

**Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»**

На правах рукописи

**Мазалецкий Леонид Алексеевич**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ  
НА ПРОЦЕССЫ ВНЕДРЕНИЯ И ЭКСТРАКЦИИ ЛИТИЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2021

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**

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор,  
**Афанасьев Виктор Петрович**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ"

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

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,  
**Гуревич Сергей Александрович**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Защита состоится «09» февраля 2022 года в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МИФИ.01.02 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](http://www.ds.mephi.ru) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета МИФИ.01.02:  
доктор физико-математических наук, доцент

Руднев И.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Актуальность диссертационной работы обусловлена зависимостью отечественных потребителей аккумуляторной продукции от импорта литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). На аккумуляторном рынке российские производители не выдерживают конкуренции мировых монополий, поэтому ряд отраслей экономики, вынуждена практически полностью комплектоваться импортными ЛИА. Сложившаяся ситуация может повлечь за собой полную зависимость отечественной электроники, приборостроения, автомобилестроения и энергетики от политической и экономической конъюнктуры.

Особенно остро стоит проблема разработки и производства твердотельных интегральных ЛИА, получивших в англоязычной литературе название «all solid-state lithium-ion battery». Интегральные аккумуляторы необходимы для широкого спектра устройств, таких как смарт-карты, RFID-метки, микроэлектромеханические системы, гибкая электроника, имплантаты и кардиостимуляторы, а также автономные источники энергии. В ряде случаев требуются аккумуляторы в интегральном исполнении, размещенные на том же кристалле или подложке и формируемые в том же технологическом цикле, что и само устройство. В этом случае замещение микроаккумулятора импортным источником тока физически невозможно.

Разработка технологий изготовления отечественных твердотельных интегральных ЛИА позволит не только заместить импорт аккумуляторной продукции, но и может стать стимулом для разработки отечественного технологического оборудования для производства аккумуляторов. Например, акционерным обществом «НИИ Точного Машиностроения» планируется разработка кластерной системы для изготовления тонкопленочных ЛИА. Широкое использование тонкопленочных технологий в аккумуляторном производстве приведет к созданию новых, экологически чистых предприятий, работающих по так называемой «сухой» технологии.

Еще одним аргументом в подтверждение актуальности темы исследования, может служить тот факт, что традиционные материалы микроэлектроники, такие как кремний и ванадий одновременно являются наиболее перспективными электродными материалами для тонкопленочных ЛИА. Действительно, ряд оксидов ванадия представляет значительный интерес для разработчиков литий-ионных аккумуляторов благодаря их способности в больших количествах обратимо внедрять литий. Из них наиболее перспективным материалом является пентоксид ванадия  $V_2O_5$ , теоретическая удельная емкость которого составляет 883 мАч/г. Это существенно выше, чем емкость традиционно используемых материалов, таких как  $LiCoO_2$ ,  $LiFePO_4$  и  $LiMn_2O_4$ . Наиболее перспективным материалом для отрицательных электродов является кремний. Теоретически, максимальное количество лития содержит фаза

состава  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , в которой на один атом кремния приходится 4,4 атома лития. Соответственно, теоретическая удельная емкость электрода на основе кремния составляет 4200 мА·ч/г. Это существенно выше удельной емкости металлического лития (3600 мА·ч/г) и графита (372 мА·ч/г), у которого на шесть атомов углерода приходится только один атом лития.

Технология изготовления твердотельных тонкопленочных ЛИА практически ничем не отличается от технологии производства устройств интегральной электроники. Предприятия электронной промышленности РФ обладают оборудованием и технологиями, необходимыми для разработки и производства твердотельных литий-ионных аккумуляторов. Морально устаревшее, но работоспособное технологическое оборудование, сохранившееся во многих учреждениях науки и на предприятиях электронной промышленности, может быть легко переналажено для выпуска твердотельных ЛИА. Таким образом, разработка физико-технологических основ изготовления тонкопленочных ЛИА в интегральном исполнении является актуальной задачей.

#### Цель работы и задачи исследования.

Цель работы состоит в исследовании влияния морфологии, структуры и фазового состава кремния и его нанокомпозитов на процессы внедрения и экстракции лития в отрицательных электродах и функциональных слоях полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА). Особенность аккумуляторного кремния состоит в том, что он стабилен только в отсутствии дальнего порядка, т.е. в аморфном состоянии. Однако при высокой степени литирования механические напряжения в аморфном кремнии также могут приводить к разрушению кремния. Для того чтобы снять механические напряжения и исключить возможность образования фаз с высоким содержанием лития, структура кремния необходимо дополнительно «разрыхлить» с помощью других его соединений, то есть создать нанокомпозит на его основе. В настоящей работе это достигается за счет добавок кислорода и металлов (Al, Zn) в процессе нанесения кремния. Образующиеся при этом нанокомпозиты состава  $\text{SiO}_x\text{Al}$  и  $\text{SiO}_x\text{AlZn}$  содержат кластеры аморфного кремния, перемешанные на наноуровне с фазой  $\text{SiO}_x$ , где  $1 < x \leq 2$  и кристаллитами Al и Zn. Внедрение и экстракция лития такой структурой отличается от известных процессов образования фаз  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ , рассмотренных в разделе 2.2 настоящей работы. Изучение емкостных свойств и стабильности неупорядоченных систем  $\text{SiO}_x\text{Al}$  и  $\text{SiO}_x\text{AlZn}$  различной морфологии и пористости составляет основное содержание диссертационной работы.

Для достижения цели работы решены следующие задачи:

1. Изучен мировой опыт в исследовании влияния:

- литирования аморфного кремния на его электрофизические характеристики,

- структуры и фазового состава нанокompозитов на основе кремния на процессы внедрения и экстракции лития.

2. Изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных нанокompозитных электродов состава  $\text{Si@O@Al}$  и  $\text{Si@O@Al@Zn}$ .

3. Исследованы морфология, структура, элементный и фазовый составы, а также емкостные характеристики экспериментальных образцов электродов на основе нанокompозитных пленок  $\text{Si@O@Al}$  и  $\text{Si@O@Al@Zn}$ .

4. Изготовлены макеты полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА).

5. Исследованы особенности зарядно-разрядных кривых, обусловленных примесными уровнями в аморфном кремнии и их компенсацией в процессе литирования. Дана интерпретация полученных результатов с позиций зонной теории проводимости.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

1. Обнаружен эффект появления барьера Шоттки при литировании нанокompозита на основе аморфного кремния, свидетельствующий об изменении уровня Ферми за счет образования примесных уровней в аморфном кремнии. Барьер Шоттки возникает на каждом цикле заряде отрицательного электрода в процессе его литирования и исчезает при разряде (делитировании) электрода. Этот подтверждает возможность образования донорных примесных уровней в аморфном кремнии.

2. Обнаружен эффект компенсации n-кремния примесью алюминия при магнетронном нанесении нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$  с двух мишеней n-Si и Al. Показано, что уровень Ферми нелитированного аморфного кремния в составе нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$  находится у нижнего порога щели подвижности. Этот результат подтверждает возможность образования акцепторных примесных уровней в аморфном кремнии.

3. Разработан и изготовлен экспериментальный образец полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  -  $\text{LiPON-Si@O@Al}$ . Исследованы его зарядно-разрядные характеристики и показано, что экспериментальный образец выдерживает режим заряда-разряда до 100С, а кулоновская эффективность в режиме 2С составляет 94%!

4. Разработан способ получения тонкопленочных, нанокompозитных отрицательных электродов состава  $\text{Si@O@Al}$  с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы кремния, имеющих столбчатую структуру. Разработан способ управления удельной емкостью электродных пленок на основе нанокompозита за счет частичного окисления кремния и введения проводящих добавок. Разработан способ управления пористостью электродных пленок на основе кремния за счет его частичного окисления с последующим травлением в

растворе плавиковой кислоты.

Научная новизна работы подтверждается охранными документами на ее основные результаты. В первую очередь это относится к способам формирования функциональных слоев ЛИА и регулирования их емкости.

Основные положения и результаты работы, выносимые на защиту

1. Механизм формирования барьера Шоттки на границе электрод/токоотвод в результате изменения уровня Ферми за счет образования примесных уровней  $\text{Li}^+$  в процессе литирования и интерпретация особенной зарядно-разрядных кривых полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора.

2. Эффект образования примесных уровней  $\text{Al}^-$  в аморфном кремнии в процессе магнетронного нанесения нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$ , объясняющий высоту барьера Шоттки, возникающего в процессе литирования аморфного кремния.

3. Структура (последовательность слоев) и электрохимическая система полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора, обеспечивающие адгезионное сцепление, высокую удельную емкость, стабильность и кулоновскую эффективность 94%.

4. Способ получения тонкопленочных, нанокompозитных отрицательных электродов состава  $\text{Si@O@Al}$  с высоким содержанием рентгеноаморфной фазы кремния, имеющих столбчатую структуру. Способ управления удельной емкостью электродных пленок на основе нанокompозита за счет частичного окисления кремния и введения проводящих добавок. Способ управления пористостью электродных пленок на основе кремния за счет его частичного окисления с последующим травлением в растворе плавиковой кислоты.

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:

- сканирующая электронная микроскопия,
- энергодисперсионный анализ,
- рентгеноструктурный анализ,
- рентгенофазовый анализ,
- спектроскопия комбинационного рассеяния,
- импеданс-спектроскопия,
- гальваностатическое циклирование,

- циклическая вольтамперометрия.

Все измерения на основе перечисленных выше методов выполнены по стандартным методикам. Результаты, полученные с помощью разработанных автором методик, контролировались дополнительными методами исследования. Приведенные в работе результаты по фазовому составу пленок нанокompозита кремния получены расшифровкой экспериментальных результатов на основе международных баз данных.

Результаты исследования апробированы на международных и российских конференциях и согласуются с общепринятыми теоретическими моделями и экспериментальными данными.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы определяется уровнем полученных научных и технических результатов, к которым относятся:

- Новые данные о возможности образования примесных  $\text{Li}^+$  и  $\text{Al}^-$  уровней в аморфном кремнии.
- Разработанные методы управления разрядной емкостью нанокompозитных пленок за счет изменения параметра «х» фазы  $\text{SiO}_x$ , где  $1 < x < 2$ .
- Новые данные о влиянии параметров магнетронного нанесения пленок нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$  на их морфологию, элементный и фазовый состав.
- Лабораторная технология магнетронного нанесения отрицательных электродов  $\text{Si@O@Al}$  и  $\text{Si@O@Al@Zn}$ .
- Высокостабильные (при условии использования твердого электролита) тонкопленочные отрицательные электроды на основе нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$  с удельной емкостью до  $3000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ .
- Тонкопленочные отрицательные электроды на основе нанокompозита  $\text{Si@O@Al@Zn}$ .
- пористые тонкопленочные отрицательные электроды на основе нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$  с удельной емкостью  $2000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ , выдерживающие режимы заряда-разряда 10С.
- Макет полностью твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-LiPON-Si@O@Al}$ .

В ходе исследования разработана лабораторная технология изготовления тонкопленочного отрицательного электрода на основе нанокompозита  $\text{Si@O@Al}$  методом магнетронного распыления. Технология позволяет управлять параметрами отрицательных электродов, изменяя их разрядную емкость в пределах от сотен до  $3000 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ . По разработанной технологии изготовлены экспериментальные образцы тонкопленочных отрицательных электродов и проведены их испытания в макетах полуэлементов с электролитом на основе солей гексафторфосфата и дифтор(оксалато)бората лития.

Технические результаты работы позволяют разработать регламент магнетронного нанесения кремниевого нанокompозита, обеспечивающий получение пленок требуемого фазового состава и морфологии. Это принципиально важно для такой системы как нанокompозит кремния, фазовый состав и структура которого весьма чувствительны к параметрам технологического процесса. Используемая в работе методика комплексного анализа морфологии, элементного состава и фазового состава пленок нанокompозита кремния может использоваться при серийном производстве тонкопленочных ЛИА для выборочного контроля продукции.

#### Личный вклад автора

Соискателем дана интерпретация кривых заряда-разряда макета полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-LiPON-Si@O@Al}$ , по литературным данным определены значения верхнего и нижнего порогов щели подвижности аморфного кремния и показано, что величина барьера Шоттки соответствует разности этих значений.

Соискателем самостоятельно получены и проанализированы СЭМ-изображения (СЭМ Supra 40) поверхности и сколов более чем 40 экспериментальных образцов состава  $\text{Si@O@Al}$  и  $\text{Si@O@Al@Zn}$  и свидетелей на кремнии и ситалле. С помощью энергодисперсионной приставки INCAx-act к электронному микроскопу Supra 40 выполнены исследования элементного состава экспериментальных образцов и его зависимости от режимов нанесения пленок. При непосредственном участии соискателя на рентгеновском дифрактометре ARL X'tra получены и проинтерпретированы дифрактограммы экспериментальных образцов отрицательных электродов.

Соискателем исследовано влияние морфологи, элементного и фазового состава пленок  $\text{Si@O@Al}$  и  $\text{Si@O@Al@Zn}$  на процессы интеркаляции-деинтеркаляции лития. Проанализировано влияние этих параметров на зарядно-разрядные характеристики пленок и выбраны оптимальные технологические параметры их нанесения. В том числе обнаружено появление особенности в виде ступени на зарядной кривой ТТЛИА.

Соискателем изготовлена серия экспериментальных образцов с различным временем обработки в травителе. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована зависимости морфологии поверхности и скола пленки от времени травления. На основе результатов СЭМ дана интерпретация зарядно-разрядных характеристик экспериментальных образцов, обработанных травителем.

#### Апробация работы

Основные научные положения и результаты диссертационной работы были представлены на следующих российских и международных конференциях, научных школах



и конкурсах:

1. III Международная молодежная научная школа-конференция МИФИ «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2014)
2. Национальная молодежная научная школа «СИН-нано-2015» (НИЦ «Курчатовский институт», 2015)
3. Вторая Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» (Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2015)
4. V Международная научно-практическая конференция «Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях» (Курск, 2015)
5. 2nd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint-Petersburg OPEN 2015" (Санкт-Петербург, 2015)
6. 53-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2015: Информационные технологии (Новосибирск, 2015)
7. Всероссийский Форум «Наука будущего – наука молодых» (Севастополь, 2015)
8. Первый Всероссийский нанотехнологический инженерный конкурс для студентов и аспирантов (Москва, 2015)
9. Ярославский энергетический форум (Ярославль, 2015)
10. VI Региональный конкурс бизнес-идей «Молодость-Эрудиция. Стимул-Инновация» (Ярославль, 2015)
11. VIII Внутривузовский конкурсный отбор проектов молодых учёных «Молодёжь и Наука» (Ярославль, 2016)
12. 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures "Saint-Petersburg OPEN 2016" (Санкт-Петербург, 2016)
13. Всероссийский конкурс научно-технического творчества молодёжи НТТМ-2016 (Москва, 2016)
14. International conference “Micro- and Nanoelectronics – 2016”. (ICMNE-2016) (Москва-Звенигород, 2016)
15. IV Международная молодёжная летняя школа RACIRI-2016 (Санкт-Петербург, Репино, 2016)
16. XIV международная конференция «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems» (Суздаль, 2016)
17. IV Международная школа-конференция Saint-Petersburg OPEN 2017 (Санкт-Петербург, 2017)
18. XXIII Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-

2017 (Москва, 2017)

19. IV Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017).

20. VII Международной школе-конференции Saint-Petersburg OPEN 2020 (Санкт-Петербург, 2020).

Основные результаты диссертационной работы получены в рамках НИР, выполненной при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 05.604.21.0230, УИ RFMEFI60419X0230 и государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006. Аналитические исследования начального периода проводились в рамках проекта № 14.574.21.0099 (уникальный идентификатор RFMEFI57414X0099), а также были поддержаны персональным грантом программы Фонда содействия инновациям по программе «У.М.Н.И.К.» № 8036ГУ/2015 (0017068).

#### Публикации

По результатам работы было опубликовано 7 статей в журналах, входящих в список ВАК, международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Получены 2 Свидетельства о государственной регистрации баз данных.

#### Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, благодарностей и приложения. Материал работы изложен на 134 страницах печатного текста, включает 56 рисунков, 26 таблиц и список литературы из 174 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** к диссертационной работе обоснована актуальность темы исследования, сформулированы основные задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка новизны и научно-практической значимости результатов работы.

В **первой главе** диссертации приведен обзор литературы по литий-ионным аккумуляторам, основным электрохимическим системам ЛИА и истории поколений литий-ионных аккумуляторов. В обзоре, содержащем 128 информационных источников, проанализированы преимущества и недостатки основных аккумуляторных систем и сделан выбор материалов для полностью твердотельного ЛИА. В качестве материала для отрицательного электрода в работе рассматривается наноккомпозит кремния состава Si@O@Al.

По результатам обзора сделан вывод, что для промышленного производства твердотельных тонкоплёночных литий-ионных аккумуляторов в основном используется

хорошо известная электрохимическая система  $\text{Li} / \text{LiPON} / \text{LiCoO}_2$ . И только одна компания - Sandia National Laboratories (США) - использует систему  $\text{Si} / \text{LiPON} / \text{LiCoO}_2$ , при этом структура кремния компанией не раскрывается. Таким образом, композиты кремния в промышленных аккумуляторах не используются, а результаты исследований композитов кремния, если они и проводились, не были опубликованы.

В процессе литературного поиска обнаружен ряд работ, содержащих результаты исследований композитов кремния состава  $\text{Si}@\text{Cu}$ ,  $\text{Si}@\text{Al}$  толщиной 300 нм с содержанием 18% алюминия,  $\text{Si}@\text{Sn}$  толщиной от 0,35 до 1,8 мкм,  $\text{Si}@\text{Zr}$  и  $\text{Si}@\text{Zr}@\text{Ag}$ . Однако в работе, посвященной  $\text{Si}@\text{Al}$ , вопросы образования примесных уровней Al в кремнии, их влияние на проводимость кремния и контактные явления не исследовались. В композите  $\text{Si}@\text{Al}$  отсутствует фаза  $\text{SiO}_y$ , которая стабилизирует структуру аморфного кремния и определяет морфологию нанокompозита, поэтому результаты работы не порочат новизны и не снижают актуальности диссертационного исследования.

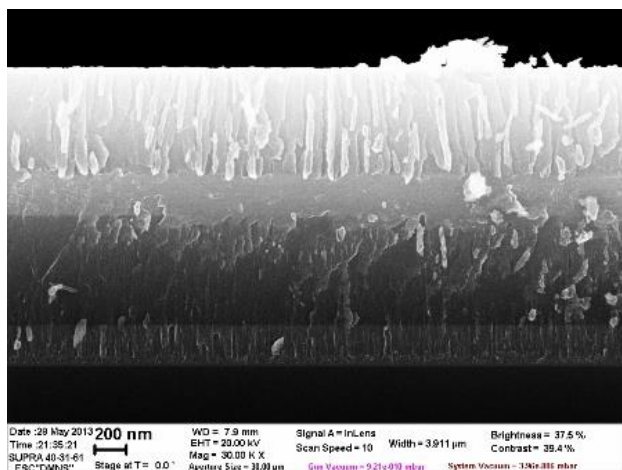
Во **второй главе** диссертации содержится обоснование:

- выбора кремния в качестве материала тонкопленочного отрицательного электрода ТТЛИА;
- требований к структуре кремния и добавкам, стабилизирующим структуру отрицательного электрода, а также их концентрации;
- выбора метода нанесения кремния и стабилизирующих добавок.

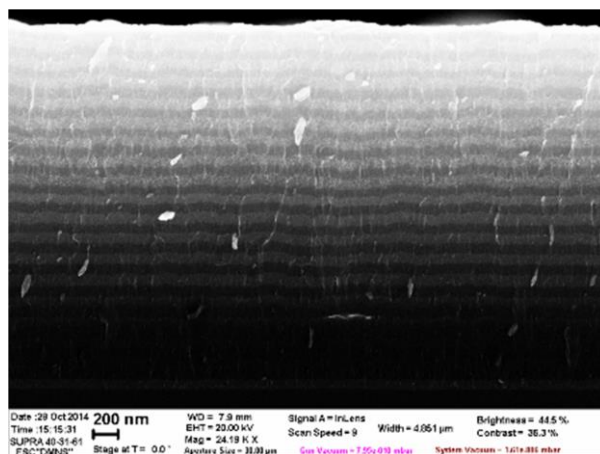
Отмечается, что при магнетронном нанесении кремния и алюминия и при концентрации последнего порядка в 10 ат.%, полученный аморфный кремний вероятнее всего будет иметь p-тип проводимости, независимо от типа проводимости кремниевой мишени.

Приведено описание процесса подготовки поверхности титановой фольги для нанесения нанокompозита  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ , а также предварительных экспериментов по магнетронному нанесению тонкопленочных электродов контролируемого фазового состава и толщины. Для снижения внутренних напряжений, возникающих при интеркаляции лития, часть пленок  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  была изготовлена в многослойном варианте. Такие пленки наносились распылением двух мишеней Si и Al. При этом слой кремния, обогащенный алюминием, чередовался со слоем кремния с низким содержанием алюминия.

Основная часть третьей главы посвящена обсуждению результатов предварительных экспериментов по магнетронному нанесению пленок  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$ . Приведены экспериментальные данные о зависимости состава и толщины пленок  $\text{Si}@\text{O}@\text{Al}$  (рис. 1) от параметров процесса магнетронного распыления. Структура и фазовый состав пленок исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового



а



б

Рисунок 1 – Структура скола: а) 4-хслойной пленки состава Si@O@Al; 18-слойной пленки Si@O@Al

анализа. Характерной особенностью пленок Si@O@Al и Si@O@C является столбчатая структура, при которой на сколе пленки видны образования, в виде «столбов». Плотность пленки при этом меньше, чем у аморфного кремния без добавок кислорода и углерода. По данным рентгенофазового анализа полученные пленки представляют собой нанокompозитный материал состава Si@O@Al, в котором кремний и алюминий либо рентгеноаморфны, либо размеры их кристаллитов не превышают нескольких сотен ангстрем (рис. 2).

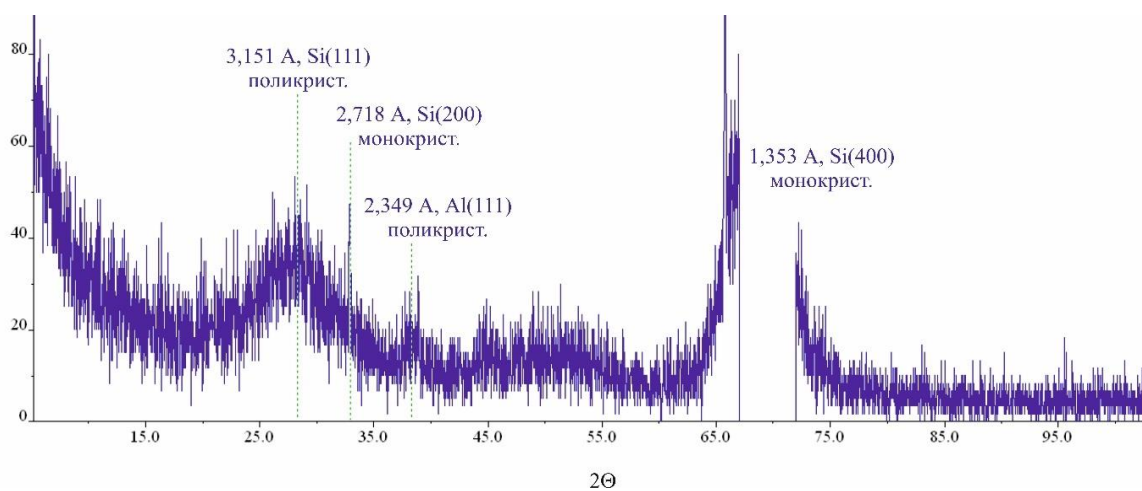


Рисунок 2 - Дифрактограмма образца 14.02.15 на подложке из монокристаллического кремния

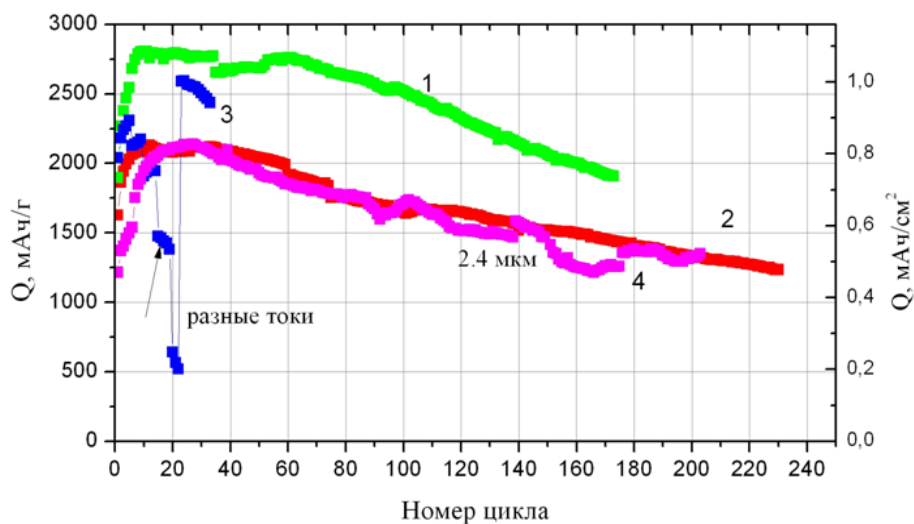


Рисунок 3 - Изменение разрядной емкости образцов слоистых структур Si@O@Al. Образцы 1 и 3 – четырехслойная структура, образцы 2 и 4 – восемнадцатислойная структура

В заключительной части второй главы приведены результаты исследования зависимости зарядно-разрядных характеристик и циклируемости пленок Si@O@Al от их морфологии и фазового состава. Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии. Показано, что максимальная емкость пленок Si@O@C и Si@O@Al составляет 1500 – 2500 мА·ч/г (рис. 3). При этом лучше всего циклируются слоистые структуры, где слои пленки, содержащие стабилизирующие элементы, чередуются со слоями, обедненными такими элементами (рис. 1).

Поскольку основным механизмом переноса ионов лития в электродном материале является диффузия, на основании данных циклической вольтамперометрии был определен коэффициент диффузии ионов лития в нанокompозите Si@O@Al. Коэффициент определялся по методу Рэндлса–Шевчика, который дает значение  $D = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 / \text{с}$ .

**Третья глава** диссертационной работы направлена на решение проблемы роста диффузионного сопротивления пленок с увеличением их толщины. Как было показано во второй главе диссертации, коэффициент диффузии лития в нанокompозите Si@O@Al на три порядка выше, чем в кристаллическом кремнии. Проблема диффузионного сопротивления решается путем разрыхления плотной структуры кремния за счет добавок. Одновременно добавки выполняют роль стабилизаторов, демпфирующих механические напряжения, возникающие при литировании электрода, а также обеспечивают гальваническую связь между нанокристаллитами и кластерами кремния. Такими дополнительными элементами, как уже отмечалось во второй главе, могут служить C, O, Al, Zn и ряд других элементов.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры, фазового состава и емкостных характеристик тонкопленочных отрицательных электродов на основе пленок Si@O@Al@Zn. Исследование, выполненное с помощью комбинации методов электронной сканирующей микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии,

позволяет наиболее полно изучить морфологию и оценить фазовый состав композитных пленок Si@O@Al@Zn. На основании данных СЭМ установлено, что дополнительным параметром, определяющим развитие поверхности пленки, является соотношение алюминия и цинка.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что пленки Si@O@Al@Zn являются рентгеноаморфными (таб. 1), но данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на присутствие микрокристаллического кремния. В то же время, обнаружен эффект подавления роста кристаллитов кремния при увеличении концентраций цинка. Таким образом, управляя мощностью магнетрона с цинковой мишенью, можно увеличить долю аморфного кремния и тем самым снизить диффузионное сопротивление пленки и повысить стабильность отрицательных электродов состава Si@O@Al@Zn.

Таблица 1 - Данные рентгеновской дифрактометрии пленок Si@O@Al@Zn

| № образца | Идентификационные данные образца  | Обнаруженные пики (Å) | Возможная интерпретация | Карточка базы данных ICDD PDF2 | Характерный размер кристаллита в (Å) |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 5-1       | Si@O@Al@Zn<br>5-1 50 W NIITM (Si) | 3,14 узкий            | Si(111), n=1            | 00-027-1402                    | -                                    |
|           |                                   | 3,14 широкий          | Si(111), n=1            | 00-027-1402                    | 127                                  |
|           |                                   | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|           |                                   | 2,31                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|           |                                   | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 121                                  |
|           |                                   | 1,69                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|           |                                   | 1,34                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
| 5-2       | Si@O@Al@Zn<br>5-2 75 W NIITM (Si) | 3,14 узкий            | Si(111) n=1             | 00-027-1402                    | -                                    |
|           |                                   | 3,14 широкий          | Si(111) n=1             | 00-027-1402                    | 79                                   |
|           |                                   | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 244                                  |
|           |                                   | 2,31                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 278                                  |
|           |                                   | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 265                                  |
|           |                                   | 1,92                  | Si(220)                 | 00-027-1402                    | -                                    |
|           |                                   | 1,69                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|           |                                   | 1,63                  | Si(311)                 | 00-027-1402                    | -                                    |
|           |                                   | 1,34                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|           |                                   | 1,33                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|           |                                   | 1,24                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |

| Продолжение Таблицы 1 |                                                        |                       |                         |                                |                                      |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| № образца             | Идентификационные данные образца                       | Обнаруженные пики (Å) | Возможная интерпретация | Карточка базы данных ICDD PDF2 | Характерный размер кристаллита в (Å) |
| 5-3                   | Si@O@Al@Zn<br>5-3 100 W<br>NIITM (Si)                  | 3,14 узкий            | Si(111) n=1             | 00-027-1402                    | -                                    |
|                       |                                                        | 3,14 широкий          | Si(111) n=1             | 00-027-1402                    | 24                                   |
|                       |                                                        | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 338                                  |
|                       |                                                        | 2,31                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 520                                  |
|                       |                                                        | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 397                                  |
|                       |                                                        | 1,92                  | Si(220)                 | 00-027-1402                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,69                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 320                                  |
|                       |                                                        | 1,63                  | Si(311)                 | 00-027-1402                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,34                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,33                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,24                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
| 6-1                   | Si@O@Al@Zn<br>6-1 75 W NIITM<br>(Ti)<br>40'<br>4 цикла | 3,20                  | -                       | -                              | -                                    |
|                       |                                                        | 2,55                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 91                                   |
|                       |                                                        | 2,33                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,31                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,24                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 103                                  |
|                       |                                                        | 1,73                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,69                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,48                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,33                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |

| Продолжение Таблицы 1 |                                                        |                       |                         |                                |                                      |
|-----------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| № образца             | Идентификационные данные образца                       | Обнаруженные пики (Å) | Возможная интерпретация | Карточка базы данных ICDD PDF2 | Характерный размер кристаллита в (Å) |
| 6-2                   | Si@O@Al@Zn<br>6-2 75 W НИИТМ<br>(Ti)<br>40'<br>4 цикла | 3,13                  | Si                      | 00-027-1402                    | 211                                  |
|                       |                                                        | 2,55                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 215                                  |
|                       |                                                        | 2,33                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,31                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,24                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 244                                  |
|                       |                                                        | 1,91                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 144                                  |
|                       |                                                        | 1,73                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,69                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 359                                  |
|                       |                                                        | 1,64                  | Si                      | 00-027-1402                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,47                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,33                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
| 6-3                   | Si@O@Al@Zn<br>6-3 50 W НИИТМ<br>(Ti)<br>40'<br>2 цикла | 3,20                  | -                       | -                              | -                                    |
|                       |                                                        | 2,55                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,34                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,24                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 92                                   |
|                       |                                                        | 1,73                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,48                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,33                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
| 6-4                   | Si@O@Al@Zn<br>6-4 50 W НИИТМ<br>(Ti)<br>40'<br>2 цикла | 3,13                  | Si                      | 00-027-1402                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,55                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,47                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 167                                  |
|                       |                                                        | 2,34                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,24                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 2,09                  | Zn                      | 01-073-6858                    | 148                                  |
|                       |                                                        | 1,73                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,48                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |
|                       |                                                        | 1,33                  | Ti                      | 00-044-1294                    | -                                    |

Результаты электрохимических испытаний электродов состава Si@O@Al@Zn выявили



существенные различия в разрядной емкости и циклируемости пленок, полученных при различных режимах нанесения, обусловленные, в первую очередь их элементным и фазовым составом. При толщинах 3,5 мкм и определенном соотношении аморфной и микрокристаллической фаз Si и Zn в композитной пленке Si@O@Al@Zn удается достичь удельной емкости тонкопленочного отрицательного электрода  $0,75 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{см}^2$  при сохранении хорошей циклируемости. Этот результат сопоставим со значениями емкости многослойных пленок состава Si@O@Al, технология изготовления которых существенно проще.

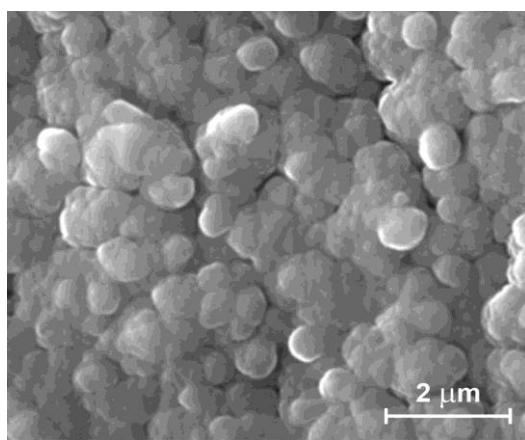
**Четвертая глава** диссертационной работы посвящена повышению удельной емкости и циклируемости отрицательных электродов на основе нанокompозита Si@O@Al. Известно, что при частичном окислении кремния при магнетронном нанесении образуются диэлектрические кластеры  $\text{SiO}_x$ , где  $1 < x \leq 2$ , выполняющие роль балласта, поскольку остаются электронейтральными при внедрении лития. Очевидно, что удаление диэлектрических кластеров должно приводить к повышению удельной емкости нанокompозитного электрода. При этом образование дополнительных пор в объеме и развитие поверхности пленки должны способствовать процессам литирования и делитирования кремния. В итоге та же глубина литирования и, соответственно, уровень заряда могут достигаться за более короткое время.

С целью проверки этих предположений были исследованы две партии тонкопленочных электродов состава Si@O@Al, изготовленных на разных установках магнетронного нанесения. Пленки этих партий, отличавшиеся в основном пористостью, были обработаны раствором плавиковой кислоты в течение различных промежутков времени и исследованы методами электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа и гальваностатической потенциометрии.

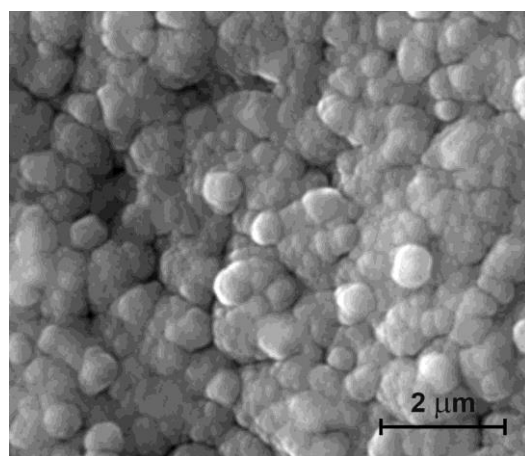
Положительным результатом модификации пленки Si@O@Al является увеличение коэффициента диффузии лития, проявляющееся в виде резкого расширения диапазона режимов заряда-разряда. При диффузии лития в многослойной пленке в поперечном направлении ион лития движется не только в изотропной среде в пределах каждого слоя, но и преодолевать межфазные границы. При травлении пленки происходит разрушение упорядоченной слоистой структуры, при этом композит остается бинарной фазовой системой, где диффузия лития может происходить как по объему кремниевой и алюминиевой фаз, так и по межфазным границам. Такая пограничная диффузия протекает, как правило, быстрее, чем в объеме, что приводит к росту эффективного коэффициента диффузии. Это позволяет использовать режимы заряда-разряда 10С, когда локальная концентрация лития может достигать значений, при которых происходит pulverization кристаллического и даже

аморфного кремния. В модифицированных пленках Si@O@Al высокая концентрация лития не приводит к таким катастрофическим последствиям.

Модификация пористых пленок Si@O@Al обработкой в растворе плавиковой кислоты состава  $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}$  ожидаемо приводит к увеличению их удельной емкости. Очевидно, что увеличение емкости происходит за счет развития поверхности в результате вытравливания диэлектрических кластеров  $\text{SiO}_x$ , где  $1 < x \leq 2$  (рис. 4). Этот результат может найти применение при разработке полностью твердотельных аккумуляторов, один из недостатков которых – малая площадь интерфейса электрод-электролит. Обработка поверхности раствором плавиковой кислоты позволит существенно увеличить площадь интерфейса.



а



б

Рисунок 4 - СЭМ-изображение (Quanta 3D 200i) поверхности пленки Si@O@Al: а) до травления; б) после травления в течение 7,5 минут глобулярная структура пленки становится более рельефной

Модификация травлением второй серии образцов (3 и 7,5 минут травления) отличалось более тщательной отмывкой пленок после травления деионизованной водой для удаления продуктов реакции и остатков травителя. Согласно результатам циклирования, представленным на рисунке 5, удельная емкость пленки в режиме С после травления возрастает с 1000 до 2500 мА·ч/г.

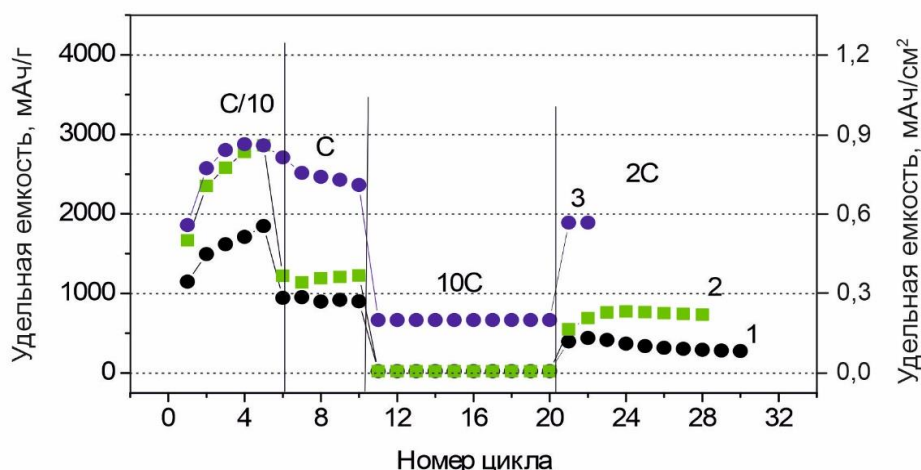


Рисунок 5 – Изменение зарядной емкости образцов Si@O@Al с временем травления: 1 – 0 мин., 2 – 3 мин., 3 – 7,5 мин.

Обнаружено, что в плотных пленках Si@O@Al, не имеющих пористой структуры, процесс литирования не инициируется. Очевидно, это связано с большим содержанием кристаллической фазы кремния, для которого коэффициент диффузии лития на три порядка ниже, чем для пористого кремния. На наличие кристаллического кремния указывает и характерный металлический блеск пленок. Обработка таких пленок травлением позволяет не только инициировать процесс литирования, но и повышает их начальную емкость. Однако в этом случае вытравливается только фаза  $\text{SiO}_x$ , тогда как кристаллический кремний остается нетронутым и разрушается в процессе литирования. Это объясняет большой разброс профилей циклирования на рис. 4.4 и быструю деградацию пленок.

Замена электролита LP-71 на основе неводных растворов  $\text{LiPF}_6$  на LiDFOB не приводит к повышению стабильности отрицательного электрода на основе кремния и никаких преимуществ по сравнению с гексафторфосфатом лития не дает. Причина в том, что замена электролита не устраняет процесс образование SEI. Наблюдавшаяся в ряде случаев ускоренная деградация модифицированных пленок связана с увеличением концентрации кремния на поверхности перкаляционного кластера при вытравливании диоксида кремния.

Нельзя полностью исключить и образование плавиковой кислоты при разложении электролита  $\text{LiPF}_6$  и ее взаимодействия с диоксидом кремния. Однако основным фактором снижения емкости отрицательного электрода в этом случае будет скорее засорение пористой структуры продуктами реакции электролита, чем разрушение «каркаса» перколяционного кластера.

В пятой главе диссертационной работы приведены результаты исследования процессов переноса лития в макете полностью твердотельного литий-ионного аккумулятора и дана их интерпретация с позиций зонной теории проводимости. В главе содержится

описание структуры макета ТТЛИА и результатов его испытания методами гальваностатической потенциометрии и импеданс-спектроскопии. Полученные при этом зарядно-разрядные кривые полностью подтверждают высказанное ранее предположение об образовании примесных уровней в аморфном кремнии. Появление ступеньки на зарядной кривой в каждом цикле и при одном и том же уровне литирования аморфного кремния указывает на изменение уровня Ферми и образование барьера Шоттки на границе аморфный кремний-титан. Высота барьера Шоттки позволяет определить начальное (делитированный кремний) и конечное (литированный кремний) положения уровня Ферми.

Положение уровня Ферми в аморфном кремнии может изменяться в зависимости от концентрации лития. На рис. 6 это положение показано в предположении, что основной примесью является литий, энергетический уровень которого составляет 33 мэВ от верхнего

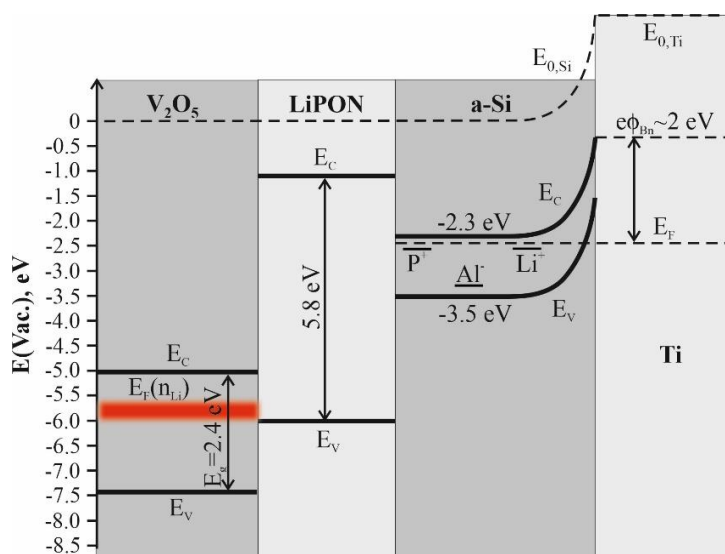


Рисунок 5.6 – Энергетическая диаграмма многослойной структуры  $V_2O_5/LiPON/a-Si/Ti$

порога подвижности (дна зоны проводимости). Исходя из приведенной диаграммы, можно предположить, что в начале процесса заряда уровень Ферми аморфного кремния все еще находится в центре щели подвижности (собственный или компенсированный кремний) или у нижнего порога подвижности (потолка валентной зоны p-кремния). Соответственно работа выхода  $A_{a-Si}$  может изменяться от 2,9 эВ до 3,5 эВ. Работа выхода титана лежит в интервале от 4,14 до 4,54 эВ, поэтому в работе для определенности берется ее среднее значение ~4,3эВ.

Для приведенных выше значений уровней Ферми высота барьера Шоттки на границе металл-полупроводник  $\phi_B$  может составлять от 0,8 до 1,4 эВ. Поэтому на начальном этапе заряда высота барьера Шоттки на границе  $a-Si/Ti$  невелика и разность потенциалов на токоотводах изменяется медленно. При определенной концентрации лития уровень Ферми

достаточно быстро достигает практически верхнего порога подвижности (дна зоны проводимости) 2,3 В и на границе с титаном появляется потенциальный барьер высотой ~2 В. Поскольку высота ступеньки на монотонной кривой заряда составляет порядка 1,2 В, а максимальная высота барьера – 2 В, то начальная высота барьера составляет 0,8 В. Из чего можно сделать вывод, что работа выхода из нелитированного кремния составляет  $4,3 - 0,8 = 3,5$  эВ. Это значение совпадает с нижним порогом подвижности, из чего можно сделать вывод, что аморфный кремний – это р-кремний с работой выхода 3,5 эВ. Таким образом, алюминий создает примесные уровни в аморфном кремнии вблизи нижнего порога подвижности.

Удельная емкость макета ТТЛИА, напряжение разомкнутой цепи, циклируемость и другие характеристики соответствуют аналогичным параметрам промышленных ТТЛИА. Макет продемонстрировал высокую стабильность, наработав 125 полных циклов заряда-разряда без какой-либо деградации, и восстановив свои характеристики после испытаний в режиме 100С. После нескольких первых циклов кулоновская эффективность достигла 94% и оставалась на этом уровне на всех последующих циклах.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

В соответствии с поставленной целью исследовано влияние структуры и фазового состава кремния и его нанокompозитов на процессы внедрения и экстракции лития в отрицательных электродах и функциональных слоях твердотельных литий-ионных аккумуляторов.

1. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что кремний в составе нанокompозита Si@O@Al является рентгеноаморфным. На этом основании высказано предположение о существовании мелких примесных уровней алюминия в аморфном кремнии, которое подтверждено результатами исследования зарядно-разрядных характеристик твердотельного литий-ионного аккумулятора.

2. Методом циклической вольтамперометрии определен коэффициент диффузии лития в композите Si@O@Al, величина которого оказалась на три порядка выше коэффициента диффузии в кристаллическом кремнии. Такой результат объясняется преимущественной диффузией лития по межфазным границам, которая протекает быстрее, чем в объеме.

3. Показано, что в плотных пленках Si@O@Al с высокой долей кристаллического кремния диффузионное сопротивление слоя нанокompозита велико и не позволяет инициировать процесс литирования.

4. Показано, что модификация многослойных пленок Si@O@Al травлением в

растворе плавиковой кислоты приводит к увеличению коэффициента диффузии лития за счет разрушения межслоевых границ. При этом диффузия лития происходит как по объему кремниевой и алюминиевой фаз, так и по межфазным границам.

5. Методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено, что пленки Si@O@Al@Zn являются рентгеноаморфными, при этом данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на присутствие микрокристаллического кремния.

6. Установлено, что дополнительным параметром, определяющим развитие поверхности пленки Si@O@Al@Zn, является соотношение алюминия и цинка. Обнаружен эффект подавления роста кристаллитов кремния при увеличении концентраций цинка. Показано, что, управляя соотношением цинка и алюминия, можно увеличить долю аморфного кремния и тем самым снизить диффузионное сопротивление пленки и повысить ее стабильность при внедрении лития.

7. В рамках зонной модели проводимости дано объяснение особенности зарядной кривой ТТЛИА системы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5\text{-LiPON-Si@O@Al}$ , имеющей форму ступеньки, положение которой зависит только от уровня литирования анода. Появление ступеньки объясняется изменением уровня Ферми при литировании аморфного кремния и формированием барьера Шоттки. Исходное и конечное положения уровня Ферми, определенные по высоте барьера, совпадают с литературными данными относительно верхнего и нижнего порогов подвижности аморфного кремния. Таким образом, косвенно подтверждено, что алюминий и литий образуют примесные уровни в аморфном кремнии, а при его литировании меняется положение уровня Ферми и, соответственно, высота барьера Шоттки на границе титан-аморфный кремний.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

1. **L. A. Mazaletskiy**, I S Fedorov, A A Mironenko, V V Naumov, A S Rudy, J S Tortseva. Characteristics of an all-solid-state lithium-ion battery prototype // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2020. – Т. 1695. – N. 012193.

2. A. M. Skundin, A. A. Mironenko, A. S. Rudyi, I. S. Fedorov, S. V. Vasiliev, **L. A. Mazaletsky**, Yu. S. Tortseva, and O. E. Kuznetsov. Amorphization of Vanadium Oxides during the Reversible Insertion of Lithium // Russian Microelectronics. – 2020. - Т. 49, N. 6, С. 416–422

3. Рудый А. С., Лебедев М. Е., Мироненко А. А., **Мазалецкий Л. А.**, Наумов В. В., Новожилова А. В., Федоров И. С., Чурилов А. Б. Исследование динамики релаксационной поляризации твердого электролита LiPON // Микроэлектроника. – 2020. - Т. 49, N 4, С. 366–379.

4. S. V. Vasilev, M. E. Lebedev, **L. A. Mazaletskii**, A. V. Metlitskaya, A. A. Mironenko,

V. V. Naumov, A. V. Novozhilova, A. S. Rudyi, I. S. Fedorov Development of the Technology of Magnetron Sputtering Deposition of LiPON Films and Investigation of Their Characteristics // Russian Microelectronics. – 2017. - T. 46, N 6. – C. 424-432.

5. **L. A. Mazaletskiy**, M E Lebedev, A A Mironenko, V V Naumov, A V Novozhilova, I S Fedorov, A S Rudy The study of effect of solid electrolyte on charge-discharge characteristics of thin-film lithium-ion batteries // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – T. 917. – N. 032030.

6. S. V. Vasil'ev, V. N. Gerashchenko, T. L. Kulova, M. E. Lebedev, **L.A. Mazaletskii** et al. Thin-film positive electrode based on vanadium oxides for lithium-ion accumulators // Russian Microelectronics. – 2016. - T. 45, № 5. – C. 363-373.

7. **L. A. Mazaletskiy**, A. S. Rudy, A. V. Metlitskaya Silicon-based porous nanocomposite thin-films as an active anode material for lithium-ion batteries // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – T. 741. – N. 012180.