压制成直径为 75 mm 的圆块, 然后经过 750°C 高温烧结 4 h 制得。为了优化电解质层的 Li<sup>+</sup> 电导率, 我们在相同的溅射功率密度 ( $2.7 \text{ W}/\text{cm}^2$ ) 下, 通过在 0.5~0.1 Pa 调节工作气压制备了一系列 LiPON 电解质薄膜, 以此来研究不同工作气压对电解质层 LiPON 离子电导率的影响。

为研究 LiPON 电解质层对 TFLB 性能的影响, 利用已优化的电解质制备了如下结构的电池: Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au/LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li。其中, LiCoO<sub>2</sub> 正极层厚度约为 450 nm, LiPON 电解质层为厚度约 1.49  $\mu\text{m}$  的非晶玻璃态。TFLB 制备步骤如下: (1) 在 Si/SiO<sub>2</sub>/Ti 基片上利用热蒸发

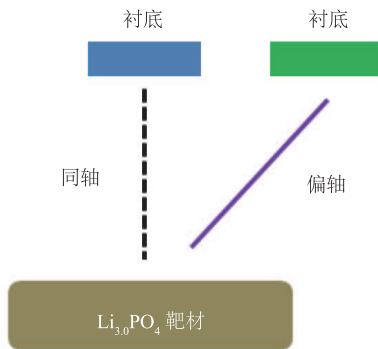


图 1 偏轴射频磁控溅射技术示意图

Fig. 1 Schematic diagram of off-axis RF magnetron sputtering

技术沉积一层厚度约 100 nm 的 Au 薄膜作为集流层；(2) LiCoO<sub>2</sub>、LiPON 和 Li 三个功能层依次沉积在 Au 衬底上。需要指出的是，LiCoO<sub>2</sub> 正极薄膜是利用 LiCoO<sub>2</sub> 靶材作为溅射靶，在高纯氩气 (Ar, 99.99%) 和高纯氧气 (O<sub>2</sub>, 99.99%) 按 Ar : O<sub>2</sub> = 3 : 1 混合的气氛中，以 3.4 W/cm<sup>2</sup> 的功率密度射频溅射制备而成。然后，将制得的 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜在 700°C 高温退火 1 h 获得更好的结晶相。接着，按照已优化的条件将 LiPON 电解质层沉积在 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜上。最后，将金属锂负极利用热蒸发技术沉积在上述薄膜上。

## 2.2 样品表征

实验采用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM: Hitachi, S-4800) 观察薄膜微观结构和厚度。在玻璃基底上制备的表面接触面积为 49 mm<sup>2</sup> 的 Cu/LiPON/Cu 三明治结构，采用电化学交流阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 测定 LiPON 电解质薄膜的 Li<sup>+</sup> 电导率。其中，厚度约 200 nm 的 Cu 电极由射频磁控溅射技术沉积制得。电化学阻抗谱测量采用了电化学工作站 (Zahner Zennium, Germany)，引入一个振幅为 10 mV 的交流电压，通过在 1 Hz 到 5 MHz 的频率范围内测试获得。TFLB 的充放电测试和循环性能采用恒电位/恒电流仪在 3.2~4.2 V 电压窗口通过选定恒定电流密度进行测试。以上实验测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 气压对 LiPON 电解质层离子电导率的影响

通过在玻璃基底上制备的 Cu/LiPON/Cu 三明治结构来研究 LiPON 电解质层 Li<sup>+</sup> 电导率。典型的 LiPON 电解质薄膜厚度约为 2 μm (如图 2)。

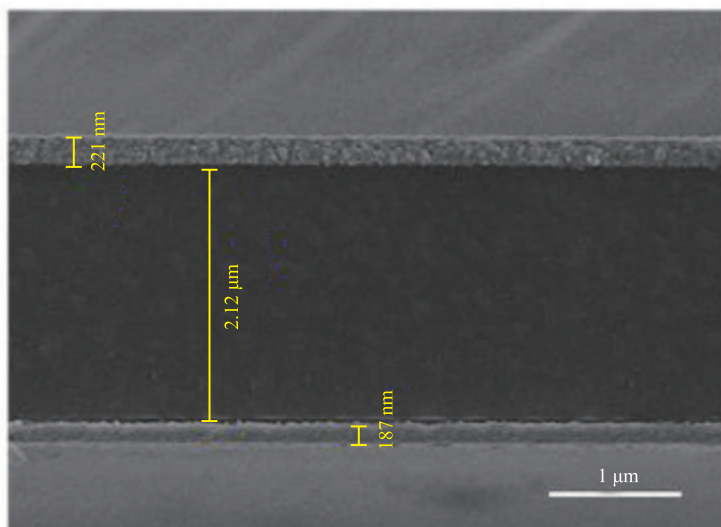
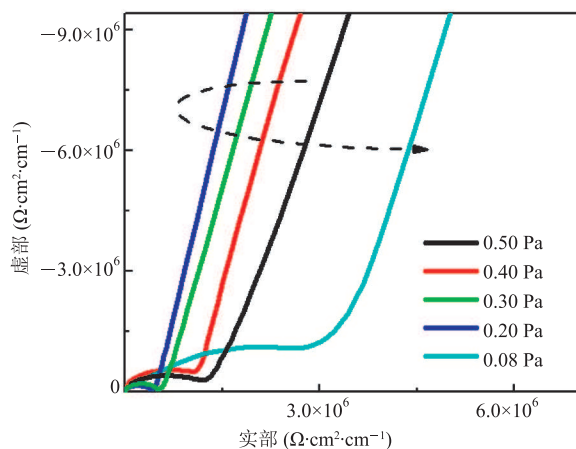


图 2 Cu/LiPON/Cu 结构的扫描式电子显微镜截面图

Fig. 2 SEM cross section view of Cu/LiPON/Cu sandwich structure

图 3(a) 为在不同工作气压下沉积的 LiPON 电解质层的交流阻抗谱。从图 3(a) 图可知, 每一个 LiPON 电解质层对应的交流阻抗谱都由一个高频区的半圆和低频区的直线组成。其中, 高频区的半圆主要由 LiPON 电解质层贡献, 低频区的直线对应于 LiPON 电解质和 Cu 电极界面贡献。因此, 每个样品的电响应可由一个如图 3(b) 中插图所示的等效电路图描述。在该等效电路图中,  $R_1$  代表 Cu 集流体的电阻; CPE-1 表示顶电极和底电极两个 Cu 电极与电解质 LiPON 连接的恒相元件;  $R_2$  与 CPE-2 并联代表 LiPON 电解质的电学响应。LiPON 电解质层的  $\text{Li}^+$  电导率( $\sigma$ )根据尼奎斯特图的高频区部分通过公式计算得到, 即  $\sigma = d / (R_2 \times A)$ 。其中,  $d$  为电解质薄膜厚度;  $A$  为金属接触面积;  $R_2$  为拟合得到的电解质电阻。图 3(a) 中的 EIS 结果表明, LiPON 电解质的  $\text{Li}^+$  电导率随着工作气压减小而增大, 但当工作气压低于 0.2 Pa 时,  $\text{Li}^+$  离子电导率显著减小。因此, LiPON 电解质的最佳工作气压约为 0.2 Pa, 对应的  $\text{Li}^+$  电导率高达  $2.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 3(b) 为在 0.2 Pa 工作气压下制备的 LiPON 薄膜对应的 EIS 谱放大图, 显示了很好的拟合结果。

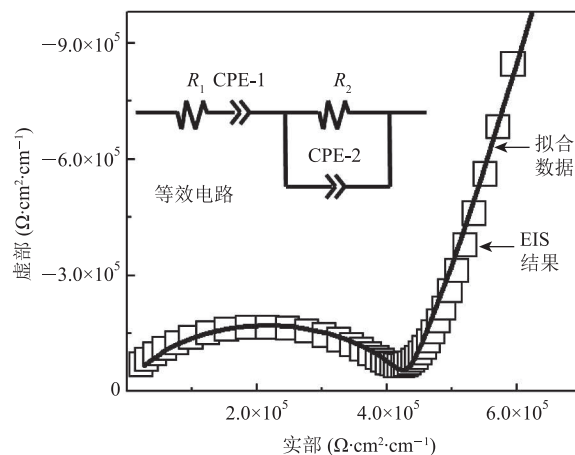


(a) 不同  $\text{N}_2$  气压条件下生长的 LiPON 薄膜对应的 EIS 结果

### 3.2 全固态薄膜锂电池的性能

图 4(a) 和 (b) 分别为经  $700^\circ\text{C}$  退火 1 h 的  $\text{LiCoO}_2$  薄膜截面形貌和拉曼图谱。从图 4(a) 可以发现, 经高温退火的  $\text{LiCoO}_2$  薄膜结晶良好, 无针孔或裂缝等缺陷现象, 而图 4(b) 表明形成了纯的  $\text{LiCoO}_2$  主相。

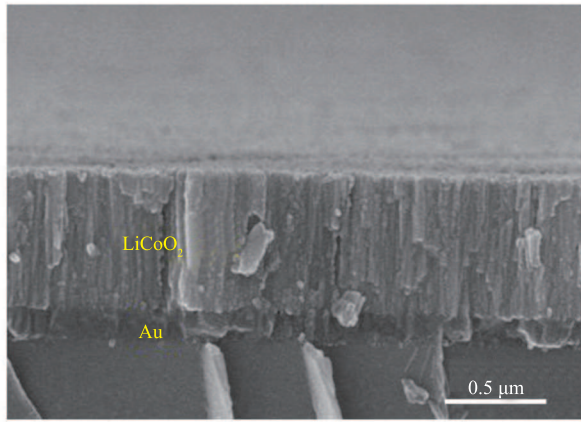
实验测试了  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}/\text{Au}/\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$  结构的 TFLB (图 5) 在 3.2~4.2 V 范围内以不同倍率的充放电曲线, 结果如图 6(a) 所示。放电曲线表明, 电压平台出现在 3.9 V, 这是由于  $\text{LiCoO}_2$  两种结晶相共存引起的。0.1 C 首次放电比容量为  $62.1 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , 非常接近理论极限值  $67 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 。图 6(b) 为 TFLB 在选定倍率下恒流充放电 5 次所对应的放电容量及其循环性能。结果表明, 经过多种倍率循环过程后, TFLB 在 4 C 倍率下的放电比容量仍有  $51.7 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 。尽管高倍率放电容量有所减少, 但在 4 C 的高倍率下, 放电容量保有率仍高达 83.1%。此外, 分别在 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C、4 C 倍率下充放电循环 5 次后, 再以 0.1 C 进行充放电, 容量保有率仍高达 90%。以上结果表明, 采用优化后的 LiPON 固态电解质层制备的 TFLB 具有良好的循环性能和较高的容量保有率。



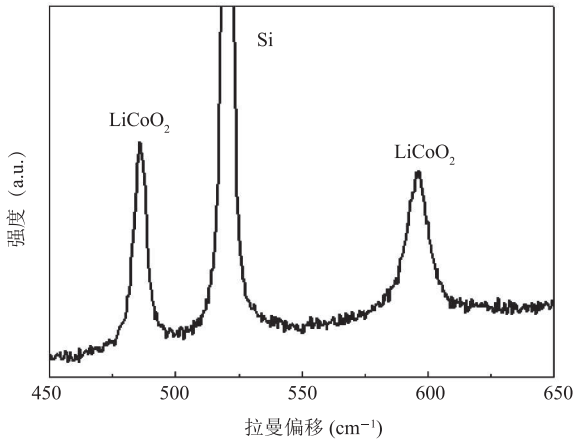
(b) 0.2 Pa 气压下生长的 LiPON

图 3 在不同  $\text{N}_2$  气压条件下偏轴射频磁控溅射生长的 LiPON 薄膜对应的 EIS 结果

Fig. 3 EIS result for Cu/LiPON/Cu samples under selected working pressure



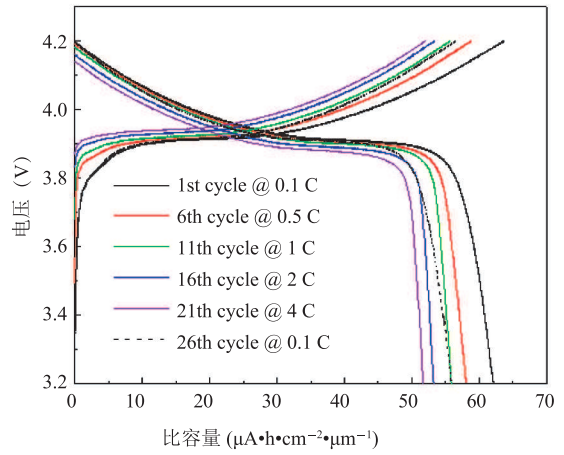
(a) 扫描式电子显微镜截面图



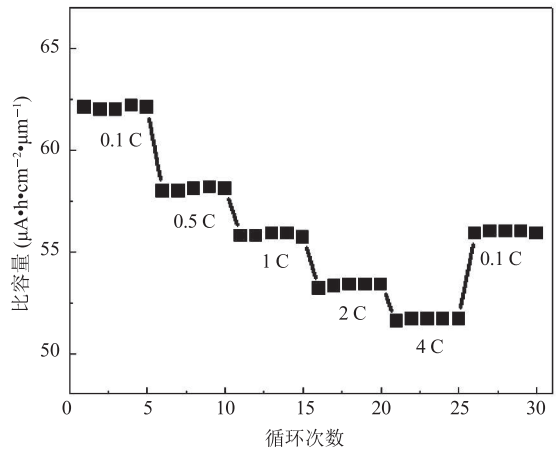
(b) 拉曼图谱

图 4 正极 LiCoO<sub>2</sub> 薄膜的物性表征

Fig. 4 Characteristic for LiCoO<sub>2</sub> cathode



(a) 不同倍率条件下的恒电流放电曲线



(b) 不同倍率充放电循环过程中的容量保持率

图 6 TFLB 的充放电和循环性能测试

Fig. 6 Charge/discharge and cycle test of TFLB

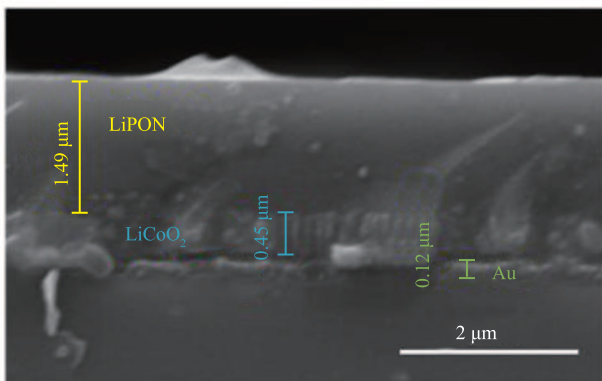


图 5 Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au/LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li 结构 TFLB 的截面 SEM 图

Fig. 5 SEM cross section view of TFLB with Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Au/LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li structure

## 4 讨论

LiPON 固态电解质的 Li<sup>+</sup> 导电率的提升主要是由于引入 N 原子使得磷酸盐中的 P—O—P 和 P=O 分别被 P=N—和 P—N<取代, 形成了如图 7 所示的网络结构。这可以归因于“混合网络形成体效应”和“氮结合效应”的共同效应。本实验改变了溅射过程中 N<sub>2</sub> 气氛的工作气压, 其实是改变了 N 原子取代 O 原子的程度。但制备 TFLB 时, 在 LiCoO<sub>2</sub> 正极上溅射沉积 LiPON 过程中会产生带负电的等离子体。这会

破坏  $\text{LiCoO}_2$  的表面结构, 并导致表面处的  $\text{Li}^+$  空位缺陷。为了降低这一负面效应, 本实验采用偏轴溅射技术成功地缓解了  $\text{Li}^+$  空位缺陷问题, 最终获得了性能良好的 TFLB 器件。同样采用偏轴磁控技术的还有日本东北大学 Haruta 等<sup>[15]</sup>, 他们将  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$  的界面阻抗大幅降低至  $8.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , 是目前世界最高水平, 以此实现了 TFLB 性能提升。然而, 他们制作的 LiPON 本身的离子导电率却仅有  $7.1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 远低于本实验中的  $2.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。并且, 本实验获得的 TFLB 在 0.1 C 条件下首次放电体积比容量高达  $62.1 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , 换算成质量比约为  $135 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , 也大幅超过 Haruta 等<sup>[15]</sup>的  $102 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尽管如此, 为了进一步优化电池的循环性能, 还需要围绕“正极-LiPON 界面”的输运机制进行更加深入的研究, 以获得最佳的锂离子界面传输通道。此外, 制备具有更低电子导电率的 LiPON 薄膜, 以进一步减小该功能层的厚度也是接下来需要努力探索的方向之一。

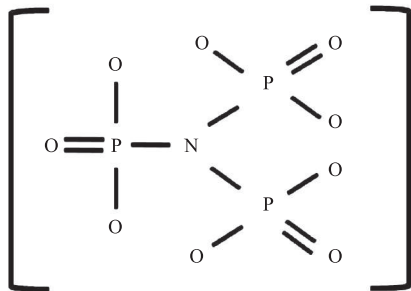


图 7  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  氮化后形成的网络结构

Fig. 7 Network structure of  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  after nitridation

## 5 结 论

本文在  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ti}$  基片上使用偏轴射频磁控溅射技术制备并研究了不同工作气压对 LiPON 电解质薄膜离子电导率的影响。结果表明, 在 0.2 Pa 气压下获得了  $\text{Li}^+$  电导率达到  $2.4 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  的固态电解质层。同时, 将优化后的 LiPON 薄膜

应用于  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$  结构的 TFLB 中发现, 制备的 TFLB 在 0.1 C 倍率下首次放电容量可达  $62.1 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ , 而在高倍率 (4 C) 条件下放电容量依然可达  $51.7 \mu\text{A} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ; 且经过 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C、4 C 倍率条件下各 5 次充放电循环后, TFLB 在 0.1 C 倍率下的容量保有率仍高达 90%, 展示出了良好的器件性能。

## 参 考 文 献

- [1] Notten PHL, Roozeboom F, Niessen RAH, et al. 3D integrated all-solid-state rechargeable batteries & dagger [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(24): 4564-4567.
- [2] Iriyama Y, Kako T, Yada C, et al. Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(31-34): 2371-2376.
- [3] Harb JN, Lafollette RM, Selfridge RH, et al. Microbatteries for self-sustained hybrid micropower supplies [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 104(1): 46-51.
- [4] Imanishi N, Hasegawa S, Zhang T, et al. Lithium anode for lithium-air secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 1392-1397.
- [5] Jee SH, Lee MJ, Ahn HS, et al. Characteristics of a new type of solid-state electrolyte with a LiPON interlayer for Li-ion thin film batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(19-20): 902-906.
- [6] Taguchi N, Akita T, Tatsumi K, et al. Characterization of MgO-coated- $\text{LiCoO}_2$  particles by analytical transmission electron microscopy [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 161-166.
- [7] Matsushita Y, Osaka R, Butsugan K, et al. Strain imaging of a  $\text{LiCoO}_2$  cathode in a Li-ion battery [J].

- Journal of Chemical Physics, 2016, 145(11): 67-74.
- [8] Chung KL, Kim WS, Choi YK. Lithium phosphorous oxynitride as a passive layer for anodes in lithium secondary batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 566(2): 263-267.
- [9] Fu NQ, Duan YD, Fang YY, et al. Facile fabrication of highly porous photoanode at low temperature for all-plastic dye-sensitized solar cells with quasi-solid state electrolyte [J]. Journal of Power Sources, 2014, 271: 8-15.
- [10] Hasegawa S, Imanishi N, Zhang T, et al. Study on lithium/air secondary batteries—stability of NASICON-type lithium ion conducting glass—ceramics with water [J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 371-377.
- [11] Fernando VM. A study of the thin film battery electrolyte lithium phosphorus oxynitride deposited by an ion beam assisted process [D]. Boston: Tufts University, 2003.
- [12] Hamon Y, Douard A, Sabary F, et al. Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LIPON thin films [J]. Solid State Ionics, 2006, 77(3-4): 257-261.
- [13] Amiki Y, Fumihiko S, Kazuo Y, et al. Electrochemical properties of an all-solid-state lithium-ion battery with an in-situ formed electrode material grown from a lithium conductive glass ceramics sheet [J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 583-588.
- [14] Li CL, Zhang B, Zheng WF. Physical and electrochemical characterization of thin films of iron phosphate and nitrated iron phosphate for all-solid-state batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(9): E160-E165.
- [15] Haruta M, Shiraki S, Suzuki T, et al. Negligible “negative space-charge layer effects” at oxide-electrolyte/electrode interfaces of thin-film batteries [J]. Nano Letters, 2015, 15(3): 1498-1502.