

УДК 546.431'824'814

С.Д.Кобилянська, Б.О.Ліньова, С.О.Солопан, Р.Хіменес, Х.Санз, А.Г.Білоус

## СИНТЕЗ ТОВСТИХ ПЛІВОК ЛІТІЙПРОВІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СТРУКТУРАМИ ДЕФЕКТНОГО ПЕРОВСЬКІТУ І NASICON ТА ЇХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

На основі наночасток титанату лантану-літію та фосфату титану-алюмінію-літію отримано товсті плівки методом “tape casting” (лиття), досліджено їх мікроструктурні та електрофізичні властивості. Встановлено, що товсті плівки фосфату титану-алюмінію-літію характеризуються провідністю  $6 \cdot 10^{-5}$  См/см, що співмірно з керамікою аналогічного складу, в той час як провідність плівок титанату лантану-літію у порівнянні з керамікою менша на 3 порядки. Різниця електрофізичних властивостей може бути пояснена особливостями мікроструктури товстих плівок даних літійпровідних матеріалів.

*ВСТУП.* Нині важливою проблемою є розробка акумуляторів для живлення автономних пристроїв у медицині, автомобілебудуванні та системах телекомунікацій. Типові акумулятори на основі рідкого електроліту мають ряд обмежень щодо їх конструкції та розміру, а також є небезпечними через загрозу витоку електроліту. Тому виникає потреба в твердотільних акумуляторах, що може сприяти мініатюризації, більшій гнучкості при проектуванні автономних мікроелектронних пристроїв і підвищить можливість їх застосування у медицині (як акумуляторів для імплантантів) через усунення ризиків витоку електроліту [1–4]. Саме тому синтез літійпровідних матеріалів у вигляді плівок, що їх можна буде використовувати як твердий електроліт для твердотільних акумуляторів, є актуальним.

На сьогодні існує велика кількість літійпровідних твердих електролітів. Значна їх частина характеризується відносно низькими значеннями іонної провідності при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-7}$  См/см), що значно ускладнює їх практичне використання. В той же час відомі системи  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$  (LLTiO) зі структурою дефектного перовськіту [5] та  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) зі структурою NASICON [6], які характеризуються високою провідністю по іонах літію при кімнатній температурі ( $\sigma \sim 10^{-3} - 10^{-4}$  См/см) [7–10]. Ці матеріали широко досліджені у вигляді об'ємних зразків, але практично відсутні дані про синтез та дослідження їх електрофізичних властивостей у вигляді плівок. Плівкові матеріали поділяються на тонко- та тов-

стоплівкові. Тонкі плівки отримують в основному з допомогою фізичних методів синтезу, таких як радіочастотне (RFS) та магнетронне напилення (RFMS), товсті плівки — методами “screen printing”, лазерного структурування, нанесення з допомогою світлочутливої пасти і “tape casting”. Переваги технології “screen printing” полягають у високій відтворюваності, гнучкості, надійності, точності, а також можливості виготовлення плівок з мінімальною товщиною близько 100 мкм [11]. Для синтезу плівок з меншою товщиною існують альтернативні методи, такі як лазерне структурування або використання фоточутливих паст. Лазерне структурування дозволяє застосувати добре розроблені стандартні струмопровідні і резистивні матеріали і зменшити товщину плівки до 20–30 мкм, але цей метод є надто коштовним, а плівки, синтезовані на основі резистивних фоточутливих чорнил, характеризуються гіршими властивостями в порівнянні з товстими плівками, одержаними іншими методами [12]. Для отримання товстих плівок з товщиною більше 10 мкм оптимальним є метод “tape casting”.

Мета роботи — синтез літійпровідних матеріалів  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$  та  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  у вигляді товстих плівок методом “tape casting” та дослідження їх електрофізичних властивостей.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Для створення товстих плівок та об'ємних керамічних зразків LLTiO та LATP на початковому етапі синтезовані наночастки золь-гель методом. Вихідні реагенти — водні розчини солей нітратів

лантану  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , літїю  $\text{LiNO}_3$  та алюмінію  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (х.ч.), діацетилацетонат діізопропілат (IV) титану  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$  (ос.ч.), 85 %-ва ортофосфорна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (х.ч.), лимонна кислота СА та етиленгліколь EG (х.ч.).

Методика синтезу наночасток LLTiO детально описана в роботі [13]. Для синтезу наночасток LATP золь-гель методом до водних розчинів стехіометричних кількостей нітратів літїю та алюмінію додавали лимонну кислоту у співвідношенні 1:4 та перемішували до повного розчинення кислоти. Після цього прибавляли стехіометричну кількість діацетилацетонат діізопропілату (IV) титану та етиленгліколь. Співвідношення етиленгліколю до лимонної кислоти становило 4:1. Розчин перемішували при нагріванні 3 год і приливали ортофосфорну кислоту. Нагрівання продовжували при  $135^\circ\text{C}$  протягом 30 год. Щоб одержати ксерогель, синтезований полімер додатково нагрівали 12 год при  $100^\circ\text{C}$ . Порошок прекурсорі піддавали термообробці на піщаній бані при температурі  $350 \pm 10^\circ\text{C}$  (5 год). Для синтезу наночасток проводили термообробку прекурсорі при  $750^\circ\text{C}$  упродовж 2 год.

Для отримання плівок методом “tape casting” синтезовані наночастки літійпровідних матеріалів гомогенізували з органічними реагентами, зокрема ацетилацетоном та ізопропанолом (розчинники), поліметилметакрилатом (зв’язуюча речовина), дибутилфталатом (пластифікатор), дибутилфосфатом, галлотанніном (дисперсанти). Відповідні органічні реагенти брали у масових співвідношеннях 22, 2, 2, 30, 9 і 5 %, маса наночасток становила 30 %. Вихідні реагенти гомогенізували за допомогою планетарного млина Fritsch Pulverisette 7 упродовж 2 год при швидкості обертання 300 об/хв. Плівки наносили з допомогою установки Film Applicator and Drying Time Recorder Coatmaster 510 (Erichsen, Germany). Швидкість нанесення суспензії на підкладки з  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  становила 0.1 мм/с. Після висихання на повітрі плівки піддавали термообробці з різними режимами нагріву і витримкою 2 год у діапазоні температур  $1000\text{--}1350^\circ\text{C}$ .

При одержанні кераміки на основі наночасток, синтезованих золь-гель методом у порошок, після попереднього синтезу при  $700^\circ\text{C}$  протягом 2 год додавали 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували в таблетки ( $d = 14$  мм,  $p = 80$  МПа). Пресовані заготовки спі-

кали при температурі  $1150$  та  $1200^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Швидкість нагріву становила  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$ .

Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр). В якості зовнішніх стандартів брали сертифіковані  $\text{SiO}_2$  (стандарт 2 $\Theta$ ) і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (стандарт інтенсивності) [14].

Мікроструктуру синтезованих наночасток досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230, а мікроструктуру і кількісний мікроаналіз елементів плівок — на скануючому електронному мікроскопі Jeol JSM 6510LV з системою енергодисперсійного аналізу (EDX) JED-2201 (обидва прилади фірми JEOL, Японія).

Характеристику товстих плівок проводили на конфокальному раманівському мікроскопі (Witec Alfa-300R, Witec GmbH; Ульм, Німеччина). Спектри комбінаційного розсіювання отримані з використанням лазера з довжиною хвилі 532 нм і об’єктивом  $\times 100$  ( $\text{Na} = 0.9$ ) потужністю 0.5 мВт. Роздільна здатність дифракції конфокальної мікроскопії була обмежена до  $\sim 200$  нм з боків і  $\sim 500$  нм по вертикалі, раманівська спектральна роздільна здатність — до  $0.02\text{ см}^{-1}$ . Зібрані спектри проаналізовані за допомогою програмного забезпечення Witec Control Plus.

Золоті електроди на плівковій зразки наносили методом магнетронного напилення, а на керамічні об’ємні матеріали намазували Аупасту (Дюпон) QG150 та піддавали термообробці при  $900^\circ\text{C}$  упродовж 1 год.

При імпедансних дослідженнях використані два аналізатори імпедансу для покриття широкого експериментального частотного діапазону: Agilent Precision LCR E4980-A (для частот 20 Гц — 2 МГц) і система Zhaner IM6EX (визначення опору при частотах від 1 МГц до 100 кГц). Температуру вимірювали у вакуумі (кріостат) через 15 хв стабілізації, стабільність температури — більше ніж  $\pm 0.1$  К.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Згідно з даними РФА, після термообробки при  $350^\circ\text{C}$  наночастки LLTiO та LATP є рентгеноаморфними (рис.1, а,б, криві 1). Кристалізація фаз перовськіту в LLTiO та NASICON в LATP починається при  $700$  і  $750^\circ\text{C}$  відповідно (рис. 1, а,б, криві 2) та проходить в одну стадію.

Для визначення розмірів синтезованих часток проведені електронно-мікроскопічні дослід-

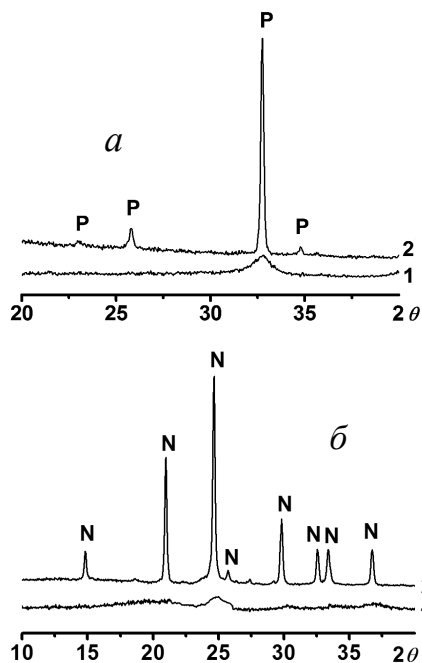


Рис. 1. Результати РФА наночастинок LLTiO (а) та LATP (б) при різних температурах термообробки: 1 – 350; 2 – 700 °С (тут і на рис. 3, 6: P – перовськіт, N – NASICON).

ження, результати яких показали, що частки LLTiO та LATP після термообробки при 700 °С є нанорозмірними, слабоагломерованими і їх розмір становить ~10–20 нм (рис. 2).

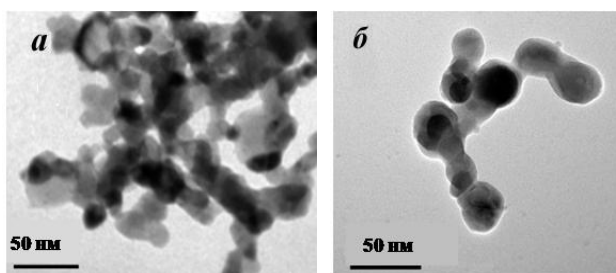


Рис. 2. Мікрофотографії порошоків LLTiO (а) та LATP (б), синтезованих золь-гель методом після термообробки при 700 °С.

Синтезовані наночастки LLTiO та LATP використовували для отримання керамічних зразків. Відомо, що при спіканні літійвмісних об'ємних матеріалів можливе випаровування сполук літію. Тому для даних матеріалів застосовують режими спікання з малою швидкістю нагріву (1 °С/хв). Згідно з даними РФА, отримана кераміка є однофазною (рис. 3).

Мікроструктурні дослідження (рис. 4) показали, що кераміка LLTiO (а) є високощільною, на відміну від LATP (б), де спостерігаються пори. Ця різниця може бути пояснена особливістю даних матеріалів — для LATP температури плавлення та спікання є близькими, що не дозволяє отримати щільну кераміку і тому дані керамічні матеріали характеризуються густиною 90–92 %. У випадку LLTiO, в якого температура плавлення значно вища від температури спікання, густина кераміки становить 95–96 %.

На основі наночастинок, пластифікуючих та зв'язуючих органічних сполук був отриманий плівкоутворюючий розчин. Важливим фактором, який впливає на якість плівки, є швидкість термообробки. При спіканні плівок у режимі, який використовувався для керамічних зразків (швидкість нагріву — 1 °С/хв), встановлено, що плівки при таких малих швидкостях нагріву є пористими і характеризуються наявністю тріщин (рис. 5,а). Тріщини та пори на даному етапі термообробки

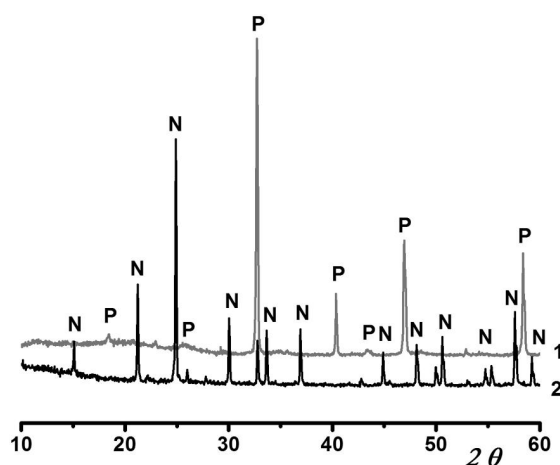


Рис. 3. Результати РФА кераміки, отриманої на основі наночастинок LLTiO (1), та LATP (2) при температурах спікання 1150 і 1200 °С відповідно.

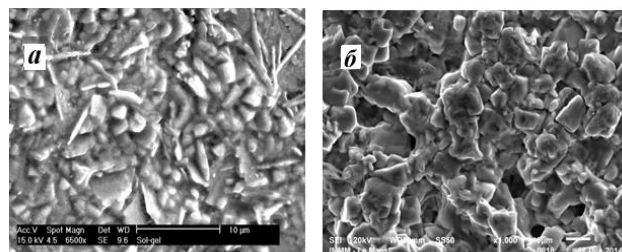


Рис. 4. Мікроструктура поверхні кераміки LLTiO (а) та LATP (б) після спікання при 1150 і 1200 °С відповідно.

робки можуть бути обумовлені різними температурами та швидкостями випаровування органічних складників плівкоутворюючого розчину. Тому нами проведено двохстадійну термообробку. Перший етап — швидкий нагрів плівки (так званий термоудар) при температурі 500 °С, що супроводжувався піролізом органічних складових плівкоутворюючого розчину.

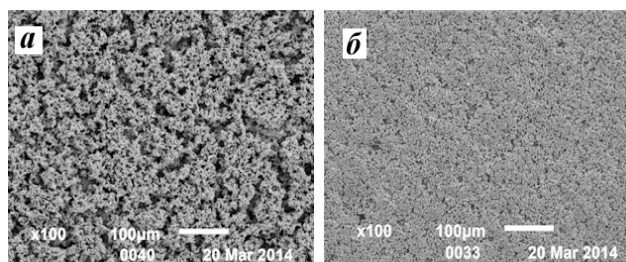


Рис. 5. Мікроструктура поверхні плівки LLTiO після одностадійної термообробки при 1100 °С зі швидкістю нагріву 1 °С/хв (а) та після двохстадійної термообробки (термоудар при 500 °С і подальше повільне нагрівання зі швидкістю 1 °С/хв) (б).

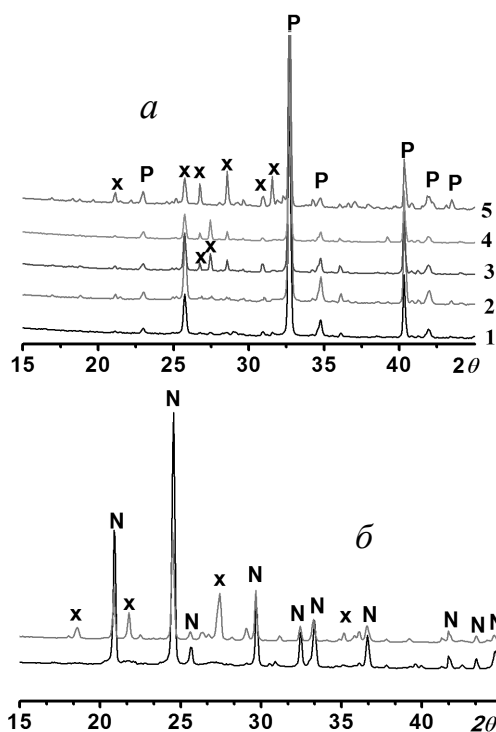


Рис. 6. Рентгенограми товстих плівки LLTiO (а) та LATP (б), отриманих після термообробки: 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200; 4 — 1300; 5 — 1350 °С (x — домішкові фази).

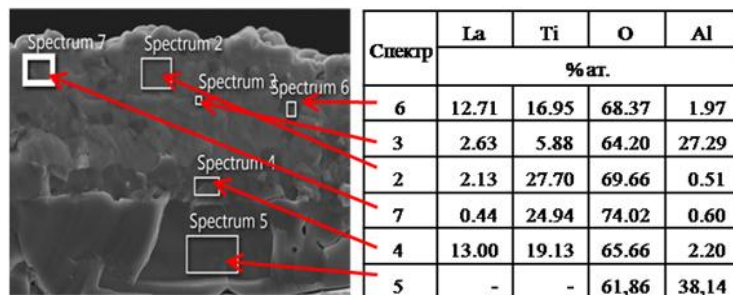


Рис. 7. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії товстої плівки LLTiO, отриманої після термообробки при 1300 °С.

Наступний етап — повільний нагрів до 1100 °С зі швидкістю 1 °С/хв. Товсті плівки, отримані шляхом двохстадійної термообробки, характеризуються високою щільністю (рис. 5, б).

На рис. 6 представлені дифрактограми товстих плівки LLTiO та LATP, одержаних після термообробки в діапазоні температур 1000—1350 °С. Як видно з рис. 6, а, плівки LLTiO є однофазними після термообробки при 1000—1100 °С. При збільшенні температури до 1200—1350 °С спостерігається поява піків інших фаз. У випадку LATP (рис. 6, б) плівки є однофазними тільки при температурі 1000 °С, а вже при 1100 °С на рентгенограмі присутні піки іншої фази. Причиною цього може бути випаровування сполук літію при високих температурах термообробки та взаємна дифузія компонентів підкладки і плівки, на що вказують результати проведеного EDX-аналізу (рис. 7). З рисунка видно, що плівка є неоднорідною по товщині внаслідок дифузії йонів алюмінію з підкладки в плівку. Вміст алюмінію в плівці змінюється від 38 % ат. у точці Spectrum 4 (найбільш близькій до підкладки) до 2.2 % ат. в точці Spectrum 2 (поверхня плівки).

На рис. 8 приведені мікрофотографії поперечного перерізу (вставка) та поверхні плівки LLTiO та LATP, отриманих при різних температурах термообробки. Для товстих плівки LLTiO при збільшенні температури від 1100 до 1300 °С товщина плівки змінюється від 35 до 20 мкм, а пористість знижується від 50 до 10 % (рис. 8, а, б). У випадку товстих плівки LATP (в, г) товщина теж зменшується від 30 до 20 мкм. Пористість плівки, отриманої при 1000 °С, становить ~20 %, в той час як для плівки при 1100 °С пори практично не спостерігаються.

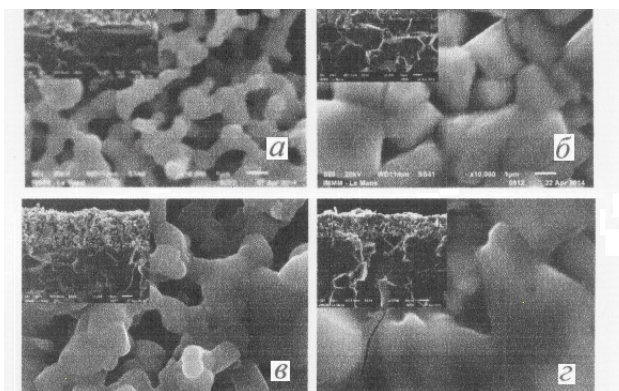


Рис. 8. Мікроструктура поперечного перерізу (вставка) та поверхні плівок LLTiO (а,б) та LATP (в,д), отриманих при різних температурах термообробки: 1100 (а), 1300 (б), 1000 (в), 1100 °С (д).

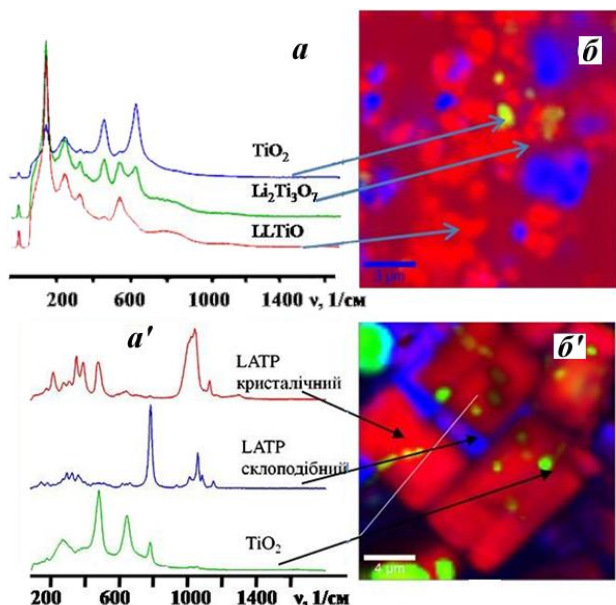


Рис. 9. Результати конфокальної мікро-раманівської спектроскопії товстих плівок LLTiO (а,б), LATP (а',б') та синтезованих при 1100 °С: спектри різних фаз на поверхні плівки (а,а'); раманівське зображення поверхні плівки (б,б').

Більш детальні дослідження структури плівок, отриманих при термообробці 1100 °С, були проведені за допомогою мікро-раманівської спектроскопії. На рис. 9, а,б представлені спектри та карта розподілу фаз у товстій плівці LLTiO. Як показали результати проведених досліджень, основною фазою є фаза титанату лантану-літію зі структурою перовськіту. Крім того, також наявні спектри, які відповідають рутилу  $\text{TiO}_2$  та тита-

нату літію  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Однак дані домішкові фази наявні в дуже малій кількості, що не дозволяє побачити їх з допомогою рентгенофазового аналізу.

У випадку товстих плівок LATP (рис. 9, а', б') на раманівських спектрах у незначній кількості також присутні піки рутилу  $\text{TiO}_2$ . Цікавою особливістю даних плівок є наявність спектрів, які відповідають кристалічній та склоподібній фазам NASICON з однаковим хімічним складом. Наявність цих двох фаз пояснюється близькими температурами спікання та плавлення даного матеріалу.

Для йонпровідних матеріалів опір можна розділити на опір об'єму зерна, опір границь зерен та опір блокуючих електродів. При аналізі частотної залежності адмітансу при змінному струмі можна розділити ці три опори. Опору об'єму зерна відповідає плато на високих частотах (рис. 10, а,II), опору границь зерен — плато на середніх частотах (плато I), опору блокуючих електродів — на низьких частотах. У нашому випадку вклад блокуючих електродів знаходиться за межами вимірюваного частотного діапазону (нижче 100 кГц), тому на кривій частотної залежності провідності ми можемо спостерігати тільки 2 плато для LLTiO, які відповідають об'ємній провідності та провідності границі зерна (рис. 10, а).

У випадку LATP є тільки одне плато, яке відповідає провідності об'єму зерна (рис. 10, б).

Як видно з рис. 10, а, провідність по об'єму та границі зерна для кераміки LLTiO при 30–75 °С становить  $10^{-3}$  та  $10^{-5}$  См/см, у той час як для товстих плівок —  $10^{-7}$  та  $10^{-9}$  См/см відповідно. Для LATP при переході від об'ємних до плівкових матеріалів об'ємна провідність зменшується менше ніж на один порядок від  $3.9 \cdot 10^{-5}$  до  $6 \cdot 10^{-5}$  См/см.

Провідність матеріалу залежить від його щільності. Тому для об'ємних зразків літійпровідних матеріалів намагаються одержати густини не менші 90 %. На основі даних РФА, EDX та мікроструктурного аналізу високу провідність у випадку товстих плівок LATP, отриманих при термообробці 1100 °С, можна пояснити високою щільністю, яка зумовлена наявністю склофаз. Відомо, що провідність склофаз завжди вища від провідності кристалічної фази аналогічного складу. Крім того, наявність склофаз зменшує вклад границь зерен у загальну провідність.

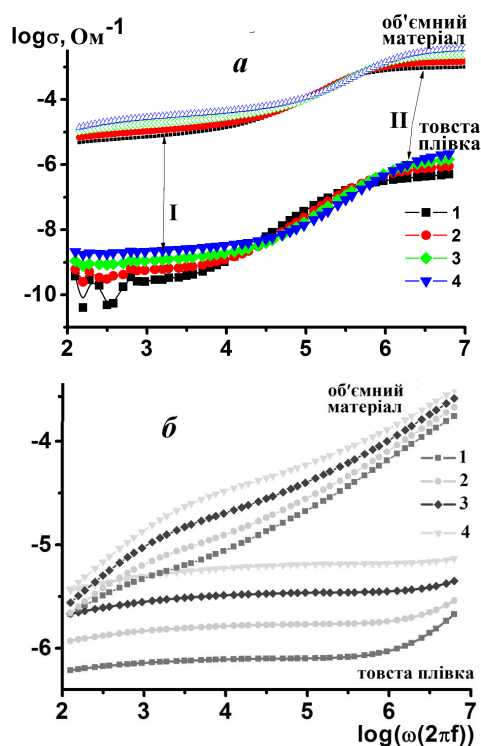


Рис. 10. Частотна залежність провідності для зразків товстих плівок і об'ємних матеріалів LLTiO (а) та LATP (б) при різних температурах: 1 – 30; 2 – 45; 3 – 60; 4 – 70 °С.

У той же час товсті плівки LLTiO є досить пористими навіть при високих температурах спікання (1200–1300 °С). Цей фактор, разом з багатофазністю зразків, зумовленою випаровуванням сполук літію та взаємодією з підкладкою, може призводити до низьких значень провідності.

**ВИСНОВКИ.** Розроблено методику та одержано товсті плівки літійпровідних матеріалів  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$  і  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  з допомогою методу “tape casting”, на основі попередньо синтезованих наночасток і досліджено їх фазові та мікроструктурні особливості. Визначені режими та оптимальні температури термообробки плівок. Встановлено, що провідність товстих плівок LATP співмірна з провідністю об'ємних матеріалів і становить  $6 \cdot 10^{-5}$  См/см (по об'єму зерна), в той час як провідність товстих плівок LLTiO менша на 3 порядки ( $10^{-7}$  См/см).

**РЕЗЮМЕ.** На основе наночастиц титаната литана-лития и фосфата титана-алюминия-лития получены толстые пленки методом “tape casting” (литья). Исследованы микроструктурные и электрофизические свойства толстых пленок. Установлено, что толстые пленки фосфата титана-алюминия-лития характеризуются проводимостью  $6 \cdot 10^{-5}$  См/см, что сопоставимо с проводимостью керамики аналогичного состава.

**SUMMARY.** Based on nanoparticles of lithium-lanthanum titanate and lithium-titanium-aluminum phosphate the thick films had been obtained by “tape casting” method. The microstructure and electrical properties of thick films was investigated. Established that thick film of lithium-titanium-aluminum phosphate characterized by conductivity  $6 \cdot 10^{-5}$  S/cm, which is similar to the conductivity of ceramics samples with a the same chemical composition.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Kiyotaka W., Kitabatake M., Adachi H. Thin film materials technology: sputtering of compound materials. -Norwich, New York: William Andrew Pub.; Heidelberg : Springer, 2004. -P. 537.
2. Iriyama Y. A Novel All-Solid-State Thin-Film-Type Lithium-Ion Battery with In-Situ Prepared. Electrode Active Materials, Lithium-ion Batteries / Ed. Chong Rae Park. -2010. DOI: 10.5772/9120.
3. Oudenhoven J.F.M., Baggetto L., Peter H.L. // Adv. Energy Materials. - 2011. -1. -P. 10–33.
4. Jong min L., Kim S.H., Tak Y. et al. // J. Power Sourc. -2006. -163, №1. -P. 173–179.
5. Belous A.G. // Ionics. -1998. -4. -P. 360–363.
6. Cretin M., Cretin M., Fabry P. // J. Europ. Ceram. Soc. -1999. -19, № 16. -P. 2931–2940.
7. Белоус А.Г. Новицкая Г.Н., Полянецкая С.В. и др. // Неорган. материалы. -1987. -23, № 3. -С. 470–472.
8. Inaguma Y., Gren L.Q., Itoh M. et al. // Solid State Commun. -1993. -86, № 10. -P. 689–693.
9. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. // Solid State Ionics. -1990. -40-41. -Pt 1. -P. 38–42.
10. Arbi K., Rojo J.M., Sanz J. // J. Europ. Ceram. Soc. -2007. -27. -P. 4215–4218.
11. Qu W. // Meas. Sci. Technol. -2000. -11. -P. 1111–1115.
12. Nowak D., Dziedzic A. et al. // Microelectron. Reliab. -2003. -43. -P. 600–606.
13. Кобилянская С.Д., Гавриленко О.Н., Белоус А.Г. // Журн. неорган. химии. -2013. -58, № 6. -С. 1–8.
14. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaitherburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. -P. 1–4.