

УДК: 538.97+544.651.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВНЕДРЕНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ ЛИТИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНОМ ЛИТИЙ-ИОННОМ АККУМУЛЯТОРЕ МЕТОДОМ РЕЗЕРФОРДОВСКОГО ОБРАТНОГО РАССЕЯНИЯ

© 2024 С. В. Курбатов^{b, **}, Н. С. Мелесов^{a, *}, Е. О. Паршин^a, А. С. Рудый^a,
А. А. Мироненко^c, В. В. Наумов^c, А. М. Скундин^d, В. И. Бачурин^a

^aЯрославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
НИИЦ “Курчатовский институт” Ярославль, 150067 Россия,

^bРоссийский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия

^cЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

^dИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, 119071 Россия

*e-mail: melesovns@mail.ru

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

Поступила в редакцию 03.07.2024 г.

После доработки 27.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Представлены результаты исследования распределения лития в твердотельном тонкопленочном литий-ионном аккумуляторе методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Для анализа использовались ионы He^+ с энергией 1.8 МэВ, рассеянные на угол 165° при условии падения по нормали к поверхности. По величине потерь энергии рассеянных ионов определена концентрация ионов Li в аккумуляторных слоях в заряженном и разряженном состоянии. Показано, что значения концентрации Li, полученные методом РОР и методом гальваностатических измерений совпадают при условии, что удельное сечение торможения на литий ϵ_{Li} в анодном слое в два раза меньше по сравнению с простым веществом.

Ключевые слова: твердотельный тонкопленочный литий-ионный аккумулятор, резерфордовское обратное рассеяние, внедрение и экстракция лития, закон Пейкерта.

DOI: 10.31857/S1028096024110115, EDN: RECNDH

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельный тонкопленочный литий-ионный аккумулятор (ТТЛИА) представляет собой многослойную планарную структуру, состоящую из катода, твердого электролита, анода и двух металлических токоотводов. Толщина отдельных слоев обычно не превышает 2.5 мкм, а толщина всего аккумулятора — не более 10 мкм (без учета подложки и изоляции). Благодаря своей конструкции, ТТЛИА являются удобными тестовыми структурами для изучения процессов, протекающих в литий-ионных аккумуляторах. При исследовании ТТЛИА возможно использование методов, неприменимых к аккумуляторам с жидким электролитом. Это послойный анализ методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) [1–3], растровая (РЭМ) и просвечиваю-

щая электронная микроскопия (ПЭМ). Последняя позволяет проводить исследования слоев на поперечном срезе ламели, выфрезерованной (milled off) сфокусированным ионным пучком (FIB) [4–7] и получать контрастные изображения функциональных слоев после утонения ламели в аргонной плазме [8].

Методы ВИМС, РЭМ и ПЭМ позволяют проводить измерения *in-situ* и наблюдать изменения внутри аккумулятора в процессе его работы. Общий подход *in-situ* методов заключается в регистрации изменений кристаллической структуры, фазового или элементного состава слоев ТТЛИА в заряженном и разряженном состоянии. Так, фазовые переходы в катодном слое LiCoO_2 исследовались методом рамановской спектроскопии на поперечном срезе ТТЛИА [7] и при нормаль-

ном падении лазерного излучения к поверхности слоя [9]. Во втором случае была зарегистрирована последовательность фазовых переходов в зависимости от содержания лития x в $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, которая ранее наблюдалась для жидкостной ячейки [10]. С помощью ПЭМ в комбинации со спектроскопией потерь энергии электронов [8] был обнаружен модифицированный слой в LiCoO_2 со стороны границы с LiPON , который состоял преимущественно из оксидов Li_2O и CoO . Существование модифицированного слоя получило независимое подтверждение в результате элементного оже-картирования поперечного среза ТТЛИА [4]. Авторы предполагают, что модифицированный слой формируется под воздействием ионной бомбардировки в процессе нанесения верхнего слоя LiPON и приводит к неравномерному распределению лития по толщине катода.

Для исследования распределения элементов по слоям ТТЛИА также применялся послойный анализ с использованием времяпролетной вторичной-ионной масс-спектроскопии (ВИМС) [1–2] или оже-спектроскопии [3]. Одной из важнейших задач послойного анализа является исследование межфазных реакций [11], продукты которых значительно увеличивают внутреннее сопротивление тонкопленочных аккумуляторов и ухудшают циклируемость (количество пройденных циклов до отказа). Стоит отметить, что ВИМС и оже-спектроскопия являются одними из немногих методов, с помощью которых можно регистрировать литий напрямую и делать количественные измерения. Однако, послойный анализ является разрушающим методом, поскольку при вытравливании кратера нарушается целостность электролита, что может привести к внутренним утечкам или короткому замыканию. В работе [12] сообщалось о применении спектроскопией ядер отдачи (ERDA), для исследования профиля распределения лития в ТТЛИА со структурой $\text{Au/LiCoO}_2/\text{LATP/Pt}$. Однако, полученные результаты были сильно искажены из-за облучения образца тяжелыми ионами O^{4+} , которые использовались в качестве первичного пучка. Также сообщалось, что профиль распределения и процессы внедрения и экстракции лития в ТТЛИА можно исследовать методом нейтронного профилирования по глубине (НПГ) [13]. Метод был апробирован на образце со структурой $\text{Pt/LiCoO}_2/\text{LiPON/Cu}$, где наблюдали перераспределение концентрации лития в результате его экстракции из катода (LiCoO_2) и осаждения на межфазной границе LiPON/Cu в процессе заряда. Количественный расчет перемещенного лития хорошо согласовался с данными метода гальваностатического

заряда. Несмотря на все возможности метод НПГ слишком дорогой и малодоступный для рутинных исследований. Кроме, того метод НПГ чувствителен только к изотопу лития ^6Li (распространение в природе ^6Li –7.5% и ^7Li –92.5%), который необходимо искусственно вводить в образец на этапе изготовления для усиления сигнала [13]. Из перечисленных методов *in-situ* исследования ТТЛИА наиболее слабо представлены методы, позволяющие отслеживать и количественно оценить перемещение лития внутри ТТЛИА. Развитие таких методов представляет собой актуальную задачу.

Одним из перспективных методов исследования ТТЛИА является спектроскопия резерфордского обратного рассеяния (РОР). Метод РОР выгодно отличается от перечисленных выше методов по трем причинам. Во-первых, метод РОР является неразрушающим, что предоставляет возможность *in-situ* исследования ТТЛИА в процессе работы. Во-вторых, благодаря высокой проникающей способности ионного пучка, в качестве которого используются легкие ионы He^+ или α -частицы, метод РОР позволяет исследовать все слои ТТЛИА без необходимости подготавливать срез или вытравливать кратер. И, наконец, данный метод доступнее, чем НПГ. Однако, метод РОР не позволяет наблюдать литий напрямую ввиду его малого атомного веса. По этой причине, применение метода РОР для исследования ТТЛИА до сих пор было ограниченным и, в основном, сводилось к определению элементного состава отдельных слоев в комбинации с методами чувствительными к литию [14–17].

В настоящей работе мы демонстрируем возможности метода РОР как самостоятельного и информативного инструмента исследования твердотельных тонкопленочных аккумуляторов. На примере исследования тонкопленочного литий-ионного аккумулятора со структурой $\text{Ti/LiCoO}_2/\text{LiPON/Si@O@Al/Ti}$ показано, что метод РОР чувствителен к перемещению лития между слоями катода LiCoO_2 и композитного анода Si@O@Al во время заряда и разряда аккумулятора. Это позволяет *in-situ* исследовать процессы внедрения и экстракции лития внутри ТТЛИА.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения исследования был изготовлен тонкопленочный аккумулятор со структурой $\text{Ti/Si@O@Al(анод)/LiPON(электролит)/LiCoO}_2$ (катод)/ Ti/подложка . Аккумуляторные слои наносились методом ВЧ-магнетронного распыления

через комплект металлических масок. Подробнее технология изготовления аккумуляторов описана в предыдущей работе [18]. В качестве подложки использовалась пластина кремния КЭФ-4.5 (100) со слоем термического окисла толщиной ~ 900 нм. Активная площадь аккумулятора составляла 0.25 см^2 . На рисунке 1а представлена фотография готового образца.

Процессы внедрения и экстракции лития в тонкопленочном литий-ионном аккумуляторе исследовались методом резерфордовского обратного рассеяния на установке K2MV (Нидерланды). Для этого изготовленный образец помещался на столик анализатора и подсоединялся к электрическим выводам (рис. 1б). Электрические выводы через вакуумно-герметичный разъем сообщались с потенциостатом-гальваностатом Р-40Х фирмы Elins (Россия). Вакуумная камера анализатора вместе с образцом откачивалась до давления $\sim 5 \times 10^{-5}$ Па. При этом заряд и разряд проводили в вакуумной камере без разгерметизации.

Было выполнено две серии экспериментов, в ходе которых регистрировались спектры РОР от аккумулятора в заряженном и разряженном состояниях. Спектры снимались в одной и той же точке на верхнем титановом токоотводе аккумулятора при максимально близких параметрах работы установки РОР. В первой серии аккумулятор заряжался и разряжался постоянным током 8 мкА, что соответствует скорости $\sim 1\text{C}$ (соответствует разряду аккумулятора за 1 час), во второй серии использовался ток 4 мкА ($\sim 0.5\text{C}$). После каждой операции заряда или разряда до снятия спектра аккумулятор выдерживался не менее 40 мин для завершения релаксационных процессов. После релаксации измерялось установившееся напряжение разомкнутой цепи. Напряжение

также контролировалась по завершению набора спектра РОР. Для анализа использовались ионы He^+ с энергией 1.8 МэВ. Падение ионного пучка на образец осуществлялось по нормали к поверхности. Угол рассеяния $\theta = 165^\circ$ (рис. 2). Доза экспозиции D измерялась при помощи штатного интегратора тока, который регистрирует заряд, перенесенный ионным пучком на образец. Экспозиция производилась до значения $D = 10$ мкКл при токе ионного пучка 3.5 нА.

Спектры РОР были сопоставлены с результатами моделирования, полученными с использованием программного обеспечения SIMNRA v.7.02 (далее SIMNRA) [19]. Модель образца строилась на основе экспериментально измеренных значений плотности, состава и толщины аккумуляторных слоев. Толщины аккумуляторных слоев измерялись с помощью РЭМ Supra 40 (Carl Zeiss, Германия) на поперечном срезе образца после снятия спектров РОР. Для определения плотности и элементного состава слоя LiCoO_2 , Si@O@Al и LiPON были нанесены на отдельные подложки размером $50 \times 50 \text{ мм}^2$, вырезанные из стандартных кремниевых пластин КЭФ-4.5 (100) со слоем термического окисла. Плотность слоев рассчитывались по формуле $\rho = (m_{\text{пл}} - m_0)/V_{\text{пл}}$, где m_0 — масса исходной подложки, $m_{\text{пл}}$ — масса подложки с нанесенным слоем, $V_{\text{пл}} = d_{\text{пл}} \times S$ — объем слоя. Состав Si@O@Al определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) с помощью приставки EDAX к РЭМ Quanta 3D 200i (FEITM, Нидерланды). Состав литийсодержащих слоев определялся комбинацией методов: EDX — для определения отношений элементов O/Co в слое LiCoO_2 , O/P и N/P в слое LiPON и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) или атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

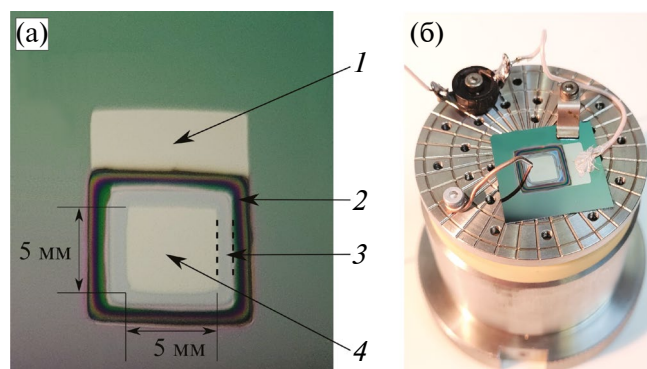


Рис. 1. (а) — Фотография образца ТТЛИА с обозначениями слоев, (б) — образец на столике анализатора РОР: 1 — нижний титановый токоотвод, 2 — граница слоев LiPON/LiCoO_2 , 3 — открытая часть слоя Si@O@Al , 4 — верхний титановый токоотвод.

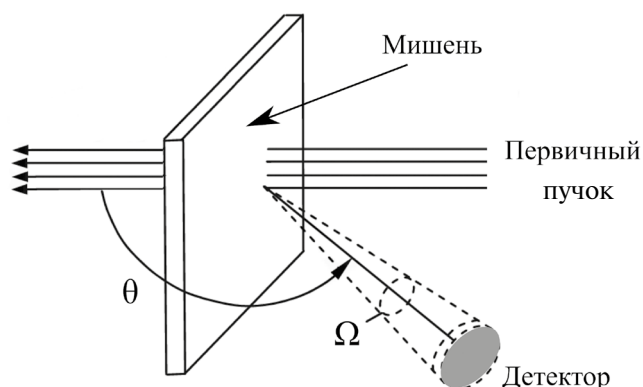


Рис. 2. Схема рассеяния нормально падающего пучка He^+ на ТТЛИА.

(ИСП-АЭС) для определения отношений Li/Co или Li/P . Для анализа методами ИСП-МС или ИСП-АЭС слои, нанесенные на отдельные подложки, растворялись в водном растворе HNO_3 (концентрация 5 моль/дм³) при температуре 50°C. Растворы “ LiCoO_2 ” и “ LiPON ” анализировались с помощью спектрометра ИСП-МС Element2 (Thermo Fisher Scientific, США). Раствор “ LiCoO_2 ” дополнительно анализировался с помощью спектрометра ИСП-АЭС iCAP6300 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) в Курчатовском комплексе химических исследований (ИРЕА). Калибровка в обоих случаях проводилась с использованием стандартных растворов, приготовленных из одноэлементных веществ с разным соотношением Li/Co и Li/P . Были получены следующие соотношения $\text{Li}_{1.1}\text{Co}$ и $\text{Li}_{2.9}\text{P}$ (ИСП МС), $\text{Li}_{1.0}\text{Co}$ (ИСП-АЭС).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Заряд-разрядные характеристики ТТЛИА

На рисунке 3 представлены кривые заряда и разряда аккумулятора, полученные для токов 8

и 4 мкА. При обоих токах напряжение окончания заряда составляло 3.8 В. После релаксации напряжение разомкнутой цепи аккумулятора составляло $U_{oc} = 3.51$ В, для тока $I = 8$ мкА и 3.57 В для тока $I = 4$ мкА. Разряд аккумулятора проводили до 1.5 В, а последующая релаксация сопровождалась ростом напряжения до $U_{oc} = 3.01$ В для $I = 8$ мкА и 2.83 В для $I = 4$ мкА. После снятия спектров РОР наблюдалось незначительное изменение напряжения (U'_{oc}) по сравнению с начальным значением U_{oc} (табл. 1). Это свидетельствует о том, что после анализа аккумулятор не был закорочен. В целом, работоспособность образца оставалась на прежнем уровне, по крайней мере, в условиях высокого вакуума.

По кривым заряд-разряда с помощью формулы $Q = I \times t$ были рассчитаны емкости аккумулятора. Результаты расчета занесены в табл. 1. Зарядная и разрядная емкости, полученные при токе 4 мкА, были больше, чем при токе 8 мкА. Падение разрядной емкости при увеличении тока известно, как закон Пейкерта. Объяснение физического смысла закона Пейкерта применительно к литий-ионным аккумуляторам сводится к двум аспек-

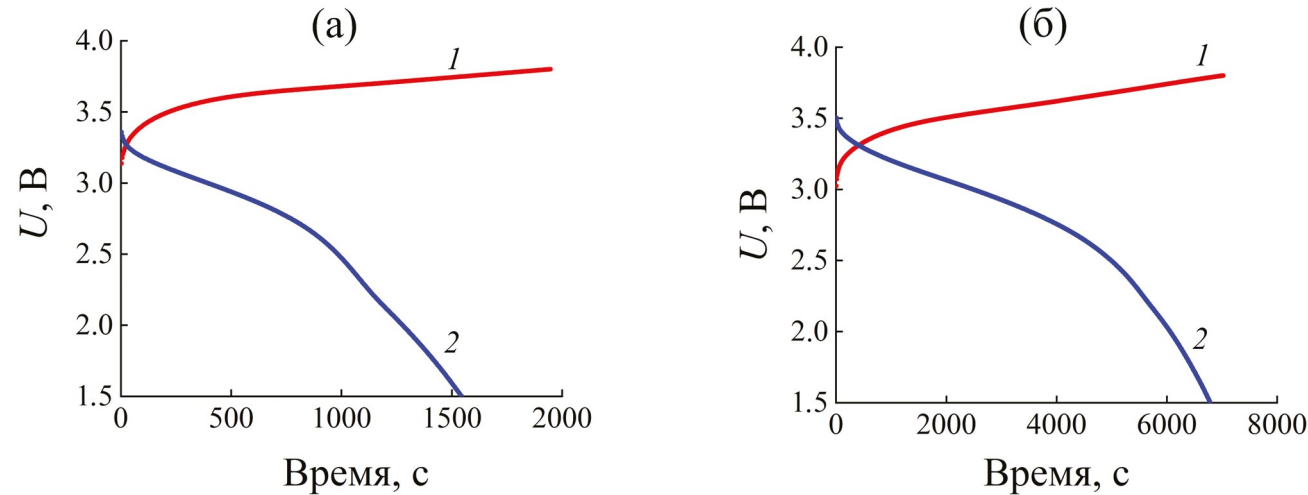


Рис. 3. Заряд-разрядные кривые ТТЛИА со структурой $\text{Ti}/\text{Si}@O@Al(\text{анод})\text{LiPON}(\text{электролит})/\text{LiCoO}_2(\text{катод})/\text{Ti}$: (а) — ток 8 мкА, потенциальное окно 1.5–3.8 В, (б) — ток 4 мкА, потенциальное окно 1.5–3.8 В. (1 — заряд аккумулятора, 2 — разряд).

Таблица 1. Параметры заряда и разряда ТТЛИА в гальваностатическом режиме

I , мкА	Этап	Пределы напряжения, мВ	t , с	Q , мКл	U_{oc} , В	U'_{oc} , В
8	Заряд	3800	1948	15.6	3.51	3.39
	Разряд	1500	1546	12.4	3.01	3.06
4	Заряд	3800	7024	28.1	3.57	3.52
	Разряд	1500	6784	27.1	2.83	2.93

там [20]. Во-первых, из-за медленной диффузии лития часть объема активного материала остается незадействованной в токообразующей реакции и, во-вторых, при увеличении тока увеличивается падение напряжения на внутреннем сопротивлении аккумулятора, что при неизменном потенциальном окне, приводит к сокращению времени разряда.

Качественный анализ спектров РОР

На рисунке 4 представлено изображение поперечного скола образца ТТЛИА. На изображении стрелкой показано направление падения пучка зондирующих частиц. Спектры РОР заряженного и разряженного аккумулятора при токах 8 и 4 мкА представлены на рис. 5. На спектрах заряженного аккумулятора сигнал от LiPON (“Р” — каналы 180–342) смещен влево при неизменной ширине, а сигнал от слоя Si@O@Al (“Si+Al” — каналы 314–370) заметно расширился по сравнению со спектрами разряженного аккумулятора. Особенно это хорошо видно на спектрах для тока 4 мкА. При этом сигнал от верхнего слоя титана (“Ti” — каналы 488–567) и верхняя граница сигнала от слоя Si@O@Al (около 370 канала) остались неизменными. Также хорошо совпадают сигналы от межфазной границы LiCoO₂/нижний токоотвод (левее 150 канала). Следовательно, суммарное содержание химических элементов внутри заряженного и разряженного аккумулятора остается неизменным, а описанные выше изменения могут происходить только за счет перераспределения вещества между слоями. С учетом этого, изме-

нение сигнала от слоя Si@O@Al в заряженном аккумуляторе можно объяснить увеличением количества вещества в данном слое за счет перехода туда “невидимого” в спектре РОР элемента из других слоев ТТЛИА. Таким элементом, очевидно, является литий.

Другой особенностью является уменьшение ширины сигнала от слоя LiCoO₂ (“Co” — каналы 110–300) у заряженного аккумулятора, по сравнению с разряженным. Это свидетельствует об уменьшении вещества в данном слое из-за экстракции лития. Изменение сигнала от слоя LiCoO₂ также заметнее при токе 4 мкА. Вышеупомянутая постоянная ширина сигнала “Р” указывает на отсутствие значительных изменений в содержании лития в слое LiPON после заряда аккумулятора.

Регистрация лития методом РОР имеет прямую аналогию с методикой измерения концентрации водорода в металлах с помощью спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) [21–23]. В представленной методике водород также являлся «невидимым» элементом для спектрометрии ЯОР, но его наличие в металлах косвенно проявлялось через изменение сечения торможения обратно рассеянных протонов [21].

Количественный анализ спектров РОР

Для построения модели исследуемого образца в программе SIMNRA использовались параметры реальных слоев, приведенные в табл. 2. В программе толщина i -го слоя задается параметром t_i (ат./см²), называемым эффективная толщина слоя. Эффективная толщина слоя рассчитывалась следующим образом:

1. Определялась молярная масса i -го слоя:

$$M_i = \sum c_k M_k, \quad (1)$$

где c_k — атомная доля k -го элемента, содержащегося в i -том слое; M_k — молярная масса k -го элемента.

2. Далее рассчитывалась атомная плотность i -го слоя:

$$n_i = \frac{\rho_i N_A}{M_i}, \quad (2)$$

где N_A — число Авогадро, ρ_i — плотность i -го слоя.

3. И наконец, эффективная толщина i -го слоя рассчитывалась по формуле:

$$t_i = n_i d_i. \quad (3)$$

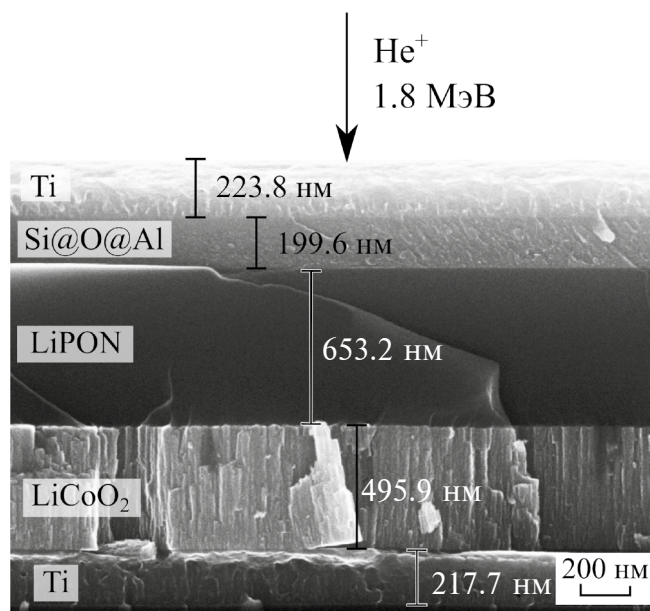


Рис. 4. РЭМ-изображение поперечного скола ТТЛИА.

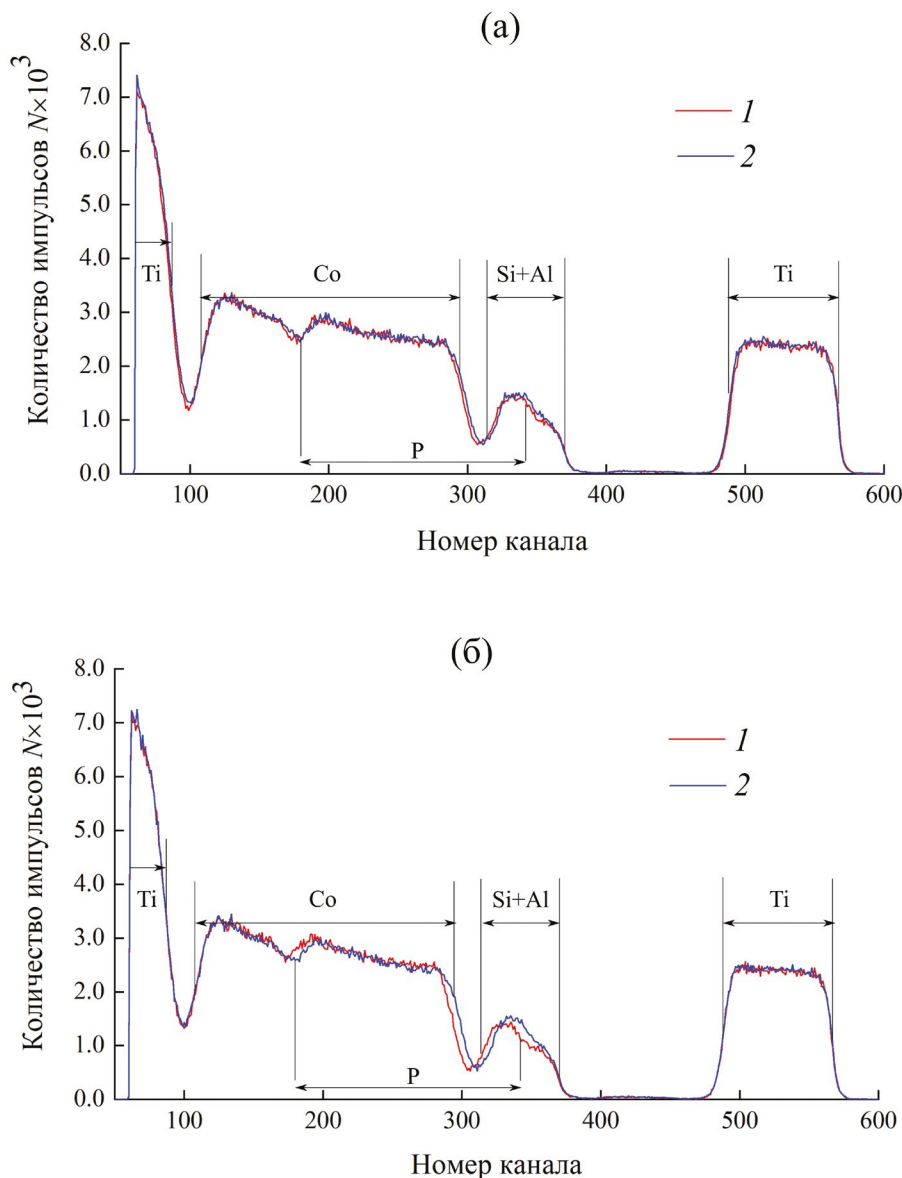


Рис. 5. Спектры резерфордского обратного рассеяния ТТЛИА в заряженном (кривая 1 на рисунке) и разряженном (кривая 2 на рисунке) состояниях; (а) — ток заряда-разряда 8 мкА, (б) — ток 4 мкА. Начальная энергии зондирующих ионов He^+ 1.8 МэВ, доза облучения $D = 10$ мкКл, ширина канала — 2.2376 кэВ.

На поперечном сколе образца (рис. 3) видно, что слой LiCoO_2 имеет шероховатость поверхности, которая передается на вышележащий слой LiPON . Для учета шероховатости в программе SIMNRA использовался штатный инструмент “Surface Roughness”, где для распределения шероховатости, задается параметр “FWHM of thickness distribution”. В нашем случае, данный параметр был определен путем подбора и равнялся 500×10^{15} ат./см².

Далее по сигналу от верхнего титанового токоотвода (каналы 480–570) производилась нормировка смоделированного спектра, в результате

которой доза экспозиции была скорректирована до значения 8.16 мкКл (вместо измеренного интегратором 10 мкКл). Данное несоответствие может быть вызвано приборной погрешностью, связанной с двумя трудно контролируруемыми факторами: во-первых, эмиссией электронов из образца под действием ионного луча, что завышает показания интегратора, во-вторых, мертвым временем анализатора спектра — часть импульсов от детектора может пропускаться. Кроме этого, экспериментальный сигнал от титана может быть занижен по сравнению с моделью, поскольку в программе SIMNRA все слои задаются как аморфные, в то

Таблица 2. Экспериментальные параметры слоев ТТЛИА и параметры, заданные в модели

Слой	Экспериментальные данные				Модель SIMNRA	
	d_i , нм	ρ_i , г/см ³	c_k , ат. %	$t_i \times 10^{15}$ ат./см ²	c_k , ат. %	$t_i \times 10^{15}$ ат./см ²
Ti	224	4.5 [24]	Ti — 100	1268	Ti — 100	1310
Si@O@Al	200	~2.2	Si — 63.6 O — 16 Al — 20.4	1022	Si — 45.4 O — 11.4 Al — 14.6 Li — 27.3 Ar — 1.3	1400
LiPON	653	1.9 ± 0.4	Li — 42.0 P — 14.5 O — 36.4 N — 7.1	5253	Li — 42.0 P — 14.5 O — 36.4 N — 7.1	5900
LiCoO ₂	496	4.5 ± 0.4	Li — 26.6 Co — 26.6 O — 46.8	5375	Li — 38.5 Co — 22.3 O — 39.2	5530
Ti	218	4.5 [24]	Ti — 100	1234	Ti — 100	1234

время как в действительности слой титана обладает поликристаллической структурой с ярко выраженной текстурой [25], что может приводить к частичному каналированию [26]. Однако, как показал анализ, это несоответствие никак не повлияло на относительный расчет перераспределения концентрации лития в слоях Si@O@Al и LiCoO₂.

На конечном этапе, для подгонки модели к экспериментальным данным варьировалось количество лития в слоях LiCoO₂ и Si@O@Al (в одном слое увеличивалось, а в другом на столько же уменьшалось) при сохранении соотношения между остальными элементами. Различия в спектрах РОР разряженного и заряженного аккумулятора хорошо согласовались с переходом 160×10^{15} ат./см² и 320×10^{15} ат./см² лития из LiCoO₂ в Si@O@Al для токов 8 мкА и 4 мкА, соответственно. Сравнение экспериментальных спектров с результатами моделирования представлены на рисунке 6. Умножая количество лития на заряд электрона ($e = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл) и активную площадь аккумулятора 0.25 см², получаем суммарный заряд 6.4 мКл ($I = 8$ мкА) и 12.8 мКл ($I = 4$ мкА). Таким образом, данные РОР, подтверждают достижение более глубокого состояния заряда аккумулятора при меньшем токе.

Однако, полученные значения оказались меньше зарядов, полученных гальваностатическим методом (табл.1). Их отношения 12.4 мКл / 6.4 мКл = 1.94 для тока 8 мкА и

27.1 мКл / 12.8 мКл = 2.12 для тока 4 мкА имеют близкие значения, что может свидетельствовать о наличии систематической ошибки в расчетах. Для нахождения возможного источника ошибки запишем выражение для энергии зондирующего иона, приходящего в детектор с глубины t [26]:

$$E_t = \left(E_0 - t \sum_k c_k \epsilon_k (E_{in}) \right) K - \frac{t \sum_k c_k \epsilon_k (E_{out})}{\cos \beta}, \quad (4)$$

где E_0 — начальная энергия иона He⁺, E_{in} — средняя энергия иона на пути движения от поверхности слоя до обратного рассеяния, E_{out} — средняя энергия иона на пути от обратного упругого рассеяния и до выхода из слоя в направлении детектора, K — коэффициент, показывающий долю энергии, оставшуюся у зондирующего иона после упругого рассеяния, ϵ_k — удельные сечение торможения на k -том химическом элементе, c_k — концентрация k -го химического элемента в слое, β — угол выхода иона из образца. Пусть концентрация лития в слое Si@O@Al увеличилась на δc_{Li} , а концентрация остальных элементов осталась неизменной. Тогда энергия зондирующего иона, прошедшего через слой Si@O@Al, должна измениться на величину:

$$\delta E_t = - \left(K \epsilon_{Li} (E_{in}) + \frac{\epsilon_{Li} (E_{out})}{\cos \beta} \right) t \delta c_{Li}, \quad (5)$$

где ϵ_{Li} — удельное сечение торможения на литии. Изменение энергии δE_t будет пропорционально

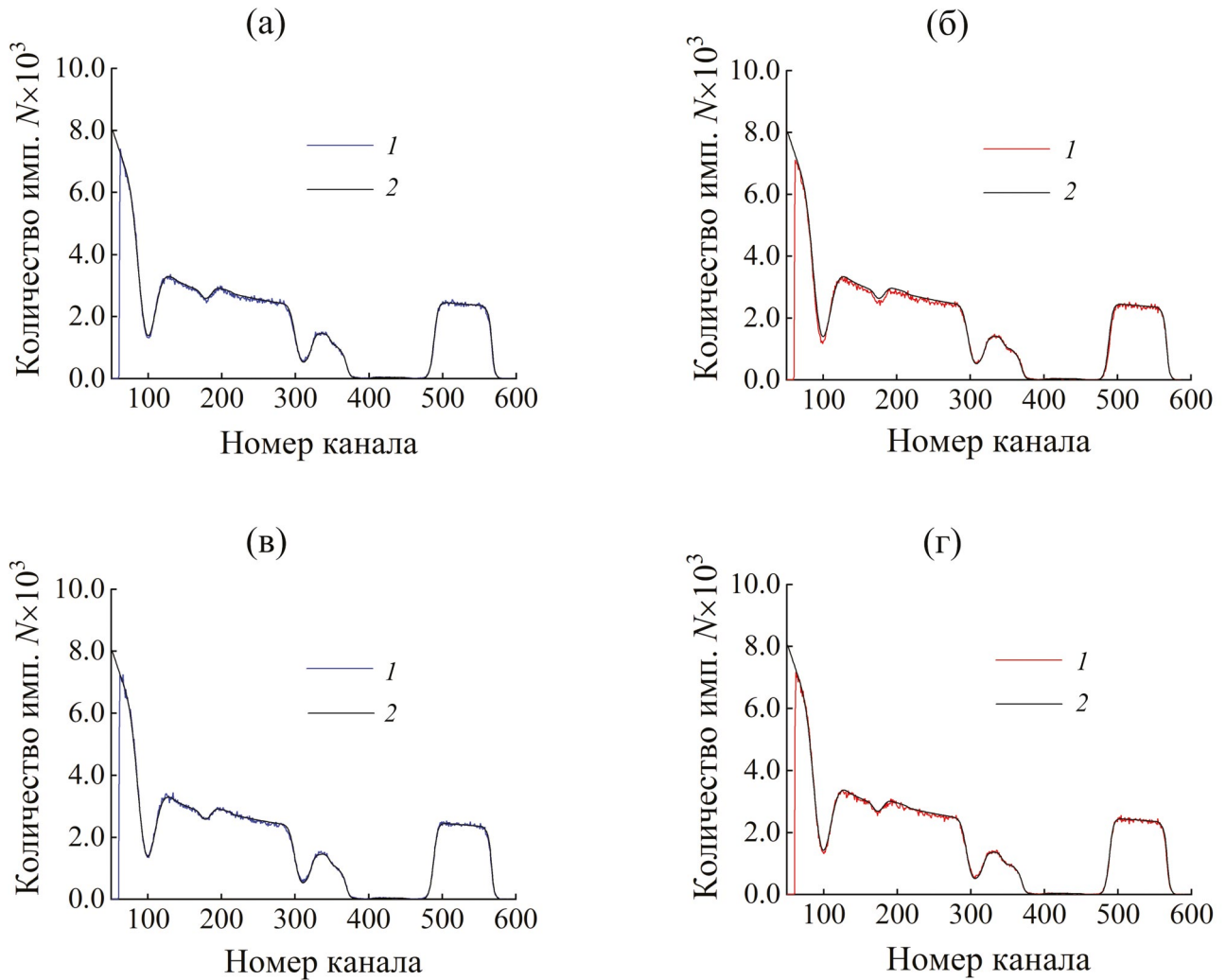


Рис. 6. Сравнение экспериментальных спектров (кривая — 1) с результатами моделирования в программе SIMNRA (рис. 2): (а) — в разряженном состоянии, ток 8 мкА, (б) — в заряженном состоянии, ток 8 мкА, (в) — в разряженном состоянии, ток 4 мкА и (г) — в заряженном состоянии, ток 4 мкА. Ширина канала 2.2376 кэВ, смещение нуля 26 кэВ.

наблюдаемому в спектрах РОР сдвигу сигнала от Si@O@Al. В формуле (5) систематическая ошибка может быть приписана значению ϵ_{Li} . Действительно, для легких элементов может наблюдаться отклонение от правила аддитивности для потери энергии, используемое в формуле (4) [27]. Это вызвано тем, что в разных соединениях валентные электронные орбитали могут иметь разную пространственную конфигурацию, что обычно приводит к уменьшению ϵ в химических соединениях по сравнению с простым веществом. Этот эффект существенен именно для лёгких химических элементов, так как у них валентные электроны составляют значительную долю электронной оболочки, а с увеличением массы эффект быстро перестаёт быть заметным. Литий имеет всего три электрона, и потому изменение его элек-

тронной конфигурации может сильно изменять ϵ_{Li} в (5), что и может приводить к вышеописанной систематической погрешности. Таким образом, для учета систематической ошибки в формулу (5) необходимо ввести поправочный коэффициент (A_{Li}), который для ионов He^+ с энергии 1.8 МэВ равен двум.

$$\delta E_t = -\frac{1}{A_{Li}} \left(K \epsilon_{Li}(E_{in}) + \frac{\epsilon_{Li}(E_{out})}{\cos \beta} \right) t \delta c_{Li}. \quad (6)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом резерфордовского обратного рассеяния проведено исследование многослойной структуры ТТЛИА, состоящей из анода Si@O@Al, электролита LiPON, катода LiCoO₂ и электродов Ti

в заряженном и разряженном состоянии. В спектрах заряженного аккумулятора, в сравнении с разряженным, наблюдались сдвиги сигналов, связанные с уменьшением плотности LiCoO_2 и, одновременно увеличением плотности Si@O@Al . Изменения плотности хорошо согласуются с переносом ионов лития во время заряда аккумулятора, связанном с экстракцией лития из LiCoO_2 и внедрением его в Si@O@Al . Таким образом, метод РОР позволяет *in-situ* исследовать процессы внедрения и экстракции лития в тонкопленочном литий ионном аккумуляторе.

На основе экспериментальных данных, были построены модели заряженного и разряженного аккумулятора и выполнено моделирование спектров РОР в программе SIMNRA v7.02. Результаты моделирования имели хорошее согласие с экспериментальными спектрами РОР, что позволило оценить количество переносимых ионов лития между слоями LiCoO_2 и Si@O@Al . Заряд, переносимый ионами лития, оказался в два раза меньше, чем рассчитанный из гальваностатического цикла. Такое расхождение может быть объяснено существованием систематической погрешности моделирования спектров РОР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ЯргУ № FENZ-2024-0005. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Курчатовского комплекса химических исследований (ИРЕА) за исследования методом индуктивно связанной плазмы раствора LiCoO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cras F.L., Pecquenard B., Dubois V., Phan V.P., Guy-Bouyssou D. // Adv. Energy Mater. 2015. V. five. №19. P. 1501061. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501061>
2. Iida S.I., Terashima M., Mamiya K., Chang H.Y., Sasaki S., Ono A., Kimoto T., Miyayama T. // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2021. V. 39. № 4. <https://doi.org/10.1116/6.0001044>
3. Jeong E., Hong C., Tak Y., Nam S.C., Cho S. // Journal of power sources. 2006. V. 159. №1. P. 223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.042>
4. Uhart A., Ledeuil J.B., Pecquenard B., Le Cras F., Proust M., Martinez H. // ACS applied materials & interfaces. 2017. V. 9. № 38. P. 33238. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07270>
5. Masuda H., Ishida N., Ogata Y., Ito D., Fujita D. // Journal of Power Sources. 2018. V. 400. P. 527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.040>
6. Yamamoto K., Iriyama Y., Asaka T., Hirayama T., Fujita H., Nonaka K., Miyahara K., Sugita Y., Ogumi Z. // Electrochemistry communications. 2012. V. 20. P. 113.
7. Oukassi S., Bazin A., Secouard C., Chevalier I., Poncet S., Poulet S., Boissel J.-M., Geffraye F., Brun J., Salot R. // 2019 IEEE IEDM. 2019. P. 26.1.1–26.1.4. <https://doi.org/10.1109/IEDM19573.2019.8993483>
8. Wang Z., Santhanagopalan D., Zhang W., Wang F., Xin H.L., He, K., Li J., Dudney N.J., Meng Y.S. // Nano letters. 2016. V. 16. № 6. P. 3760–3767. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01119>
9. Matsuda Y., Kuwata N., Okawa T., Dorai A., Kamishima O., Kawamura J. // Solid State Ionics. 2019. V. 335. P. 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.02.010>
10. Inaba M., Iriyama Y., Ogumi Z., Todzuka Y., Tasaka A. // Journal of Raman spectroscopy. 1997. V. 28. № 8. P. 613–617. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199708\)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199708)28:8<613::AID-JRS138>3.0.CO;2-T)
11. Chen C., Jiang M., Zhou T., Rajmakers L., Vezhlev E., Wu B., Schüllli T.U., Danilov D.L., Wei Y., Eichel R.-A., Notten P.H. // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. № 13. P. 2003939. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003939>
12. Tsuchiya B., Morita K., Nagata S., Kato T., Iriyama Y., Tsuchida H., Majima T. // Surface and Interface Analysis. 2014. V. 46. № 12–13. P. 1187–1191. <https://doi.org/10.1002/sia.5620>
13. Oudenhoven J.F. M., Labohm F., Mulder M., Niessen R.A. H., Mulder F.M., Notten P. // Advanced Materials. 2011. V. 35. № 23. P. 4103–4106. <https://doi.org/10.1002/adma.201101819>
14. Mathayan V., Morita K., Tsuchiya B., Ye R., Baba M., Primetzhofer D. // Materials Today Energy. 2021. V. 21. P. 100844. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100844>
15. Wang B., Bates J.B., Hart F.X., Sales B.C., Zuhr R.A., Robertson J.D. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 10. P. 3203. <https://doi.org/10.1149/1.1837188>
16. Lee S.J., Baik H.K., Lee S.M. // Electrochemistry Communications. 2003. V. 5. № 1. P. 32–35. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00528-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00528-3)
17. Fujibayashi T., Kubota Y., Iwabuchi K., Yoshii N. // AIP Advances. 2017. V. 7. № 8. <https://doi.org/10.1063/1.4999915>
18. Рудый А.С., Мироненко А.А., Наумов В.В., Федоров И.С., Скундин А.М., Торцева Ю.С. // Микроэлектроника. 2021. Т. 50. № 5. С. 370–375. <https://doi.org/10.31857/S0544126921050057>

19. Mayer M. SIMNRA User's Guide. Germany: Max-Planck Institut für Plasmaphysik, 2011. 220 p.
20. Альвиев Х.Х. // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. № 4. С. 225–227.
21. Востриков В.Г., Каменских А.И., Ткаченко Н.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 1. С. 28–35.
<https://doi.org/10.31857/S1028096020010203>
22. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Куликаускас В.С., Малюков Е.Е., Моломин В.И., Потапенко Е.М., Романовский Е.А., Серков М.В. // Известия РАН. Серия физическая. 2008. Т. 72. № 7. С. 1028–1030.
23. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Дьячковский А.П., Машкова Е.С., Немов А.С., Сорокин А.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2006. № 4. С. 9–13.
24. Кикоин И.К. Таблицы физических величин. Справочник. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
25. Kurbatov S.V., Rudy A.S., Naumov V.V., Mironenko A.A., O.V. Savenko O.V., Smirnova M.A., Mazaletskiy L.A., Pukhov D.E. // Russian Microelectronics. 2024. V. 53. № 3. P. 202–216.
DOI:<https://doi.org/10.1134/S1063739724600250>
26. Chu W.K. Backscattering spectrometry. Academic Press, 1978. 384 p.
27. Ziegler J.F., Manoyan J.M. The stopping of ions in compounds // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research. B. 1988. V. 35. № 3–4. P. 215–228.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90273-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90273-X)

Investigation of Intercalation and De Intercalation of Lithium Ions in Thin-Film Lithium-Ion Battery by Rutherford Backscattering Spectrometry

S. V. Kurbatov², N. S. Melesov¹ *, E. O. Parshin¹, A. S. Rudy¹, A. A. Mironenko³, V. V. Naumov³,
A. M. Skundin⁴, V. I. Bachurin⁵

¹Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute” Yaroslavl, 150067 Russia

²RUDN University, Moscow, 117198 Russia

³Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

⁴A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia

*e-mail: melesovns@mail.ru

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

This paper presents an in-situ study of lithium distribution in an all-solid-state thin-film lithium-ion battery by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS). Helium ions ($^4\text{He}^+$) with energy 1.8 MeV were used in the experiment under conditions of normal falling to the surface. The angle of ion scattering was 165° . Based on the energy loss of scattered ions, the lithium concentration in the battery layers was obtained in both the charge and discharge state. It was found that the lithium concentrations obtained using RBS and the galvanostatic method coincide numerically, provided that the $^4\text{He}^+$ stopping cross section for lithium in anode layer were two times smaller than for single element.

Keywords: all-solid-state thin-film lithium-ion battery, rutherford backscattering spectrometry, intercalation and deintercalation of lithium ions, Peukert's law.