

Aplicación de películas delgadas de V_2O_5 depositadas por ablación láser en micro-baterías de estado sólido

Escobar-Alarcón L., Camps E.

Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

Haro-Poniatowski E., Camacho-López M.A.

Laboratorio de Óptica Cuántica, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa Apdo. Postal 55-534, México D.F. 09340, México

Julien C.

Laboratoire des Milieux Desordonnes et Heterogenes, UMR-CNRS 7603, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu Tour 22, 75252, Paris, Cedex 05, France



MX0200071

Resumen

Se presentan los resultados que se han obtenido al sintetizar películas delgadas de V_2O_5 por ablación láser. Dependiendo de las condiciones de depósito se han crecido películas delgadas de V_2O_5 tanto amorfas como cristalinas con orientación preferencial. Se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de una de las capas sintetizadas al fabricarse con ella una micro-batería.

Introducción

Las películas delgadas de pentóxido de vanadio (V_2O_5), han sido estudiadas durante las últimas dos décadas debido a su amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, particularmente en dispositivos de conmutación óptica [1], en dispositivos electrocrómicos [2], así como cátodos para baterías de litio recargables [3].

En particular, las baterías de litio recargables, representan una de las más prometedoras fuentes de energía para aplicaciones de consumo, industriales y domésticas. Estas baterías ofrecen muchas ventajas sobre las baterías convencionales, tales como una alta densidad de energía, un impacto ambiental benigno y larga vida. En general, el rendimiento de una batería de litio recargable depende de la elección del material a usarse como cátodo, del ánodo, el electrolito y de las propiedades interfaciales electrodo-electrolito [4].

Aunque los óxidos de vanadio tienen un gran potencial para utilizarse en cátodos de baterías para intercalación de litio, sus capacidades de ciclado generalmente muestran una pérdida gradual de su capacidad de carga, ya que ésta depende fuertemente de diversos factores que

incluyen entre otros, la composición del material del cátodo, las variaciones estructurales que tienen lugar durante el proceso de intercalación-desintercalación de litio, así como de las condiciones en que se realiza el proceso de ciclado del óxido. Existe por lo tanto mucho interés en mejorar las propiedades de reversibilidad y durabilidad de los electrodos, desarrollando materiales en forma de película delgada con propiedades de cristalinidad y morfología óptimas, lo que se puede conseguir seleccionando de manera apropiada la temperatura de sustrato y la atmósfera en que se realiza el depósito. En particular, estamos interesados en obtener películas delgadas de V_2O_5 de manera directa, para utilizarlas en la intercalación de Li^+ y posteriormente para usarlas como materiales cátodo en micro-baterías de Li recargables.

Hasta ahora se han utilizado diversos métodos para obtener este óxido en forma de película delgada [5-7], resultando materiales con diferentes grados de orden estructural. Sin embargo, cualquiera que sea la ruta de síntesis, la mayoría de las películas delgadas de pentóxido de vanadio, son amorfas o pobremente cristalizadas y solo se cuenta con datos escasos sobre películas de V_2O_5 cristalinas de buena calidad.

Procedimiento experimental

Las películas delgadas de V_2O_5 se obtuvieron utilizando la técnica de ablación láser, una descripción detallada del arreglo experimental utilizado se puede encontrar en [8], consiste en una cámara de alto vacío, dentro de la cual se coloca el blanco de V_2O_5 en forma de pastilla. Se utilizó un láser de Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm, FWHM = 10 ns) trabajando a una frecuencia de 10 Hz, se enfocó el haz láser sobre el blanco, haciéndolo incidir a un ángulo de 45° respecto de la normal a la superficie; durante el depósito, el blanco se mantiene girando, con el propósito de irradiar una área mayor y reducir su deterioro, con el propósito de evitar una mayor cantidad de salpicado sobre la superficie de la película delgada. La presión base en la cámara de vacío fue de 8×10^{-6} Torr. Se usó un horno de resistencia para calentar el sustrato durante el depósito, la temperatura se midió utilizando un termopar pegado al porta-sustrato. Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio (100) colocados frente al blanco y paralelos a éste, a una distancia de 4 cm. Previamente al depósito, los sustratos se limpiaron en ultrasonido con acetona y alcohol etílico. Como blanco se utilizó una pastilla de V_2O_5 de 10 mm de diámetro por 5 mm de espesor, preparada a partir de polvo compactándolo a presiones del orden de 5 Ton/cm^2 .

Los depósitos se realizaron en atmósfera de oxígeno a diferentes presiones, en el intervalo de 30 mTorr hasta 150 mTorr variando también la temperatura de sustrato desde temperatura ambiente hasta 300°C , a densidades de potencia promedio de 10^8 W/cm^2 . La caracterización estructural de las películas obtenidas, se realizó mediante espectroscopía Raman y difracción de rayos X. Los espectros Raman se midieron a temperatura ambiente, en aire; utilizando un doble monocromador Jobin Yvon U1000. La excitación de la muestra se llevó a cabo utilizando la línea de 514.5 nm de un láser de iones de argón

(Spectra Physics), a niveles de potencia de 100 mW. Los espectros de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron usando un difractómetro Siemens D-5000, utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda_K = 1.5406 \text{ \AA}$)

Resultados y discusión

Las películas de V_2O_5 depositadas por ablación láser, muestran superficies lisas observadas en un microscopio óptico, adicionalmente se encuentran bien adheridas al sustrato.

Caracterización estructural

a) Espectroscopía Raman

De acuerdo a los estudios espectroscópicos [9] el espectro Raman del V_2O_5 está compuesto de varios picos. El pico centrado en 994 cm^{-1} se atribuye al modo de flexión relacionado con la vibración simétrica A_g del enlace corto vanadio-oxígeno ($V=O$); un segundo modo vibracional aproximadamente a 765 cm^{-1} se asigna al enlace V-O-V; el tercer modo en 702 cm^{-1} es característico de la vibración de flexión del enlace V_3O ; el pico de mayor intensidad localizado en 146 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión del "armazón", mientras que la asignación para las bandas alrededor de 300 cm^{-1} son por vibraciones de flexión de grupos VO_3 . Las películas delgadas depositadas sobre silicio a temperaturas de hasta 200°C son amorfas. Los espectros de capas crecidas a 300°C de temperatura de sustrato, muestran que éstas son cristalinas, observándose diferente grado de orden estructural como función de la presión de oxígeno. En la figura 1 se presentan los espectros Raman de películas crecidas a 30 y 100 mTorr de presión de oxígeno (figuras 1a, y 1b respectivamente). Como puede observarse en la figura 1a, la única contribución importante corresponde al silicio usado como sustrato, observándose solo dos ban-

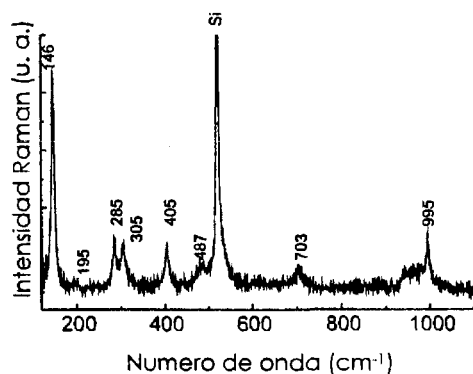


Figura 1a. Espectros Raman de películas crecidas a 300°C de temperatura de sustrato y 30 mTorr (a), de presión de oxígeno.

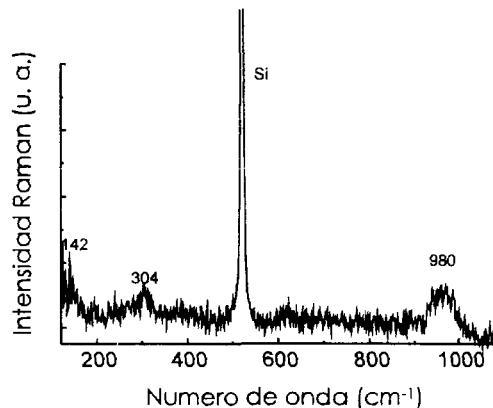


Figura 1b. Espectros Raman de películas crecidas a 300°C de temperatura de sustrato y 100 mTorr (b), de presión de oxígeno.

das situadas alrededor de 304 cm^{-1} y 980 cm^{-1} ; esto indica que la capa crecida a una presión de oxígeno de 30 mTorr presenta un alto grado de desorden. En el caso de las capas crecidas a 100 mTorr, los espectros Raman que se obtienen muestran picos situados en 146, 195, 285, 305, 405, 482, 702 y 995 cm^{-1} , indicando que las películas son cristalinas. La presencia del pico en 146 cm^{-1} asociado al modo vibracional del armazón proporciona evidencia de la estructura de capas de las películas crecidas a temperaturas de sustrato mayores a $200\text{ }^\circ\text{C}$, este resultado indica que depósitos a altas temperaturas de sustrato promueven la reconstrucción de V_2O_5 estequiométrico.

b) Difracción de Rayos X

En la figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a películas delgadas depositadas a 100 mTorr de presión de oxígeno y a) temperatura ambiente y b) $300\text{ }^\circ\text{C}$. El difractograma de la película crecida a temperatura ambiente y 100 mTorr de presión de oxígeno (figura 2a), muestra una banda ancha a bajos ángulos y una banda más estrecha en $2\theta = 69^\circ$ que se atribuye a la reflexión de Bragg del sustrato de silicio. Este resultado indica que esta película es amorfa, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por espectroscopía Raman.

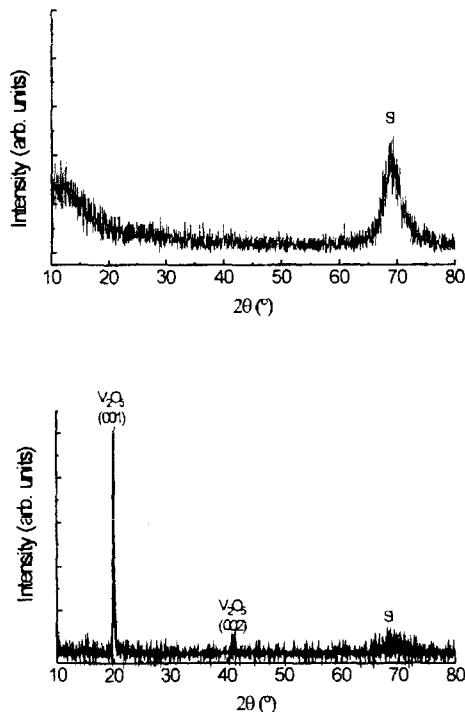


Figura 2. Difractogramas de películas delgadas depositadas a: temperatura ambiente y 100 mTorr de presión de oxígeno a), $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 100 mTorr de presión de oxígeno b)

La figura 2b, muestra el difractograma de la capa crecida a una temperatura de sustrato de $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 100

mTorr de presión de oxígeno; en este caso el patrón de difracción consiste esencialmente de dos picos, un pico muy intenso centrado en $2\theta = 20.2^\circ$, que corresponde al plano (001) del V_2O_5 , y otro pico de menor intensidad situado en $2\theta = 41.1^\circ$, éste último correspondiente al plano (002) del V_2O_5 . Adicionalmente se observa una banda poco intensa en $2\theta = 69^\circ$, que esta asociada al silicio. Estos resultados revelan que la estructura de la película es tal que el eje cristalográfico c es perpendicular a la superficie del sustrato y que se pueden preparar películas de óxido de vanadio altamente orientadas a temperaturas de sustrato bajas ($300\text{ }^\circ\text{C}$) utilizando la técnica de ablación láser. El cálculo de la distancia inter-planar correspondiente, da como resultado un valor para c de 4.41 \AA , que difiere en menos del 1% del valor de c reportado en la literatura [10].

En este caso la alta orientación de las capas, puede ser resultado de crecimiento epitaxial, ya que la diferencia entre los parámetros de red del V_2O_5 y del sustrato es del orden del 6%.

Caracterización electroquímica

La película delgada depositada sobre un sustrato de silicio a $300\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de sustrato y 100 mTorr de presión de oxígeno, fue usada exitosamente como cátodo en una micro-batería de litio recargable, los resultados obtenidos hasta ahora han sido satisfactorios [11].

El esquema general de la micro-batería construida, se muestra en la configuración geométrica mostrada en la figura 3, en esta configuración los tres constituyentes básicos tienen un espesor total de entre 10 y 100 micras. La micro-batería puede conectarse directamente al sustrato de un chip, por ejemplo, de silicio o SiO_2 .

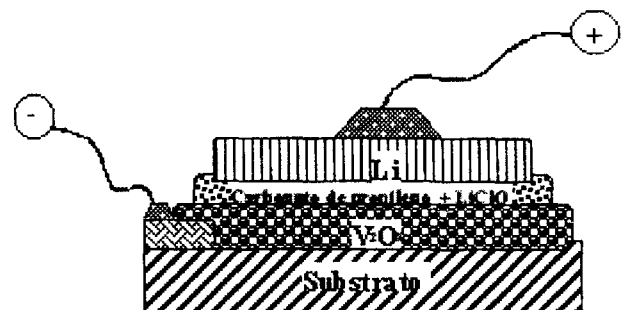


Figura 3. Configuración geométrica de una micro-batería de litio recargable, utilizando como cátodo una película delgada de V_2O_5 .

En la figura 4 se presenta la curva de descarga de la micro-batería de $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$. La descarga se llevo a cabo a una densidad de corriente de 5 A/cm^2 para voltajes en el intervalo de 2.4 a 3.4 volts. Se observa un comportamiento estacionario para tiempos de descarga de entre 10 y 45

horas cuando el voltaje de la celda alcanza un valor de 2.7 volts, el cual es una función del arreglo estructural de la película y por lo tanto depende de la temperatura del sustrato durante el depósito, también se observa una caída en el voltaje para valores menores a 2.4 V. El proceso electroquímico parece ser un mecanismo de intercalación clásico para los iones de litio, este proceso esta acompañado de una coloración de la película delgada la cual se debe a la reducción de los cationes V^{5+} . En la región de alto voltaje esta micro-batería presenta una capacidad específica de $235 \text{ mC/cm}^2\text{m}$.

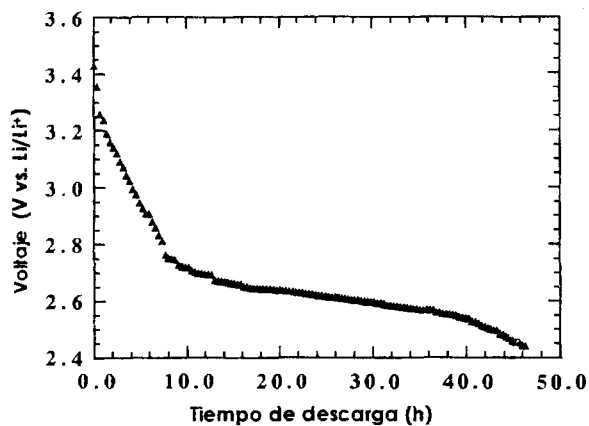


Figura 4. Curva de descarga a 5 A/cm^2 de la micro-batería de $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$

La cinética de los iones Li^+ en la capa de V_2O_5 es un factor importante para la operación de la batería, ya que gobierna la razón de intercalación/desintercalación de los iones de Li en la misma. La alta capacidad de inserción de Li^+ en esta capa se ha confirmado midiendo los coeficientes de difusión del Li^+ . En la figura 5 se presenta la cinética de difusión del Li^+ en la película delgada de V_2O_5 utilizada como cátodo en la micro-batería, las mediciones se hicieron en el intervalo de capacidades de entre 0 y $210 \text{ mC/cm}^2\text{m}$. Los resultados muestran que los coeficientes de difusión del Li^+ en la película de V_2O_5 están en el intervalo de 10^{-12} a $10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

El coeficiente de difusión de los iones de Li decrece continuamente conforme el Li^+ se incorpora en la red cristalina del V_2O_5 , en este caso, el proceso de intercalación esta en parte controlado por el número de sitios ocupados por los iones de litio dentro de la estructura cristalina de la película. Por comparación, Baudry [12] reporta un coeficiente de difusión de $2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ para iones de litio en películas delgadas de V_2O_5 crecidas por evaporación; mientras que Bates [13] ha mostrado que el coeficiente de difusión varía de 4×10^{-15} a $2.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ para películas depositadas por pulverización catódica con un magnetón de DC.

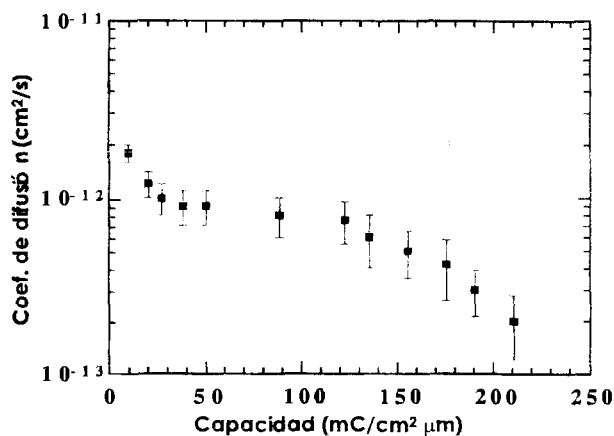


Figura 5. Cinética de difusión del Li^+ , como función de la capacidad de la micro-batería.

En la figura 6 se muestra la capacidad específica de la batería de $\text{Li} // \text{V}_2\text{O}_5$ como función del número de ciclos de intercalación y desintercalación de Li^+ . De esta curva se estima una pérdida en la capacidad de la micro-batería de aproximadamente 1% por ciclo, descargando la batería a una densidad de corriente de 5 A/cm^2 en el intervalo de voltajes de 3.5 a 2.0 volts. La capacidad específica de $235 \text{ mC/cm}^2\text{m}$ que se ha medido en este caso, se debe a la buena cristalinidad de la película de V_2O_5 crecida por ablación láser.

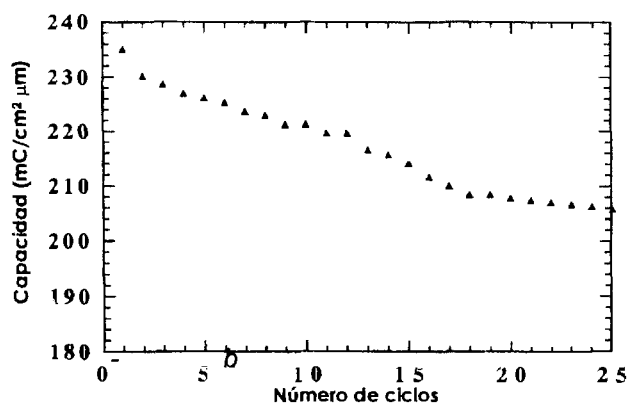


Figura 6. Comportamiento electroquímico de la batería, donde se muestra la capacidad como función del número de ciclos de intercalación y desintercalación de Li^+ .

Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de V_2O_5 utilizando la técnica de ablación láser. Las propiedades estructurales de las películas depositadas, se investigaron como función de las condiciones de depósito. Los parámetros de

depósito, en particular la presión de oxígeno, son claves para obtener capas orientadas, así como en el grado de orientación de la misma. A temperatura ambiente se obtienen capas amorfas.

Una película cristalina de V_2O_5 fue usada exitosamente como material cátodo en una micro-batería de litio. El comportamiento electroquímico de la capa durante la inserción de litio en la red cristalina, esta relacionada con sus características estructurales. En el intervalo de voltajes de 2.4 V a 3.4 V, esta película muestra una capacidad específica de $235 \text{ mC/cm}^2 \text{ m}$, este comportamiento puede atribuirse a la buena cristalinidad de la película obtenida.

Referencias

- [1] Wightman R. M., (1988), *Science*, 204, 415.
- [2] Talledo A., Anderson A. M. and Granqvist C. G., (1995). *J. Appl. Phys.*, 77, 4655.
- [3] Zhang J. G., Mc Graw J. M., Turner J. and Ginley D. (1997), *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1630.
- [4] Julien C. and Nazri G. A., (1994). *Solid-State Batteries: Materials Design and Optimization*, Kluwer Academic Publishers.
- [5] Julien C., Guesdon J.P., Gorenstein A., Khelfa A., Ivanov I., (1995), *Appl. Surf. Sci.*, 90, 389.
- [6] Aita C.R., Liou J.L., Kwok C.K., Lee R.C., Kolawa E., (1990), *Thin Solid Films*, 193-194, 18.
- [7] Ramana C.V., Hussain O.M., Naidu B.S., Julien C., Balkanski M., (1998), *Mater. Sci. Eng. B*, 52, 32.
- [8] Escobar-Alarcón L., Haro-Poniatowski E., Camacho-Lopez M.A., Fernández-Guasti M., Jimenez-Jarquín J., Sanchez-Pineda A., (1999), *Surface Engineering*, 15, 411.
- [9] Julien C., Ivanov I., Gorenstein A., (1995), *Mater. Sci. Eng. B*, 33, 168.
- [10] Backman H. G., Amhed F. R. and Barnes W. H., (1961), *Z. Krist.*, 115, 110.
- [11] Julien C., Haro-Poniatowski E., Escobar-Alarcón L., Camacho-Lopez M.A., Jimenez-Jarquín J., (1999), *Mater. Sci. Eng. B*, 63, 170.
- [12] Baudry P., Aegerter M.A., Deroo D., Valla B., (1998), *J. Electrochem. Soc.*, 138, 460.
- [13] Bates J.G., Gruzalski G.R., Dudney N. J., Luck C.F., Yu X.H., (1994), *Solid State Ionics*, 70-71, 619.