

**DEPOSITION OF THIN FILMS OF SOLID ELECTROLYTE LiPON
IN A VAPOR-GAS MEDIUM ($\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ar-N}_2$) ACTIVATED
BY A LOW-PRESSURE ARC**

*Alexander Sergeevich Kamenetskikh^a, Nikolay Vasilyevich Gavrilov,
Alexey Anatolyevich Ershov, Petr Vasilyevich Tretnikov*

Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen str. 106, 620016, Yekaterinburg, Russia

^a alx@iep.uran.ru

ABSTRACT

Thin films of solid-state lithium-ion electrolytes are promising for use in small-sized autonomous power sources, elements of micro- and nanoelectronics. The high rate of vacuum-plasma synthesis ($\sim 0.5 \mu\text{m/h}$) of lithium phosphor-oxynitride (LiPON) films with ionic conductivity of $\sim 2 \cdot 10^{-6} (\text{Ohm} \cdot \text{cm})^{-1}$ is provided by the method of anodic evaporation of Li_3PO_4 in a low pressure arc [1]. The microstructure and ionic conductivity of LiPON films are significantly affected by the fraction of free lithium in the vapor flow, which is controlled by changing the frequency of interaction of electrons with evaporated particles. This paper presents the results of studying the conditions of anodic evaporation of Li_3PO_4 in an electron flow from a discharge plasma with a self-heating hollow cathode and the effect of free lithium in a vapor-gas mixture on the properties of deposited LiPON films.

KEYWORDS

LiPON solid electrolyte; anodic evaporation; ionic conductivity.

**ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА LiPON
В ПАРОВАЗОВОЙ СРЕДЕ ($\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{Ar-N}_2$), АКТИВИРУЕМОЙ
ДУГОЙ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Александр Сергеевич Каменецких^а, Николай Васильевич Гаврилов,
Алексей Анатольевич Ершов, Петр Васильевич Третников*

Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

^a alx@iep.uran.ru

АННОТАЦИЯ

Тонкие пленки твердотельных литий-ионных электролитов перспективны для использования в малогабаритных автономных источниках питания для элементов микро- и нанoeлектроники. Высокая скорость вакуумно-плазменного синтеза ($\sim 0,5 \text{ мкм/ч}$) пленок фосфор-оксинитрида

лития (LiPON) с ионной проводимостью $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ (Ом·см)⁻¹ обеспечивается методом анодного испарения Li₃PO₄ в дуге низкого давления. На микроструктуру и ионную проводимость пленок LiPON в значительной степени влияет доля свободного лития в потоке пара, которая регулируется изменением частоты взаимодействия электронов с испаряемыми частицами. В данной работе представлены результаты исследования условий анодного испарения Li₃PO₄ в потоке электронов из плазмы разряда с самонакаливаемым полым катодом и влияния свободного лития в парогазовой смеси на свойства осаждаемых пленок LiPON.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Твердый электролит; LiPON; анодное испарение; ионная проводимость.

Введение

В последние годы достигнуто значительное повышение безопасности и надежности полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов с твердым электролитом [1]. Особый интерес представляет развитие полностью твердотельных тонкопленочных устройств в качестве источников энергии различных микроэлектронных устройств. Такие источники состоят из многослойных структур с тонкими пленками анода, катода и твердого электролита.

На сегодняшний день одним из перспективных твердых электролитов является фосфор-оксинитрид лития (LiPON) [2]. Он обладает аморфной структурой и устойчив в контакте с Li, что предотвращает рост дендритов [3], позволяет сформировать пленки без микроструктурных дефектов и зернограничного сопротивления, снижающих проводимость по ионам Li [4].

Ионная проводимость пленок, полученных в [5] методом ВЧ-магнетронного распыления Li₃PO₄ в среде N₂ при комнатной температуре составила $\sim 3,3 \cdot 10^{-6}$ См/см. Многочисленные исследования влияния условий синтеза пленок (давление азота, температура образцов, энергия ионов, бомбардирующей растущую пленку) на ионную проводимость LiPON не привели к однозначным результатам [6]. Теоретическое исследование, проведенное методом молекулярной динамики [7], позволило разрешить ряд противоречий

в экспериментальных данных. Основные выводы работы [7] сводятся к тому, что увеличение ионной проводимости обеспечивается повышением подвижности ионов Li⁺ и достигается: 1) образованием связей между структурными элементами с внедренным азотом (Li(O,N)₄ и P(O,N)₄), 2) замещением O на менее электроотрицательный N, приводящим к ослаблению взаимодействия с Li⁺, 3) введением избыточного количества Li. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал о влиянии внедренного азота на свойства LiPON (например, [8–13]), тогда как число работ, посвященных получению пленок с избыточной концентрацией Li, весьма ограничено.

Для увеличения концентрации Li в пленках LiPON распыляемую мишень Li₃PO₄ легируют Li₂O [14, 15]. При увеличении мольного соотношения Li₂O/Li₃PO₄ до 2/1 отмечался рост ионной проводимости пленок до $6,4 \cdot 10^{-6}$ См/см [15]. При большем количестве Li₂O ионная проводимость снижалась до $2,1 \cdot 10^{-6}$ См/см и наблюдалась сегрегация Li с образованием сферических включений, вокруг которых происходило разрушение пленки. В работе [16] пленки с повышенным соотношением Li/P ($\sim 3,8$) были получены вне активной области магнетронного разряда. Несмотря на экстремально низкие значения отношения N/P (менее 0,1) ионная проводимость пленок достигала $6,7 \cdot 10^{-6}$ См/см, что объяснялось формированием структуры,

характеризующейся повышенной подвижностью ионов. Необходимо отметить, что все приведенные экспериментальные данные относятся к пленкам, полученным методом ВЧ-магнетронного распыления с низкой производительностью (~ 50 нм/ч для LiPON).

В настоящей работе для получения пленок LiPON со скоростью $\sim 0,5$ мкм/ч использован метод реакционного анодного испарения Li_3PO_4 стехиометрического состава в дуге низкого давления [17]. Цель исследований заключалась в изучении влияния концентрации свободного Li в потоке осаждаемых частиц на ионную проводимость пленок. Изменение концентрации свободного Li достигается изменением частоты взаимодействия потока электронов, поступающих из плазмы разряда, с парами Li_3PO_4 . Приводятся результаты измерения состава парогазовой плазмы и свойств пленок LiPON, полученных в широком диапазоне изменения доли свободного лития в потоке частиц.

1. Методика эксперимента

Использованный метод получения пленок твердого электролита LiPON основан на термическом испарении Li_3PO_4 в Ar/ N_2 плазме дуги низкого давления. Высокая интенсивность испарения позволяет достигать скоростей осаждения пленок, на порядок величины больше скоростей, обеспечиваемых методом магнетронного распыления [17]. Метод обеспечивает независимую регулировку температуры испарителя и, соответственно, давления паров Li_3PO_4 , и частоты соударений электронов с паром в плазме дугового разряда, обеспечивающих повышение концентрации свободного лития в плазме. Испаренные частицы из анода-тигля поступают в разрядный промежуток дуги, где взаимодействие с электронами приводит к диссоциации молекул Li_3PO_4 и появлению свободного Li в потоке частиц, осаждающихся на подложки. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

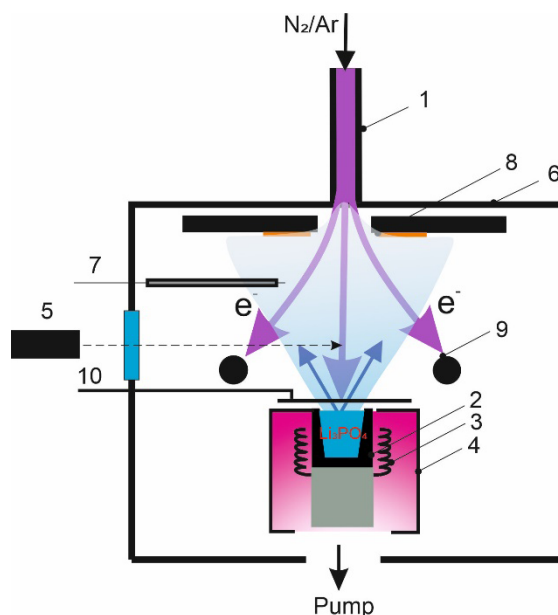


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – самонакаливаемый полый катод; 2 – анод-тигель; 3 – термокатод; 4 – экран;
5 – спектрометр; 6 – вакуумная камера; 7 – ленгмюровский зонд; 8 – держатель образцов;
9 – дополнительный анод; 10 – заслонка

Fig. 1. Scheme of the experimental installation:

1 – self-heated hollow cathode; 2 – anode-crucible; 3 – thermionic cathode; 4 – screen;
5 – spectrometer; 6 – vacuum chamber; 7 – Langmuir probe; 8 – samples holder; 9 – additional anode; 10 – shutter

Пленки LiPON получали в газоразрядной системе с самонакаливаемым полым катодом (СНПК) 1 и анодом-тиглем 2. Нагрев анода-тигля до температур, при которых происходит испарение размещенного внутри порошка Li_3PO_4 (массовая доля 99,5%), осуществлялся как во вспомогательном разряде с прямонакальным катодом 3, так и в основном разряде с СНПК. Основная мощность (до 350 Вт), выделяющаяся на аноде-тигле, обеспечивалась разрядом с прямонакальным катодом 3, тогда как доля мощности, подводимой из разряда с СНПК, была на порядок величины меньше. Плазма вспомогательного разряда была локализована экраном 4, который исключал ее взаимодействие с парами Li_3PO_4 . Диссоциацию паров обеспечивал поток электронов из плазмы разряда с СНПК. Ток основного разряда (0–3 А) и мощность вспомогательного разряда регулировались независимо, что позволяло изменять частоту соударений электронов с частицами пара при постоянстве мощности нагрева и давления пара. Температуру анода-тигля контролировали хромель-алюмелевой термопарой.

Плазму разряда исследовали методом оптической эмиссионной спектроскопии и зондовой диагностики. Спектрометр 5 высокого разрешения HR4000 (OceanOptics) со спектральным диапазоном 200–1100 нм был установлен на боковой поверхности вакуумной камеры 6, расстояние от оси газоразрядной системы до входной апертуры прибора составляло 350 мм. Потенциал и электронную температуру плазмы измеряли с помощью собирающего лэнгмюровского зонда 7, изготовленного из W проволоки диаметром 0,6 мм. Зонд размещался внутри керамического экрана, исключаяющего прямое осаждение паров. Перед каждым измерением поверхность зонда очищали разогревом до высоких температур. За время одного цикла измерений (не более 1 с) фиксировалось 20 зондовых характеристик, параметры плазмы определяли как средние значения.

Пленки LiPON получали при давлении смеси газов Ar/N_2 0,3 Па, парциальное давление N_2 составляло 0,2 Па. Газ подавали

в рабочий объем через СНПК. Пленки осаждали на полированные подложки диаметром 20 мм, изготовленные из стали 12X18H10T. Подложки размещали на держателе 8, установленном на расстоянии 12 см от анода-тигля.

Перед осаждением пленок подложки очищали в ультразвуковой ванне в растворе ацетона и высушивали в потоке N_2 . Вакуумную камеру откачивали до давления $1 \cdot 10^{-3}$ Па турбомолекулярным насосом с быстротой действия 500 л/с. Ионную очистку подложек проводили в течение 10 мин в Ar плазме разряда, поддерживаемого между СНПК и дополнительным анодом 9. Плотность тока и энергия ионов составляли 3 мА/см² и ~500 эВ. Разогрев тигля до рабочих температур проводился в разряде с прямонакальным катодом при закрытой заслонке 10. Пленки наносили со скоростью ~0,5 мкм/ч испарением Li_3PO_4 из твердой фазы.

После осаждения пленок образцы перемещали в установку с магнетронной распылительной системой и наносили контактный слой 12X1810T. Ионную проводимость пленок LiPON в полученных симметричных конденсаторных структурах измеряли методом электрохимической импедансной спектроскопии [18] с помощью потенциостата Р-45Х (Черноголовка, Россия). Амплитуда сигнала составляла 0,15 В, диапазон изменения частоты $0,3\text{--}1 \cdot 10^6$ Гц.

2. Результаты эксперимента

Нас рис. 2 показана зависимость температуры анода-тигля (T), разогреваемого во вспомогательном разряде с прямонакальным катодом, от мощности нагрева тигля. При максимальной мощности нагрева (350 Вт) температура тигля достигает 1100 К, что ниже температуры плавления Li_3PO_4 (~1500 К [19]). Поскольку порошок Li_3PO_4 нагревается косвенным образом, можно заключить, что испарение происходит из твердой фазы. При переходе в жидкое состояние навеска приобретает форму сферы, поскольку Li_3PO_4 не смачивает графит.

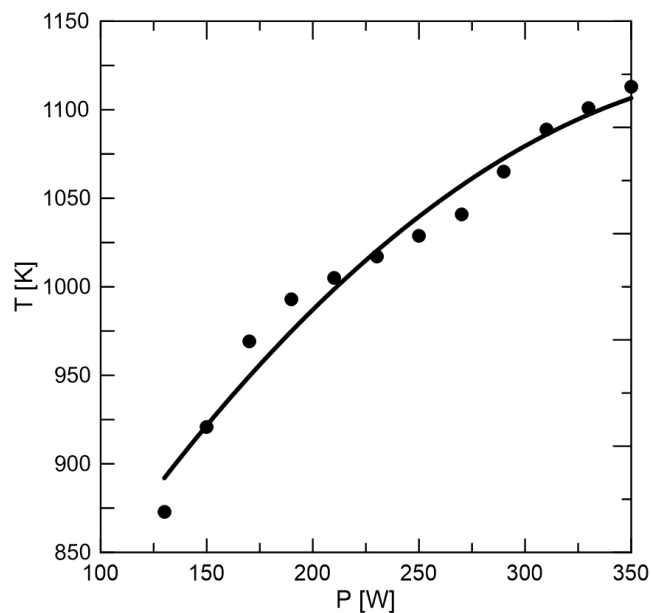


Рис. 2. Зависимость температуры анода-тигля от мощности разряда с прямонакальным катодом

Fig. 2. Dependence of the temperature of the anode-crucible on the discharge power with a thermionic cathode

Сублимация материала при рабочих температурах приводит к появлению паров, концентрацию свободного Li в которых определяли с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии.

Для возбуждения частиц поддерживали разряд с током 5 А между СНПК 1 и дополнительным анодом 9 (см. рис. 1). Обзорный спектр оптической эмиссии плазмы показан на рис. 3.

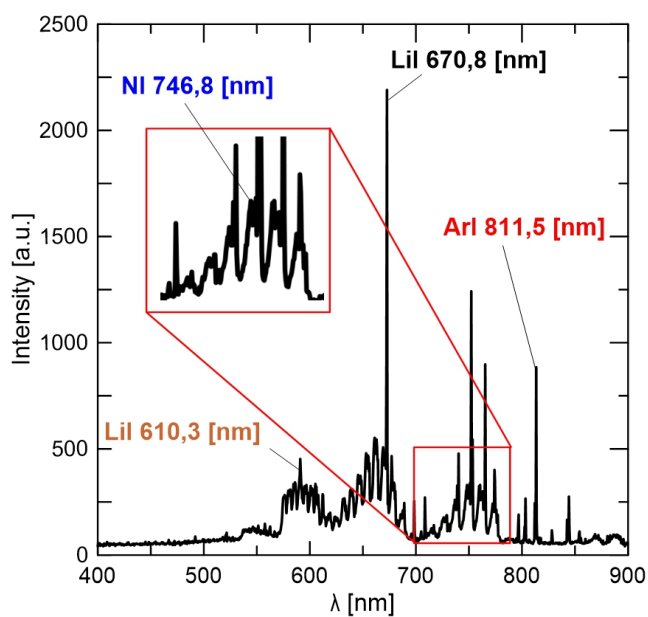


Рис. 3. Обзорный спектр оптической эмиссии плазмы

Fig. 3. Overview spectrum of optical plasma emission

Наиболее интенсивная линия Li (670,8 нм) в спектре соответствует переходу атома Li в основное состояние $2p^0 \rightarrow 2S_{1/2}$ с энергией верхнего уровня 1,84 эВ. Увеличение температуры анода-тигля (мощности разряда между прямонакальным катодом 3 и анодом-тиглем 4) сопровождается монотонным ростом интенсивности линии (рис. 4) в соответствии с законом для давления насыщенных паров (P) [20]:

$$\lg P = A + B \cdot T + C/T + D/T^2 + E \lg T. \quad (1)$$

Скорость испарения Li_3PO_4 , оцененная по убыли массы материала в тигле, составила $1,4 \cdot 10^{-2}$ г/(м²·с) при мощности разряда 350 Вт. Давление паров, рассчитанное из закона Герца-Кнудсенда [21], в рабочем диапазоне температур тигля (850–1100 К) изменяется от 0,66 до 0,74 Па. Значения констант A , B , C , D и E , определенные из экспериментальных данных, составили $A = -1,65$; $B = -4,08 \cdot 10^{-9}$; $C = 0,01$; $D = -1,97$; $E = 0,5$. Зависимость, приведенная на рис. 4, характеризует изменение концентрации свободного Li с увеличением давления паров.

Степень разложения паров Li_3PO_4 увеличивается при замыкании части тока основного разряда на анод-тигель через область с повышенным давлением пара. Ток электронов регулировали независимо в диапазоне 0–3 А, а сопутствующее увеличение мощности нагрева анода-тигля компенсировали снижением мощности разряда с прямонакальным катодом, поддерживая постоянство температуры анода-тигля. Для оценки изменения концентрации свободного Li в широком диапазоне значений тока основного разряда использовался метод оптической актинометрии [22]. Метод позволяет выявить влияние дополнительных факторов на концентрацию возбужденных частиц, исклю-

чая влияние изменения плотности плазмы с ростом тока разряда. Для сравнительного анализа использовали линию Ar (811,5 нм), соответствующую состоянию с близким для Li сечением возбуждения [23, 24]. Зависимость отношения интенсивностей линий Li (670,8 нм) и Ar (811,5 нм) от тока разряда между СНПК и анодом-тиглем приведена на рис. 5. Из полученных данных следует, что концентрация свободного Li в парогазовой плазме монотонно возрастает при увеличении тока электронов из разряда с СНПК, причем наиболее значительное усиление диссоциации паров Li_3PO_4 происходит вблизи значения тока ~ 1 А. Доля свободного Li в потоке пара оценивалась как отношение концентрации Li и пара Li_3PO_4 , определенное из экспериментальных данных с использованием соотношения (1).

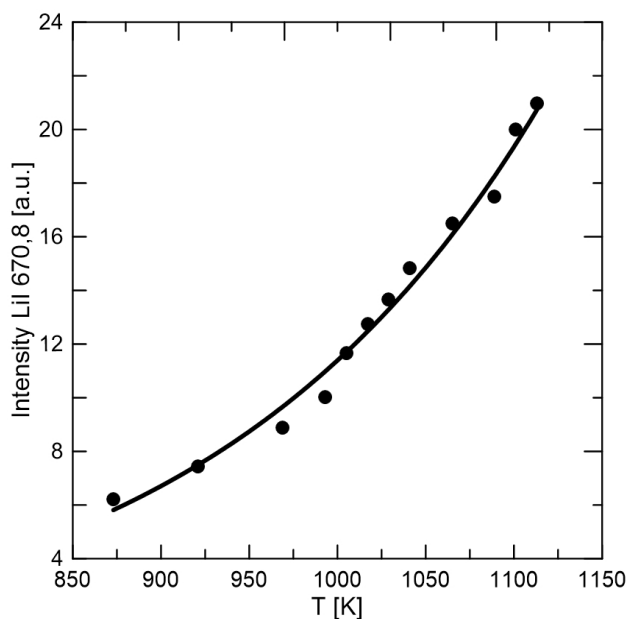


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии оптической эмиссии LiI (670,8 нм) от температуры анода-тигля

Fig. 4. Dependence of the intensity of the optical emission line LiI (670.8 nm) on the temperature of the anode-crucible

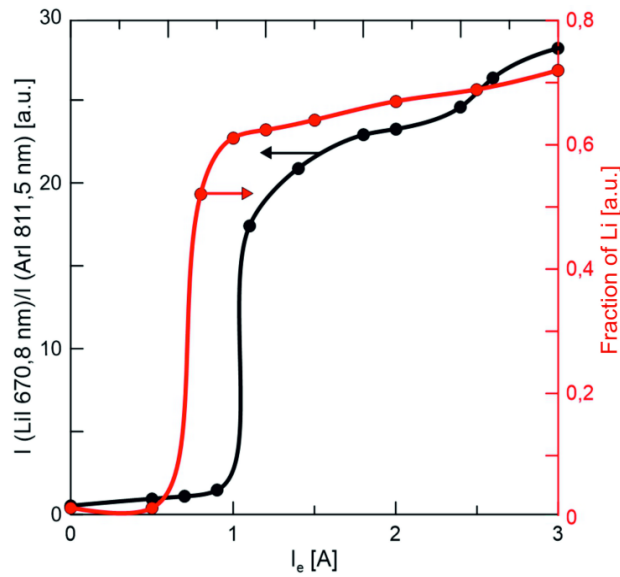


Рис. 5. Зависимости отношения интенсивностей линий LiI (670,8 нм) и ArI (811,5 нм) и доли свободного Li от тока разряда между СНПК и анодом-тиглем

Fig. 5. Dependencies of the ratio of the intensities of the LiI (670.8 nm) and ArI (811.5 nm) lines and the fraction of free Li on the discharge current between the SHC and the anode-crucible

В отсутствие потока электронов на анод-тигель из плазмы разряда с СНПК доля свободного Li в парах составила ~1,6%. При увеличении тока электронов до 3 А доля свободного Li возрастает до ~65%.

Резкое увеличение концентрации свободного Li при увеличении тока электронов более 0,9 А может быть обусловлено

ростом положительного анодного падения потенциала у поверхности анода-тигля (φ_a) на 3 В (рис. 6). Электронная температура парогазовой плазмы (T_e) монотонно снижалась до 2,5 эВ при увеличении тока электронов до 1,5 А и слабо менялась при дальнейшем увеличении тока.

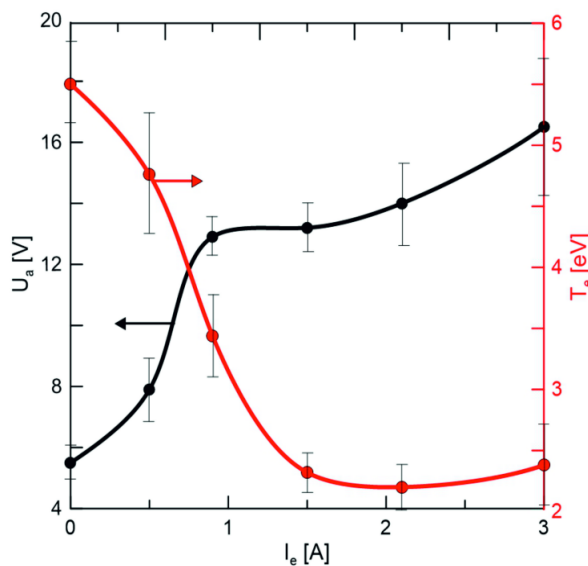


Рис. 6. Зависимости положительного анодного падения потенциала у анода-тигля и электронной температуры плазмы от тока разряда между СНПК и анодом-тиглем

Fig. 6. Dependencies of the positive anode potential drop and the electron temperature of the plasma on the discharge current between the SHC and the anode-crucible

Вклад электронного потока из плазмы основного разряда в мощность нагрева анода-тигля, оцениваемый как $W_e = I(\varepsilon + 2kT_e/e + \varphi_a)$ (где I – ток электронов, ε – работа выхода материала анода), не превышает 20 Вт при токе разряда 3 А, что существенно ниже полной мощности нагрева тигля (350 Вт). Можно сделать вывод, что наблюдаемый в экспериментах значительный рост интенсивности линии Li (670,8 нм) не связан с увеличением давления паров.

Для оценки характера изменения концентрации атомарного азота в спектрах оптической эмиссии плазмы измеряли интенсивность линии N (746,8 нм, $3p^4S^0_{3/2} - 3s^4P^0_{5/2}$). Степень диссоциации N_2 определяли по методике [25]. С увеличением тока разряда между СНПК и анодом-тиглем до 3 А степень диссоциации N_2 снижается с 12 до 4% (рис. 7). Такое снижение обусловлено уменьшением электронной температуры плазмы (рис. 6) и соответствующим снижением скорости реакции диссоциации N_2 [26], величина которой превосходит скорость роста тока электронов.

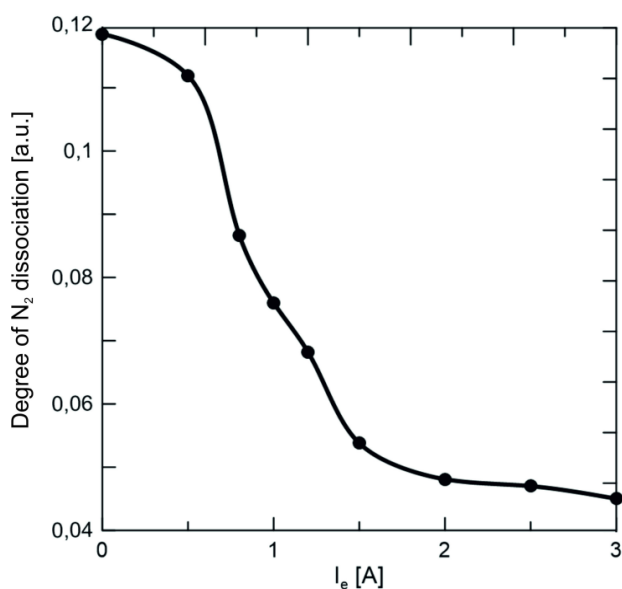


Рис. 7. Зависимость степени диссоциации N_2 от тока разряда между СНПК и анодом-тиглем

Fig. 7. Dependence of the degree of dissociation of N_2 on the discharge current between the SHC and the anode-crucible

Зависимость ионной проводимости пленок LiPON от тока основного разряда на анод-тигель показана на рис. 8. С увеличением доли свободного Li в парогазовой плазме ионная проводимость пленок возрастает с $2,4 \cdot 10^{-7}$ до $1,4 \cdot 10^{-6}$ См/см.

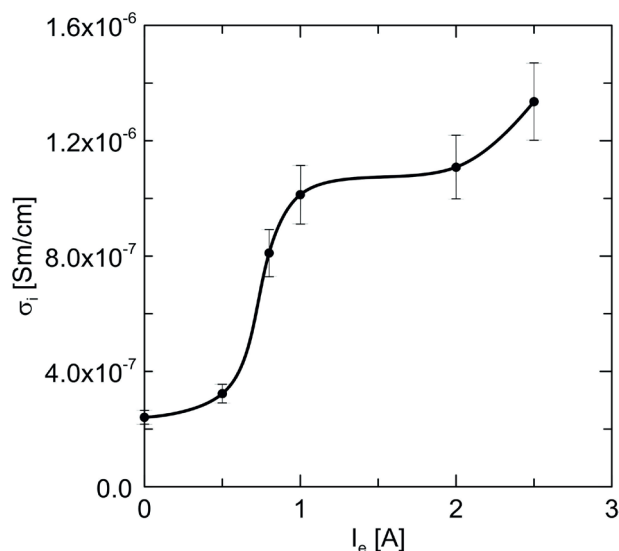


Рис. 8. Зависимость ионной проводимости пленок LiPON от тока разряда между СНПК и анодом-тиглем

Fig. 8. The dependence of the ionic conductivity of LiPON films on the discharge current between the SHC and the anode-crucible

3. Обсуждение

В пионерской работе [5] увеличение ионной проводимости пленок твердого электролита на основе Li_3PO_4 было достигнуто внедрением азота. Согласно [5], увеличение отношения N/P в пленках с 0 до 0,46 сопровождалось повышением ионной проводимости с $7 \cdot 10^{-8}$ до $3,3 \cdot 10^{-6}$ См/см. Развитие представлений о механизме повышения ионной проводимости допированием Li_3PO_4 азотом привело к модели, согласно которой внедренный азот дестабилизирует позиции Li в структуре LiPON, увеличивает энергию частиц и, соответственно, снижает энергию активации диффузии ионов Li^+ [7]. Обоснованность модели подтверждают результаты комплексного исследования транспортных свойств пленок LiPON, выполненного методом ядерного магнитного резонанса [27], в котором пока-

зано, что число подвижных ионов Li^+ снижается с увеличением концентрации N в пленках, а рост ионной проводимости обусловлен повышением подвижности Li^+ .

На определяющее влияние подвижности Li^+ указывают результаты исследований пленок LiPON с экстремально низким соотношением $N/P < 0,1$ [16]. Формирование пленок вне активной области магнетронного разряда привело не только к кардинальному снижению концентрации N , но и повысило их ионную проводимость до $\sim 6,7 \cdot 10^{-6}$ См/см. Несмотря на избыточное соотношение $\text{Li}/P \sim 3,8$ в пленках, доля Li^+ , обеспечивающих ионную проводимость, имела близкое значение (0,053%) к таковому для образцов, полученных при стандартной процедуре осаждения пленок ВЧ-магнетронным распылением, (0,067%). Вместе с тем подвижность Li^+ в таких пленках была в 4 раза выше ($1,2 \cdot 10^{-6}$ см²/(В·с)). Результаты работы [16] позволяют сделать вывод о том, что структура LiPON, характеризующаяся повышенной подвижностью ионов и исключительно высокой ионной проводимостью, может быть сформирована увеличением концентрации Li , а не только допированием N .

Метод изменения концентрации свободного Li в потоке осаждаемых частиц, используемый в настоящей работе, принципиально отличается от применяемого в магнетронных системах и основанного на введении в состав распыляемой мишени Li_2O [14, 15]. На пары Li_3PO_4 , давление которых достигает 0,74 Па, воздействует поток электронов из плазмы разряда с СНПК, значительная доля быстрых электронов в котором [28] обладает энергией, достаточной для разрыва связи Li в Li_3PO_4 [29] прямым электронным ударом. Частота электронных ударов, пропорциональная концентрации частиц, сечению процесса ($\sigma(E)$) и энергии электронов ($E^{1/2}$), возрастает вблизи анода-тигля вследствие образования положительного анодного падения потенциала, ускоряющего электроны. Резкий рост числа свободных атомов Li в условиях наших экспериментов наблюдается при постоянной

концентрации пара и увеличении анодного падения с 8 до 13 В (рис. 6), что может указывать на значительное повышение $\sigma(E)$ в узком диапазоне энергий. В спектрах оптической эмиссии плазмы парогазовой смеси (рис. 3) не удалось обнаружить наиболее характерных для разрядов низкого давления линий кислорода [30] и фосфора [31], что свидетельствует о преимущественном отщеплении атомов Li . Газокинетическое сечение атомов Li на порядок величины меньше сечения молекул парогазовой смеси, что обеспечивает достижение поверхности подложек в режиме прямого пролета, тогда как концентрация многократно рассеивающихся молекул снижается. Таким образом, диссоциация паров электронным потоком обеспечивает увеличение доли Li в потоке частиц, осаждаемых на подложках.

Рост доли Li в потоке частиц сопровождается увеличением ионной проводимости пленок LiPON. Численный расчет концентрации (n_i) и подвижности зарядов (μ_i) был выполнен с использованием модели [16]. Диаграммы Найквиста образцов с пленками LiPON, полученными при различных токах электронов из основного разряда, анализировались в программе ZView [32] с использованием эквивалентной схемы, включающей сопротивление контактов; элементы постоянной фазы, характеризующие электрическую емкость пленки C_{el} и двойного слоя C_{dl} , который возникает на границе пленки и подложки (интерфейс); электрическое сопротивление электролита и области интерфейса. Относительную диэлектрическую проницаемость электролита (ϵ) и длину Дебая (L_D) определяли как

$$\epsilon = C_{el}/\epsilon_0 \cdot d/A, L_D = d \cdot (C_{el}/C_{dl}),$$

где d – толщина пленки LiPON; A – площадь электрического контакта.

Значения n_i и μ_i были определены из соотношений:

$$n_i = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot kT_m / (L_D^2 \cdot e^2), (T_m = 300 \text{ K});$$

$$\mu_i = \sigma_i / (n_i \cdot e),$$

где σ_i – ионная проводимость пленки.

Таблица 1. Результаты расчетов

Table 1. Calculation results

Ток разряда между СНПК и анодом-тигелем / The discharge current between the SHC and the anode crucible, A	σ_p , 10^{-6} Sm/cm	n_p , 10^{-19} cm^{-3}	μ_p , $10^7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$
0	0,24	0,4	3,1
0,5	0,32	0,48	5,1
0,8	0,81	0,85	5,9
1	1,01	1,02	6,2
2	1,1	4,5	9,3
2,5	1,4	7,9	13,2

Из результатов расчета, показанных в табл. 1, следует, что увеличение доли свободного Li в потоке частиц приводит к росту как n_i ионов Li^+ в пленках, так и их μ_i . Значения n_i и μ_i по порядку величины близки к полученным в работе [16], однако в отличие от пленок, полученных ВЧ-магнетронным распылением и отличающихся только величиной μ_p для пленок LiPON, осаждавшихся в условиях разложения паров Li_3PO_4 потоком электронов, мы наблюдаем увеличение n_i и μ_i примерно в равных пропорциях.

Необходимо отметить, что на ионную проводимость LiPON оказывает влияние и степень диссоциации N_2 . В работе [11] отмечается, что повышенная концентрация атомарного азота способствует увеличению ионной проводимости пленок LiPON, осаждавшихся ВЧ-магнетронным распылением. В наших экспериментах одновременно с увеличением доли свободного Li в парогазовой плазме наблюдается снижение степени диссоциации N_2 при постоянном давлении газа. Такое изменение обусловлено уменьшением электронной температуры плазмы и соответствующим снижением скоростей реакций, в результате которых образуется атомарный азот [26]. Таким образом, основным фактором, обуславливающим повышение ионной проводимости пленок LiPON, осаждаемых в условиях разложения паров Li_3PO_4 потоком электронов, является увеличение доли свободного Li в потоке осаждаемых частиц, которое вызывает как рост подвижности Li^+ в пленках, так и их концентрации.

Выводы

В газоразрядной системе с самонакапливаемым полым катодом и анодом-тигелем исследованы условия испарения и диссоциации Li_3PO_4 в Ar/N_2 плазме. Реализован способ регулировки концентрации свободного лития в парогазовой плазме, основанный на изменении частоты соударений электронов с парами Li_3PO_4 в анодной области разряда при сохранении постоянства давления паров. Показано, что доля свободного лития в парогазовой плазме достигает 65% при давлении паров $\sim 0,7$ Па, токе электронов на анод-тигель 3 А и положительном анодном падении потенциала 15 В.

Методом анодного испарения в дуге низкого давления при различной величине концентрации свободного лития в парогазовой плазме получены пленки LiPON с ионной проводимостью до $1,4 \cdot 10^{-6}$ См/см. Установлено, что увеличение доли свободного лития в потоке осаждаемых частиц приводит к повышению концентрации и подвижности ионов лития в полученных пленках и, как следствие, увеличению ионной проводимости пленок LiPON.

Благодарности / Acknowledgments

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 3.1.9).

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 075-15-2021-1348) within the framework of event No. 3.1.9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanazawa S., Baba T., Yoneda K., Mizuhata M., Kanno I. Deposition and performance of all solid-state thin-film lithium-ion batteries composed of amorphous Si/LiPON/VO-LiPO multilayers // *Thin Solid Films*. 2020. V. 697. Article number 137840. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.137840.
2. LaCoste J. D., Zakutayev A., Fei L. A Review on Lithium Phosphorus Oxynitride // *American Chemical Society*. 2021. V. 125, Iss. 7. P. 3651–3667. DOI: 10.1021/acscjpc.0c10001.
3. Westover A. S., Dudney N. J., Sacci R. L., Kalnaus S. Deposition and Confinement of Li Metal along an Artificial LiPON–LiPON Interface // *American Chemical Society*. 2019. V. 4, Iss. 3. P. 651–655. DOI: 10.1021/acscenergylett.8b02542.
4. Sun C., Liu J., Gong Yu., Wilkinson D. P., Zhang J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries // *Nano Energy*. 2017. V. 33. P. 363–386. DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.01.028.
5. Bates J. B., Dudney N. J., Gruzalski G. R., Zuhr R. A., Choudhury A., Luck C. F., Robertson J. D. Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries // *Journal of Power Sources*. 1993. V. 43–44, Iss. 1–3. P. 103–110. DOI: 10.1016/0378-7753(93)80106-Y.
6. Ko J., Yoon Y. S. Influence of process conditions on structural and electrochemical properties of phosphorus oxynitride thin films // *Ceramics International*. 2020. V. 46, Iss. 13. P. 20623–20632. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.251.
7. Lacivita V., Artrith N., Cede G. The structural and compositional factors that control the Li-ion conductivity in LiPON electrolytes // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30, Iss. 20. P. 7077–7090. DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b02812.
8. Hamon Y., Douard A., Sabary F., Marcel C., Vinatier P., Pecquenard B., Levasseur A. Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films // *Solid State Ionics*. 2006. V. 177, Iss. 3–4. P. 257–261. DOI: 10.1016/j.ssi.2005.10.021.
9. Park H. Y., Nam S. Ch., Lim Y. Ch., Choi K. G., Lee K. Ch., Park G. B., Lee S.-R., Kim H. P., Cho S. B. Effects of sputtering pressure on the characteristics of lithium ion conductive lithium phosphorous oxynitride thin film // *Journal of Electroceramics*. 2006. V. 17. P. 1023–1030. DOI: 10.1007/s10832-006-8976-3.
10. Chiu K.-F., , Chen C. C., Lin K. M., Lin H. C., Lo C. C., Ho W. H., Jiang C. S. Modification of sputter deposited solid-state electrolyte thin films // *Vacuum*. 2010. V. 84, Iss. 11. P. 1296–1301. DOI: 10.1016/j.vacuum.2010.02.006.
11. Christiansen A. S., Stamate E., Thydén K., Younesi R., Holtappels P. Plasma properties during magnetron sputtering of lithium phosphorous oxynitride thin films // *Journal of Power Sources*. 2015. V. 273. P. 863–872. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.17.
12. Kim Y. G., Wadley H. N. G. The influence of the nitrogen-ion flux on structure and ionic conductivity of vapor deposited lithium phosphorus oxynitride films // *Journal of Power Sources*. 2011. V. 196, Iss. 3. P. 1371–1377. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.11.
13. Mani P. D., Saraf Sh., Singh V., Real-Robert M., Vijayakumar A., Duranceau S. J., Seal S., Coffey K. R. Ionic conductivity of bias sputtered lithium phosphorus oxy-nitride thin films // *Solid State Ionics*. 2016. V. 287. P. 48–59. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.046.
14. Xiao D. L., Tonga J., Fenga Y., Zhonga G.-H., Lia W.-J., Yang Ch.-L. Improved performance of all-solid-state lithium batteries using LiPON electrolyte prepared with Li-rich sputtering target // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 202–206. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.07.011.
15. Suzuki N., Inaba T., Shiga T. Electrochemical properties of LiPON films made from a mixed powder target of Li₃PO₄ and Li₂O // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520, Iss. 6. P. 1821–1825. DOI: 10.1016/j.tsf.2011.08.107.
16. Van-Jodin L. L., Claudel A., Secouard Ch., Sabary F., Barnes J.-P., Martin S. Role of the chemical composition and structure on the electrical properties of a solid state electrolyte: Case of a highly conductive LiPON // *Electrochimica Acta*. 2017. V. 259. P. 742–751. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.021.
17. Gavrilov N., Kamenetskikh A., Tretnikov P., Nikonov A., Sinelnikov L., Butakov D., Nikolkin V., Chukin A. Synthesis of Lithium Phosphorus Oxynitride (LiPON) Thin Films by Li₃PO₄ Anodic Evaporation in Nitrogen Plasma of a Low-Pressure Arc Discharge // *Membranes*. 2022. V. 12, Iss. 1. Article number 40. DOI: 10.3390/membranes12010040.
18. Barsoukov E., Macdonald J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 3rd Edition. Hoboken, N. J.: Wiley-Interscience, 2018. P. 560.
19. Osterheld R. K. Liquidus diagram for the system lithium orthophosphate-lithium metaphosphate // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1968. V. 30, Iss. 12. P. 3173–3175. DOI: 10.1016/0022-1902(68)80109-5.
20. Newmeyerov A. N. *Vapor Pressure of the Chemical*. Elsevier Publishing Company, 1963. P. 462.
21. Maisell L. I., Glang R. *Handbook of thin film technology*. New York: McGraw Hill Hook Company, 1970. P. 662.

22. Coburn J. W., Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density // *Journal of Applied Physics*. 1980. V. 51, Iss. 6. P. 3134–3136. DOI: 10.1063/1.328060.
23. Schweinzer J., Brandenburg R., Bray I., Hoekstra R., Aumayr F., Janev R. K., Winter H. P. Database for inelastic collisions of lithium atoms with electrons, protons, and multiply charged ions // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 1999. V. 72, Iss. 2. P. 239–273.
24. Матюрева А. А., Смирнов В. В. Оптика и спектроскопия. 2004. Т. 97, № 5. С. 544–558.
25. Czerwiec T., Greer F., Graves D. B. Nitrogen dissociation in a low pressure cylindrical ICP discharge studied by actinometry and mass spectrometry // *Journal of Physics, D: Applied Physics*. 2005. V. 38, No. 24. P. 4278–4289. DOI: 10.1088/0022-3727/38/24/003.
26. Thorsteinsson E. G., Gudmundsson J. T. A global (volume averaged) model of a nitrogen discharge: I. Steady state // *Plasma Sources Science and Technology*. 2009. V. 18, No. 4. Article number 045001. DOI: 10.1088/0963-0252/18/4/045001.
27. Fleutot B., Pecquenard B., Martinez H., Letellier M., Levasseur A. Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance // *Solid State Ionics*. 2011. V. 186, Iss. 1. P. 29–36. DOI: 10.1016/j.ssi.2011.01.006.
28. Gavrilov N. V., Kamenetskikh A. S., Krivoshapko S. V., Tretnikov P. V. Discharge with a self-heated hollow cathode and a vaporizable anode in an inhomogeneous magnetic field // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. V. 1115, Iss. 3. Article number 032005. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032005.
29. Van Wazer J. R. Phosphorus and its Compounds // *Interscience*. 1958. V. 1. P. 954. DOI: 10.1002/ange.19610731513.
30. Gavrilov N. V., Kamenetskikh A. S., Tretnikov P. V., Emlin D. R., Chukin A. V., Surkov Yu. S. Al₂O₃ thin films deposition by reactive evaporation of Al in anodic arc with high levels of metal ionization // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 359. P. 117–124. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.065.
31. Пупышев А. А., Зайцева П. В., Зайцева М. В. Спектральное определение фосфора с использованием его электротермического испарения и атомизации в присутствии различных химических модификаторов (обзор) // *Аналитика и контроль*. 2016. Т. 20, № 4. С. 266–285. DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.010.
32. ZView. Scribner Associates. URL: <https://www.scribner.com/software/68-general-electrochemistr376-zview-for-windows>.