

PROTOTIPO DE MICROBATERÍAS RECARGABLES DE IONES DE LITIO TOTALMENTE SÓLIDAS BASADAS EN PELÍCULAS DELGADAS PRODUCIDAS POR TÉCNICAS DE ALTO VACÍO

PROTOTYPE OF ALL-SOLID RECHARGEABLE ION-LITHIUM MICROBATTERIES BASED ON THIN FILMS PRODUCED BY HIGH VACUUM TECHNOLOGY

Bertha Ponce¹, Arturo Talledo²

RESUMEN

En este artículo se reporta la producción de un prototipo de microbaterías recargables de iones de litio totalmente sólidas basadas en películas delgadas producidas por las técnicas dc y rf magnetron sputtering. El ánodo está constituido por películas de Li_xAl , el electrolito por una película amorfa sólida de oxinitruro de fósforo y litio (LiPON) y el cátodo por películas delgadas de óxido de cobalto y litio (Li_xCoO_2). Además del proceso de producción de los diferentes componentes y del ensamblaje de las mismas reportamos también la caracterización de las películas de LiPON por espectrofotometría UV/Visible y por espectrometría infrarroja, así como, la caracterización de las películas de Li_xCoO_2 por espectrometría infrarroja.

Palabras clave: Prototipo, Microbaterías, Multicapas, LiPON , Iones de litio, Rf sputtering.

ABSTRACT

In this paper we report the production of a prototype of all-solid rechargeable ion-lithium microbatteries based on thin films produced by dc and rf magnetron sputtering techniques. The anode is made of Li_xAl films, the electrolyte is made of an amorphous film of lithium phosphorus oxynitride (LiPON), the cathode is a film of lithium cobalt oxide (Li_xCoO_2). Besides the production process for the different components and the battery itself, here we report the characterization of the LiPON films by UV/Visible spectrophotometry and infrared spectrometry, as well, the characterization of Li_xCoO_2 by infrared spectrometry.

Key words: Prototype, Microbatteries, Multilayerss, LiPON , Lithium ions, Rf sputtering

INTRODUCCIÓN

Dada la tendencia general a la miniaturización de todas las tecnologías avanzadas, es evidente que el desarrollo futuro de las baterías implique la fabricación de microbaterías MBs, de dimensiones muy pequeñas y altas densidades de energía, con tecnologías que sean compatibles con la tecnología avanzada de los semiconductores. Las MBs de películas delgadas han

producido resultados alentadores en esos aspectos, ellas pueden ser fabricadas con las técnicas utilizadas en la industria microelectrónica, no contienen líquidos ni producen gases; adicionalmente, el hecho de producir los componentes de la batería en forma de películas delgadas (espesores ~ 1 μm), incrementa el área de contacto entre ellos y facilita el transporte de iones, permitiendo que la MB sea más eficiente.

¹ Profesora del Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. ² Ph.D. Profesor del Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La tendencia en el uso de las MBs de películas delgadas es como microdispositivos, microsensores, circuitos integrados y VLSI (Very Large-scale integration). Actualmente se usan MB_s para potenciar cada componente de un circuito integrado, por ejemplo en los VLSI, las MBs se utilizan en los back-up de los dispositivos de memoria: DRAMS (Dynamical random-access memories).

También han sido propuestas MBs similares a las reportadas aquí para aplicaciones médicas, específicamente como alimentación de marcapasos en pacientes con dolencias cardíacas.

Es común utilizar películas delgadas de litio como ánodo en las MBs, pero su bajo punto de fusión y su alta reactividad con la humedad han limitado sus aplicaciones y las técnicas de fabricación, por eso se investigan materiales anódicos alternativos que presenten mejor estabilidad térmica y química. El aluminio es un material muy atractivo por su equivalente electroquímico de 2,98 Ah/g, que comparado a 3,86 Ah/g del litio, 2,20 Ah/g del magnesio y 0,82 Ah/g del zinc, ratifican su uso potencial como ánodo. Adicionalmente, el aluminio es un metal abundante y relativamente barato.

Los óxidos del tipo LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), son comúnmente usados como cátodos en las MBs, debido a sus altos potenciales con respecto al Li^+/Li , su estabilidad en contacto con el aire cuando están completamente litados, y su buena reversibilidad.

Uno de los mayores desafíos en el desarrollo de las MBs es encontrar un electrolito que posea una conductividad iónica razonable (10^{-6} Scm^{-1}) a temperatura ambiente y que tenga una ventana de estabilidad amplia, preferentemente de 0 a 5 V. El oxinitruro de fósforo y litio, LiPON, en estado amorfo posee esas características.

PARTE EXPERIMENTAL

La MB es una estructura multicapas formada por cuatro películas depositadas en el siguiente orden: (1°) óxido de cobalto y litio, Li_xCoO_2 , (2°) oxinitruro de fósforo y litio, LiPON, (3°) aluminio dopado con litio, Li_xAl , (4°) aluminio. En la Fig. 1 se muestra un diagrama esquemático de la MB.

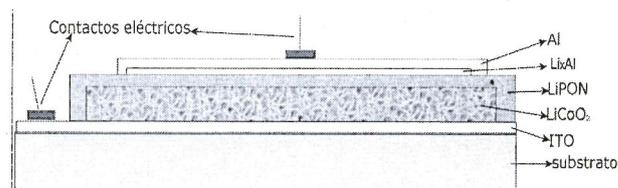


Fig. 1 Diagrama esquemático de la MB de $\text{Al}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$.

Las películas fueron producidas en el equipo sputtering UNIVEX 300 [1], el cual, permite producir dos películas diferentes en un solo proceso sin abrir la cámara de vacío, porque posee dos porta-targets, uno conectado a una fuente de corriente continua, DC, y otro, a una fuente de radio frecuencia RF, ver Fig. 2.

Los targets son discos de 75 mm de diámetro, en nuestro caso, y constituyen la fuente de donde se extrae el material para formar las películas sobre los sustratos. Los sustratos son sólidos donde se depositan las películas, en este trabajo se utilizaron vidrios de 4 cm^2 de área recubiertos con una película de ITO (indium tin oxide), material transparente y conductor, para producir las MBs. La delimitación de las áreas de las películas fue realizada con máscaras hechas de papel aluminio.

Las películas de Li_xCoO_2 fueron obtenidas por la técnica RF magnetron sputtering a partir de un target de LiCoO_2 estequiométrico de 99,99% de pureza [2], en una atmósfera de 40 % oxígeno y 60 % argón, a una presión total de 7×10^{-3} mbar, con una potencia de 80 W y durante 2 horas. La temperatura de los sustratos durante el proceso de deposición aumentó desde 35 a 82°C.

Las películas de LiPON se produjeron también por la técnica rf magnetron sputtering a partir de un target de fosfato de litio, Li_3PO_4 , de 99,99% de pureza [2], en una atmósfera de nitrógeno a una presión de 6×10^{-3} mbar y con una potencia de 60 W.

Finalmente se producen las películas de Al, dopadas con litio, y las de aluminio puro, en un solo proceso. Las películas de aluminio dopadas con litio fueron producidas con la técnica DC-magnetron sputtering, utilizando un target de aluminio de 99,99% de pureza y una cantidad pequeña de perclorato de litio, LiClO_4 , esparcida sobre toda la superficie del target. El

Prototipo de microbaterías recargables de iones de litio totalmente sólidas basadas en películas delgadas producidas por técnicas de alto vacío

sputtering se realizó en una atmósfera de argón a una presión de 1×10^{-2} mbar, con una corriente de 200 mA; durante los 10 primeros minutos no se depositó película sobre los substratos, porque fueron ubicados a un lado del target, en este tiempo se produce la descomposición térmica del LiClO_4 en cloruro de litio, LiCl , y oxígeno, O_2 . Durante los siguientes 7 minutos los substratos son ubicados sobre el target para que se recubran con el material extraído desde éste, que probablemente sean aluminio, litio y cloruro de litio.

La película de Al puro se formó con el sputtering RF de un target de aluminio de 99,9% de pureza, en una atmósfera de argón a 3×10^{-3} mbar, con una potencia de 100 W y durante 5 minutos.

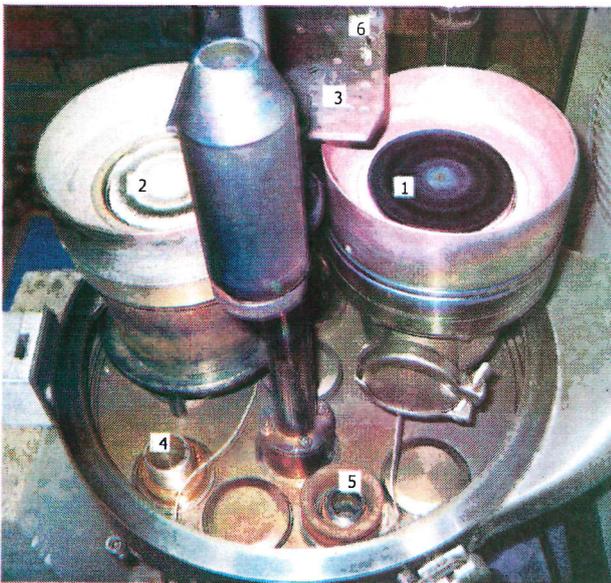


Fig. 2 Fotografía del interior de la cámara mostrando las ubicaciones de los targets RF (1) y DC (2), el horno (3), la salida de los gases de argón (4) y de oxígeno o nitrógeno (5), y la termocupla (6).

Los contactos eléctricos de la MB se realizaron con epoxy de plata. Las películas de Li_xCoO_2 y de LiPON , fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja, IR, utilizando el equipo FTIR-8000 marca Shimadzu y el método RAS (Reflection Absorption Spectroscopy). Las películas de LiPON también fueron caracterizadas por espectroscopía UV/Visible con el espectrofotómetro RS-325 de la marca Optometric,

para esto las películas fueron depositadas sobre placas de vidrio (portaobjetos Corning).

El voltaje de la MB producida fue medido con el multímetro digital TM-108, marca Techman, cuya impedancia interna es de $10\text{M}\Omega$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 3, se muestra el espectro IR de la película de Li_xCoO_2 . La banda de absorción centrada aproximadamente en 610 cm^{-1} , pertenece al Li_xCoO_2 , estas bandas son producidas por vibraciones de tensión en los enlaces Co-O, y por vibraciones de flexión en los enlaces O-Co-O. La forma de la banda, ancha y desplazada hacia energías mayores, sugiere la formación de Li_xCoO_2 en estado amorfo [3]; este resultado fue comprobado por la ausencia de picos en experimentos de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos concuerdan con los publicados en otros trabajos similares [4]. La concentración de óxido de litio, banda ancha centrada en $\sim 875\text{ cm}^{-1}$, es muy pequeña.

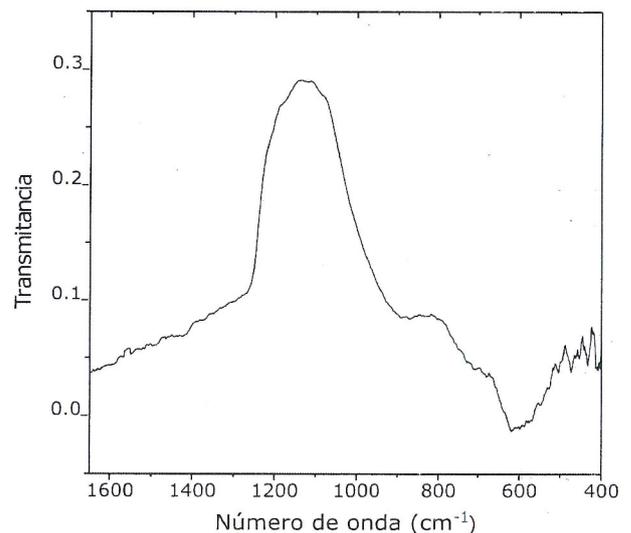


Fig. 3 Espectro IR de una película de Li_xCoO_2 .

En la Fig. 4, se muestra el espectro IR de una película de LiPON . Las bandas centradas en 1080 , 880 y 590 cm^{-1} pertenecen al LiPON [5]. La banda ancha centrada aproximadamente en 1080 cm^{-1} pertenece a las vibraciones de los enlaces P-O, y las vibraciones de flexión en los enlaces P-O-P, dan lugar a la banda centrada en 880 cm^{-1} .

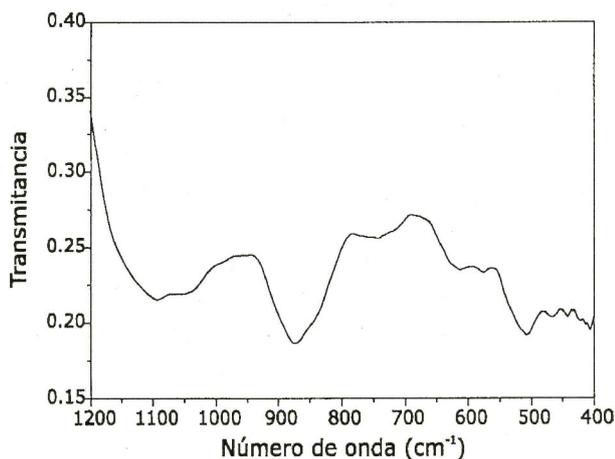


Fig. 4 Espectro IR de una película de LiPON.

En la Fig. 5 se aprecia el espectro de transmitancia UV/Visible de una película de LiPON depositada durante 3 horas. El patrón de interferencia formado sirvió para encontrar las constantes ópticas de la película. El método utilizado para encontrar esas constantes fue el de Manafacier [6]; las envolventes a los máximos y mínimos de transmitancia se trazaron desde 485 nm hasta 705 nm, donde la interferencia está bien definida y la absorción es débil, transmisión mayor a 80%. El índice de refracción calculado en ese rango de longitudes de onda disminuye desde 1,89 (485 nm) hasta 1,63 (705 nm). Este resultado concuerda con el obtenido por Xiaohua [7]. El espesor de la película obtenido fue de $2,53 \pm 0,22 \mu\text{m}$; teniendo en cuenta este resultado, las películas de LiPON producidas para la MB fueron depositadas por 2 horas, para conseguir un espesor aproximado de 1,5 μm .

En la Fig. 6 se puede ver una fotografía de la MB producida, en ella se pueden observar los contactos eléctricos hechos sobre el ITO (transparente) y sobre la película de Al. La película oscura corresponde al Li_xCoO_2 , el cátodo, el LiPON cubre exactamente toda su superficie, y no cambia su color porque este material es prácticamente transparente en el rango visible.

En la figura también puede observarse como el aluminio dopado con litio y LiCl, y el aluminio puro son depositados sobre un área más pequeña para evitar posibles contactos eléctricos entre el cátodo y ánodo.

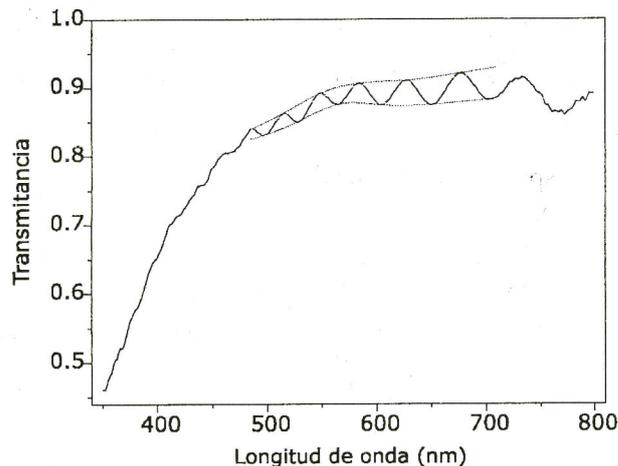
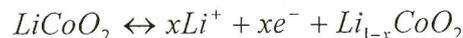


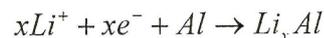
Fig. 5 Espectro de transmitancia óptica de una película de LiPON.

Las películas de aluminio dopadas con litio y LiCl, fueron pensadas para hacer las veces de una región de transición entre el electrolito y el ánodo. El LiCl es un conductor iónico, comúnmente utilizado en los marcapasos, y los iones de Li^+ insertados en la estructura del aluminio probablemente compensen la deficiencia de iones de litio en el Li_xCoO_2 .

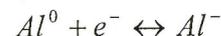
La MB tal y como es producida se encuentra descargada, es decir el contenido de litio, x , en el Li_xCoO_2 es cercano a 1. Su voltaje en ese estado fue de 400 mV. Para la recarga de la MB se utilizó un voltaje constante de 3 V aplicado durante 20 minutos. Durante este proceso los iones de litio son liberados desde el LiCoO_2 .



se difunden a través del electrolito sólido y son insertados en el aluminio



formando el material compuesto $(\text{Li}^+\text{Al}^-)_x\text{Al}^0$, los iones de aluminio son formados por la siguiente reacción:



Después del proceso de recarga el voltaje de la MB fue de 1,52 V, ver Fig. 6. Este valor está por debajo del valor teórico esperado de $\sim 4\text{V}$ [8], calculado teniendo en cuenta que $x=1$ en el Li_xCoO_2 y en el

Prototipo de microbaterías recargables de iones de litio totalmente sólidas basadas en películas delgadas producidas por técnicas de alto vacío

Li_xAl , y que el Li_xCoO_2 es cristalino con una estructura laminar tipo $\mu\text{-NaFeO}_2$ (para conseguir esta estructura el Li_xCoO_2 es sometido a un tratamiento térmico a 700°C en una atmósfera de oxígeno durante 2 horas). Los posibles motivos para el decrecimiento del voltaje podría ser una resistencia interna grande de la MB, la estructura amorfa del cátodo, Li_xCoO_2 , y la alta reactividad del LiCl con el medio ambiente, que a pesar de estar aleado con aluminio y cubierto con una película delgada de aluminio, sigue manifestando reactividad.



Fig. 6 Fotografía de la MB de $\text{Al}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ producida.

CONCLUSIONES

Se ha logrado producir un prototipo de microbaterías recargables de litio totalmente en estado sólido, con área de $1,5\text{ cm}^2$ y un espesor aproximado de $5\text{ }\mu\text{m}$, y con un voltaje máximo de $1,5\text{ V}$. Las propiedades ópticas y estructurales de los componentes concuerdan con resultados publicados por otros autores.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue realizado con el equipo de alto vacío donado por la Fundación Volkswagen en 1999. Manifestamos nuestro agradecimiento a dicha institución. Agradecemos también al Prof. Dr. Carsten Benndorf de la Universidad de Hamburgo por las fructíferas sugerencias. Este trabajo fue apoyado económicamente parcialmente por el Instituto General de Investigación de la UNI, así como por la Facultad de Ciencias. Agradecemos a ambos.

REFERENCIAS

1. Talledo, A., "Tecnología de alto vacío, herramienta básica para el desarrollo industrial", editado por la Asamblea Nacional de Rectores, 2004, Lima.
2. Empresa SCI, "Engineered Materials", Ohio, Estados Unidos.
3. Julien, C., "Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds", *Solid State Ionics* pp. 157, 57-71 (2003).
4. Polo, C., Davalos, J., Gorenstein, A., "Studies of LiCoO_x thin film cathodes produced by rf sputtering", *Journal of Power Sources* 81, pp. 575-580 (1999).
5. Y. Sang, J., Gon, K., Hee, H. J., "Ion-implantation modification of lithium-phosphorus oxynitrate thin-films", *Journal of Power Sources* 109, pp. 214-219 (2002).
6. Manafacier, J., Gasiot, J., Fillard, J., "A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weak absorbing thin film", *Journal of Physics E* 9, pp. 1002-1004 (1976).
7. Xiaohua, Y., Bates, J., Jellison, G., "A stable thin film lithium electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride", *J. Electrochem. Soc.* 144, pp. 524-532 (2000).
8. Winter, M., Besenhard, O., "Insertion electrode materials rechargeable lithium batteries", *Adv. Mater.* 10, 725-763 (1998).

Recepción de Originales: Noviembre 2004

Aceptación de Originales: Abril 2005

Correspondencia: Arturo@uni.edu.pe