

ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. К. А. ВАЛИЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



*Посвящается 35-летию
Физико-технологического института им. К.А. Валиева
Российской академии наук*

ТРУДЫ **ФТИАН**

Основаны в 1991 году
Главный редактор
член-корреспондент РАН В.Ф. ЛУКИЧЁВ

МОСКВА НАУКА 2024

ТРУДЫ
ФТИАН

Том 32

**КВАНТОВЫЕ КОМПЬЮТЕРЫ,
МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКА**
физика, технология, диагностика
и моделирование

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
К.В. РУДЕНКО

Рецензенты:

*член-корреспондент РАН В.Ф. Лукичёв,
доктор технических наук П.П. Мальцев*

Труды Физико-технологического института / гл. ред. В.Ф. Лукичёв ; Физико-технологич. ин-т им. К.А. Валиева РАН. — М. : Наука, 1991 — . — ISSN 0868-7129.

Т. 32: Квантовые компьютеры, микро- и наноэлектроника : физика, технология, диагностика и моделирование / отв. ред. К.В. Руденко. — 2024. — 483 с. — ISBN 978-5-02-041043-5.

Том 32 Трудов ФТИАН посвящен 35-летию Института и предваряется кратким очерком истории становления и развития Института как ведущей научной организации в области микро- и наноэлектроники, твердотельных устройств для квантовых вычислений. Сборник содержит результаты по актуальным научным направлениям, полученным лабораториями как Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН, так и Ярославского филиала ФТИАН. Представлены работы в области квантовых вычислений, физики и технологии приборов наноэлектроники, МЭМС, изготовления микро- и наноструктур, моделирования приборов и технологических процессов.

Для широкого круга специалистов в области квантовых информационных технологий, микро- и наноэлектроники, а также студентов и аспирантов, обучающихся по соответствующим специальностям.

ISBN 978-5-02-041043-5

- © Физико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, 2024
- © Российская академия наук и издательство «Наука», продолжающееся издание «Труды ФТИАН» (разработка, оформление), 1991 (год основания), 2024
- © ФГБУ Издательство «Наука», редакционно-издательское оформление, 2024

УДК 544.6.076.2

А.С. РУДЫЙ, А.А. МИРОНЕНКО, В.В. НАУМОВ, С.В. КУРБАТОВ,
Ю.С. ЕГОРОВА, Е.А. КОЗЛОВ

ВАРИСТОРНЫЕ И КОНТАКТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Ярославский филиал Физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН

Приведены результаты измерения зарядно-разрядных характеристик твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с нанокompозитным анодом на основе твердого раствора $a\text{-Si(Al)}$. Зарядные характеристики аккумуляторов имеют особенность в виде ступени на пологой ветви кривой $U(t)$. Показано, что появлению ступени связано с компенсацией и сменой дырочной проводимости $a\text{-Si(Al)}$ на электронную вследствие литирования электрода в процессе заряда. В результате основным становится электронный надбарьерный ток, что приводит к росту потенциала, необходимого для поддержания гальваностатического режима заряда, и появление ступени на зарядной кривой. Выполнены измерения импеданса твердотельного тонкопленочного литий-ионного аккумулятора электрохимической системы $\text{LiCoO}_2\text{-LiPON-Si@O@Al}$ в интервале температур от -20°C до 50°C .

Предложена структурная модель и рассчитаны параметры структурных элементов модели, при которых наилучшим образом аппроксимируются экспериментальные диаграммы Найквиста. Полученные значения удельного сопротивления электродов на порядки превышают данные из литературных источников. Приведены результаты измерения сопротивления электродных материалов методом циклической вольтамперометрии. Показано, что сопротивление электродов в составе аккумулятора обусловлено сопротивлением контакта металл-полупроводник и варисторным эффектом. Полученные результаты вносят существенные коррективы в интерпретацию импеданс-спектров и структурные модели твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе полупроводниковых материалов.

Введение

В последние два десятилетия параллельно с производством литий-ионных аккумуляторов с жидким электролитом ведется интенсивная разработка твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА). Спрос на

ТТЛИА стимулируется расширением рынка миниатюрных и носимых электронных устройств, таких как смартфоны, наручные гаджеты, трансдермальные пластыри, RFID-метки и смарт-карты. Областью наиболее широкого применения ТТЛИА стали смартфоны (~25% от всех ТТЛИА), наручные гаджеты (~30%) и трансдермальные пластыри (~25%), тогда как ТТЛИА для RFID-меток и смарт-карт составляют менее 10% от их общего объема. Согласно докладу компании IDTechEx, рынок твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов с 2020 по 2025 год вырастет с 22 до 109 миллионов долларов.

Создание ТТЛИА стало возможным благодаря появлению твердого электролита – фосфороксинитрида лития, или LiPON [1]. В качестве положительного электрода в ТТЛИА чаще всего используется кобальтит лития, LiCoO_2 , а в качестве отрицательного – металлический литий или углерод. Эти материалы имеют ряд недостатков, например, теоретическая удельная емкость графита сравнительно невелика и составляет всего $372 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Что касается лития, то при большой теоретической емкости $3828 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ его практическая емкость составляет всего лишь $380\text{--}800 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Причина кроется в инкапсуляции лития, т. е. образовании при зарядке вокруг кристаллитов лития пассивирующей пленки. Кроме того, аккумуляторы с металлическим литием небезопасны при эксплуатации. Поэтому продолжают поиски альтернативы этим материалам, и, вероятнее всего, со временем их заменит кремний. Этот материал, кристаллическая решетка которого относится к наименее плотноупакованной (коэффициент упаковки $P = (\sqrt{3}\pi/16) \cdot 100\% = 34\%$), обладает рекордной теоретической емкостью относительно обратимого внедрения лития $4200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Теоретически атом кремния может присоединять до 4-х атомов лития с образованием интерметаллического соединения $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. На практике этого не происходит, так как, несмотря на низкую плотность упаковки, кристаллический кремний разрушается от внутренних напряжений задолго до достижения соответствующей стехиометрии.

1. Отрицательный электрод. Особенности применения в ТТЛИА

1.1. Особенности зарядных кривых ТТЛИА на основе Si@O@Al

Для повышения стабильности кремниевого электрода был разработан нанокompозитный материал Si@O@Al [2, 3]. Здесь в соответствии со сложившейся практикой знак «at sign», или «@» используется для обозначения композитного материала. При магнетронном нанесении емкость Si@O@Al может регулироваться в пределах от $1000 \text{ mA} \cdot \text{ч/см}^2$ до $3000 \text{ mA} \cdot \text{ч/см}^2$, он выдерживает более 1000 циклов заряд-разряд и может храниться на воздухе в течение нескольких лет. При испытании ТТЛИА на основе Si@O@Al обнаружилось, что при высокой степени литирования на зарядных кривых появляются ступени (рис. 1, а), которые в специальной литературе принято называть хайками [4]. В аккумуляторах с жидким электролитом появление хайка обычно связано с необратимыми процессами, например, разрушением электродов. В случае ТТЛИА процессы заряда-разряда протекают обратимо, а кулоновская эффективность, как следует из кривых на рис. 1, а, составляет не менее 99%. Поэтому единственным разумным объяснением ступени может быть формирование барьера Шоттки на границе нанокompозита Si@O@Al и титанового токоотвода.

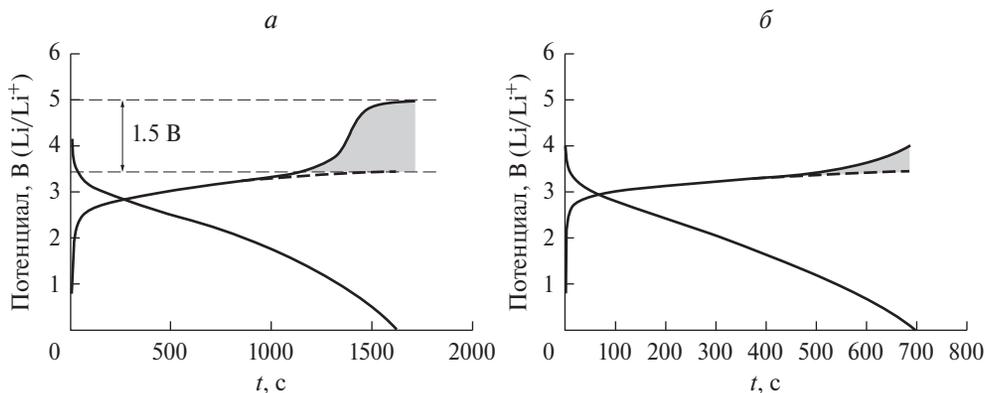


Рис. 1. *a* – Зарядно-разрядная кривая ТТЛИА $\text{Ti}|\text{V}_2\text{O}_5|\text{LiPON}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$. Площадь $S = 7.9 \text{ см}^2$, 119-й цикл, потенциальное окно 0–5 В, ток 100 мкА; *б* – зарядно-разрядная кривая ТТЛИА $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$. Площадь $S = 7.9 \text{ см}^2$, 76-й цикл, потенциальное окно 0–4 В, ток 100 мкА

Точно такие же ступени наблюдались и на зарядных кривых ТТЛИА структуры $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ (рис. 1, *б*). Аккумуляторы на основе кобальтита лития $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ работают в ограниченном потенциальном окне 0–3.5 В, что соответствует $0 \leq x < 0.5$, поэтому на зарядных кривых видно только начало ступени. Ограничение по потенциалу связано с тем, что при $x > 0.5$ происходит упорядочение литиевых вакансий, в результате которого кобальт необратимо переходит в четырехвалентное состояние с образованием CoO_2 . По этой причине практическая емкость кобальтита лития не превышает половины от теоретической и составляет $140 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Из сопоставления графиков на рис. 1 видно, что при практически одинаковых параметрах аккумуляторов и несколько большей удельной емкости оксида ванадия время разряда аккумулятора с кобальтитом лития в два раза меньше, так как при заряде экстрагируется только половина лития.

Образование ступени на зарядной кривой напрямую связано с элементарным составом нанокompозита $\text{Si}@O@Al$, в который входит около 70% кремния, а также от 15 до 20% кислорода и от 10 до 15% алюминия. При этом пленки $\text{Si}@O@Al$ являются рентгеноаморфными и остаются такими в процессе циклирования заряд-разряд. Роль стабилизатора фазы $a\text{-Si}$ в составе нанокompозита выполняет алюминий, который, находясь в узлах и междоузлиях решетки, препятствует кристаллизации кремния при экстракции лития. В этом случае систему $\text{Si}@Al$ можно рассматривать как твердый раствор $a\text{-Si}(Al)$, в котором растворителем является аморфный кремний, а растворенным компонентом – алюминий. Существенно, что в условиях равновесия растворимость алюминия в кремнии очень мала, и ее максимальное значение, по разным данным, составляет от 0.016 ат.% до 0.038 ат.%. Достичь более высокой концентрации алюминия в $a\text{-Si}(Al)$ удастся за счет перемешивания Si и Al на атомном уровне при магнетронном нанесении пленки.

При осаждении кремния и алюминия на холодную подложку формируется аморфная структура $a\text{-Si}(Al)$, в которой алюминий может занимать позиции,

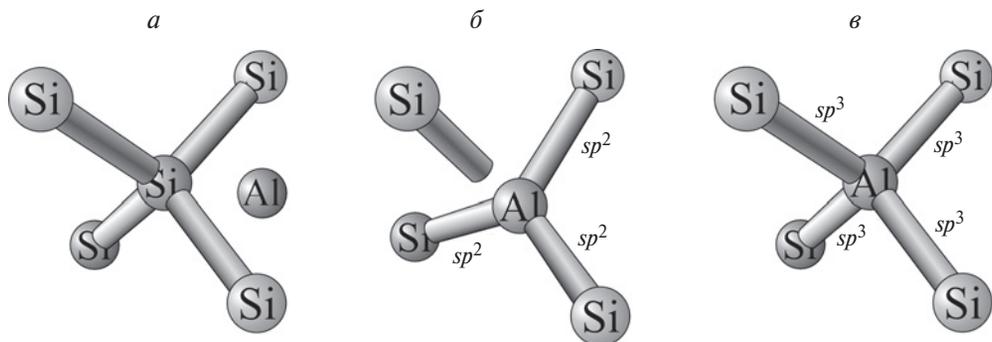


Рис. 2. Возможные способы внедрения алюминия в кристаллическую решетку кремния. Пояснения см. в тексте

показанные на рис. 2. Так, например, Al может занять положение в междоузлии кристаллической решетки и не образовывать химической связи с Si (рис. 2, *a*). В этом случае *a*-Si(Al) является твердым раствором внедрения. В сильно искаженной кристаллической решетке sp^2 -гибридизированный Al теоретически может образовывать соединение с кремнием, показанное на рис. 2, *б*, однако каких-либо экспериментальных подтверждений таких соединений нет. Более вероятным является возбужденное sp^3 -гибридизированное состояние Al, в котором связи направлены к вершинам тетраэдра, что позволяет Al встраиваться в кристаллическую решетку кремния с минимальными искажениями последней (рис. 2, *в*). Недостающий для этого электрон захватывается с орбитали ближайшего атома кремния, в результате в валентной зоне *a*-Si(Al) образуется дырка. Таким образом, sp^3 -гибридизированный алюминий является акцепторной примесью, а *a*-Si(Al) представляет собой твердый раствор замещения.

Кроме того, в процессе нанесения Si@O@Al в небольших количествах образуются каолинит $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, силлиманит $(Al_2O_3)(SiO_2)$, а также по отдельности нанокристаллический Al_2O_3 и аморфный диоксид кремния SiO_2 , на что указывают данные рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Эти диэлектрические и химически инертные соединения не оказывают какого-либо влияния на зонную структуру *a*-Si(Al). В то же время они играют роль «разрыхлителя» структуры, так как увеличивают количество дефектов, пор и межзеренных границ, что повышает коэффициент диффузии лития.

Будучи акцепторной примесью для кремния [5], sp^3 -гибридизированный Al существенно повышает концентрацию дырок в валентной зоне. По данным прямых измерений, проводимость Si@O@Al составляет $\sigma = 3.19 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{м}^{-1}$, из чего следует, что $n\mu = 1.99 \cdot 10^{15} \text{ К} \cdot \text{м}^{-1}$. То есть при предельной для невырожденного полупроводника концентрации дырок $n \sim 10^{21} \text{ м}^{-3}$ подвижность составляет $\mu \sim 10^{-6} \text{ м}^2 (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$, что на два порядка выше подвижности носителей заряда в *a*-Si. Высокая концентрация sp^3 -гибридизированного Al и высокая подвижность дырок означают низкую плотность локализованных состояний. Минимальное значение плотности, как и в гидрогенизированном кремнии *a*-Si:H, может составлять $10^{21} - 10^{22} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$. Поэтому далее предполагается,

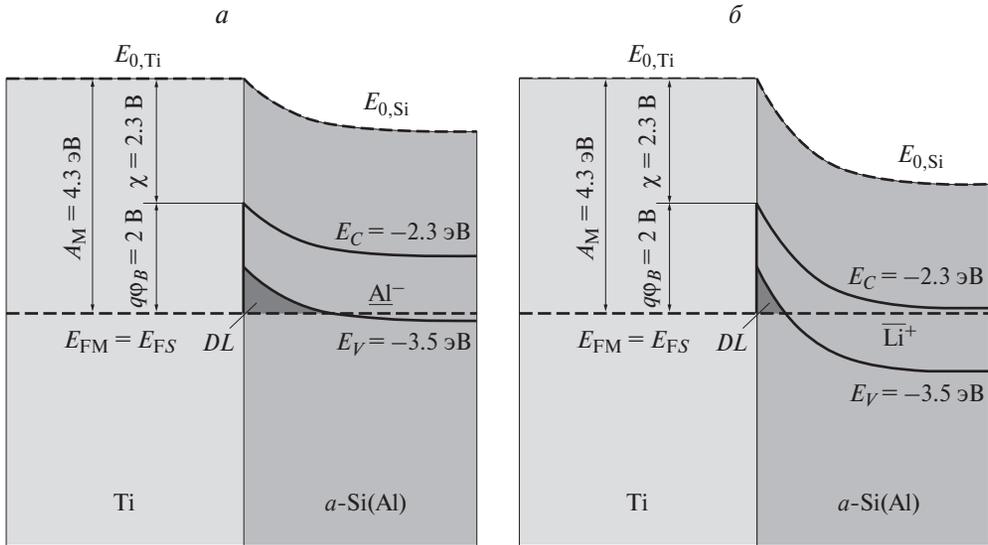


Рис. 3. Зонная структура контакта $a\text{-Si(Al)-Ti}$: a – нелигированный (дырочный) $a\text{-Si(Al)}$; b – лигированный (электронный) $a\text{-Si(Al)}$. A_M – работа выхода титана; χ – электронное сродство; E_{FM} – уровень Ферми титана; E_{FS} – уровень Ферми аморфного кремния; E_C , E_V – энергии порогов подвижности (относительно вакуума); DL – вырожденный слой

что уровень Ферми $a\text{-Si(Al)}$ не фиксирован и при лигировании изменяется по мере компенсации донорной примеси Al литием, т. е. в соответствии с [5] – от потолка валентной зоны до дна зоны проводимости (рис. 3).

В приведенной на рис. 3 зонной диаграмме границы зоны проводимости и валентной зоны составляют -2.3 эВ и -3.5 эВ соответственно. Эти данные взяты из работы [6], где приводятся результаты расчетов состояний хвостов зон с использованием большой и реалистичной модели $a\text{-Si}$ из 4096 атомов (куб со стороной около 43 \AA). Точно такие же результаты были получены в работе [7] методом, описанным в [8], для более скромной модели – 16 атомов. Использование результатов работ [6, 7], в которых не учитывают растворенные компоненты, вполне допустимо, поскольку зонная структура аморфного кремния определяется ближним порядком кристаллической решетки, который не изменяется при внедрении Al (рис. 2, a и b). Растворенные компоненты могут влиять только на плотность локализованных состояний и концентрацию носителей заряда. Например, sp^3 -гибридизированный алюминий, в отличие от водорода в гидрогенизированном кремнии, не только снижает плотность локализованных состояний, но и повышает концентрацию дырок. Работа выхода титана, указанная на рис. 3, представляет собой среднее от экспериментальных значений, лежащих в интервале от 4.14 до 4.54 эВ. Такой разброс данных обусловлен зависимостью работы выхода от чистоты поверхности. На рис. 3 уровень Ферми соответствует среднему значению работы выхода 4.3 эВ.

На качественном уровне объяснение формирования барьера Шоттки в области контакта Si@O@Al|Ti выглядит следующим образом. При малой концентрации лития $a\text{-Si(Al)}$ – полупроводник p -типа, а его контакт с Ti при зарядке является омическим и прямосмещенным (минус на Ti). По направ-

лению к контакту со стороны полупроводника протекают два вида носителей заряда – дырки и ионы лития. На границе Ti|*a*-Si(Al) происходит рекомбинация дырок с электронами. Основная часть ионов лития восстанавливается на границе *a*-Si(Al)|LiPON. При этом часть лития остается в ионизованном состоянии, компенсируя акцепторную примесь Al и повышая уровень Ферми. В *a*-Si(Al) электронный ток мал ввиду малой концентрации электронов и барьера Шоттки на границе, поэтому восстановление ионов лития на интерфейсе *a*-Si(Al)|LiPON происходит за счет захвата валентных электронов. Далее заряд переносится дырками, которые рекомбинируют на границе с Ti, создавая рекомбинационный ток. В этом случае падение напряжения на контакте мало и ступень на зарядной кривой отсутствует.

При дальнейшей зарядке происходит литирование нанокompозита Si@O@Al и постепенная компенсация акцепторной примеси Al, а затем и смена основных носителей заряда. Контакт Ti|*a*-Si(Li) становится выпрямляющим, так как ток через контакт создается электронами, преодолевающими барьер Шоттки со стороны металла. Чтобы поддерживать постоянный ток при зарядке, гальваностат повышает напряжение на величину барьера Шоттки, в результате чего на зарядной кривой появляется ступенька. Отметим, что высота барьера Шоттки со стороны металла, определяемая правилом Шоттки–Мотта $q\phi_B = A_M - q\chi$, где χ – электронное сродство, не зависит от уровня Ферми полупроводника. Поэтому постепенное проявление барьера в виде ступени обусловлено только изменением типа проводимости нанокompозита. Для работы выхода титана 4.3 эВ и электронного сродства $\chi = 2.3$ В высота барьера должна составлять 2 В.

Высота ступеньки на рис. 1, *a* составляет 1.5 В, что на 0.5 В меньше высоты барьера Шоттки, показанного на зонной диаграмме рис. 3. Наиболее вероятными причинами снижения барьера могут быть эффект Шоттки, обусловленный силами электрического изображения, и наличие поверхностных состояний аморфного кремния. Еще одной причиной может быть двойной электрический слой. Ионы лития при коэффициенте диффузии $D = 5 \cdot 10^{-14}$ м²/с имеют подвижность $\mu = 1.9 \cdot 10^{-12}$ м²/В·с, сопоставимую с подвижностью носителей заряда в аморфном кремнии. При зарядке ионы лития могут формировать двойной электрический слой в области контакта, создавая поле, сонаправленное полю сил электрического изображения. Благодаря всем перечисленным факторам возникает неопределенность высоты барьера Шоттки, которая затрудняет использование правила Шоттки–Мотта для экспериментального определения электронного сродства Si@O@Al.

1.2. Импеданс функциональных слоев ТТЛИА Si@O@Al|LiPON|LiCoO₂ в диапазоне температур от –20 °С до +50 °С

Как отмечалось выше, создание ТТЛИА стало возможно в конце 90-х годов прошлого столетия в результате появления твердого электролита – фосфороксинитрида лития, или LiPON [1]. ТТЛИА более технологичны, безопасны, имеют высокую кулоновскую эффективность, но при этом их емкость ожидаемо ниже, а диапазон рабочих температур уже, чем у аккумуляторов с жидким электролитом. Основные причины – это низкая проводимость твердого электролита и замена перколяционного кластера аккумуляторов с жидким электролитом интерфейсом электрод-электролит, который имеет более высокое

сопротивление. Все эти особенности ТТЛИА стали понятны еще в 2000-м году, когда Дж. Бейтс с сотрудниками обнаружили высокое сопротивление переходов между функциональными слоями [1]. Эти исследования положили начало серии работ, направленных на снижение внутреннего сопротивления ТТЛИА, неотъемлемой частью которых стала разработка структурных моделей импеданса ТТЛИА. В качестве объектов исследования обычно выступали аккумуляторы с отрицательными электродами из лития, графита, феррофосфата лития LiFePO_4 и др. Импедансы ТТЛИА на основе более перспективных материалов, таких как кремний и пентоксид ванадия, судя по всему не исследовались. Возможно, этим объясняется отсутствие в литературе упоминаний об особенностях импеданса кремнийсодержащих электродов и связанных с ними артефактах. В этом разделе приведены результаты исследования температурной зависимости импеданса аккумуляторной структуры $\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si@O@Al}$ и ее функциональных слоев.

Тестовые образцы ТТЛИА были изготовлены методом магнетронного распыления на установке SCR 651 Tetra (Alcatel, Франция). Аккумуляторы имели многослойную структуру $\text{Si@O@Al}(0.3 \text{ мкм})|\text{LiPON}(1 \text{ мкм})|\text{LiCoO}_2(1 \text{ мкм})|\text{Ti}(10 \text{ мкм})$, где Ti – нижний слой. Импеданс образцов измерялся в диапазоне температур от -20°C до $+50^\circ\text{C}$ на одноканальном потенциостате Elins P-40X по двухэлектродной схеме. Напряжение относительно нормально разомкнутой цепи составляло 0 мВ, амплитуда колебаний напряжения – 5 мВ, диапазон частот – от 500 кГц до 50 мГц. Измерения импеданса проводились в разряженном и заряженном состоянии аккумулятора. После заряда-разряда образец выдерживался при заданной температуре в течение 30 мин, после чего проводилось измерение импеданса, а результаты представлялись в виде диаграммы Найквиста.

Общей чертой диаграмм Найквиста, показанных на рис. 4, является линейный участок, угол наклона которого увеличивается с повышением температуры. Обычно этот участок называют «диффузионным хвостом» и приписывают твердому электролиту LiPON, поскольку он наблюдается на импеданс-спектрах структур M-LiPON-M, где M – металл блокирующего электрода. Эквивалентная схема аналогичной структуры Pt-LiPON-Pt рассматривалась в работе [9], где было показано, что цепь тока утечки содержит диффузионный элемент Варбурга. При $\omega \rightarrow 0$, когда ток через структуру стремится к току сквозной проводимости, его величина определяется диффузионной проводимостью элемента Варбурга. В этом случае диаграмма Найквиста действительно содержит диффузионный хвост. В рассматриваемом случае так называемый диффузионный хвост представляет собой начальный участок сплюснутой дуги большого диаметра.

В качестве структурной модели ТТЛИА использовалась последовательность R-CPE цепочек (рис. 5), где R – активное сопротивление элемента, CPE – элемент постоянной фазы, импеданс которого имеет вид $Z = A(j\omega)^{-\alpha}$. Параметр A в зависимости от фактора неидеальности α может иметь различный физический смысл. При $\alpha \in [0.5, 1]$ CPE описывает сопротивление диффузионному переносу заряда и сорбционному току (току смещения). Поэтому далее используется термин «диффузионно-сорбционная проводимость». Здесь элемент постоянной фазы используется исключительно для удобства сопоставления структурной модели на рис. 5 со структурными моделями других

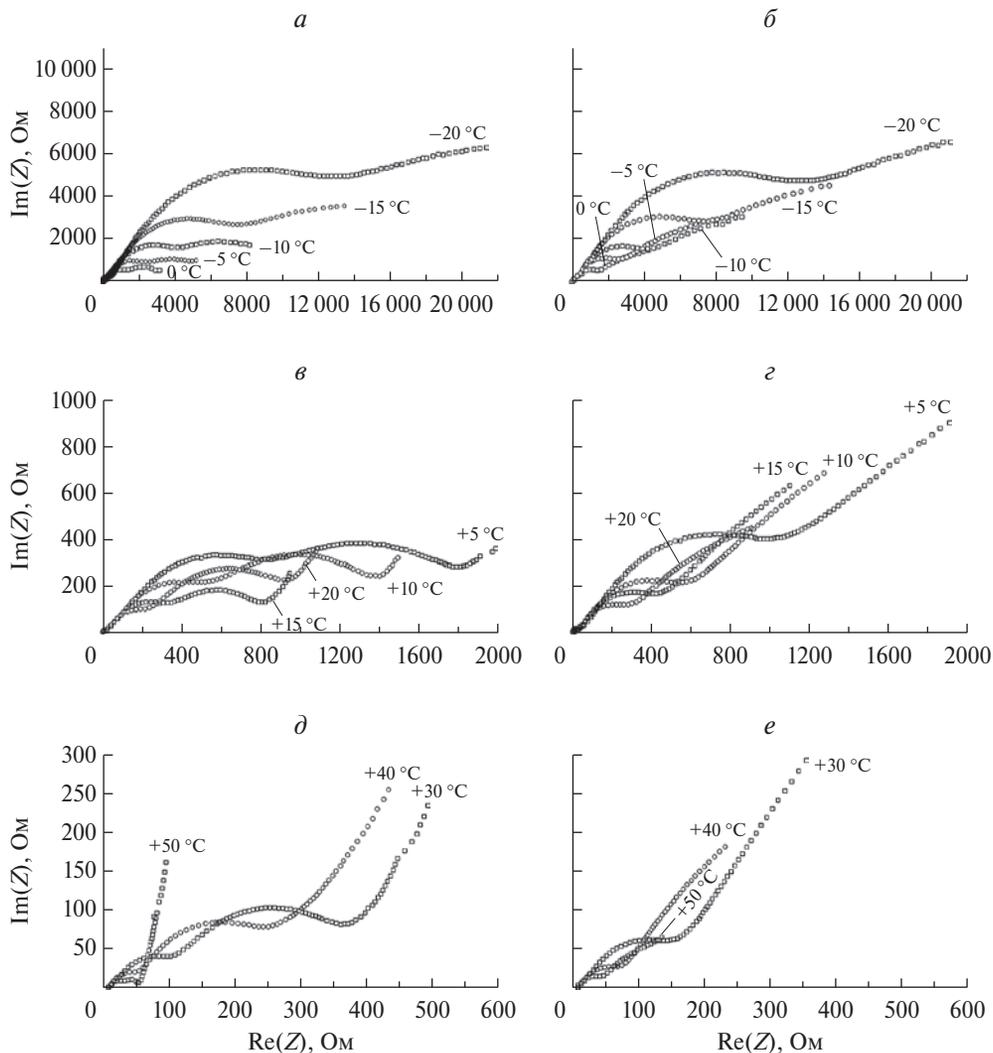


Рис. 4. Импеданс-спектры ТТЛИА $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{LiPON}|\text{Si@O@Al}|\text{Ti}$ в интервале температур от -20°C до $+50^\circ\text{C}$: *a, в, д* – в заряженном состоянии; *б, з, е* – в разряженном состоянии

информационных источников, построенных в основном из СРЕ. Далее полагается, что $\text{СРЕ}_{\text{Elt-Eld}}$ можно рассматривать как конденсатор, образованный плотной частью двойного электрического слоя, или слоя Штерна, с диффузионным протеканием.

Активное сопротивление $R_{\text{Elt-Eld}}$ моделирует дрейфовый перенос лития через интерфейс. Остальные R -СРЕ цепочки на рис. 5 моделируют импеданс LiPON и электродов. В цепочке LiPON элемент R_{Elt} описывает дрейфовое сопротивление переносу ионов лития, а СРЕ_{Elt} – диффузионный перенос Li в слое электролита и ток смещения через емкость, образованную диффузными областями двойного электрического слоя. В цепочках Si@O@Al и LiCoO_2

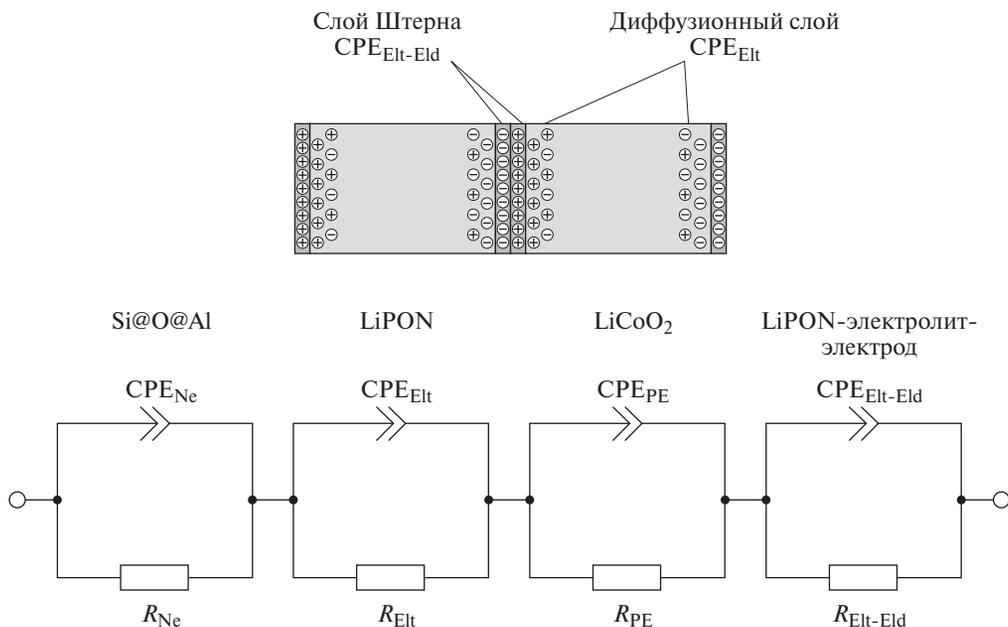


Рис. 5. Структурная модель ТТЛИА

сопротивления R отвечают за дрейфовую проводимость как ионную, так и дырочную, а CPE – за диффузионно-сорбционную ионную проводимость.

Похожие схемы использовались при моделировании импеданса ТТЛИА электрохимической системы $\text{Li}|\text{LiPON}|\text{LiCoO}_2$ [10–14] и кобальтита лития [15]. Но есть и отличия. Так, в работе [11] отсутствуют структурные элементы, моделирующие импеданс электродов. При этом в цепь интерфейса $\text{LiPON}|\text{LiCoO}_2$ последовательно с активным сопротивлением введен обобщенный элемент Варбурга. Это означает, что дрейфовый и диффузионный перенос заряда происходят последовательно, что в случае интерфейса не совсем понятно. В работе [12] в структурной модели уже учитывается и импеданс интерфейсов твердого электролита и электродов. Что характерно, диффузионные свойства электролита моделируются отдельным элементом Варбурга, включенным последовательно структурным элементам всех функциональных слоев. Для моделирования так называемой электрохимической емкости в структурную модель включен конденсатор, который моделирует ток в аккумуляторе при постоянном напряжении. В модели на рис. 5 эта емкость не учитывается ввиду ограниченности частотного диапазона.

Вещественная и мнимая части импеданса структурной модели на рис. 5 имеют вид

$$\text{Re}(\widehat{Z}) = \sum_{n=1}^4 R_n \frac{R_n A_n \omega^{\alpha_n} \cos\left(\alpha_n \frac{\pi}{2}\right) + A_n^2}{R_n^2 \omega^{2\alpha_n} + 2R_n A_n \cos\left(\alpha_n \frac{\pi}{2}\right) \omega^{\alpha_n} + A_n^2}, \quad (1)$$

$$\text{Im}(\widehat{Z}) = -j \sum_{n=1}^4 \frac{R_n^2 A_n \omega^{-\alpha_n} \sin\left(\alpha_n \frac{\pi}{2}\right)}{R_n^2 + 2R_n A_n \omega^{-\alpha_n} \cos\left(\alpha_n \frac{\pi}{2}\right) + A_n^2 \omega^{-2\alpha_n}}, \quad (2)$$

где n – порядковый номер R -СРЕ цепочки. Для иллюстрации точности аппроксимации экспериментальных кривых на рис. 6 представлены диаграммы Найквиста для импеданса ТТЛИА в заряженном и разряженном состоянии при температуре 20 °С. Там же приведены графики аппроксимирующих зависимостей (1) и (2). В табл. 1 указаны значения параметров, при которых достигается наилучшее соответствие аппроксимирующей зависимости экспериментальным данным.

Значения подгоночных параметров позволяют судить об изменениях в функциональных слоях ТТЛИА, связанных с их литированием или делиитированием. В частности, активное сопротивление литированного Si@O@Al практически в два раза ниже нелитированного. При этом и то, другое значе-

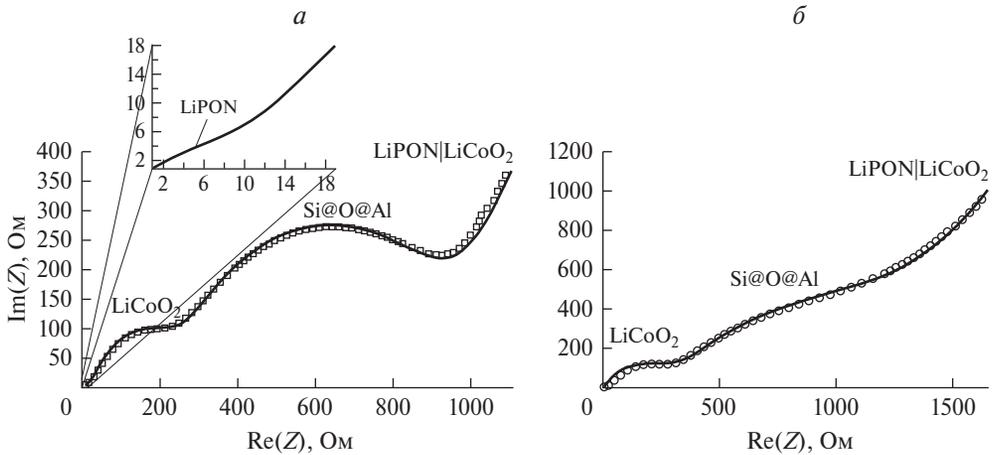


Рис. 6. Результаты подгонки параметров импеданса ТТЛИА: *a* – для заряженного аккумулятора; *б* – для разряженного аккумулятора

Таблица 1. Параметры аппроксимирующих зависимостей (1) и (2) при 20 °С

R_{Elt} , Ом	A_{Elt} , Ом/с ^{1/2}	α_{Elt}	R_{NE} , Ом	A_{NE} , Ом/с ^{α_{NE}}	α_{NE}	R_{PE} , Ом	A_{PE} , Ом/с ^{α_{PE}}	α_{PE}	$R_{\text{Elt-Eld}}$, Ом	$A_{\text{Elt-Eld}}$, Ом/с ^{$\alpha_{\text{Elt-Eld}}$}	$\alpha_{\text{Elt-Eld}}$
Заряженный											
15	$2.2 \cdot 10^4$	0.5	670	$2 \cdot 10^4$	0.79	230	$2.2 \cdot 10^5$	0.77	10^5	570	0.67
Разряженный											
20	$2.2 \cdot 10^4$	0.5	1170	$2.2 \cdot 10^4$	0.66	270	$2.2 \cdot 10^4$	0.78	10^5	4500	0.77

ние активного сопротивления на три порядка выше истинного значения сопротивления Si@O@Al , составляющего для данной структуры ~ 1 мОм. Объяснение этому артефакту будет дано ниже. Ионная проводимость Si@O@Al имеет диффузионно-сорбционную природу, на что указывает фактор неидеальности 0.66–0.79. Причем в литированном состоянии преобладает сорбционный ток, а в делитированном – диффузионный перенос лития. Параметр A_{NE} при изменении концентрации лития практически не изменяется.

В работе [16] показано, что сопротивление кобальтита лития $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ сильно зависит от дефицита лития x . В [17, 18] увеличение проводимости связывается с образованием дырок в 3D-зоне. Несмотря на это свойство кобальтита лития, активное сопротивление в заряженном и разряженном состоянии практически одинаково. Более того, удельное сопротивление $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ намного превышает данные работы [16]. Ионная проводимость кобальтита лития имеет диффузионно-сорбционную природу, которая характеризуется фактором неидеальности 0.77–0.78. Поскольку фактор неидеальности не зависит от дефицита лития, можно сказать, что соотношение между током смещения и диффузионным током от дефицита лития не зависит. Однако амплитуда диффузионно-сорбционного сопротивления в литированном состоянии ($x = 0$) на порядок выше, чем в делитированном.

Наконец, сопротивление $R_{\text{Eit-Eld}}$ оказывается достаточно высоким $\sim 10^5$ Ом, что позволяет приписать это сопротивление переходу электрод-электролит. Вероятнее всего, основной вклад в него дает переход LiPON-LiCoO_2 , снижению сопротивления которого посвящен ряд работ. Примечательно, что диффузионно-сорбционное сопротивление перехода в разряженном состоянии на порядок выше, чем в заряженном.

Таким образом, при измерении импеданса многослойной аккумуляторной структуры $\text{Ti|LiCoO}_2|\text{LiPON|Si@O@Al|Ti}$ и ее моделировании определены сопротивления функциональных слоев и механизмы переноса заряда. При этом сопротивление положительного и отрицательного электродов оказались намного выше, чем указано в литературных источниках. Ниже приведено описание экспериментов по измерению сопротивления электродных материалов и выяснению причин артефактов импеданс-спектроскопии.

2. Влияние варисторного эффекта и неомичности контактов на результаты импеданс-спектроскопии ТТЛИА

Важнейшей характеристикой ТТЛИА является сопротивление функциональных слоев и интерфейсов. И то, и другое, как было показано выше, зависит от степени литирования и потенциала на аккумуляторе. Результаты измерений проводимости *in situ*, выполненные методом электрохимической импеданс-спектроскопии (ЭИС), могут разительно отличаться от результатов измерения слоев в составе структур. По этой причине интерпретация импеданс-спектров ТТЛИА может приводить к артефактам. Например, в разделе 1 была предложена структурная модель ТТЛИА $\text{Ti|LiCoO}_2|\text{LiPON|Si@O@Al|Ti}$ (рис. 5), которая хорошо описывает результаты ЭИС. При этом полученные подгонкой значения сопротивления электродов намного превышают данные ЦВА для структуры Ti|Si@O@Al|Ti [19] и данные ЭИС для объемных образцов LiCoO_2 [16]. Завышение сопротивления может быть связано с перехо-

дом металл-полупроводник, которые в рамках структурной модели (рис. 5) не выделялись в отдельный структурный элемент, как, впрочем, и в аналогичных исследованиях других авторов [10–13].

Для проверки этого предположения были выполнены измерения импеданса и вольт-амперных характеристик (ВАХ) тестовых структур $Ti|Si@O@Al|Ti$ и $Ti|LiCoO_2|Ti$. Тестовые структуры были изготовлены методом магнетронного распыления на установке SCR 651 Tetra (Alcatel). Слои Ti , $Si@O@Al$ и $LiCoO_2$ наносились на подложку $Si|SiO_2$ по масочной технологии (размер окна $10 \times 10 \text{ мм}^2$). Технологические параметры изготовления тестовых структур приведены в табл. 2. Измерение импеданса проводилось по четырехзондовой схеме на одноканальном потенциостате Elins P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M, амплитуда напряжения составляла 5 мВ, а диапазон частот от 500 кГц до 500 мГц. Спектры снимались за один проход от высокой частоты к низкой.

Таблица 2. Технологические параметры изготовления аккумуляторных слоев

Слой	Мишень	Расход Ag, ссст	Расход O_2 , ссст	Очистка	Давление, Па	Мощность магнетрона, Вт	Время, мин	Толщина, нм
Ti		20	–	–	0.2	300	10	200
LiCoO ₂	LiCoO ₂ (99.9%)	20	5	15 В, 15 с	10	200	100	500
Si@O@Al	Si ₃ Al	200	0.6	15 В, 15 с	1.75	400	4	180

На рис. 7 представлены диаграммы Найквиста тестовой структуры $Ti|Si@O@Al|Ti$, полученные при температуре 24°C при разных смещениях относительно нормально разомкнутой цепи. Как видно из данных рисунка, при нулевом смещении структура $Ti|Si@O@Al|Ti$ имеет сопротивление $R = 7.52 \text{ кОм}$, тогда как, согласно результатам работы [19], сопротивление такой же структуры при смещении 1 В составляет всего 6.26 Ом. Причина расхождения результатов состоит в варисторном эффекте и дополнительном сопротивлении контакта металл-полупроводник. В работе [19] было показано, что ВАХ перехода $Ti-Si@O@Al$ при прямом смещении является линейной, а при обратном смещении (плюс на металле) имеет экспоненциальный характер. Таким образом, при измерении импеданс-спектров тестовой структуры в каждый полупериод один из переходов $Ti-Si@O@Al$ смещен в обратном направлении, поэтому результирующая зависимость $I(U)$ получается экспоненциальной. При амплитуде колебаний напряжения на зонде $U_A = 5 \text{ мВ}$ амплитудное значение тока через контакт составляет величину порядка тока насыщения, что иллюстрирует рис. 8. Как итог, максимальные значения вещественной части импеданса $\max \text{Re}Z$ на спектрах ЭИС получаются сильно завышенными. При увеличении смещения амплитуда колебаний тока растет, и, соответственно, уменьшается сопротивление тестовой структуры.

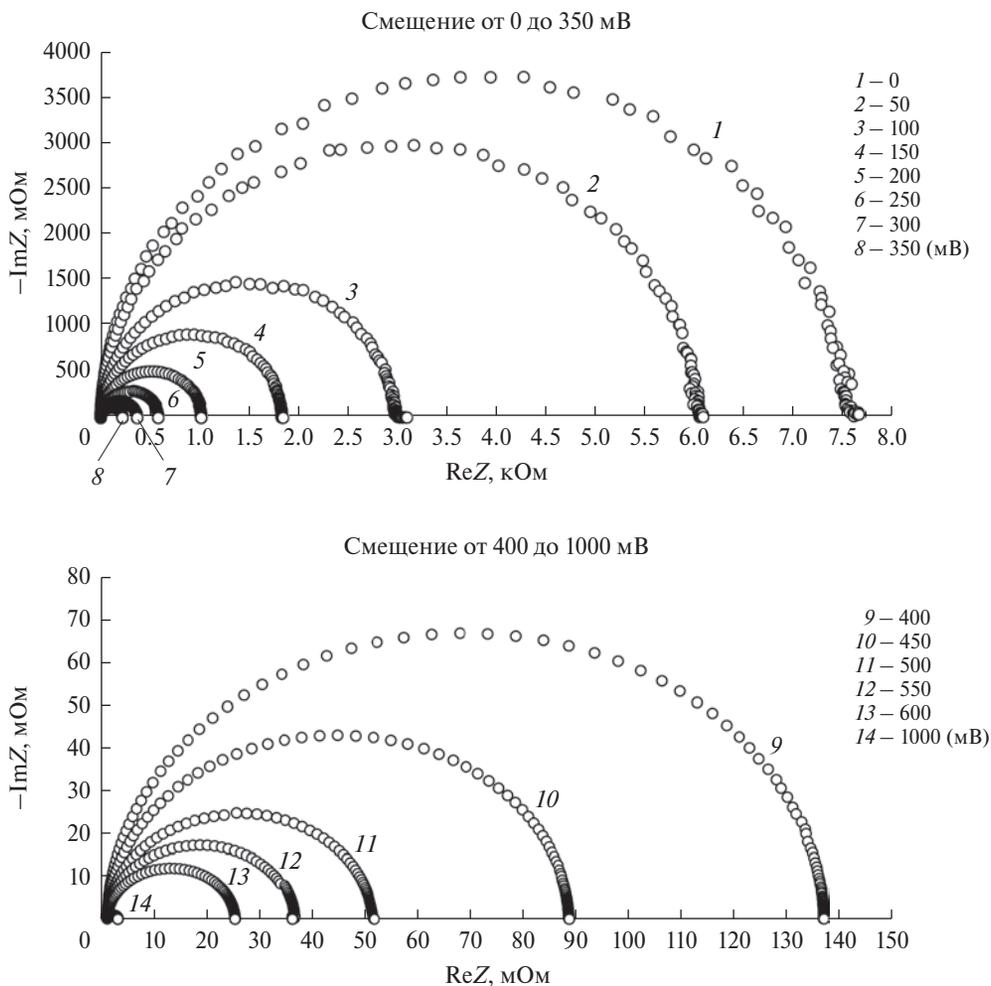


Рис. 7. Диаграмма Найквиста тестовой структуры $Ti|Si@O@Al|Ti$ при различных напряжениях смещения

Исходя из сказанного, диаметры окружностей на рис. 7 с увеличением напряжения смещения должны убывать за счет снижения сопротивления контакта и варисторного эффекта. При этом знак напряжения смещения неважен, так как один переход сместится в прямом направлении, и его характеристика так и останется линейной. Второй переход сместится в обратном направлении, т. е. в область большей крутизны ВАХ. В результате дифференциальное сопротивление контакта уменьшится, а окружность на диаграмме Найквиста – сожмется. Справедливость сказанного иллюстрируют импеданс-спектры на рис. 7, полученные при смещениях от 0 до 1 В. Зависимость активного сопротивления $\max ReZ$ от напряжения смещения U_b показана на рис. 9.

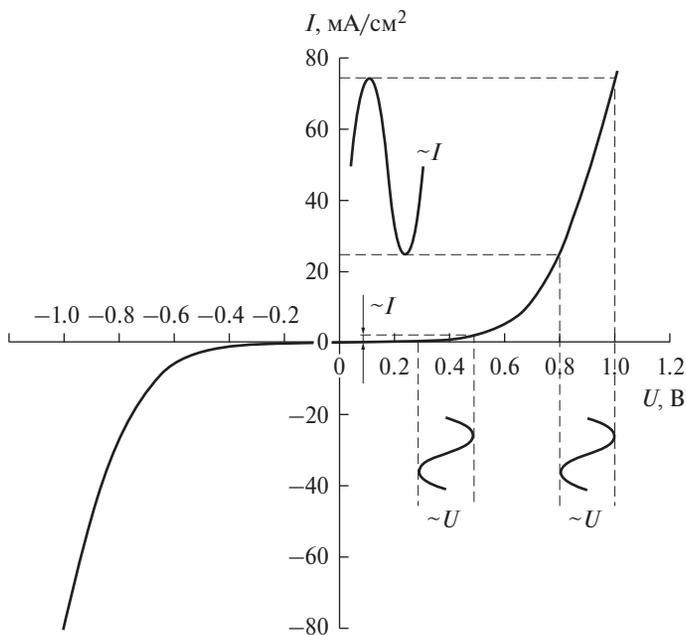


Рис. 8. Изменения амплитуды колебаний тока через переход Ti-Si@O@Al при изменении величины смещения. Показаны нелинейные искажения (несимметричность синусоиды) тока, обусловленные нелинейностью ВАХ

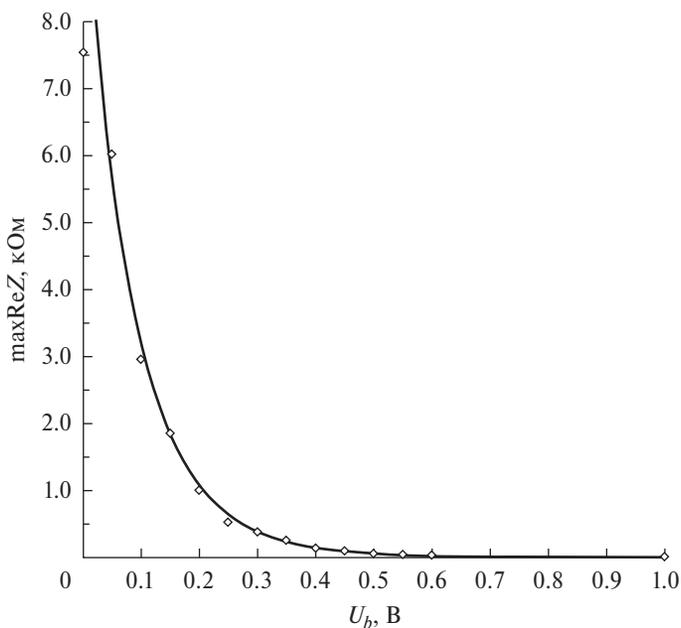


Рис. 9. Экспериментальная зависимость $\max \text{Re}Z(U_b)$ (ромбы) и график аппроксимирующей зависимости (сплошная кривая) при значениях параметров: $I_S = 2.75 \cdot 10^{-6}$ А, $b = 0.68$, $R_0 = 3.00$ Ом. Параметры $\Re = 1.56$ Ом \cdot А^{1- α} и $\alpha = 0.45$ взяты из работы [3]

Аналитическое выражение для экспериментальной зависимости $\max \operatorname{Re} Z(U_b)$ можно найти, воспользовавшись соотношением

$$I = I_S \left(e^{(U_b - U_V)/\phi} - 1 \right), \quad (3)$$

которое удобнее представить в виде

$$U_b - U_V = \phi \ln(1 + I/I_S), \quad (4)$$

где $\phi = k_B T/q$, I_S – ток насыщения; U_b – напряжение смещения; U_V – падение напряжения на объеме. Последнее с учетом варисторного эффекта Si@O@Al можно записать как $U_V = \Re I^\alpha + R_0 I$, где \Re – коэффициент размерности $\text{Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha}$. Тогда зависимость смещения от тока примет вид

$$U_b = \phi \ln(1 + I / I_S) + \Re I^\alpha + R_0 I. \quad (5)$$

Поскольку экспериментальное значение $\max \operatorname{Re} Z(U_b)$ – это дифференциальное сопротивление всей тестовой структуры, ему соответствует производная U_b по току

$$R(U_b) = \frac{dU_b}{dI} = \frac{\phi}{I_S + I} + \frac{\alpha \Re}{I^{1-\alpha}} + R_0. \quad (6)$$

В выражении (6) ток I надо заменить выражением (3), в котором неизвестную функцию $U_V(U_b)$ можно разложить в степенной ряд $U_V(U_b) = bU_b + cU_b^2 + \dots$. В данном случае, как будет показано ниже, достаточно линейного члена $U(U_b) \approx bU_b$:

$$R(U_b) = \frac{\phi}{I_S} e^{\frac{(b-1)U_b}{\phi}} + \frac{\alpha \Re}{I_S \left(e^{(1-b)U_b/\phi} - 1 \right)^{1-\alpha}} + R_0. \quad (7)$$

На рис. 9, где приведен график функции $\max \operatorname{Re} Z(U_b)$, видно, что экспериментальные точки $\max \operatorname{Re} Z$ достаточно хорошо ложатся на кривую (7). Параметры аппроксимирующей зависимости указаны в подписи к рис. 9. Остаточное сопротивление $R_0 = 3 \text{ мОм}$ соответствует минимальному экспериментальному значению сопротивления $\max \operatorname{Re} Z(U_b)$. Из сказанного следует, что при увеличении U_b значение $\max \operatorname{Re} Z$ действительно понижается за счет снижения барьера Шоттки со стороны Si@O@Al и варисторного эффекта Si@O@Al.

На рис. 10 показана диаграмма Найквиста тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti (серые кружки). Диаграмма состоит из двух, достаточно хорошо различимых полуокружностей, которые могут быть сгенерированы при помощи двух контуров – $R_1 C_1$ и $R_2 C_2$ (рис. 10). Сопротивление R_0 моделирует перколяционный скелет нанокристаллического кобальтита лития и при амплитуде напряжения на зондах 5 мВ может быть принято равным бесконечности. Это сопротивление введено в структурную модель для согласования результатов импеданс-спектроскопии с данными циклической вольтамперометрии. Диаграмма Найквиста, соответствующая структурной модели на рис. 10, показана черными кружками. Параметры модели, при которых достигается наилучшая аппроксимация,

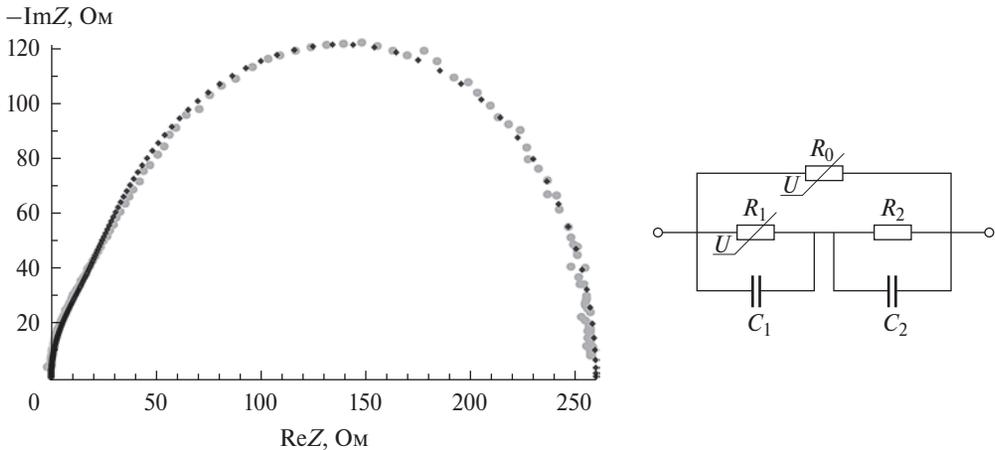


Рис. 10. Диаграмма Найквиста тестовой структуры $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$ и ее структурная модель. Диапазон частот 0.5–500 кГц. Серые кружки – экспериментальные точки, черные кружки – аппроксимирующая кривая. Диаграмма Найквиста сгенерирована при параметрах структурной модели: $R_0 = 17.2 \text{ МОм}$, $R_1 = 240 \text{ Ом}$, $R_2 = 20 \text{ Ом}$, $C_1 = C_2 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$. Сопротивления варисторов R_0, R_1 указаны для напряжения смещения 5 мВ

следующие: $R_0 = 17.2 \text{ МОм}$, $R_1 = 240 \text{ Ом}$, $R_2 = 20 \text{ Ом}$, $C_1 = C_2 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ Ф}$. Отметим, что сопротивление $R_1 = 240 \text{ Ом}$ с хорошей точностью соответствует сопротивлению положительного электрода ТТЛИА из табл. 1.

Для уверенной интерпретации результатов импеданс-спектроскопии были исследованы ВАХ тестовой структуры $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2|\text{Ti}$. ВАХ снимались в диапазоне от -1 до 1 В при двух скоростях развертки (5 и 10 мВ/с). Как показал анализ ВАХ, зависимость $I(U)$ является нелинейной, но не экспоненциальной. Это означает, что контакт $\text{Ti}|\text{LiCoO}_2$ – омический, а пленка кобальгита лития является варистором. Омический контакт вполне возможен, поскольку уровень Ферми LiCoO_2 лежит на 1 эВ ниже уровня Ферми титана [20]. В этом случае зоны полупроводника изогнуты вверх, а в области контакта формируется обогащенный электронный слой и обедненный дырочный слой. Варистор R_0 на рис. 10 моделирует электронную проводимость кобальгита лития, а варистор R_1 и сопротивление R_2 – дырочную проводимость объема и обедненного слоя соответственно. Варисторный эффект объема кобальгита лития учитывается при помощи следующих соотношений:

$$U_b = U_V = \Re_0 I_1^\alpha \quad (8)$$

для электронной проводимости и

$$U_b = U_V + R_2 I_2 = \Re_2 I_2^\alpha + R_2 I_2 \quad (9)$$

для дырочной проводимости, где U_b – напряжение смещения. Из соотношений (8), (9) следует выражение для полного тока

$$I = I_1 + I_2 = \left(\frac{U_b}{\Re_0} \right)^{1/\alpha} + \frac{U_b}{\Re_1 I^{\alpha-1} + R_2}. \quad (10)$$

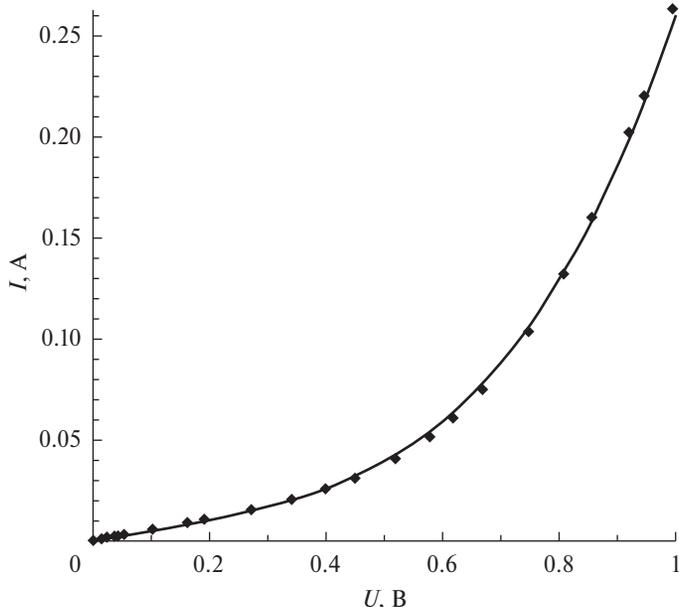


Рис. 11. ВАХ тестовой структуры Ti|LiCoO₂|Ti : ромбы – экспериментальные точки; сплошная линия – аппроксимирующая зависимость (10)

На рис. 11 показан график неявной функции (10) (сплошная линия) и экспериментальная ВАХ (ромбы). Наилучшее приближение зависимость (10) дает при $\mathfrak{R}_0 = 1.5 \text{ Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha}$, $\mathfrak{R}_1 = 0.034 \text{ Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha}$, $R_2 = 20 \text{ Ом}$ и $\alpha = 0.26$. Сопротивления $R_0(U_b)$ и $R_1(U_b)$ на рис. 10 при $U_b = 5 \text{ мВ}$ составляют 17.2 МОм и 240 Ом соответственно.

Для характеристики сопротивления материалов с варисторным эффектом можно использовать понятие удельного сопротивления. Согласно определению, удельным сопротивлением в этом случае будет $\rho = (\mathfrak{R}S^\alpha/h)j^{\alpha-1} + R_0S/h$, или в более компактном виде $\rho = \beta j^{\alpha-1} + \rho_0$ (где j – плотность тока, S и h – площадь и толщина пленки). Тогда измерение удельного сопротивления сводится к определению параметров β , ρ_0 и α . Для Si@O@Al $\mathfrak{R} = 1.56 \text{ Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha}$, $\beta = 8.67 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha} \text{ см}^{2\alpha-1}$, $\alpha = 0.45$. Для LiCoO₂ $\mathfrak{R}_1 = 0.082 \text{ Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha}$, $\beta = 1.640 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{А}^{1-\alpha} \text{ см}^{2\alpha-1}$, $\alpha = 0.26$.

Выводы

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы. Использование полупроводниковых материалов, таких как кремний и его композиты, пентоксид ванадия и кобальтит лития, позволяет увеличить удельную емкость и стабильность ТТЛИА. Но при этом возникает ряд проблем, связанных с неомичностью контактов металл-полупроводник. В первую очередь это относится к кремнию, так как контакты M|LiCoO₂ и M|V₂O₅ являются омическими. В области контакта M|a-Si(Al) формируется барьер Шоттки, который при смене типа проводимости с дырочного на электронный создает дополнительное па-

дение напряжения на аккумуляторной структуре 1.5 В. В результате создается дополнительное внутреннее сопротивление, которое при токе заряда 0.1 мА составляет 15 кОм. Собственно, внутреннее сопротивление ТТЛИА также возрастает по причине компенсации акцепторной примеси Al при литировании отрицательного электрода.

Кобальтит лития относится к широкозонным полупроводникам, у которых уровень Ферми находится ниже уровня Ферми металла. Поэтому контакт $M|LiCoO_2$ является омическим. Однако ввиду нанокристаллической структуры электродной пленки кобальтита лития она имеет структуру перколяционного кластера. Проводимость такой структуры зависит от силы тока, т. е. имеет место варисторный эффект. При малом токе сопротивление такой пленки площадью 1 см^2 и толщиной 0.5 мкм достигает десятков МОм.

Таким образом, при измерении импеданса ТТЛИА и функциональных слов *in situ* неомичность контакта металл-электрод и варисторный эффект могут приводить к существенной погрешности измерений, а значения активного сопротивления могут оказаться завышенными на два–три порядка.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № FFNN-2022-0017.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B.J., Hart F.X., Jun H.P., Hackney S.A. Preferred orientation of polycrystalline $LiCoO_2$ films // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 59–70.
2. Айрапетов А.А., Васильев С.В., Кулова Т.Л., Лебедев М.Е., Метлицкая А.В., Мироненко А.А., Никольская Н.Ф., Одинокоев В.В., Павлов Г.Я., Пухов Д.Э., Скундин А.М., Сологуб В.А., Федоров И.С., Чурилов А.Б. Тонкопленочный отрицательный электрод на основе композита кремния для литий-ионных аккумуляторов // *Микроэлектроника*. 2016. Т. 45, вып. 4. С. 305–312.
3. Mironenko A.A., Fedorov I.S., Rudy A.S., Andreev V.N., Gryzlov D.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M. Charge-discharge performances of the Si-O-Al electrodes // *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2019. Vol. 150. N 10. P. 1753–1759.
4. Kulova T.L., Mironenko A.A., Rudy A.S., Skundin A.M. All solid state thin-film lithium-ion batteries. *Materials, Technology, and Diagnostics*. CRC Press, 2021. 200 p.
5. Грундман М. Основы физики полупроводников. Нанозифика и технические приложения. М.: Физматлит, 2012. 772 с.
6. Drabold D.A., Stephan U., Dong J., Nakhmanson S.M. The structure of electronic states in amorphous silicon // *J. Mol. Graphics Mod.* 1999. Vol. 17. N 5–6. P. 285–291.
7. Голоденко Б.А., Голоденко А.Б. Моделирование электронной структуры и расчет основных электрофизических параметров аморфного кремния // *Вест. ВГУИТ*. 2014. Т. 2. С. 65–70.
8. Голоденко Б.А., Голоденко А.Б. Фрактальное моделирование механизма порождения аморфности тетраэдрической атомной структуры // *Нано- и микросистемная техника*. 2012. Т. 11, вып. 148. С. 23–27.
9. Rudy A., Mironenko A., Naumov V., Novozhilova A., Skundin A., Fedorov I. Determination of diffusion coefficients of lithium in solid electrolyte LiPON // *Batter*. 2021. Vol. 7. N 2. P. 21.
10. Iriyama Yasutoshi, Kako Tomonori, Yada Chihiro, Abe Takeshi, Ogumi Zempachi. Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment // *J. Power Sourc.* 2005. Vol. 146. P. 745–748.

11. *Iriyama Yasutoshi, Kako Tomonori, Yada Chihiro, Abe Takeshi, Ogumi Zempachi*. Charge transfer reaction at the lithium phosphorus oxynitride glass electrolyte/lithium cobalt oxide thin film interface // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 2371–2376.
12. *Fabre S.D., Guy-Bouyssou D., Bouillon P., Le Cras F., Delacourta C.* Charge/discharge simulation of an all-solid-state thin-film battery using a one-dimensional model // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. N 2. P. A104–A115.
13. *Larfaillou S., Guy-Bouyssou D., Le Cras F., Franger S.* Characterization of lithium thin film batteries by electrochemical impedance spectroscopy // *ECS Transact.* 2014. Vol. 61. N 27. P. 165–171.
14. *Aurbach D., Levi M.D., Levi E., Teller H., Markovsky B.* et al. Surface analysis of LiMn_2O_4 electrodes in carbonate-based electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. N 9. P. 3024.
15. *Корнейков Р.И., Ефремов В.В., Иваненко В.И., Кесарев К.А.* Влияние термической обработки на физические свойства LiCoO_2 стехиометрического состава // *Электрохимия*. 2021. Т. 57, вып. 5. С. 276–282.
16. *Келлерман Д.Г., Галахов В.Р., Семенова А.С., Блиновсков Я.Н., Леонидова О.Н.* Переход полупроводник-металл в дефектном кобальтите лития // *ФТТ*. 2006. Т. 48, вып. 3. С. 510–517.
17. *Pichta E., Solomon M., Slane S., Uchiyama M., Chua D.* et al. A rechargeable Li/LiCoO_2 cell // *J. Power Sourc.* 1987. Vol. 21. N 1. P. 25.
18. *Wang Kai, Wan Jiajia, Xiang Yuxuan, Zhu Jianping, Leng Qianyi* et al. Recent advances and historical developments of high voltage lithium cobalt oxide materials for rechargeable Li-ion batteries // *J. Power Sourc.* 2020. Vol. 460. P. 228062.
19. *Рудый А.С., Чурилов А.Б., Мироненко А.А., Наумов В.В., Курбатов С.В., Козлов Е.А.* Особенности вольт-амперной характеристики перехода Ti-Si@O@Al // *Письма в ЖТФ*. 2022. Т. 48, вып. 17. С. 9–12.
20. *Michael W. Swift, Yue Qi.* First-principles prediction of potentials and space-charge layers in all-solid-state batteries // *Phys. Rev. Lett.* 2019. Vol. 122. P. 167701.