

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи



Новожилова Алена Вадимовна

**МЕХАНИЗМЫ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ЭФФЕКТЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ В
ТВЕРДОТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ LiPON**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2023

Работа выполнена на базовой кафедре нанотехнологий в электронике Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова» в Ярославском Филиале федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института им. К.А. Валиева Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Рудый Александр Степанович
Ярославский Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технологического института имени К.А. Валиева РАН

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Борисов Анатолий Михайлович
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

доктор химических наук,
Кулова Татьяна Львовна
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

доктор физико-математических наук,
Попов Владимир Павлович
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН

Защита состоится «21» февраля 2024 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МИФИ.1.04 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте www.ds.mephi.ru федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан «___» _____ 20__ года

Ученый секретарь
диссертационного совета МИФИ.1.04:
доктор физико-математических наук, доцент

 / И.А. Руднев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

С момента объявления компанией Sony о начале производства литий-ионных аккумуляторов в 1990 году произошла революция в области аккумуляторных батарей. Литий-ионные аккумуляторы стали основой для современной портативной электроники. Ежегодный мировой объем производства литий-ионных аккумуляторов составляет несколько миллиардов единиц. Современные технологии позволяют производить аккумуляторы с большим ресурсом рабочих циклов заряд-разряд (приблизительно 1000 циклов). Поскольку перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обладают высокой плотностью энергии и более длительным сроком службы по сравнению со свинцово-кислотными, никель-кадмиевыми и никель-металлогидридными аккумуляторами, они оказались наиболее перспективными источниками энергии для устройств портативной электроники. Однако ЛИА с жидким электролитом имеют критические проблемы с безопасностью из-за использования легковоспламеняющихся, токсичных органических жидких электролитов или полимерных электролитов, которые имеют низкую термическую стабильность и низкую температуру возгорания [1-3].

Особый класс литий-ионных аккумуляторов составляют полностью твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА). Область их наиболее широкого применения — смартфоны (~25% всех ТТЛИА), наручные гаджеты (~30%) и трансдермальные пластыри (~25%), в то время как доля ТТЛИА для повербанков, RFID-меток и смарт-карт составляет менее 10% от их общего объема [4]. Согласно отчету IDTechEx, с 2020 по 2025 год рынок твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов вырастет с \$22 млн до \$109 млн. ТТЛИА были бы еще более востребованы, если бы не их небольшая удельная емкость. К сожалению, уменьшение размера батареи сопровождается уменьшением плотности запасаемой энергии. Например, Cymbet Corporation производит полностью твердотельные батареи номинальной емкостью 50 мкА·ч (размер 5,7 6,1 0,2 мм) и 5 мкА·ч (размер 1,75 2,15 0,2 мм). Энергоемкость этих аккумуляторов составляет 25 и 27 Вт·ч/л, тогда как для литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом эта величина составляет 200–400 Вт·ч/л.

Таким образом, ТТЛИА не являются альтернативой традиционным ЛИА, а занимают свою, неуклонно растущую, долю рынка. Технологии их производства радикально отличаются от технологий ЛИА с жидким электролитом. Для производства ТТЛИА используются технологии микроэлектроники, а собственно цикл изготовления аккумулятора может быть сосредоточен в одной вакуумной установке, организованной по кластерному принципу. Такое производство является практически безотходным и экологически чистым.

В качестве твердого электролита в ТТЛИА могут использоваться аморфные, кристаллические или полимерные электролиты. Наибольшее распространение, благодаря своим уникальным свойствам, таким как малое число переноса по электронам $t_e < 10^{-8}$, большое потенциальное окно $\Delta V \sim 5V$ и относительно большая проводимость $\sigma \sim 10^{-6} S/cm$, получил фосфор-оксинитрид лития (LiPON), синтезированный более 20 лет назад в Oak Ridge National Laboratory. Последний наносится в виде тонкой пленки толщиной ~ 1 мкм методом магнетронного распыления мишени из ортофосфата лития при контролируемом потоке азота. Его средний состав может быть выражен как $Li_{3.3}PO_{3.8}N_{0.22}$ с некоторой неопределенностью содержания азота.

Простой в получении и надежный в работе твердый электролит LiPON в настоящий момент используется практически во всех промышленных ТТЛИА. Но, не смотря на продолжительный опыт использования LiPON, остается много вопросов фундаментального характера относительно механизмов переноса лития и влияния условий магнетронного нанесения на проводимость. Одним из наименее исследованных вопросов является механизм и динамика поляризации и деполяризации LiPON. Таким образом, тема исследования, направленного на получение новых знаний о механизмах переноса лития в твердом электролите фосфор-оксинитриде лития является актуальной.

Цель работы и задачи исследования

Цель настоящей работы заключалась в определении основного механизма ионной проводимости и поляризации твердого электролита – фосфор-оксинитрида лития (LiPON).

Поставленная цель была достигнута путем решения следующих задач:

1. Анализ информационных источников по твердотельным электролитам для литий-ионных аккумуляторов.
2. Отработка режимов магнетронного нанесения тестовых структур Pt|LiPON|Pt и Ti|LiPON|Ti для исследования ионной проводимости и эффектов поляризации и деградации тонких пленок твердого электролита LiPON в диапазоне температур от $-50^\circ C$ до $25^\circ C$.
3. Исследование структуры и элементного состава LiPON методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии, энергодисперсионного микроанализа и картирования.
4. Исследование процессов деградации LiPON методами электронной сканирующей микроскопии, энергодисперсионного микроанализа и картирования.
5. Разработка метода определения концентрации и подвижности неравновесных ионов по кривым разряда тестовых структур Pt|LiPON|Pt и Ti|LiPON|Ti.

6. Разработка и изготовление лабораторного стенда для определения концентрации и подвижности неравновесных ионов по кривым разряда тестовых структур LiPON в диапазоне температур от -50°C до 25°C .

7. Экспериментальное исследование процессов разряда тестовых структур Pt|LiPON|Pt и Ti|LiPON|Ti через нагрузки номиналом 1 Мом, 100 кОм, 10 кОм, 1 кОм, 100 Ом и 10 Ом при температурах -50°C , -25°C , 0°C и 25°C .

8. Разработка математической модели диффузионной релаксации поляризации LiPON, учитывающей процессы генерации и рекомбинации носителей заряда и ток сквозной проводимости.

9. Определение концентрации и подвижности неравновесных ионов, а также времени релаксации неравновесной концентрации и толщины двойного электрического слоя подгонкой параметров модели, аппроксимирующей разрядные кривые.

10. Определение класса твердого электролита LiPON.

11. Исследование тестовых структур Ti|LiPON|Ti методом электрохимической импеданс-спектроскопии в диапазоне частот от 50 мГц до 500 кГц при различных напряжениях смещения.

12. Экспериментальное исследование LiPON методом импеданс-спектроскопии и разработка структурной модели импеданса LiPON.

13. Расчет импеданса структурной модели и определение ее параметров методом подгонки. Определение коэффициента диффузии, концентрации и подвижности ионов лития. Расчет ионной проводимости LiPON и ее сопоставление с литературными данными.

Научная новизна результатов работы

Новизна результатов исследования определяется следующими признаками. В работе впервые:

1. Предложен механизм тока сквозной проводимости LiPON, на основе которого построена новая структурная модель импеданса.

2. В рамках объяснения парадокса Гиббса обоснована возможность встречных диффузионных потоков лития.

3. Разработан метод определения параметров ионной системы LiPON, таких как неравновесная концентрация, время релаксации неравновесной концентрации и толщина двойного электрического слоя, основанный на динамике деполяризации LiPON при разряде через сопротивления нагрузки различного номинала.

4. Разработана математическая модель диффузионной релаксации поляризации LiPON при разряде через внешнюю нагрузку.

5. Определены концентрация и подвижность неравновесных ионов лития, а также время релаксации неравновесной концентрации и толщина двойного электрического слоя методом подгонки параметров модели, аппроксимирующей разрядные кривые.

6. Разработан способ определения коэффициента диффузии лития методом электрохимической импеданс-спектроскопии.

Основные положения и результаты работы, выносимые на защиту

На защиту выносятся:

1. Механизм тока сквозной проводимости LiPON и структурная модель импеданса на его основе.

2. Метод определения параметров ионной системы LiPON, таких как неравновесная концентрация ионов, время релаксации неравновесной концентрации, толщина двойного электрического слоя, коэффициент диффузии, относительная диэлектрическая проницаемость, основанный на динамике деполяризации LiPON при разряде через сопротивление нагрузки различного номинала.

3. Математическая модель диффузионной релаксации поляризации LiPON при разряде через внешнюю нагрузку.

4. Способ определения коэффициента диффузии лития методом электрохимической импеданс-спектроскопии.

Достоверность и обоснованность

Достоверность полученных результатов обусловлена применением современных, научно-обоснованных методов исследования и специализированного сертифицированного научного оборудования.

Все экспериментальные результаты получены с использованием стандартных методов анализа, таких как:

- электронная сканирующая микроскопия;
- энергодисперсионный микроанализ и картирование;
- рентгенофазовый анализ;
- спектроскопия обратного резерфордовского рассеяния;
- циклическая вольтамперометрия;
- электрохимическая импеданс-спектроскопия;
- метод разряда через постоянную нагрузку.

Все измерения на основе перечисленных выше методов выполнены по стандартным методикам.

При построении математической модели использовались стандартные методы постановки и решения начальных и краевых задач. Результаты аппроксимации разрядных кривых решениями начальных и краевых задач хорошо согласуются с литературными данными. Значения коэффициента диффузии лития и ионной проводимости LiPON, полученные методом электрохимической импеданс спектроскопии, хорошо согласуются с результатами других методов, что свидетельствует об адекватности структурной модели импеданса твердого электролита LiPON.

Результаты исследования апробированы на международных и российских конференциях и опубликованы в реферируемых журналах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы определяется вкладом в развитие модельных представлений о процессах диффузионной релаксации объемных ионных зарядов на примере деполяризации тестовых структур Pt|LiPON|Pt и Ti|LiPON|Ti. Полученные решения краевой задачи диффузии содержат большой набор параметров, которые могут быть определены по результатам анализа экспериментальных разрядных (релаксационных) кривых путем подгонки параметров аппроксимирующей зависимости.

Предложенная в работе структурная модель импеданса имеет теоретическую значимость, т.к. позволяет интерпретировать импеданс-спектры LiPON в терминах процессов переноса заряда и фарадеевского процесса, не прибегая к использованию элементов постоянной фазы, не имеющих физического смысла.

Разработанный метод измерения коэффициента диффузии имеет практическую значимость как относительно простой метод диагностики твердого электролита LiPON и других материалов с диффузионным механизмом переноса заряда и массы. Теоретические и практические результаты работы могут быть использованы для разработки промышленной технологии нанесения пленок твердого электролита LiPON, выполнения опытно-конструкторских и опытно-технологических разработок по созданию полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов. Это позволит не только заместить импорт аккумуляторной продукции, но послужит основой для организации новых, экологически чистых производств, работающих по так называемой «сухой» технологии.

Личный вклад автора

Личный вклад в работу состоит в изучении и систематизации информационных источников в области электролитов для твердотельных литий-ионных аккумуляторов и механизмов ионной проводимости твердых электролитов. На основании отобранных

источников соискателем составлен аналитический обзор по теме исследования. Соискателем получены разрядные кривые тестовой структуры Ti|LiPON|Ti в интервале температур от -50°C до 25°C. Разработана модель диффузионной релаксации поляризации твердого электролита LiPON при разряде тестовой структуры через внешнюю нагрузку. Определены параметры ионной системы LiPON, такие как концентрация и подвижность носителей заряда, толщина двойного электрического слоя и время релаксации неравновесной концентрации ионов лития. Разработаны теоретические основы метода определения коэффициента диффузии лития по данным импеданс-спектроскопии. Выполнены измерения коэффициента диффузии и ионной проводимости твердого электролита LiPON.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и региональных научных конференциях:

– XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 14.11.2022 – 18.11.2022, Сколково, г. Москва.

– Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (ICMSSTE 2021), 17.05.2021-20.05.2021, г. Ялта.

– XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. 20.09.2021-24.09.2021, г. Уфа.

– III Международная конференция по актуальным проблемам физики поверхности и наноструктур», 9-11 октября 2017, г. Ярославль.

– «XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа». Москва, Россия, 8 - 11 ноября 2016 г.

Основные результаты диссертационной работы получены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания № FENZ-2020-0006 и гранта РФФИ № 20-32-90112.

Публикации

По результатам работы было опубликовано 7 статей в журналах, входящих в список ВАК, международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Получено Свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5-и глав, заключения, списка литературы, благодарностей и приложения. Материал работы изложен на 121 странице печатного текста, включает 48 рисунков, 7 таблиц и список литературы из 102 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация состоит из Введения, 5-и глав и Заключения. Во **Введении** приведено обоснование актуальности темы исследования. Дана оценка современного состояния рынка ТТЛИА и прогноз его развития на ближайшую перспективу. Сделан вывод об отсутствии отечественного рынка аккумуляторов и необходимости замещения импорта ТТЛИА. Сформулированы цели и задачи исследования и обозначены методы их решения. Перечислены новые результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, и личный вклад соискателя в решение поставленных задач. Приведены положения, выносимые на защиту, список конференций на которых были представлены результаты работы.

В **первой главе**, состоящей из двух разделов, представлен обзор литературы, посвященный твердотельным электролитам. В **первом разделе** проведен анализ современного состояния исследований в области разработки твердых электролитов для тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА). По результатам анализа сделан вывод о том, что единственным твердотельным электролитом, получившим практическое применение, является фосфор-оксинитрид лития (LiPON), который используется практически во всех промышленных ТТЛИА. При этом основная часть отечественных разработок в области производства ТТЛИА все еще находится на стадии НИР и перспективы их практического применения остаются неопределенными.

В обзоре, содержащем 80 информационных источников, проанализированы преимущества и недостатки основных аккумуляторных систем с твердым электролитом и определены критерии выбора твердотельного электролита. В процессе литературного поиска были установлено, что этим критериям наилучшим образом соответствует твердый электролит LiPON. Во-первых, он имеет высокую электрохимическую стабильность в объеме и в области контакта с электродами в диапазоне потенциалов от 0 до 5 В. Во-вторых, LiPON обладает необходимой пластичностью, позволяющей компенсировать механические

напряжения, возникающие при изменении объема в процессе литирования и делитирования электродов. Наконец, в силу высокой структурной однородности LiPON обеспечивает равномерность распределения тока по всей площади функциональных слоев ТТЛИА.

Во **втором разделе** литературного обзора (первой главы) подробно рассмотрена работа X. Yu, J.B. Bates, и G.E. Jellison [5], посвященная изучению электрофизических и электрохимических свойств аморфных тонких пленок фосфор-оксинитрида лития. Эта работа является классической, а более поздние исследования опираются на результаты этой работы. Основное внимание в этой работе уделяется характеристикам LiPON, имеющим практическую значимость, таким как проводимость, потенциальное окно стабильности, сопротивление интерфейса Li/LiPON. В работе показано, что ионная проводимость LiPON обнаруживает Арениусовское поведение в интервале температур от -26°C до 140°C при энергии активации проводимости $E_a = 0,50 \pm 0,01$ эВ. Заявленная в [5] величина проводимости при температуре 26°C составляет $\sim 2.3 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м $^{-1}$, тогда как пересчет в соответствии с приведенными в работе данными дает проводимость $6.8 \cdot 10^{-5}$ См \cdot м $^{-1}$. Окно стабильности по отношению к Li^+ / Li согласно [5] составляет 5,5 В. При этом в работе [5] и во всех последующих работах, за рамками рассмотрения остаются механизмы поляризации LiPON и связанные с ними процессы переноса заряда в функциональных слоях ТТЛИА.

Вместе с тем результаты работы [5] вызывают ряд вопросов. Прежде всего это касается структурной модели LiPON и ее параметров, которые не согласуются с полученным значением проводимости. К таким параметрам относятся толщина двойного электрического слоя (ДЭС) и концентрация ионов лития, соответствующая проводимости $2.3 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м $^{-1}$. Как показано в диссертационном исследовании заявленному значению проводимости соответствует концентрация ионов лития $2.5 \cdot 10^{28}$ м $^{-3}$, что сопоставимо с концентрацией атомов в металлическом литии. Согласно данным [5] толщина ДЭС составляет $0.46 \cdot 10^{-10}$ м, что означает ослабление электрического поля на 3 – 4 порядка и, следовательно, увеличение проводимости и концентрации ионов лития на ту же величину.

Полученное в [5] значение проводимости может быть связано с перестройкой ДЭС в процессе измерения импеданса, т.е. с поляризацией-деполяризацией LiPON. В то же время поляризация электролита является основным процессом, ограничивающим разрядную емкость ТТЛИА при режимах заряда-разряда выше 1С. Таким образом, механизмы переноса заряда и поляризации взаимосвязаны и определяют процессы переноса ионов лития в твердом электролите LiPON. При этом в литературе отсутствуют как модели переноса заряда, так и

методы исследования процессов поляризации и диффузионной релаксации поляризованного состояния твердого электролита.

На основании результатов анализа информационных источников были сформулированы тема и цель диссертации, а также определены задачи исследования.

Вторая глава диссертации посвящена обработке процессов изготовления и диагностике тестовых структур для исследования ионной проводимости и импеданса твердого электролита LiPON. Тестовые структуры Ti/LiPON/Ti и Pt/LiPON/Pt изготавливались методом магнетронного распыления мишени Li₃PO₄ чистоты 99,9 ат.% в потоке азота. Слои тестовых структур наносились на подложку из окисленного кремния на установке магнетронного распыления SCR-651 «Tetra» (Alcatel, Франция). В Таблице 1 приведены параметры процессов нанесения слоев тестовых структур, обеспечивающие получение аморфных, однородных пленок LiPON с высоким содержанием азота. Вид тестовой структуры показан на рисунке 1.

Таблица 1 - Параметры процесса магнетронного нанесения структур Ti|LiPON|Ti. Установка SCR 651 Tetra (Alcatel).

Мишень	Чистота, ат.%	Газ	Давление, мбар	Мощность мишени, Вт	Скорость нанесения, нм/мин	Толщина, нм
Ti	99,95	Ar	2	300	20	200
Li ₃ PO ₄	99,9	N ₂	2	150	5,6	600

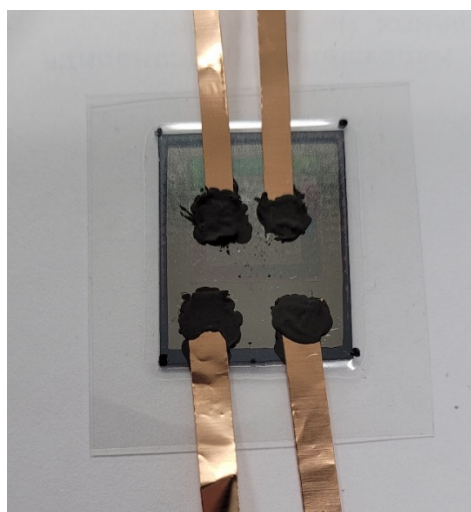


Рисунок 1 – Тестовая структура LiPON-9 с приклеенными контактами

Структура и фазовый состав образцов исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Было показано, что дифрактограмма тестовой структуры кроме пиков подложки и токоотводов содержит широкое гало, свидетельствующее об аморфной структуре LiPON (рис. 2). Толщина слоя LiPON и токоотводов определялась по СЭМ изображениям сколов тестовой структуры (рис. 3). Элементный состав LiPON и распределение элементов по поверхности исследовались методом энергодисперсионного анализа и картирования (таблица 2). В частности, метод картирования применялся для изучения процессов деградации и

образования так называемых «пузырьков» на поверхности LiPON при ее экспозиции на воздухе. Было показано, что пузырьки представляют собой экструзивные образования, имеющее вид протуберанцев, и состоят из легких элементов – продуктов взаимодействия лития с парами воды (гидроксид лития) и атмосферным азотом (нитрид лития). На сколах LiPON после непродолжительного пребывания на воздухе также образовывались «темные пятна» (СЭМ в режиме Z-контраста), элементный состав которых соответствовал составу экструзивных структур.

Таблица 2 – Типичные значения концентрации элементов в пленке LiPON по данным энергодисперсионного микроанализа. EDAX Ametek Inc., США

Элемент, линия $K\alpha$	Концентрация элемента, вес. %	Концентрация элемента, ат. %
N	4,85	6,83
O	54,62	67,36
P	40,53	25,81
Итого:	100	100

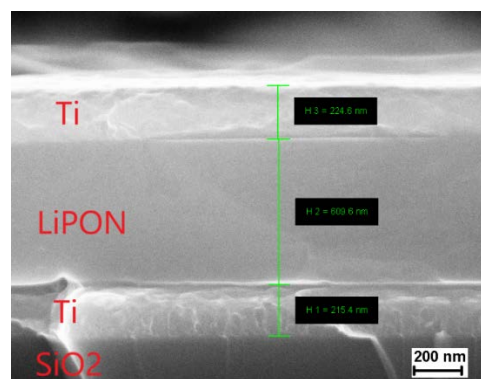
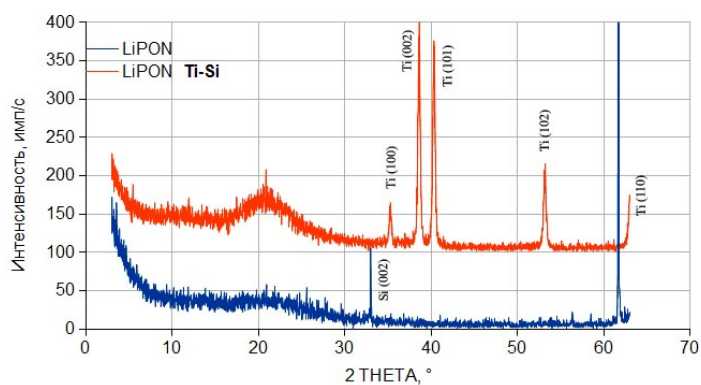


Рисунок 2 – Дифрактограммы рентгеноаморфных пленок LiPON на кремнии (нижняя кривая) и на титане (верхняя кривая). Пики на кривых принадлежат подложкам, а аморфная пленка LiPON дает гало с центром в области $2\Theta \approx 22^\circ$. Дифрактометр ARL X'tra.

Рисунок 3 – СЭМ изображение скола Ti/LiPON/Ti/SiO₂/Si в обратно рассеянных электронах. СЭМ Supra

По результатам диагностики тестовых структур сделан вывод, что элементный и фазовый состав LiPON соответствуют параметрам, обеспечивающим максимальную концентрацию и подвижность свободных ионов лития. Пленка LiPON имеет аморфную структуру, необходимую для снижения энергии активации диффузии лития.

В третьей главе приведены результаты измерения параметров ионной системы LiPON методом разряда через постоянную внешнюю нагрузку в диапазоне температур от -50°C до 25°C . Специфика ионных проводников состоит в том, что традиционные методы исследования механизмов переноса заряда к ним неприменимы, т.к. перенос заряда ионами ограничен объемом проводника. Поэтому наиболее достоверным методом исследования является импеданс-спектроскопия, которая позволяет составить структурную модель проводника и рассчитать ее параметры. К сожалению, один и тот же импеданс-спектр может быть аппроксимирован различными структурными моделями, поэтому нужны дополнительные методы исследования. С этой целью в диссертации развит метод разряда поляризованной тестовой структуры через внешнюю нагрузку. В первом разделе главы содержится описание оригинального стенда для получения разрядных кривых в указанном диапазоне температур. Стенд состоит из измерительного тракта и термостата. Измерительный тракт содержит источник тока, блок транзисторных ключей для переключения режимов заряд-разряд и USB осциллограф для регистрации зарядно-разрядных кривых. Термостат на основе двух четырехступенчатых сборок элементов Пельтье позволяет поддерживать температуру в диапазоне от -50°C до 90°C с точностью $0,2^{\circ}\text{C}$.

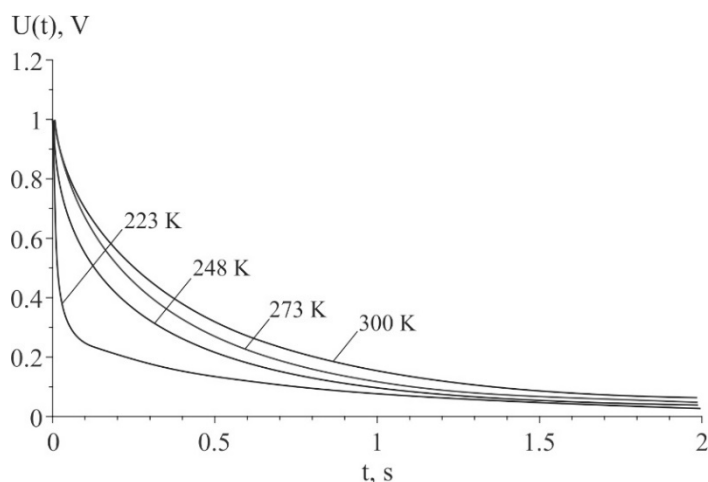


Рисунок 4 – Кривые разряда структуры Ti|LiPON|Ti через сопротивление 10 кОм при температурах 223, 248, 273 и 300 К

Во втором разделе приведены результаты измерения разрядных кривых, полученных при разряде тестовой структуры Ti|LiPON|Ti через постоянную нагрузку номиналами 1 МОм, 100 кОм, 10 кОм (Рис. 4), 1 кОм, 100 Ом и 10 Ом. Измерения проводились в два этапа. На первом этапе тестовые структуры выдерживались при заданной температуре в течение 10 минут, а затем заряжались до напряжения 1 В через сопротивление 100 кОм.

Зарядная кривая регистрировалась с помощью осциллографа Nantek 6104 BD. Затем тестовая структура переключалась на входное сопротивление осциллографа 1 МОм и регистрировалась

разрядная кривая. После этого тестовая структура выдерживалась еще 10 минут. Затем параллельно входу осциллографа подключалось следующее нагрузочное сопротивление, снова производилась зарядка тестовой структуры, ее стабилизация в течение 10 минут и разряд через сопротивление нагрузки. Затем устанавливалось следующее значение температуры термостата и измерения повторялись в соответствии с описанным выше алгоритмом.

Четвертая глава посвящена построению математической модели релаксации поляризации тестовой структуры при разряде через внешнюю нагрузку. Для интерпретации разрядных кривых, представленных на рисунке 4, необходима математическая модель диффузионной релаксации поляризации LiPON. Построение модели состоит из четырех этапов, на первом из которых формулируется начальная задача о релаксации электрического поля $\vec{E}(t) = \vec{E}_0(t) + \vec{E}'(t)$ внутри твердого электролита при замыкании внешней цепи. Решение соответствующей начальной задачи имеет вид зависимости напряжения от времени

$$U(t) = -\frac{d}{\epsilon_0} P(t) + \frac{d}{\epsilon_0 \tau} e^{-t/\tau} \int P(t) e^{t/\tau} dt + dC_0 e^{-t/\tau}, \quad (1)$$

где d – толщина LiPON, t – время объемной релаксации неравновесной концентрации ионов, C_0 – постоянная интегрирования. Из соотношения (1) следует, что напряжение на электродах при разряде определяется процессами деполяризации электролита. Поэтому на втором этапе выполняется расчет вектора поляризации LiPON. Для этого вводится представление о системе носителей заряда, состоящей из положительно заряженных ионов лития и отрицательно заряженных кислородных вакансий – «дырок». Механизм переноса заряда дырками аналогичен движению дырок в полупроводниках, и, соответственно, их подвижность ниже подвижности ионов лития. Перенос заряда происходит в среде диэлектрической проницаемости ϵ_r . Начальные условия краевой задачи о диффузионной релаксации поляризации формулируются в предположении о симметричном начальном распределении ионов и дырок. На следующем этапе построения модели исследуется краевая задача диффузионной релаксации объемных зарядов. Ее решение $s(x,t)$ позволяет рассчитать вектор поляризации LiPON и, подставив $P(t)$ в (1), найти зависимость от времени напряжения на тестовой структуре

$$U(t) = U_0 e^{-t/\tau} + \frac{64 C_0 q \delta_{\text{eff}}^2}{\pi^4 \epsilon_0} \frac{U_0 q}{k_B T} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n+1)^4} \frac{\tau \mu_n^2}{1 - \tau \mu_n^2} (e^{-\mu_n^2 t} - e^{-t/\tau}) \right), \quad (2)$$

где $\mu_n^2 = (1/\tau + \pi^2(2n+1)^2 D/d^2)$, D – коэффициент диффузии, C_0 – равновесная концентрация ионов LiPON, δ_{eff} – эффективная толщина двойного электрического слоя. Выражение (2) аппроксимирует экспериментальные разрядные кривые (Рис. 5, 6) и позволяет определить

значения параметров ионной системы LiPON во всем температурном диапазоне измерений. Например, при $T=300$ К наилучшее соответствие (2) экспериментальной кривой имеет место при равновесной концентрации ионов $1.7 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, эффективной толщине двойного электрического слоя $\delta_{\text{eff}} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ и времени релаксации неравновесной концентрации $\tau = 0.55 \text{ с}$.

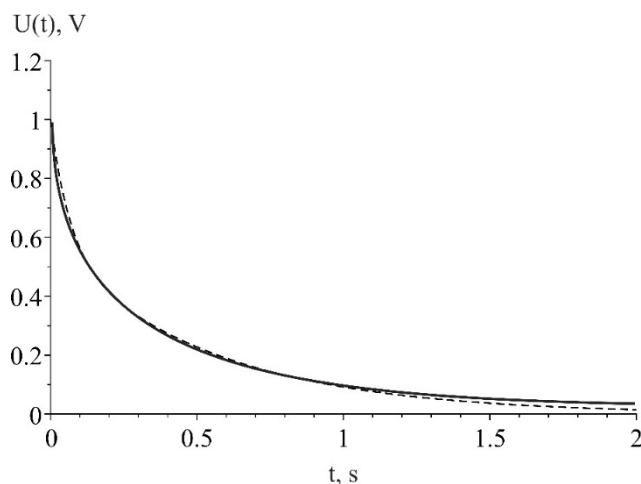


Рисунок 5 – График разряда испытуемого образца через нагрузку 10 кОм при $T = 248$ К. Сплошная линия — экспериментальная кривая, штриховая — аппроксимирующая кривая. Фиксированные параметры аппроксимирующей зависимости (2): $U_0 = 1 \text{ В}$; $\varepsilon = 250$; $D = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Значения подгоночных параметров: $c_{\text{av}} = 2.75 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; $\delta = 1.36 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\tau = 0.55 \text{ с}$.

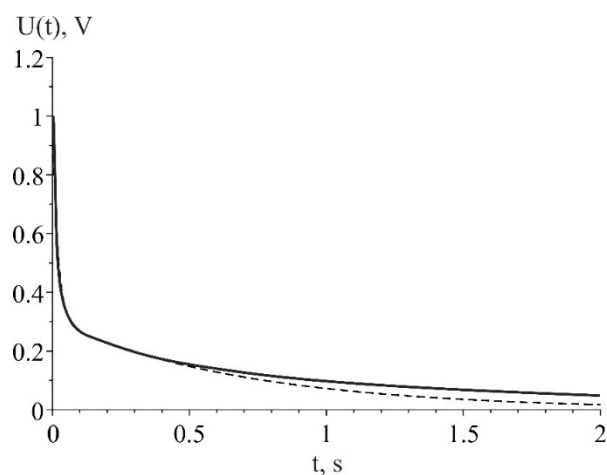


Рисунок 6 – График разряда испытуемого образца через нагрузку 10 кОм при $T = 223$ К. Сплошная линия — экспериментальная кривая, штриховая — аппроксимирующая кривая. Фиксированные параметры аппроксимирующей зависимости (2): $U_0 = 1 \text{ В}$; $\varepsilon = 250$; $D = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$. Значения подгоночных параметров: $c_{\text{av}} = 7.5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$; $\delta = 4.55 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\tau = 0.7 \text{ с}$.

Пятая глава посвящена измерению коэффициента диффузии и подвижности ионов лития, а также определению проводимости твердого электролита LiPON. В главе дано теоретическое обоснование способа определения коэффициента диффузии лития методом импеданс-спектроскопии и приведен пример его реализации. В **первом разделе** главы приведены результаты измерений импеданса LiPON. Полученные импеданс-спектры имеют вид, типичный для твердого электролита LiPON. В низкочастотной части спектра импеданс

описывается формулой для обобщенного элемента Варбурга (см, например, [6]). В высокочастотной части спектра диаграмма Найквиста образует дугу, описываемую как импеданс RC-цепочки, состоящей из активного сопротивления и емкости двойного электрического слоя на поверхности электродов.

Для объяснения вида импеданс-спектров во **втором разделе** предложена структурная модель, основанная на механизме тока сквозной проводимости, рассмотренном в третьей главе диссертации. Потенциал на аноде генерирует ионный ток, состоящий из диффузионной и дрейфовой компоненты. Диффузионный ток создается градиентом концентрации ионов лития, экстрагируемых из анода [7] и формируемых в результате фарадеевского процесса (окисления атомов лития). На катоде происходит восстановление лития, как равновесного, так и неравновесного, и возникает градиент концентрации атомов лития. Восстановленные атомы создают обратный диффузионный поток. Диффузионное сопротивление этому потоку является дополнительным сопротивлением току утечки. В предлагаемой модели это сопротивление учитывается путем введения второго элемента Варбурга W_2 в цепь тока утечки (Рис. 7).

Новым элементом здесь является существование взаимопроникающих встречных диффузионных потоков лития – атомов и ионов. В рамках т.н. парадокса Гиббса – энтропия смешивания неидентичных частиц ΔS отлична от нуля, и в приближении идеального газа для одного моля $\Delta S = 2R \ln 2$. При этом отличие частиц может быть сколь угодно малым. Это означает, что с точки зрения термодинамики ионы и атомы лития – это различные системы с разными коэффициентами диффузии.

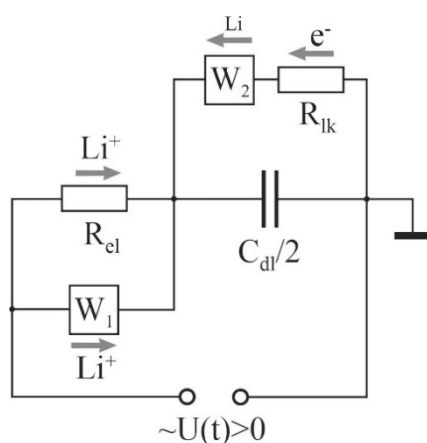


Рисунок 7 - Упрощенная структурная модель LiPON. Стрелками показано направление движения зарядов при положительном потенциале на электроде. W_1 и W_2 – элементы Варбурга для ионов и атомов лития, соответственно, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, R_{ik} – сопротивление утечки, моделирующее ограничение тока скоростью фарадеевского процесса.

С учетом описанных выше механизмов переноса лития, структурная модель состоит из конденсатора, моделирующего емкость двойного электрического слоя на электродах, включенного последовательно с активным сопротивлением R_{e1} и диффузионным элементом Варбурга W_1 . Фарадеевский процесс моделируется цепью тока утечки, подключенной параллельно емкости и состоящей из активного сопротивления R_{lk} и диффузионного элемента W_2 .

В **третьем разделе** приведен вывод импеданса структурной модели LiPON, который рассчитывается как сопротивление параллельно и последовательно соединенных структурных элементов LiPON, показанных на рисунке 1, и имеет вид

$$\hat{Z} = \frac{A_{W1}}{\sqrt{\omega}} R_{e1} \frac{(1-j) \left(R_{e1} + \frac{A_{W1}}{\sqrt{\omega}} + j \frac{A_{W1}}{\sqrt{\omega}} \right)}{\left(R_{e1} + \frac{A_{W1}}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{A_{W1}^2}{\omega}} - \frac{2 \left[\frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + j \left(R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} \right) \right] \left[R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + j \left(\frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + \frac{2}{\omega C_{dl}} \right) \right]}{\omega C_{dl} \left(R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \left(\frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + \frac{2}{\omega C_{dl}} \right)^2} \quad (3)$$

Разделение действительной и мнимой частей импеданса (3), дает следующие выражения

$$\text{Re } \hat{Z} = R_{e1} \frac{2 + \frac{\sqrt{\omega} R_{e1}}{A_{W1}}}{1 + \left(1 + \frac{\sqrt{\omega} R_{e1}}{A_{W1}} \right)^2} + \left(\frac{2}{\omega C_{dl}} \right)^2 \frac{R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}}}{\left(R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \left(\frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + \frac{2}{\omega C_{dl}} \right)^2}, \quad (4)$$

$$\text{Im } \hat{Z} = -j \frac{\frac{\sqrt{\omega} R_{e1}^2}{A_{W1}}}{1 + \left(1 + \frac{\sqrt{\omega} R_{e1}}{A_{W1}} \right)^2} - j \frac{2}{\omega C_{dl}} \frac{\left(R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} \left(\frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + \frac{2}{\omega C_{dl}} \right)}{\left(R_{lk} + \frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} \right)^2 + \left(\frac{A_{W2}}{\sqrt{\omega}} + \frac{2}{\omega C_{dl}} \right)^2}, \quad (5)$$

где $A_{Wn} = U_0 / \sqrt{2D_n S q c_0}$, $\text{Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$ – амплитуда Варбурга n-го диффузионного элемента; $U_0, \text{В}$ – амплитуда напряжения на электродах; $D_n, \text{м}^2 / \text{с}$ – коэффициент диффузии n-го элемента, $S, \text{м}^2$ – площадь электрода; $q, \text{Кл}$ – заряд иона, $c_0, \text{м}^{-3}$ – амплитуда колебаний неравновесной концентрации ионов на электроде.

В **четвертом разделе** приведены результаты экспериментальной проверки метода определения коэффициента диффузии лития. На рисунке 8 приведена экспериментальная диаграмма Найквиста для тестовой структуры Ti|LiPON|Ti. Там же приведена диаграмма

Найквиста, параметрическое уравнение которой задано выражениями (4) и (5). Диаграмма наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную кривую для следующих значений параметров структурных элементов $R_{e1} = 180 \text{ Ом}$, $R_{lk} = 11000 \text{ Ом}$, $C_{dl} = 0,21 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$, $A_{W1} = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$, $A_{W2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$. Значение $R_{e1} = 180 \text{ Ом}$ было получено методом, описанным в [8], и не использовалось для подгонки. Остальные параметры подбирались таким образом, чтобы отклонение от экспериментальной кривой, характеризуемой RSS (остаточной суммой квадратов), было минимальным.

Значение амплитуды Варбурга, полученное в результате подгонки параметров аппроксимирующей зависимости, связано с коэффициентом диффузии уравнением

$$A_{W1} = \frac{U_0}{\sqrt{2D_1 S q c_0}}, \quad (6)$$

позволяющим найти коэффициент диффузии ионов лития D_1 . Для этого необходимо знать амплитуду колебаний их неравновесной концентрации вблизи электрода c_0 . Обычно ее выражают из уравнения Нернста для потенциала электрода. В данном случае можно выразить c_0 через потенциал заряженной плоскости, образованной слоем электролита толщиной r_{Li} , расположенным в плоскости $x = 0$ и помещенным в среду с известной диэлектрической проницаемостью ϵ_r . По отношению к заземленному электроду, расположенному в плоскости $x = \delta$, такой потенциал будет равен $U_0 = E\delta$, где согласно теореме Гаусса $E = r_{Li} c_0 q / 2\epsilon_0 \epsilon_r$. Тогда $c_0 = 2\epsilon_0 \epsilon_r U_0 / r_{Li} q \delta$, где r_{Li} – радиус иона лития, q – заряд иона, а δ – толщина слоя LiPON. Подставив c_0 в (6) и разрешив (6) относительно D , можно получить выражение для коэффициента диффузии

$$D_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{r_{Li} \delta}{A_{W1} 2S \epsilon_0 \epsilon_r} \right)^2. \quad (7)$$

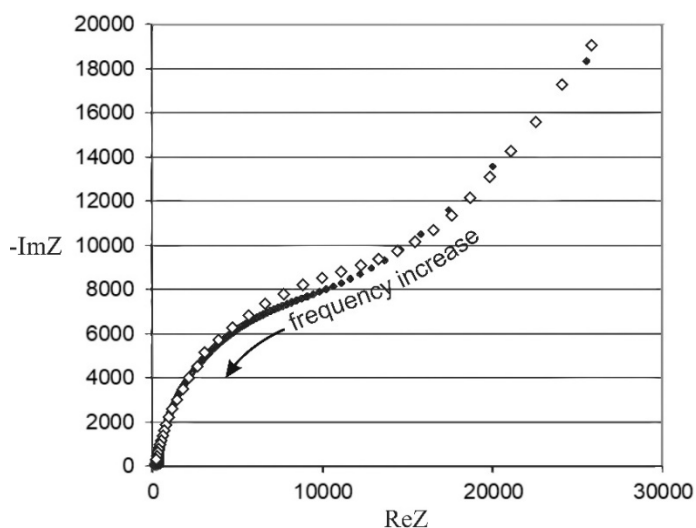


Рисунок 8 - Экспериментальная (белые ромбы) и теоретическая (черные ромбы) диаграммы Найквиста в диапазоне частот от 1 Гц до 20 кГц. Аппроксимирующая кривая рассчитана по (4), (5) для следующих параметров модели $R_{e1} = 180 \text{ Ом}$; $R_{lk} = 11000 \text{ Ом}$; $C_{dl} = 0,21 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$; $A_{W1} = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$; $A_{W2} = 9 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$.

В [8] относительная диэлектрическая проницаемость LiPON была оценена как $\epsilon_r \approx 250$, а остальные параметры равны $r_{Li} = 1.56 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\delta = 10^{-6} \text{ м}$, $A_{W1} = 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$, $S = 6.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$. Их подстановка в (7) дает значение коэффициента диффузии $D_1 = 1.5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 / \text{с}$, которое хорошо согласуется с данными работ [9,10].

В заключительном разделе 5-й главы проводимость LiPON, рассчитанная на основании данных диссертационного исследования и составляющая $\sigma = 8.7 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, сопоставляется с полученным в работе [5] значением $\sigma = 6.8 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$.

Показано, что оба значения проводимости относятся к току смещения и не могут характеризовать способность LiPON к переносу ионов лития.

Для полноты описания механизма переноса лития в заключительном разделе 5-й главы вводится понятия диффузионной проводимости σ_{df} , применимое только к системам с ДЭС. В качестве величины, характеризующей проводимость LiPON предложено использовать параметр, представляющий собой сумму дрейфовой σ_{dr} и диффузионной проводимостей

$$\sigma_{tot}(\omega) = \sigma_{dr} / \epsilon(0) + f(\omega)\sigma_{df}(0), \quad (8)$$

где $\epsilon(0)$ – стационарная диэлектрическая проницаемость.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В ходе выполнения диссертационной работы получены следующие результаты:

1. На основании результатов обзора литературы показано, что существующие структурные модели импеданса твердого электролита LiPON и значения проводимости приводят к неестественно высокой концентрации ионов лития, сопоставимой с концентрацией электронов в металлах. Показано, что емкость двойного электрического слоя, приведенная в литературных источниках, не позволяет рассматривать дрейфовый перенос заряда, как единственный или преобладающий механизм проводимости.

2. Разработана масочная технология изготовления тестовых структур для исследования ионной проводимости и эффектов поляризации и деградации тонких пленок твердого электролита LiPON в диапазоне температур от -50°C до 25°C . Показано, что химический состав пленок LiPON и их структура соответствуют, параметрам, обеспечивающим необходимую концентрацию и подвижность ионов лития.

3. Разработан лабораторный стенд для исследования поляризации и ионной проводимости LiPON методом разряда и импеданс-спектроскопии в диапазоне температур от -50°C до 25°C . Отработана методика регистрации кривых заряда тестовых структур Ti|LiPON|Ti и их разряда через внешнюю нагрузку. Получены зарядные и разрядные кривые через нагрузку номиналом 1 Мом, 100 кОм, 10 кОм, 1 кОм, 100 Ом и 10 Ом при температурах -50°C , -25°C , 0°C и 25°C .

4. Разработана математическая модель релаксации поляризации тестовой структуры Ti|LiPON|Ti через внешнюю нагрузку и получено выражение, описывающее релаксацию напряжения на электродах тестовой структуры при разряде. Методом подгонки определены равновесная концентрация лития и время объемной релаксации неравновесной концентрации. Показано, что равновесная концентрация лития на порядок ниже, чем концентрация, которую дает теория Друде для проводимости по Дж. Бейтсу.

5. На основании температурной зависимости концентрации и подвижности ионов лития сделан вывод о принадлежности LiPON к слабым электролитам.

6. Выполнено исследование тестовых структур Ti|LiPON|Ti методом электрохимической импеданс-спектроскопии в диапазоне частот от 50 мГц до 500 кГц при различных напряжениях смещения. Предложена структурная модель LiPON на основе схемы Рэндлса, содержащая в цепи тока утечки диффузионный элемент Варбурга, моделирующий диффузионный перенос атомов лития от катода к аноду. В результате сопоставления предложенной структурной модели с моделью Дж. Бейтса и др. показано, что полученное

группой Дж. Бейтса значение проводимости LiPON относится к току смещения и не может характеризовать дрейфовую проводимость.

7. Показано, что для тестовых структур Pt|LiPON|Pt, содержащих двойной электрический слой высокой плотности, величина дрейфового тока либо сопоставима, либо меньше величины диффузионного тока. Таким образом, дрейфовая проводимость не может быть адекватной характеристикой твердого электролита. В качестве величины, характеризующей способность ионного проводника переносить электрический заряд предложена диффузионная проводимость и определена ее величина для твердого электролита LiPON.

8. Разработан метод определения коэффициента диффузии лития в твердом электролите LiPON, по величине амплитуды Варбурга. Полученное значение коэффициента диффузии хорошо согласуется с литературными данными, что свидетельствует об адекватности структурной модели твердого электролита LiPON, которую можно рассматривать как его эквивалентную схему.

Список цитируемой литературы

- [1] Tarascon, J.M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries / J.M. Tarascon, M. Armand // *Nature* – 2001. – V. 414. – P. 359-367
- [2] Armand, M. Researchers must find a sustainable way of providing the power our modern lifestyles demand / M. Armand, J.-M. Tarascon // *Nature* – V. 451. – 2008. – P. 652–657.
- [3] Li, W. Rechargeable Lithium Batteries with Aqueous Electrolytes / W. Li, J.R. Dahn, D.S. Wainwright // *Science* – V. 264. – 1994. – P. 1115–1118.
- [4] Mendoza, N.F. Flexible Battery Market to Hit \$500 Million in 2030 [Electronic Resource]/N.F. Mendoza//TechRepublic. Available online: www.techrepublic.com/article/flexible-battery-market-to-hit-500-million-in-2030 (accessed on 12 October 2020).
- [5] Yu, X. Characterization of Lithium Phosphorous Oxynitride Thin Films / Xiaohua Yu, J.B. Bates and G.E. Jellison // *Proceedings of the Symposium on Thin Film Solid Ionic Devices and Materials*, - 1995. - V. 95-22. – P. 23 – 30.
- [6] Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* / A. Lasia // Springer Science+Business Media. – 2014.
- [7] Vasilev, S.V. Development of the Technology of Magnetron Sputtering Deposition of LiPON Films and Investigation of Their Characteristics / S.V. Vasilev et al. // *Russian Microelectronics*. – 2017. – V. 46. – P. 424–432.
- [8] Rudyi, A.S. Study of the Relaxational Polarization Dynamics of the LiPON Solid Electrolyte / A.S. Rudyi et al. // *Russian Microelectronics*. – 2020. – V. 49. – P. 345–357.
- [9] Put, B. On the chemistry and electrochemistry of LiPON breakdown / B. Put, P.M. Vereecken, A. Stesmans // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 11. – P. 4848–4859.
- [10] Lacivita, V. Structural and compositional factors that control the li-ion conductivity in LiPON electrolytes / V. Lacivita, N. Artrith, G. Ceder // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 7077–7090.
- [11] Yu, X. A stable thin-film lithium electrolyte: Lithium phosphorus oxynitride / X. Yu, J. Bates, G. Jellison, F. Hart // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 2. – P. 524–532.

Основные публикации автора

- [1] Рудый А.С. Определение параметров ионной системы LiPON по кривым диффузионной релаксации поляризации / М.В. Лебедев, А.В. Новожилова, А.С. Рудый // Физика твердого тела – 2023. – Т. 65, вып. 9. – С. 1527-1537. 10.21883/FTT.2023.09.56248.47 (Scopus, WoS);
- [2] Novozhilova, A. V. Modeling of polarization relaxation of solid electrolyte LiPON in the low temperatures range / A. V. Novozhilova, A. S. Rudy, Yu. S. Tortseva // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1967. – P. 012057. doi:10.1088/1742-6596/1967/1/012057 (Scopus).
- [3] Rudyi, A. Determination of Diffusion Coefficients of Lithium in Solid Electrolyte LiPON / A. Rudyi, A. Mironenko, V. Naumov, A. Novozhilova, A. Skundin, I. Fedorov // Batteries. – 2021. – V. 7, № 21. – 8 pp. doi:10.3390/batteries7020021 (Scopus, WoS);
- [4] Лебедев, М.Е. Исследование динамики релаксационной поляризации твердого электролита LiPON / М.Е. Лебедев, А.А. Мироненко, Л.А. Мазалецкий, В.В. Наумов, А.В. Новожилова, А.С. Рудый, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов // Микроэлектроника. – 2020. – Т. 49. - №4. – С. 1-14 doi: 10.31857/S0544126920040092 (РИНЦ, Scopus, ВАК);
- [5] Рудый, А.С. Экспериментальное исследование тонких пленок твердого электролита фосфор-оксинитрида лития / А.С. Рудый, С.В. Васильев, М.Е. Лебедев, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.В. Новожилова, И.С. Федоров, А.Б. Чурилов // Письма в журнал технической физики. - 2017. - Т.43. - №11. - С. 3 doi: 10.21883/PJTF.2017.11.44690.16637 (Scopus, WoS, ВАК);
- [6] Lebedev, M.E. The study of effect of solid electrolyte on charge-discharge characteristics of thin-film lithium-ion batteries / M.E. Lebedev, L.A. Mazaletskiy, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.V. Novozhilova, I.S. Fedorov, A.S. Rudy // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – V. 917. – P. 032030 doi: 10.1088/1742-6596/917/3/032030 (Scopus);
- [7] Васильев, С.В. Разработка технологии магнетронного нанесения пленок LiPON и исследование их характеристик / С.В. Васильев, М.Е. Лебедев, Л.А. Мазалецкий, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.В. Новожилова, А.С. Рудый, И.С. Федоров // Микроэлектроника. - 2017. - Т.46. - №6. - С. 462–471 doi: 10.7868/S0544126917060084 (Scopus, ВАК);