



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104093876 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201280036116.X

(22)申请日 2012.07.20

(30)优先权数据

1112600.0 2011.07.21 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.01.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/051741 2012.07.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/011327 EN 2013.01.24

(73)专利权人 爱利卡技术有限公司

地址 英国南安普敦

专利权人 丰田自动车株式会社

(72)发明人 布赖恩·埃利奥特·海登

克里斯托弗·爱德华·李

邓肯·克利福德·艾伦·史密斯

马克·斯蒂芬·比尔 吕晓娟

矢田千宏

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 贺卫国

(51)Int.Cl.

G23C 14/06(2006.01)

(56)对比文件

US 2008/0072962 A1, 2008.03.27,

US 2007/0243338 A1, 2007.10.18,

US 4649024 A, 1987.03.10,

US 5804054 A, 1998.09.08,

审查员 秦思

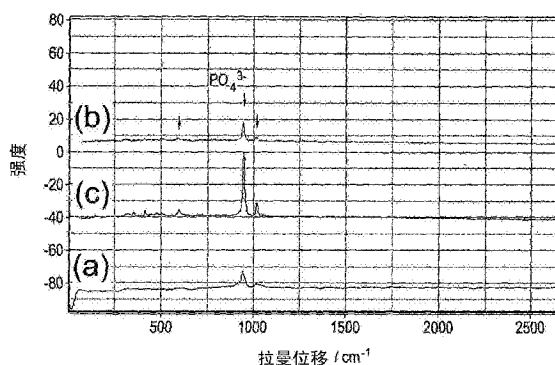
权利要求书2页 说明书13页 附图9页

(54)发明名称

用于制备化合物的气相沉积方法

(57)摘要

本发明提供一种用于制备化合物的气相沉积方法,其中,所述方法包括将所述化合物的每种成分元素以蒸气提供,和将所述成分元素蒸气共沉积在共同的基材上,其中:使用裂化源提供至少一种成分元素的蒸气;使用等离子源提供至少一种其他成分元素的蒸气;并且提供至少一种另外的成分元素蒸气;其中,所述成分元素在所述基材上反应,以形成所述化合物。



1. 一种用于制备化合物的物理气相沉积方法, 其中, 所述方法包括: 将所述化合物的每个成分元素以蒸气提供, 并且将所述成分元素蒸气共沉积在共同的基材上, 其中:

使用热裂化泻流源提供至少一种成分元素的蒸气;

使用等离子体源提供至少一种其他成分元素的蒸气, 所述等离子体源是等离子体相中所述至少一种其他成分元素的源; 并且

提供至少一种另外的成分元素蒸气;

其中, 所述成分元素形成所述化合物的反应发生在所述基材的表面, 而不是在沉积前的蒸气相中。

2. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述使用热裂化泻流源提供的蒸气选自裂化磷、裂化硫、裂化砷、裂化硒、裂化锑和裂化碲。

3. 根据权利要求2所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述使用热裂化泻流源提供的蒸气是裂化磷或裂化硫。

4. 根据权利要求3所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述使用热裂化泻流源提供的蒸气是裂化磷。

5. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述使用等离子体源提供的至少一种其他成分元素选自氧、氮和氢。

6. 根据权利要求5所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述使用等离子体源提供的至少一种其他成分元素是氧。

7. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 使用泻流室源或使用电子束蒸发器源提供所述至少一种另外的成分元素蒸气。

8. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述至少一种另外的成分元素是金属或选自硅、硼和碳。

9. 根据权利要求8所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述至少一种另外的成分元素是金属。

10. 根据权利要求9所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述金属选自锂、钠、镁、钙、具有72以下的原子数的过渡金属、铝、镓、铟、锗、锡和铅。

11. 根据权利要求10所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述金属选自锂、铁、铝、钛、锗、钙、锡和钴。

12. 根据权利要求11所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述金属选自锂和铁。

13. 根据权利要求12所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述金属为锂。

14. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述化合物的所述成分元素是磷、氧和一种以上金属, 且其中所述化合物是金属磷酸盐或混合金属磷酸盐。

15. 根据权利要求14所述的物理气相沉积方法, 其中, 所述化合物的所述成分元素还包含氮, 且其中所述化合物是掺杂氮的金属或混合金属磷酸盐。

16. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 通过控制每种成分元素向所述基材上的沉积速率来控制所述化合物的化学计量。

17. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 一种或多种所述成分元素以跨越所述基材的至少一部分变化的浓度沉积在所述基材上。

18. 根据权利要求17所述的物理气相沉积方法, 其中, 在所述基材的所述至少一部分上

制备一系列具有不同化学计量的化合物。

19. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 使用加热的基材。

20. 根据权利要求1所述的物理气相沉积方法, 其中, 在沉积之后进行退火。

21. 一种用于制造电池的方法, 所述方法包括根据权利要求1-20中任一项所述的物理气相沉积方法。

22. 根据权利要求21所述的方法, 其中, 所述电池是锂离子电池。

## 用于制备化合物的气相沉积方法

[0001] 本发明提供了用于制备化合物(chemical compound)的气相沉积方法。本发明还提供了使用本发明的气相沉积方法制造电池的方法。

[0002] 在广阔范围的用途中,例如在薄膜半导体、薄膜电池、薄膜光伏电池等中,薄膜材料已经变得重要。因此,期望能够提供不断增加的范围的材料作为薄膜。尤其是,期望能够更容易地发现、优化和制备用于薄膜用途的化合物。

[0003] 根据常规方法,通常通过首先预先准备化合物的靶并随后将预先准备的靶蒸发至基材上,来制备化合物。在这点上,可以使用的方法的实例包括溅射(Park,H.;Nam,S.;Lim,Y.;Choi,K.;Lee,K.;Park,G.;Lee,S.-R.;Kim,H.;Cho,S.Journal of Electroceramics 2006,17,1023;Xie,J.;Imanishi,N.;Zhang,T.;Hirano,A.;Takeda,Y.;Yamamoto,O.Journal of Power Sources 2009,192,689;Lee,J.M.;Kim,S.H.;Tak,Y.;Yoon,Y.S.Journal of Power Sources 2006,163,173),使用等离子激光沉积方法(PLD)(Kuwata,N.;Iwagami,N.;Matsuda,Y.;Tanji,Y.;Kawamura,J.ECS Transactions 2009,16,53),或者使用化学气相沉积(CVD)方法(Zhang,J.G.;Meda,L.;Maxie,E.System and Method of Producing Thin-Film Electrolyte;B05D 5/12版本,2005;美国2005/0008772A1卷)。

[0004] 理论上,当使用预先准备的靶例如通过溅射将材料沉积在基材上时,沉积的薄膜的化学组成应当与预先准备的靶的化学组成相同。然而,在实际中,由于一些成分从固体靶优先蒸发导致沉积的材料具有与靶不同的组成的情况是经常的。作为结果,经常难以控制由此制得的薄膜的精确组成。在试图优化薄膜的组成时,并且也在试图可靠地再生产特定组成的薄膜时,这种控制的缺乏导致显著的困难。

[0005] 出于以上考虑,需要一种能够可靠地并可再生产地制备化合物,尤其是处于薄膜形式的化合物的方法。

[0006] 令人惊奇地发现,经由气相沉积法,可以从化合物的单独成分元素(component element)直接制备化合物。

[0007] 发明概述:

[0008] 根据第一方面,本发明提供了制备化合物(chemical compound)的气相沉积方法,其中,所述方法包括:以蒸气提供所述化合物的每个成分元素(component element),并且将所述成分元素蒸气共沉积在共同的基材上,其中:

[0009] 使用裂化源提供至少一种成分元素的蒸气;

[0010] 使用等离子源提供至少一种其他成分元素的蒸气;并且

[0011] 提供至少一种另外的成分元素蒸气;

[0012] 其中,所述成分元素在所述基材上反应,以形成所述化合物。

[0013] 在本发明的一个优选的实施方案中,使用裂化源提供的蒸气选自裂化磷、裂化硫、裂化砷、裂化硒、裂化锑和裂化碲。使用裂化源提供的蒸气优选为裂化磷或裂化硫,且最优选为裂化磷。

[0014] 根据本发明的一个优选实施方案,使用等离子源提供的至少一种其他成分元素选

自氧、氮和氢。优选地,所述使用等离子源提供的至少一种其他成分元素是氧。

[0015] 在本发明的一个优选实施方案中,使用泻流室源或使用电子束蒸发器源提供至少一种另外的成分元素蒸气。所述至少一种另外的成分元素可以是,例如,金属,或可以,例如,选自硅、硼和碳。在优选的实施方案中,所述至少一种另外的成分元素是金属。在这点上,优选的金属选自由以下各项组成的组:锂、钠、镁、钙、具有72以下的原子数的过渡金属、铝、镓、铟、锗、锡和铅。特别优选的金属包括锂、铁、铝、钛、锗、钙、锡和钴,优选锂和铁,且最优选锂。

[0016] 根据本发明的一个优选实施方案,化合物的成分元素是磷、氧和一种以上金属,且所述化合物是金属磷酸盐或混合金属磷酸盐。在一些实施方案中,这种化合物还包含氮,并且该化合物是掺杂氮的金属或混合金属磷酸盐。

[0017] 根据本发明的一个优选实施方案,通过控制每种成分元素向基材上的沉积速率来控制化合物的化学计量。

[0018] 在本发明的一些实施方案中,一种或多种成分元素,以跨越基材的至少一部分变化的浓度,沉积在基材上。在这种情况下,可以在基材的所述部分上制备一系列具有不同化学计量的化合物。

[0019] 在本发明的一个优选的实施方案中,使用加热的基材。在另一个优选的实施方案中,在沉积之后进行退火。

[0020] 根据第二方面,本发明提供了一种制造电池的方法,其中,所述方法包括根据第一方面的气相沉积方法。在一个优选的实施方案中,所述电池是锂离子电池。

[0021] 附图简述:

[0022] 图1是电测量构造的示意图,所述构造用于(a)使用阻抗谱的穿过膜的离子传导性测量和(b)使用多通道恒电位仪和100元件工作电极阵列基板的电极材料的半电池循环伏安法测量。

[0023] 图2显示了对于(a)刚刚沉积的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和在(b)550°C及在(c)700°C在 $\text{O}_2(\text{g})$ 气氛中退火4h后的同一样品观察到的拉曼光谱。

[0024] 图3显示了对于一组在(a)350°C、(b)450°C、(c)550°C和(d)700°C退火之后的均匀的SSTOP// $\text{LiPO}_x$ 样品(这些样品是通过将单个均匀样品切成9片获得的)观察到的XRD图。使用标准条件(即,3°Cmin<sup>-1</sup>,4h,在 $\text{O}_2$ 气氛中)将所述样品退火。

[0025] 图4显示了对于在350°C在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中退火4h的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品,作为样品温度的函数的Z对Z''的图。

[0026] 图5显示了对于一系列SSTOP// $\text{LiPO}_x$ 样品,作为退火温度和样品组成的函数的晶相组成。

[0027] 图6显示了在退火至350°C之后,梯度的SSTOP// $\text{LiPO}$ 膜的拉曼光谱。沿着对角线的组成梯度记录光谱。 $\text{Li}$ 含量变化如由箭头所示。归属于 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 的谱带通过箭头指明。

[0028] 图7显示了(a)由10×10阵列分析获得的对于 $\text{LiFePO}_4$ 的典型XRD图,和(b)作为组成的函数的在主 $\text{LiFePO}_4$ 峰下的积分面积。

[0029] 图8显示了:(a)显示了对 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 在2.8和4.3V之间以0.05mVs<sup>-1</sup>记录的得自10×10阵列的典型伏安图。在(b)中,显示了对于被研究的组成范围从测得的伏安图中推得的第一次放电电容。使用通过光学轮廓测量术(profilometry)测得的厚度并假设样品是100%致

密的 $\text{LiFePO}_4$  ( $d=3.6\text{ g cm}^{-3}$ ), 计算比电容。

[0030] 图9显示了对于使用25%的在 $\text{O}_2$ 中的 $\text{N}_2$ 制备的含有66原子%Li(相对于磷)的样品的 $\text{N}1s$ 区的XPS谱。拟合的峰显示在样品表面上存在不同的N结合。

[0031] 图10显示了在Ar中在 $600^\circ\text{C}$ 退火3小时的 $\text{LiMnPO}_4$ 样品的XRD图。

[0032] 图11显示了对于具有变化的Li-Mn-P(O)组成的样品阵列的在 $\text{LiMnPO}_4$  [111] XRD峰下的面积。

[0033] 图12显示了在Ar中在 $600^\circ\text{C}$ 退火3小时的 $\text{LiMnPO}_4$ 样品的拉曼光谱。

[0034] 图13显示了对于一系列具有变化的Li-Mn-P(O)组成的样品阵列在 $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{LiMnPO}_4$ 拉曼谱带下的面积。

[0035] 详述:

[0036] 根据第一方面, 本发明提供用于制备化合物的气相沉积方法, 其中所述方法包括将化合物的每种成分元素以蒸气提供, 并且将成分元素蒸气共沉积在共同的基材上, 其中:

[0037] 使用裂化源提供至少一种成分元素的蒸气;

[0038] 使用等离子体源提供至少一种其他成分元素的蒸气; 并且

[0039] 提供至少一种另外的成分元素蒸气;

[0040] 其中所述成分元素在基材上反应从而形成所述化合物。

[0041] 与已知的用于制备薄膜化合物的方法相比, 根据本发明的方法提供许多优点。特别地, 因为化合物的每种成分元素作为蒸气被分开提供, 所以可以单独地控制每种成分元素的蒸发速率, 并因此单独地控制每种成分元素的沉积速率。以此方式, 可以补偿在常规技术如溅射的过程中发生的优先的蒸发作用, 并且因此可以控制沉积的化合物的组成并以有利的方式再生产。

[0042] 根据本发明, 化合物的每种成分元素作为蒸气被分开提供。在本文中术语“元素”是指“周期表中的元素”。因此, 例如在化合物是 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的情况下, 化合物的成分元素是锂(Li), 磷(P), 和氧(O)。根据本发明, 这三种成分元素中的每一种将作为蒸气被分开提供, 即将提供单独的锂、磷和氧蒸气。

[0043] 优选地, 化合物的每种成分元素作为蒸气在各自的源处被提供, 即每个成分元素一个源。

[0044] 根据本发明, 单独的成分元素蒸气被共沉积在共同的基材上, 并且在基材上反应从而形成化合物。本发明的一个重要特征是形成化合物的成分元素的反应发生在基材的表面, 而不是在沉积前的蒸气相中。不希望拘泥于理论, 据信, 每种成分元素蒸气与基材表面碰撞并粘到表面。据信, 每种成分元素的原子在表面上是可移动的, 并且因此能够与也被粘到所述表面上但是可以在其上移动的其他成分元素的原子反应, 从而形成化合物。

[0045] 本发明的方法在真空中进行, 优选地在超高真空(UHV)中进行。这保证在真空中行进的蒸气相粒子的平均自由程(即在与另一个粒子碰撞前的平均行程)长, 以致粒子间的蒸气相碰撞最小化。

[0046] 为了最小化或消除粒子间的蒸气相碰撞, 优选这样选择各个源与基材之间的距离以致粒子的平均自由程长于所述源与基材之间的距离。以此方式, 蒸气相成分元素可以基本在不进行任何蒸气相相互作用的情况下到达基材表面。

[0047] 因为没有明显的粒子间的蒸气相相互作用, 所以本发明的方法实质上可以被认为

是物理气相沉积(PVD)方法。迄今为止未知的是,使用PVD技术和设备从化合物的单独的成分元素在基材的表面上制备化合物。

[0048] 用于本发明的基材可以选自本领域技术人员已知的合适的、干净的、平的基材。对基材的唯一要求是,它应当与沉积条件相容,例如与沉积工艺过程中的真空环境相容。

[0049] 合适的基材的实例包括具有天然氧化物层的热生长取向硅(如可获自Nova Electronic Materials),多层Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(SSTOP)(如可获自Nova Electronic Materials),或多电极电化学阵列基材(如可获自CIP Technologies)。

[0050] 除了以上提及的具体基材和本文所述的用于例示本发明的其他基材以外,可以预期用作本发明中的基材的多种复合材料或纯材料。例如,在实施本发明以制造电池材料的情况下,阳极或阴极材料可以被沉积在电池的已有组件(用于根据本发明沉积的薄膜的电极、电解质、集流体或载体/夹层中的一个)上。可以用作本发明的基材的复合基材的一个实例是锂离子导电玻璃陶瓷(LICGC),其可获自Ohara Corp。在此情况中,基材将典型地是固态电解质,并且电极材料(例如,磷酸铁锂)可以被沉积在基材上从而形成锂离子电池的电解质/阴极子配件。

[0051] 根据本发明,使用裂化源提供至少一种成分元素的蒸气。“裂化源”是指热裂化泻流源。所述源是这样的源,其中在标准条件(即STP,100kPa和273.15K)下为固态的成分元素在第一温度蒸发从而形成蒸气,并且随后在显著更高的温度被裂化为更小且更具有反应性的种类。这样的热裂化源的使用为处理有毒材料(如P<sub>4</sub>和P<sub>2</sub>)提供提高的安全性。

[0052] 裂化源(或简单地“裂化器”)在气相沉积领域中并且尤其在分子束外延(MBE)领域中是已知的。裂化源通常被用作高蒸气压材料的蒸发源。这样的材料的实例包括磷,硫,砷,硒,锑和碲。因此,根据本发明,使用裂化源提供的蒸气可以选自裂化的磷,裂化的硫,裂化的砷,裂化的硒,裂化的锑和裂化的碲。优选地,使用裂化源提供的蒸气是裂化的磷或裂化的硫,并且最优选是裂化的磷。

[0053] 在磷的情况中,例如,将采用磷裂化源(“磷裂化器”)。磷裂化器是已知的并且是可商购的仪器,其用于将可商购的红磷(P<sub>n</sub>)转化为高反应性蒸气相磷的受控的且可再生的流(flux)。磷裂化器运行的基本阶段有红磷蒸发从而形成白磷(P<sub>4</sub>)蒸气,之后是P<sub>4</sub>裂化从而形成反应性的P<sub>2</sub>。白磷蒸气可以冷凝和再蒸发,或者可以经由热裂化管在超过800℃的温度直接传送。

[0054] 在硫的情况中,例如,将采用硫裂化源(“硫裂化器”)。如同上面已经描述的磷裂化器,硫裂化器是已知的且是可商购的。硫裂化器按照与磷裂化器相似的原理运行,其中硫束流产生自硫源。因此,元素硫(主要是S<sub>8</sub>,虽然在STP也存在S<sub>6</sub>至S<sub>20</sub>)在第一温度被蒸发,然后通过第二加热阶段(例如500至1000℃)以形成例如S<sub>7</sub>(500℃)或S<sub>2</sub>(1000℃)。在更高的第二阶段温度(例如2200℃),元素S原子主要形成在蒸气中。因此,由硫裂化器产生的束可以包含S<sub>8</sub>并且也可以包含更小的(裂化的)硫种类(例如S<sub>7</sub>,S<sub>6</sub>,S<sub>5</sub>,S<sub>3</sub>,S<sub>2</sub>和S)。如上所述,束的组成可以通过调节裂化区中的温度来控制。

[0055] 裂化源也是可商购的,用于产生砷,硒,锑和碲的流,并且按照与上述相同的原理运行。

[0056] 关于裂化源的进一步信息可以在F.A.Cotton,G.Wilkinson,C.A.Murillo,M.Bochman,“Advanced Inorganic Chemistry”,第6版,1999,John Wiley and Sons中找到。

[0057] 根据本发明,使用等离子体源(等离子体原子源),即等离子体相中的成分元素的源,来提供至少一种其他成分元素的蒸气。等离子体源,例如RF等离子体源,在气相沉积领域中,并且尤其是在分子束外延(MBE)领域中是已知的。等离子体源是这样的源,其中在标准条件(即STP,100kPa和273.15K)下为气体的成分元素经由管状RF等离子体反应器传送到沉积室中,所述管状RF等离子体反应器使用感应耦合的RF激发来激发蒸气,并且导致离解为中性原子种类/自由基和离子。然后将该混合物引至基材处。关于等离子体源的进一步信息可以在M.Ohring, "Materials Science of Thin Films", 第2版,2002,第4章中找到。

[0058] 等离子体源典型地用于产生原子氮、氧和氢的束,典型地作为原子、自由基和离子的流。因此,根据本发明,使用等离子体源提供的蒸气可以选自氮,氧和氢。氧是尤其优选的。

[0059] 虽然,优选的是,化合物的每种成分元素在各自的源处作为蒸气被分开提供,即每个成分元素一个源,但是单个等离子体源可以提供具有超过一种成分元素的蒸气。根据该实施方案,混合气被供应至等离子体源,并且因此生成混合的等离子体束。例如,单个等离子体源可以用于供应氧和氮两者。在此情况中,氧和氮的混合物被供应至等离子体源,并且产生氧原子、自由基和离子和氮原子、自由基和离子的混合流。本发明的该实施方案的一个优势特征在于可以通过控制供应至等离子体源的气体的比率来控制由联合等离子体源供应至基材的成分元素的比率。因此,例如,通过将在氧气( $O_2$ )中的25%氮气( $N_2$ )供应给等离子体源,氮和氧蒸气可以以1:4的比率沉积在基材上。如对于本领域技术人员来说明显的,以此方式可以将基本上任何所需比率沉积在基材上。

[0060] 虽然可以使用单个等离子体源提供超过一种成分元素的蒸气,但是重要的是要注意:由此提供的成分元素仍然作为单独的成分元素沉积在基材上,并且仅与基材上的其他成分元素进行反应。本发明的一个重要特征是,成分元素形成化合物的反应仅发生在基材上,而不发生在沉积前的蒸气相中。

[0061] 根据本发明,除了使用裂化源提供的至少一种成分元素蒸气和使用等离子体源提供的至少一种其他成分元素蒸气以外,提供至少一种另外的成分元素蒸气。任何合适的源类型可以用于至少一种另外的成分元素的蒸气,并且其选择将主要取决于至少一种另外的成分元素的特性并且根据本领域技术人员已知的标准。至少一种另外的成分元素的优选的源类型包括泻流室和电子束蒸发器源,但是其他源类型如注气器也是可以预期的。

[0062] 所述至少一种另外的成分元素蒸气优选使用泻流室源或使用电子束蒸发器源提供。

[0063] 泻流室(通常被称为努森(Knudsen)室或简单地称为K室)在物理气相沉积(PVD)和分子束外延(MBE)领域中是为人熟知的。泻流室可以用于蒸发非常宽范围的金属和其他元素,并且将通常是金属的优选的源。可以使用泻流源蒸发的非金属包括硼和硅。电子束源(常常简单地称为e枪源)在某些金属的情况中可能更合适,包括难熔金属如铌,钼,钽和钨。电子束源也适用于碳和硅的情况中。

[0064] 根据本发明的优选的实施方案,至少一种另外的成分元素是金属或选自硅、硼和碳。

[0065] 预期基本上任何一种或多种金属都可以用于本发明,唯一的限制在于它必须可以提供作为蒸气的一种或多种金属以用于在基材上沉积。可以用于本发明的金属的实例包括



I族金属如锂，钠，钾，铷和铯；II族金属如铍，镁，钙，锶和钡；过渡金属如钪，钛，钒，铬，锰，铁，钴，镍，铜，锌，镓，锗，砷，硒，溴，碘，铂，金和汞；XIII族金属如铝，镓和铟；XIV族金属如锗，锡和铅；XV族金属如铋；和XVI族金属如碲。

[0066] 可以用于本发明中的优选的金属有锂, 钠, 镁, 钙, 原子序数为72以下的过渡金属 (如钪, 钛, 钒, 铬, 锰, 铁, 钴, 镍, 铜, 锌, 钇, 锆, 铌, 钼, 锝, 钨, 铈, 钡, 银, 镉, 镧和铪), 铝, 镓, 铟, 铊, 锡和铅。尤其优选的金属包括锂, 铁, 铝, 钛, 锆, 钙, 锡和钴。

[0067] 锂和铁是尤其优选的可以用于本发明的金属,特别是在其中化合物是磷酸锂或包含铁和锂的混合金属磷酸盐的实施方案中。在这点上已知的磷酸盐化合物的实例包括磷酸锂,磷氧氮化锂(LiPON),锂铝金属磷酸盐(LAMP,  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}=\text{Ti}, \text{Ge}$ )和磷酸铁锂(LFP,  $\text{LiFePO}_4$ )。在这样的锂磷酸盐和含有铁和锂的混合金属磷酸盐的情况中,进一步优选的实施方案提供:还含有氮的化合物,并且其中所述化合物是掺杂氮的金属或混合金属磷酸盐。这样的已知的磷酸盐化合物的实例是磷氧氮化锂(LiPON)。

[0068] 为了避免疑问,应当强调的是,除了必须有使用裂化源提供的至少一种成分元素蒸气,使用等离子体源提供的至少一种其他成分元素蒸气,和至少一种另外的成分元素蒸气的事实以外,对根据本发明制备的化合物的成分元素的数量没有限制。

[0069] 本发明的一个关键优势在于,因为化合物的每种成分元素是作为蒸气被分开提供的,所以可以分别控制每种成分元素的蒸发速率,并因此可以分别控制每种成分元素的沉积速率。因此,通过控制各个成分元素蒸气的沉积速率,本发明允许控制化合物的化学计量。因此,根据本发明的优选的实施方案,通过控制每种成分元素在基材上的沉积速率来控制化合物的化学计量。

[0070] 控制沉积速率的方式取决于所用源的类型。在泻流室的情况中,沉积速率通过所述室的温度来控制,其是稳定的且可再现的。在电子束蒸发器源的情况中,施加到样品的功率控制沉积速率。在等离子体源的情况中,流量和等离子体功率控制沉积速率。在裂化源如磷裂化器的情况中,通过控制流量和控制温度(例如裂化区的温度)来控制沉积速率。控制裂化源中的裂化区的温度还允许控制束的组成(例如,在磷束中,与P<sub>4</sub>相比的P<sub>2</sub>的量)。

[0071] 根据本发明的另一个优势实施方案,一种或多种成分元素以跨越所述基材的至少一部分变化的浓度沉积在基材上。该实施方案允许在基材的所述部分上制备一系列具有不同化学计量的化合物。这提供了制备和分析化合物的文库的机会,由此使得能够发现对具体应用最优的化合物。在发现了优选化合物后,它可以根据本发明通过相应地设定成分元素的沉积速率来制备。预期的是,该技术将有助于发现大量新的且有用的薄膜材料,如电池材料。

[0072] 为了将一种或多种成分元素以跨越基材的至少一部分变化的浓度(厚度)沉积在基材上,可以采用所谓的“楔形快门(wedge shutters)”来部分地挡住给定源和基材之间的通路。此种方式使用楔形快门是本领域中已知的。根据尤其有利的布置,已知的是,楔形快门可以被置于源和基材之间以致沉积在基材上的蒸气的浓度以线性方式在整个基材的表面上变化,即避免没有沉积的区域或不变沉积(平台)的区域。该布置描述于Guerin,S; Hayden,B.E.,J.Comb.Chem2006,8,66和W02005/035820中,所述两篇文献的所有内容通过引用结合于此。

[0073] 根据本发明制备的“刚刚沉积的(as-deposited)”材料通常对于X射线是无定形

的,并且可以使用异位退火处理而部分或完全结晶。因此,根据本发明的一个实施方案,在沉积后进行退火。还可以在加热的基材上沉积,这促进薄膜中的原位结晶。因此,本发明的一个实施方案采用加热的基材。

[0074] 虽然,据信本发明的方法将在多种应用中得到使用,据信其可以在电池的制备中,并且尤其是在薄膜电解质和/或电极的制造中得到特别应用。因此,根据第二方面,本发明提供用于制造电池的方法,其中所述方法包括根据本发明的气相沉积方法。在优选的实施方案中,电池是锂离子电池。

[0075] 许多含锂的化合物如锂磷酸盐显示离子导电,并且可以因此考虑将其用于锂离子电池中。这些材料的范围为从简单的正磷酸锂(Kuwata,N.;Iwagami,N.;Matsuda,Y.;TANJI,Y.;Kawamura,J.ECS Transactions 2009,16,53)和掺杂氮的材料如磷氧氮化锂(LiPON)(Bates,J.B.;Dudney,N.J.;Gruzalski,G.R.;Zuhr,R.A.;Choudhury,A.;Luck,C.F.;Robertson,J.D.,Journal of Power Sources 1993,43-44,103)到复杂的多金属相如NASICON结构(例如,磷酸锂铝锗( $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ,LAGP)(Thokchom,J.S.;Gupta,N.;Kumar,B.Journal of The Electrochemical Society 2008,155,A915)。

[0076] 目前对开发固态锂离子电池有很大兴趣。常规锂离子电池典型地由锂化的碳阳极,非水性或聚合物凝胶电解质以及氧化锂钴( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )阴极构成。与这些常规电池不同,固态锂离子电池采用固体电解质。当与常规电池比较时,固态电池可以提供若干优势,包括增加的体积能量密度和重量能量密度,以及电池固有安全性的提高。固态锂离子电池的制造传统上通过起始于电极和电解质材料的分开的墨水和粒料的一系列复杂的步骤进行(Kobayashi,E.;Plashnitsa,L.S.;Doi,T.;Okada,S.;Yamaki,J.Electrochem.Comm.2010,12,2010;Nagata,K.;Nanno,T.J.Power Sources 2007,174,832)。也有很多报道描述了在固态锂离子电池的制备中使用真空沉积法(Kuwata,N.;Iwagami,N.;Matsuda,Y.;TANJI,Y.;Kawamura,J.ECS Transactions 2009,16,53;Xie,J.;Imanishi,N.;Zhang,T.;Hirano,A.;Takeda,Y.;Yamamoto,O.;Zhao,X.B.;Cao,G.S.Journal of Power Sources 2010,195,8341;Yada,C.;Iriyama,Y.;Abe,T.;Kikuchi,K.;Ogumi,Z.Electrochemistry Communications 2009,11,413)。

[0077] 本发明提供用于沉积薄膜电极和/或电解质材料的改进的方法,并且因此将可用于制造固态电池和常规电池两者。特别地,据信,与使用预先制备的电极/电解质材料的粒料或墨水的已知方法相比,直接由元素沉积薄膜电极和/或电解质材料将提供明显的优势。

[0078] 本发明还提供用于发现和优化新电池材料的手段。关于这点具体参考本发明的实施方案,其中将一种或多种成分元素以跨越至少一部分基材变化的浓度沉积在基材上,由此使得能够在基材的表面上制备一系列化合物(文库)。在发现和优化电池材料的语境中,文库可以根据该方法产生并在随后被分析,以鉴别可用作电池材料的有希望的候选化合物。

[0079] 使用其他真空沉积方法制造例如薄膜Li离子电池描述于文献(例如Bates,J.B.;Dudney,N.J.;Gruzalski,G.R.;Zuhr,R.A.;Choudhury,A.;Luck,C.F.;Robertson,J.D.Journal of Power Sources 1993,43-44,103或Kuwata,N.;Iwagami,N.;Matsuda,Y.;TANJI,Y.;Kawamura,J.ECS Transactions 2009,16,53和最近的关于用于固态微电池的综述Xie,H.;Wang,H.L.;Xiao,W.;Lai,M.O.;Lu,L.Int.J.Surface Science and

Engineering 2009,3,23)中。在本发明的情况中,电池可以通过将适当的化合物相继沉积在合适的导电基材上来构建。例如,可以进行阳极层(例如,Li金属(来自Li蒸发源),电解质层(例如, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ (使用本文中公开的方法制备的)),阴极层(例如 $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ ,使用本文中公开的方法制备的),和导电垂挂(top)层(例如,Pt(来自Pt蒸发源))的相继沉积以提供成层结构的薄膜电池。

[0080] 现在将通过以下实施例来说明本发明,要理解这些意在说明本发明,而不是意在限制其范围。

## 实施例

[0081] 实验方法和材料:

[0082] 本文描述的用于制备金属磷酸盐薄膜的方法是一种在UHV环境中使用适当的元素源几何布置的成分元素的“物理气相”共沉积。使用努森室(K室)或电子束源(e枪)沉积金属元素。使用等离子源沉积氧(和其他气态元素),并且使用多区有阀磷裂化器沉积磷。在元素源的路径中的楔形快门的存在可以用于在基材上产生成分元素的厚度梯度。通过稳定且可重复的K室温度控制沉积速率。在e枪源中,施加至样品的功率控制沉积速率。在等离子源的情况下,流量和等离子功率控制沉积速率。在磷裂化器的情况下,用于控制沉积速率的是流量和温度。

[0083] 通过楔形快门控制作为在基材上的位置的函数的沉积速率。使用将 $\text{O}_2(\text{g})$ 转化为指向基材的氧原子、自由基和离子的流的等离子源,完成氧在膜中的结合。

[0084] “刚刚沉积的”材料对于X射线是无定形的并且可以使用异位退火处理而部分或完全结晶化。也可以沉积到加热的基材上。使用加热的基材促进了在膜中的原位结晶化。

[0085] 典型地,在K室中用于金属成分的蒸发温度是那些获得约 $10^{-2}$ Torr(1.33Pa)蒸气压的温度。通常使用电子束源蒸发沉积温度高于约 $1250^\circ\text{C}$ 的元素,以获得可观的沉积速率。锂(颗粒,99.9%,Sigma Aldrich)在K室中,在处于 $400$ 至 $570^\circ\text{C}$ 的范围内的温度下,从 $40\text{cm}^3$ 的热解氮化硼(PBN)坩埚蒸发。铁使用16.4至19.9%的e枪功率蒸发,所述功率对应于如使用石英晶体微量天平在源处测得的 $1.62\text{--}2.24 \text{ \AA s}^{-1}$ 的沉积速率。对于所使用的系统,已知在基材处的沉积速率为大约 $0.35\times$ 在源附近测得的沉积速率。

[0086] 使用在处于300W至600W范围内的功率操作的原子(即等离子体)源,以处于1至5sccm范围内的 $\text{O}_2(\text{g})$ 流量,将氧结合入膜中。使用磷裂化器(Veeco EPI-500V-P-IV  $500\text{cm}^3$ 有阀裂化泻流源),用处于 $41.2$ 至 $84.8^\circ\text{C}$ 范围内的白区温度沉积磷。

[0087] 始终使用的基材为厚度大约1mm的 $35\text{mm}\times 35\text{mm}$ 的正方形晶片。在具有天然氧化物层的热生长取向硅(100)(Nova Electronic Materials)上、在多层Si/ $\text{SiO}_2$ / $\text{TiO}_2$ /Pt(SSTOP)(Nova Electronic Materials)上、或在多电极电化学阵列基材(CIP Technologies)上,制备样品膜。为了便于拉曼表征和穿膜电测量,在SSTOP上沉积样品。电化学阵列基材用于使用循环伏安法研究的样品。在使用之前,所有基材均用50%(v/v)的乙醇和UHP水的混合物并随后用2-丙醇清洗,且最后用 $\text{N}_2(\text{g})$ 流干燥。将基材储存在盖着的皮氏培养皿中直至使用,以防止尘埃颗粒聚积。为了防止样品在合成后不利的污染,用 $\text{Ar}(\text{g})$ 吹扫样品并且随后与一袋干燥剂一起真空包装。

[0088] 可以在分析点之间的间距为2.0mm的 $14\times 14$ 或 $10\times 10$ 的网格上进行样品分析。在

SSTOP基材上制备用于穿膜阻抗测量的样品。在样品层沉积之后,使用溅射(Edwards S150B Sputter Coater)沉积 $14 \times 14$ 的直径为0.25mm且间距为2.0mm的Pt接触片阵列。典型的接触片的厚度为约100nm。

[0089] 使用配备有New Wave 213nm激光器的Perkin Elmer Elan 9000 ICP-MS,通过激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS),测量样品的元素组成。参照标准材料的粒料(例如, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , Sigma Aldrich 99%)或使用NIST610标准参照物质,进行ICP-MS分析。发现,使用NIST610进行的测量低估了样品的磷含量,导致比预期值高大约5%的锂含量。

[0090] 使用椭圆偏振测量仪(Woollam M-200FI Spectroscopic Ellipsometer)测量样品厚度。使用30至60min的沉积时间,沉积厚度在50至150nm范围内的膜。使用X射线衍射(Bruker D8衍射仪系统,配备有GADDS检测器和高强度点源)测定晶相组成。本文引用的2 $\theta$ 值是使用CuK $\alpha$ 辐射测量的。使用20至52°的2 $\theta$ 范围和对 $14 \times 14$ 阵列样品的每个区域4分钟的采集时间,进行典型的采集。还使用Raman Spectroscopy(HORIBA Xplora),测定样品的相组成。XRD和拉曼光谱法的使用提供了互补的关于沉积的材料中的晶相和非晶相的信息。

[0091] 在图1中,显示了用于测定传导和电化学性质的实验构造的示意图。使用配备有用于DC I(t)测量的2-点探针的探针工作站(Signatone S460),和用于阻抗测量的Solartron 1260 Impedance Analyser,进行电测量(图1(a))。

[0092] 在一个1/2电池构造中,使用多通道恒电位仪进行锂铁磷酸盐( $\text{LiFePO}_4$ , LFP)阴极材料的电化学筛选(图1(b))。将样品沉积至由100个可独立寻址的1mm $\times$ 1mm Au电极构成的 $10 \times 10$ 的电化学阵列基材上(Guerin, S.; Hayden, B.E.; Lee, C.E.; Mormiche, C.; Russell, A.E. Journal of Physical Chemistry B 2006, 110, 14355)。随后使用在电解质(1M的在碳酸乙二酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的1:1(体积)混合物中的 $\text{LiPF}_6$ )浸透的Celgard<sup>®</sup>隔体将样品组装成一个1/2电池。在电解质浸透的隔体的顶部使用Li箔,并且用Al集流体夹住就位。已经在文献(Spong, A.D.; Vitins, G.; Guerin, S.; Hayden, B.E.; Russell, A.E.; Owen, J.R. Journal of Power Sources 2003, 119-121, 778)中描述了该电池构造和电化学仪器的一般细节。将用于试验的电化学电池组装在Ar(g)-填充的手套箱内,并且所有电试验都在手套箱中用该电池完成。

[0093] 结果和讨论:

[0094] 在以下实施例中,使用本发明的方法沉积正磷酸锂(实施例1)、正磷酸锂和焦磷酸锂的混合物(实施例2)、具有组成梯度的正磷酸锂和焦磷酸锂的混合物(实施例3)、磷酸铁锂(实施例5)、磷氧氮化锂(实施例6)、和磷酸锰锂(实施例7)。还包括了使用本发明的方法由元素制备的正磷酸锂与通过 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 靶的RF溅射制备的材料的比较(实施例4),以证明本文公开的方法的优越。

[0095] 实施例1:

[0096] 正磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )的沉积和表征。

[0097] 制备一系列均匀组成的样品用于表征和电测量。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 膜的沉积通过将Li、P和O以合适的原子比在Si和Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(SSTOP)基材上共沉积而实现。磷酸盐形成的证据是在刚刚沉积的样品中在约950cm<sup>-1</sup>处观察到预期的拉曼谱带以及在氧气氛中退火之后在样品中观察到对应的X-射线粉末图案(图2和3)。一系列 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品的离子电导率作为退火温度的函数测量。阻抗和DC测量的结果显示在表1中。

[0098] 表1.使用阻抗光谱和在恒定电压的DC电流衰减曲线测量的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 薄膜样品的电性质(注意,RAC值对应于开始观察到阻断响应(blocking response)时的低频 $Z'$ )。

[0099]

| $T_{\text{an}}/^\circ\text{C}$ | $T/^\circ\text{C}$ | $\sigma_{\text{AC}}/\text{S cm}^{-1}$ | $R_{\text{AC}}/\Omega$ | $R_{\text{DC}}/\Omega$ |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 25                             | 25                 | $1.11\text{E}-07$                     | $2.54\text{E}+05$      | $6.46\text{E}+07$      |
| 350                            | 25                 | $2.58\text{E}-09$                     | $3.16\text{E}+08$      | $2.45\text{E}+08$      |
| 350                            | 100                | $2.18\text{E}-08$                     | n/a                    | n/a                    |
| 450                            | 100                | $5.43\text{E}-08$                     | $8.89\text{E}+05$      | $8.08\text{E}+10$      |
| 550                            | 25                 | $2.69\text{E}-09$                     | $3.62\text{E}+08$      | $8.62\text{E}+09$      |
| 550                            | 100                | $1.14\text{E}-09$                     | $4.23\text{E}+07$      | $5.38\text{E}+09$      |

[0100] 在图2中,显示了对于刚刚沉积的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和对于在550和700 $^\circ\text{C}$ 退火之后的相同材料所观察到的拉曼光谱。在约950和1025 $\text{cm}^{-1}$ 的谱带指示了 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的 $\text{PO}_4^{3-}$ 成分的存在,并且与文献(Popovi,L;Manoun,B.;de Waal,D.;Nieuwoudt,M.K.;Comins,J.D.Journal of Raman Spectroscopy 2003,34,77)一致。从未退火的样品(a)明显的是,靶材料在沉积过程中以无定形态形成,而不是退火工艺过程中发生的化学反应的结果。因此,合成条件(即,成分元素的相对量)决定了相,而退火条件决定了该相的结晶程度(即,状态)。通过ICP-MS确定的膜的组成是83.7原子%Li,这比预期的75原子%大,原因在于测量方法的系统误差(参见实验方法)。

[0101] 在图3中,显示了对于一系列样品在350 $^\circ\text{C}$ 至750 $^\circ\text{C}$ 的温度退火之后所观察到的XRD图,从所显示的数据明显的是,样品的结晶相的量(即,结晶程度)随退火温度增加,并且不存在其它的结晶相。所有的膜都具有相对于在 $\text{LiP}O_x$ 中的P为 $75\pm 1$ 原子%Li的元素组成,其是使用 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 粒料作为用于ICP-MS的标准参比测量的,这减轻了上述的系统误差。

[0102] 样品的电性质使用阻抗光谱以及由在恒定电压的DC  $I(t)$ 衰减曲线测量。据认为AC阻抗给出了样品的离子电导率的量度(条件是在 $Z'$ 对 $Z''$ 的图中观察到阻断尖峰(blocking spike)),并且认为在足够长的时间,DC电阻给出了材料的电子导电性的量度。表1中显示了一系列刚刚沉积的(无定形) $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和类似的退火样品的总离子电导率和DC电阻。在大部分的情况下, $R_{\text{DC}}$ 值比低频 $R_{\text{AC}}$ 值大至少1至2个数量级,表明 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 是具有低电子电导率的离子导体,这是合适固态电解质所需要的。这些值与预期值一致。尤其是, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 的离子电导率在无定形材料中比在结晶或玻璃陶瓷态中大。

[0103] 在图4中,在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中在350 $^\circ\text{C}$ 退火4h的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品的 $Z$ 对 $Z''$ 图显示为样品温度的函数。从在25和50 $^\circ\text{C}$ 进行的测量(图4(a))明显的是结晶材料的离子电导率非常低。在高于100 $^\circ\text{C}$ 加热时,观察到该电导率增加和对于离子导体所预期的阻断尖峰。对于这个范围的温度所观察到的实际电导率显示在表2中。

[0104] 表2在350 $^\circ$ 退火的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品的作为温度函数的总离子电导率。

[0105]

| $T_{\text{an}}/^\circ\text{C}$ | $\sigma_{\text{AC}}/\text{S cm}^{-1}$ |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| 25                             | $3.86\text{E}-09$                     |
| 50                             | $5.40\text{E}-09$                     |
| 100                            | $2.18\text{E}-08$                     |

|     |          |
|-----|----------|
| 125 | 3.75E-08 |
| 150 | 1.25E-07 |
| 175 | 6.53E-07 |

[0106] 总之,元素Li、P和O使用合适的UHV相容源并且以恰当原子比的物理共沉积导致处于无定形态的目标材料(即, $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )的形成。这种方法优于其它沉积方法。

[0107] 实施例2:

[0108] 正-和焦-磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )的混合物的沉积和表征。

[0109] 以类似于实施例1的方式,通过在Si和Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(SSTOP)基材上共沉积处于合适原子比的Li、P和O的均匀层,实现了混合相(即,正磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )和焦磷酸锂( $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )膜)或纯焦磷酸锂的沉积。在图5中,以作为退火温度的函数的形式显示了Li含量从72.9至83.7原子%Li的一系列 $\text{LiPO}_x$ 样品的XRD分析结果(备注:组成是相对于NIST610测量的,并且由此具有系统误差,该系统误差将相对于P的Li含量高估了约5原子%)。从这种数据明显的是,合成的材料的性质尤其主要取决于膜的原子组成。在样品上的每一个特定点的组成均由在该点处的成分元素的相对沉积速率确定,该速率在整个样品区域(field)中都是相同的。

[0110] 实施例3:

[0111] 在单一基材上呈梯度的正-和焦-磷酸锂( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )的混合物的沉积和表征。

[0112] 梯度的Li金属在原子P和O存在下的共沉积产生了跨越样品基材的组成变化。这种物理气相沉积的方法被称为楔形生长PVD(或HT-PVD)。如上所示(实施例1),目标磷酸锂的形成的确定证据是对该材料观察到了所预期的拉曼光谱。根据楔形生长效果,在样品上的特定点的组成由在该点上的成分元素的相对沉积速率确定,其在这个实施例中由强加于Li源上的楔形梯度确定。制备梯度组成样品,其中在Li含量梯度的沉积过程中存在氧和磷的恒定通量。图6中显示了作为在基材上的位置(以及由此的组成)的函数所获得的拉曼光谱。该光谱从在350℃退火之后的梯度样品获得。

[0113] 总之,使用所述方法,能够制备处于无定形态的纯Li磷酸盐和正-和焦-磷酸盐相的混合物。在这个上下文中,“无定形”是指缺乏足够长范围的有序以产生X-射线衍射图的材料的状态。

[0114] 实施例4:

[0115] 溅射沉积的正磷酸锂与使用所述方法制备的类似材料的比较。

[0116] 使用RF溅射制备一组磷酸锂薄膜,以提供与根据本发明制备的材料的比较。将样品沉积到涂铂的硅基材(Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Pt)上。样品的厚度取决于沉积时间在 $220 \pm 21\text{nm}$ 至 $358 \pm 16\text{nm}$ 的范围内。溅射的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 在跨越膜的大部分上是视觉均匀样品,在膜的边缘附近的色带是在这个区域中的厚度梯度的结果。膜的退火导致了斑驳表面的形成。在使用本文公开的物理气相沉积(PVD)方法所制备的SSTOP// $\text{LiPO}_x$ 样品的退火之后,没有观察到样品的光学外观方面这样大的变化。使用XRD和拉曼光谱分析所溅射的样品的相组成。在XRD测量中,刚刚沉积的溅射的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品显示了 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的存在。这种相在使用PVD制备的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品中没有观察到。在350℃退火之后,溅射的样品显示了较亮和较暗的区域。在这两个区域中观察到的XRD图案类似,并且可以被归属为 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 和 $\text{LiPt}_7$ 的混合物。在450℃退火之后,样品出现粗糙和斑驳。XRD图显示了 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{AlPO}_4$ 的混合物的存在。在该样品

中铝相的存在是预期不到的,并且可能源自退火方法中使用的坩埚。溅射的样品通过拉曼光谱的分析由在约 $950\text{cm}^{-1}$ 的 $\nu_1$ 谱带证实了 $\text{PO}_4^{3-}$ 的存在,但是该光谱比气相沉积材料所观察到的那些要复杂得多。

[0117] 使用与通过HT-PVD制备的SSTOP// $\text{LiPO}_x$ 样品相同的条件,对溅射的样品进行阻抗和DC测量。结果归纳在表3中。如对于气相沉积材料的情况一样,发现离子电导率在退火后明显下降。在 $450^\circ\text{C}$ 退火的溅射样品的电阻太大以致于不能测量。刚刚溅射的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 材料的电性质类似于刚刚制备的气相沉积磷酸锂的电性质。 $R_{\text{DC}}$ 值比 $R_{\text{AC}}$ 值高约2个数量级,并且两种材料的总离子电导率都约为 $10^{-7}\text{S cm}^{-1}$ 。在退火后,溅射的样品的总离子电导率降低更加明显,这可能是归因于如XRD所显示的显著量的次生相存在。

[0118] 表3. 使用阻抗光谱和在恒定电压的DC电流衰减曲线测量的溅射的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 薄膜样品的电性质。

[0119]

| $T_{\text{an}}/^\circ\text{C}$ | $T/^\circ\text{C}$ | $\sigma_{\text{AC}}/\text{S cm}^{-1}$ | $R_{\text{AC}}/\Omega$ | $R_{\text{DC}}/\Omega$ |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|
| 25                             | 25                 | $1.31\text{E}-07$                     | $5.65\text{E}+05$      | $5.83\text{E}+08$      |
| 350                            | 100                | $3.12\text{E}-09$                     | $5.49\text{E}+07$      | $2.76\text{E}+09$      |
| 450                            | 100                | n/a                                   | n/a                    | n/a                    |

[0120] 总之,溅射的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品不同于使用本发明的方法制备的气相沉积的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 。溅射的和气相沉积的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品的XRD分析显示了明显的不同。使用HT-PVD所制备的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 样品没有观察到对于退火的溅射样品所观察到的相的复杂混合物。此外,气相沉积的 $\text{LiPO}_x$ 样品没有观察到Li和Pt相(例如, $\text{Li}_2\text{PtO}_3$ )的存在。与使用物理气相沉积制备的相纯的 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 相比,溅射的样品包含了更复杂的相组成,并且显示在退火之后具有更低的总离子电导率。还能够的是,样品处理程序和基材效果方面的不同也有助于所观察到的差异。在物理气相沉积方法中,元素源被用于提供每种成分元素在目标基材处的流。在与基材碰撞(并且假定个体的有效的粘附可能性)后,所吸附的元素是可移动的,并且彼此反应而形成目标材料(条件是选择了合适的沉积条件和基材)。在溅射的情况下,所述化学反应(chemistry)在沉积过程之前进行。即,目标材料被入射等离子体蒸发,并且材料的簇汽化,然后沉积在基材上。这些方法之间的明显差异在于:使用我们的物理气相沉积方法,相关的反应在基材的表面上发生。尽管在气相中一些反应可以很小程度地进行,但是这些不是产生目标材料的路径。

[0121] 实施例5:

[0122] 磷酸铁锂的沉积和表征

[0123] 本文所公开的方法并不限于简单二元磷酸盐(例如, $\text{LiPO}_4$ )的制备。已知的是,磷酸铁锂是有用的用于Li离子电池的阴极材料。以类似于上述的磷酸锂的方式,通过在Si和Si/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Pt(SSTOP)基材上共沉积合适原子比的Li、Fe、P和O而实现磷酸铁锂( $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$ , LFP)的沉积。目标磷酸盐的形成的证据是在刚刚沉积的样品中在约 $950\text{cm}^{-1}$ 处观察到了预期的拉曼谱带,以及在氩-氢气氛中退火后的样品中观察到了相应的X-射线粉末图案。此外,在这些研究中感兴趣的性质是比容量,该比容量使用高通过量电化学1/2电池法作为样品组成的函数测量。

[0124] 图7中所显示的XRD数据证明了,单相橄榄石 $\text{LiFePO}_4$ 是在刚刚沉积(无定形)的样品在 $500^\circ\text{C}$ 、在95:5Ar:H<sub>2</sub>中退火6h后获得的,但是相对强度不同于所报导的值,这归因于该

材料在基材上的优先取向。所观察到的容量是 $100\text{mAhg}^{-1}$ , 这比 $169\text{mAhg}^{-1}$ 的理论容量低。对使用所述方法制备的LFP薄膜的XRD表征和电化学测量显示:形成了目标相,并且作为组成的函数的比容量(图8)总体上与文献(Padhi, A..K.; Naniundaswamy, K.S.; Goodenough, J.B. Journal of The Electrochemical Society 1997, 144, 1188)一致。

[0125] 实施例6:

[0126] 磷氧氮化锂的沉积和表征

[0127] 磷氧氮化锂(LiPON)的薄膜通常通过在氮环境中溅射正磷酸锂而制备(Yu, X., Bates, J.B., G.E. Jellison, J., Hart, F.X., Journal of the Electrochemical Society 1997, 144, 524)。

[0128] 通过在SSTOP基材上共沉积Li、P、O和N而制备一系列渐次变化组成的样品用于表征。通过改变向等离子体源的供给中的分子氧和分子氮的比率来改变氮和氧的量。磷酸盐的形成的证据是在刚刚沉积的样品中在约 $950\text{cm}^{-1}$ 处观察到了预期的拉曼谱带(Popovi, L., Manoun, S., de Waal, D., Nieuwoudt, M.K., Comins, J.D. Journal of Raman Spectroscopy 2003, 34, 77)。结合了氮而形成磷氧氮化锂的证据是如图9中所示的, 使用X-射线光电光光谱观察到了预期的N1s峰。在 $397\text{eV}$ 处的峰可以归属为双键键合的N, 而在 $399\text{eV}$ 的峰可以归属为三键键合的N至P, 它们已知形成了在无定形磷氧氮化锂材料的结合网络的一部分。

[0129] 对于采用纯分子氧制备的样品和使用5%氮在 $75^\circ\text{C}$ 制备的样品, 测量离子电导率, 并且测得分别为 $1\times 10^{-6}\text{S cm}^{-1}$ 和 $1\times 10^{-5}\text{S cm}^{-1}$ 。因此, 在这个实施例中所示的氮的引入导致了电导率约1个数量级的提高。

[0130] 总之, 使用合适的UHV相容源并且处于恰当原子比的元素Li、P、O和N的物理共沉积导致了无定形态的目标材料(LiPON)的形成。这种方法优于其它沉积方法, 这归因于对元素组成的控制程度以及对于薄膜沉积方法的领域中的普通技术人员而言将会是清楚的其它原因。

[0131] 实施例7:

[0132] 磷酸锰锂的沉积和表征

[0133] 以类似于上述磷酸铁锂的方式, 通过在(SSTOP)基材上以合适原子比共沉积Li、Mn、P和O而实现磷酸锰锂( $\text{LiMnPO}_4$ , LFP)的沉积。目标磷酸盐的形成的证据是在刚刚沉积的样品中在约 $950\text{cm}^{-1}$ 处观察到了预期的拉曼谱带以及在样品在氩-氢气氛中退火之后观察到了相应的X-射线粉末图案。

[0134] 图10中所示的XRD数据证明了, 在将刚刚沉积(无定形)的样品在Ar中、于 $600^\circ\text{C}$ 退火3h之后获得了单相橄榄石 $\text{LiMnPO}_4$ , 但是相对强度不同于所报导的值, 这归因于该材料在Pt基材(标记的)上的优先取向。

[0135] 图11中显示了对于具有渐次变化组成的Li-Mn-P-O材料的阵列, 在 $\text{LiMnPO}_4$ [111] XRD峰下的面积。这个参数显示了具有橄榄石结晶结构的 $\text{LiMnPO}_4$ 材料在Li-Mn-P(O)三元相图的额定区域(即, Li:Mn:P=1:1:1)中的优势, 这与文献数据良好一致。

[0136]  $\text{LiMnPO}_4$ 材料的典型拉曼光谱显示在图12中, 且与所报导的文献数据良好一致。图13中显示了对于具有渐次变化组成的Li-Mn-P-O材料的阵列, 在约 $\sim 950\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{LiMnPO}_4$ 拉曼谱带下的面积。这个参数显示了具有橄榄石结晶结构的 $\text{LiMnPO}_4$ 材料在Li-Fe-P(O)三元相图的额定区域(即Li:Mn:P=1:1:1)中的优势, 这与文献数据良好一致。



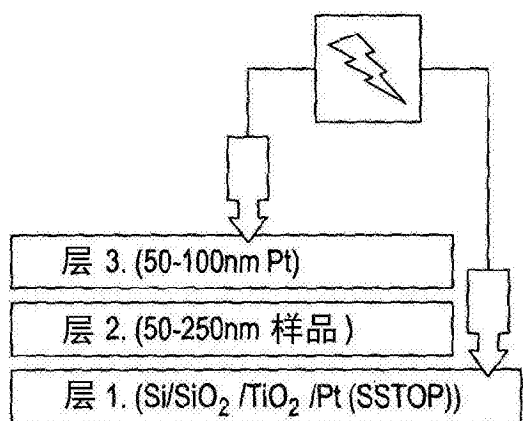


图1(a)

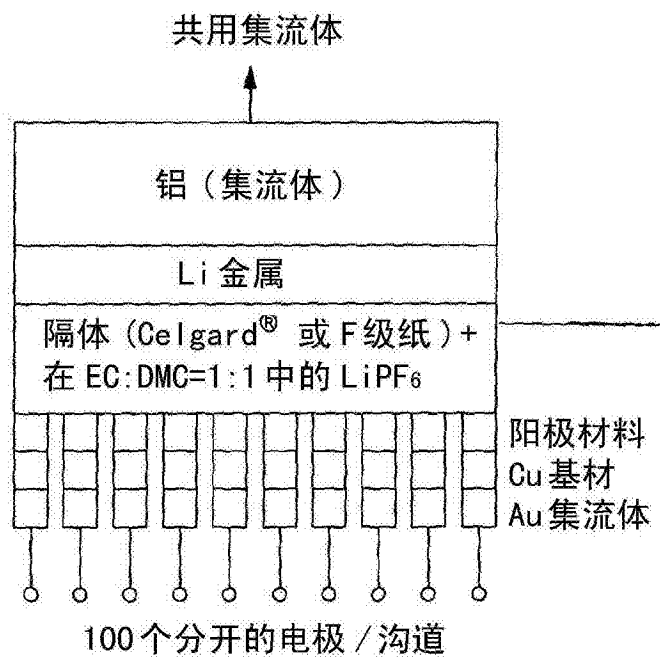


图1(b)

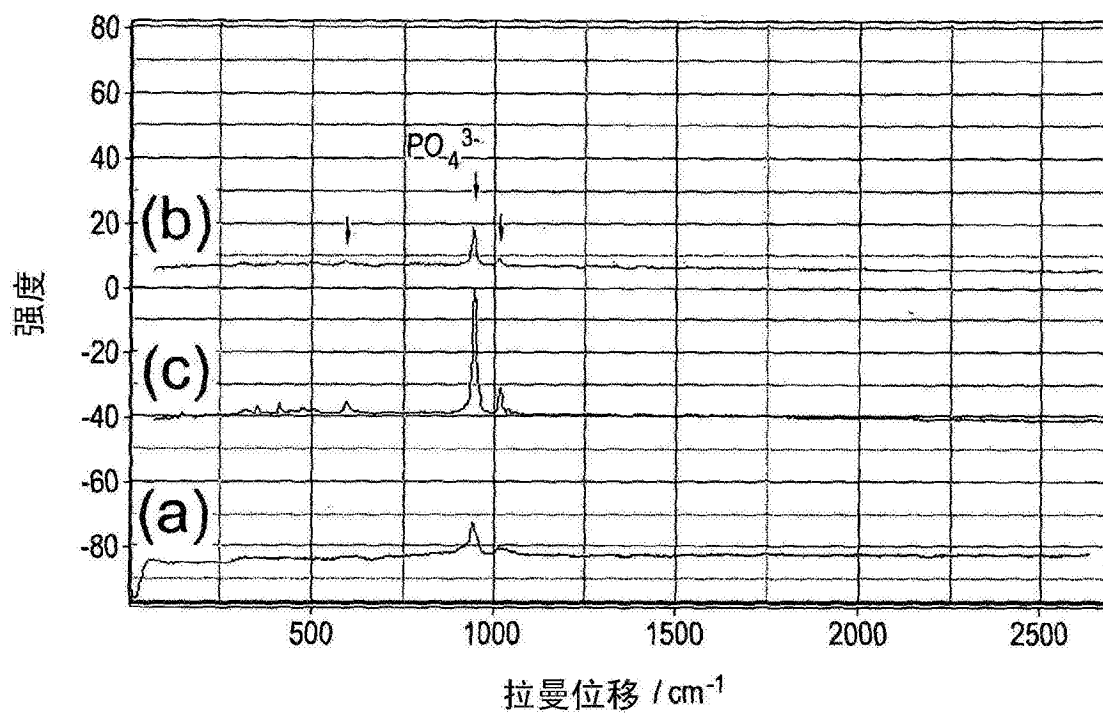


图2

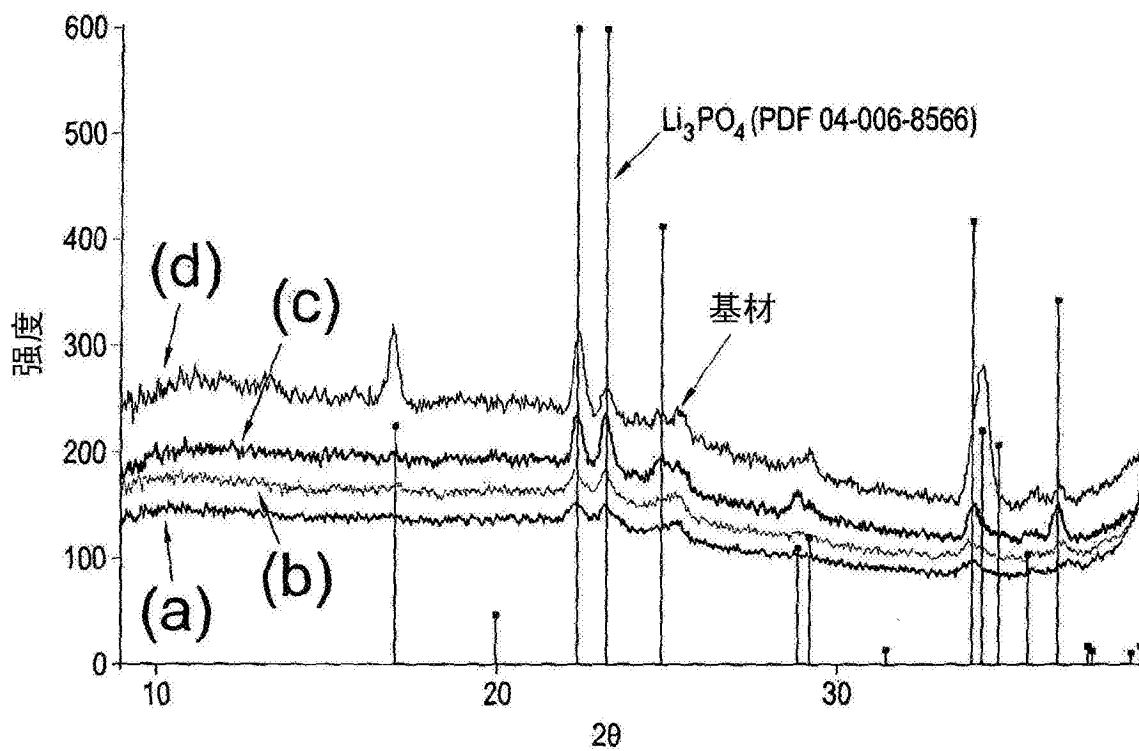


图3

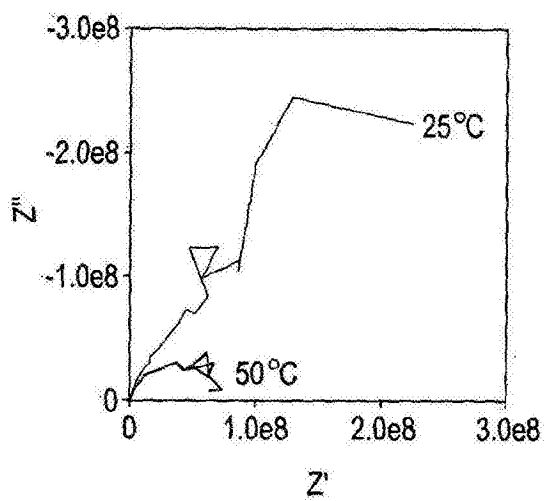


图4(a)

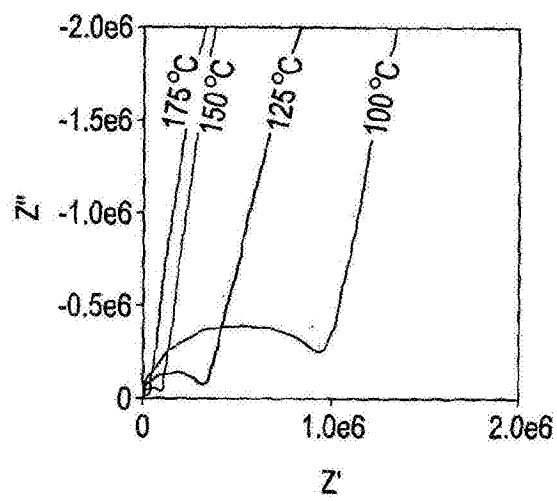


图4(b)

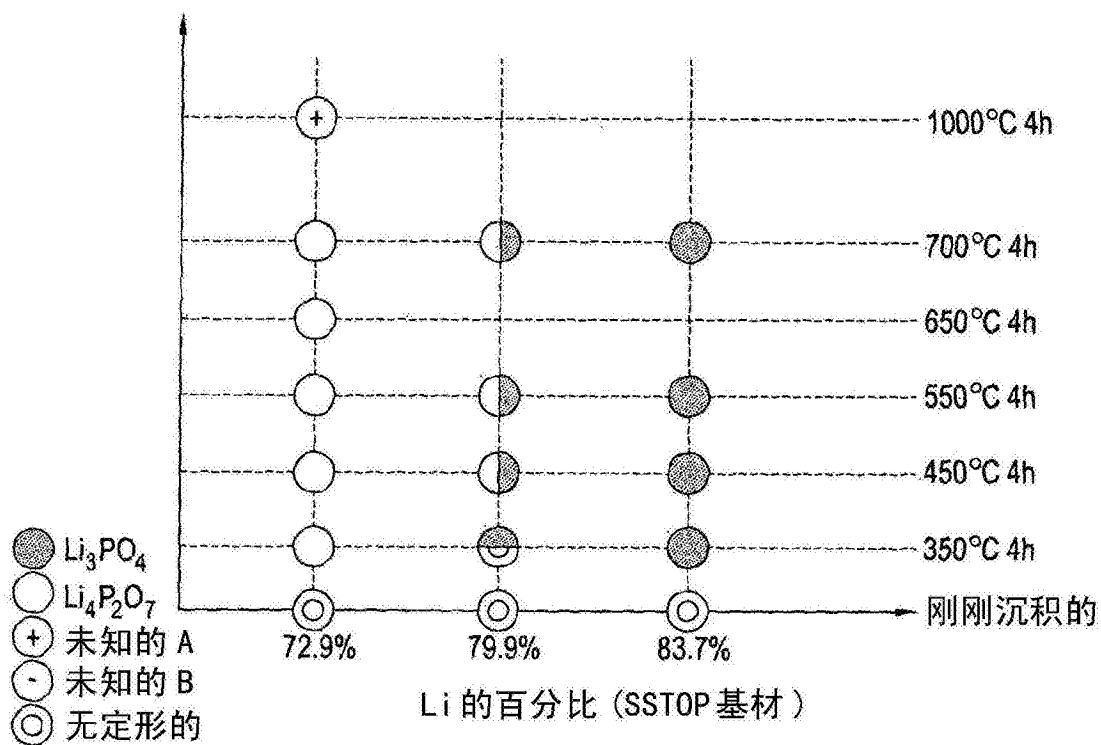


图5

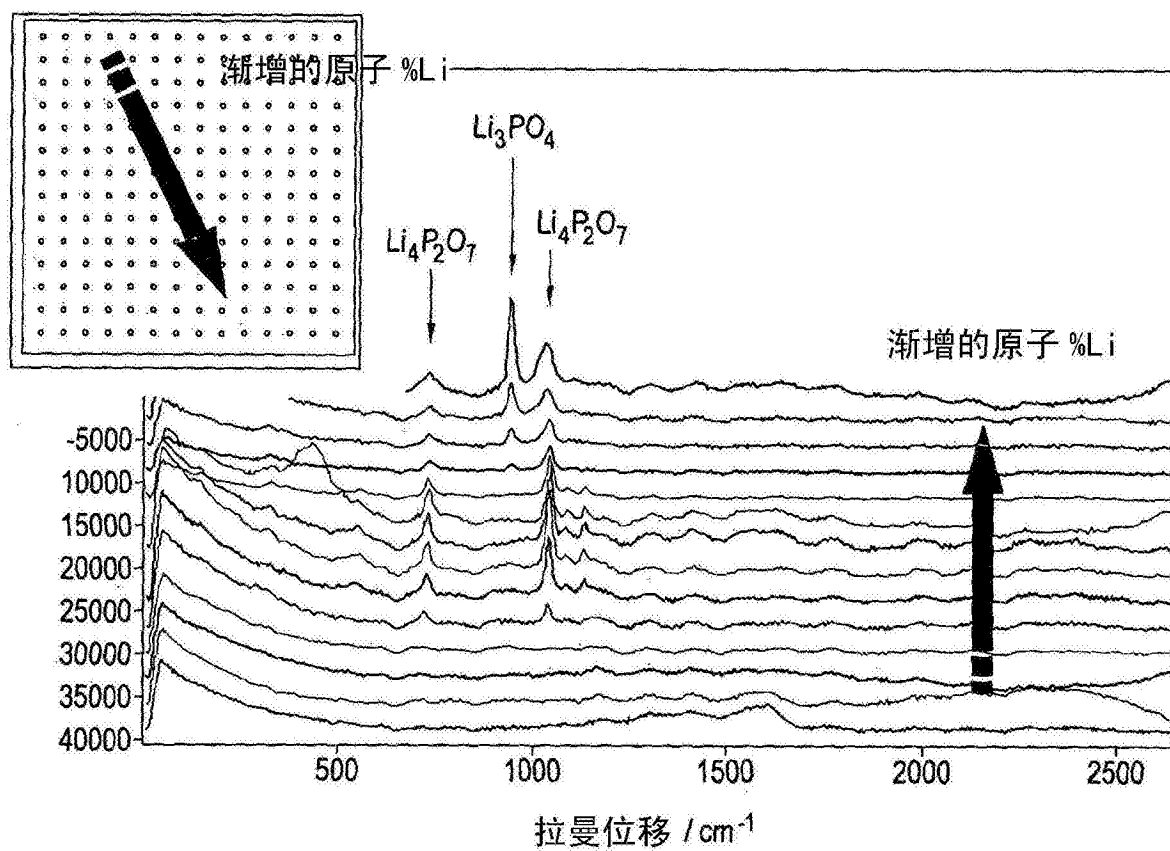


图6

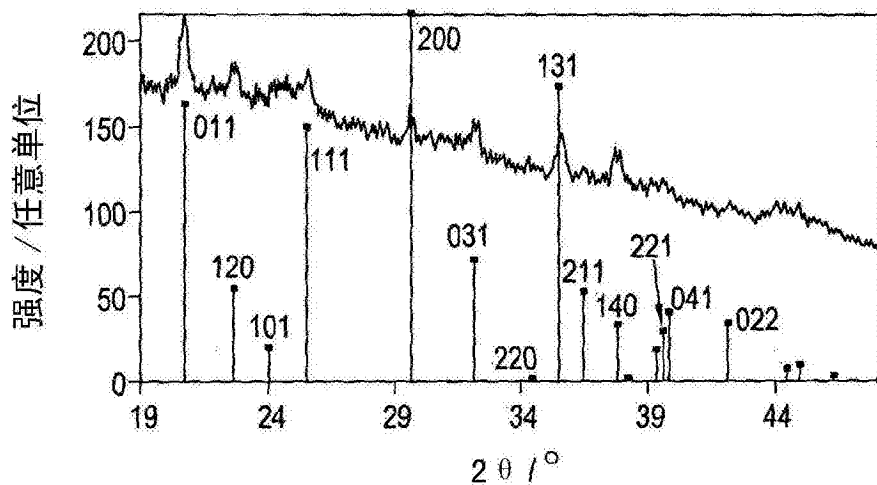


图7(a)

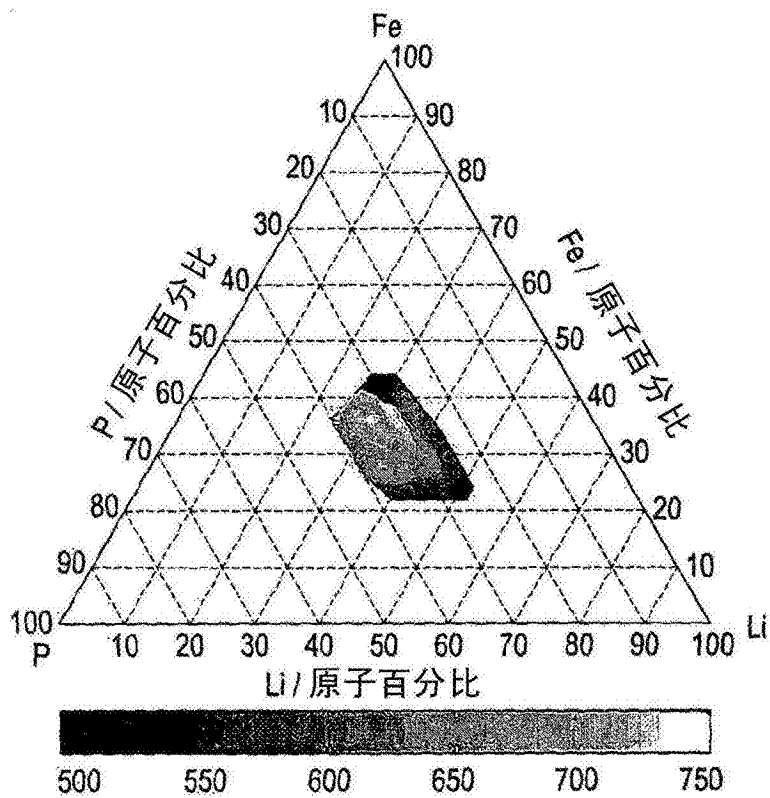


图7(b)

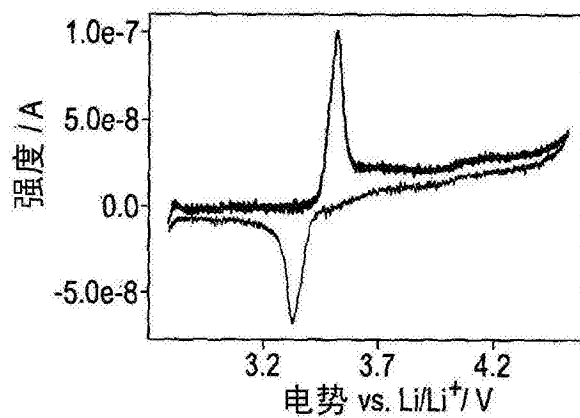


图8(a)

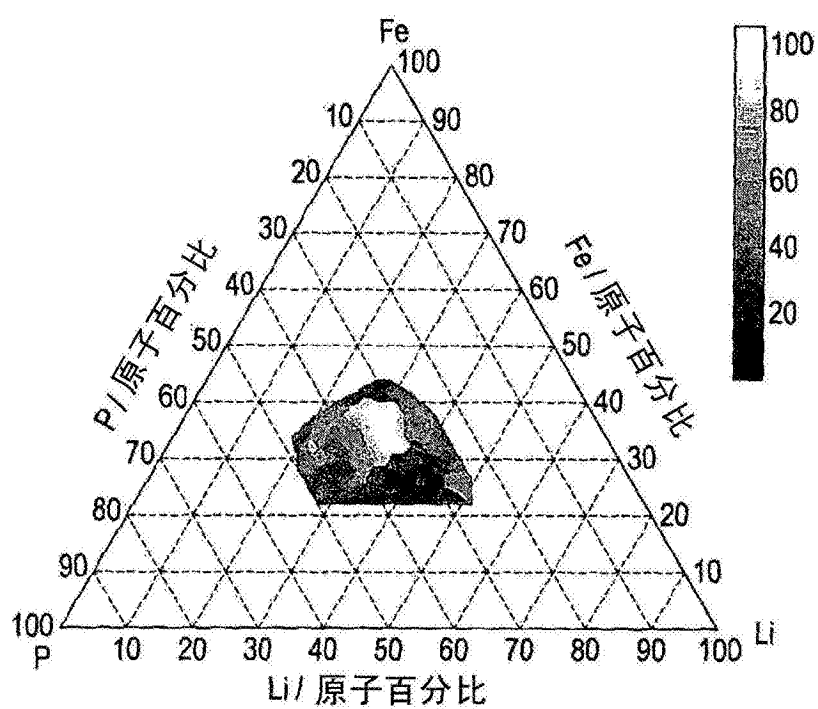


图8(b)

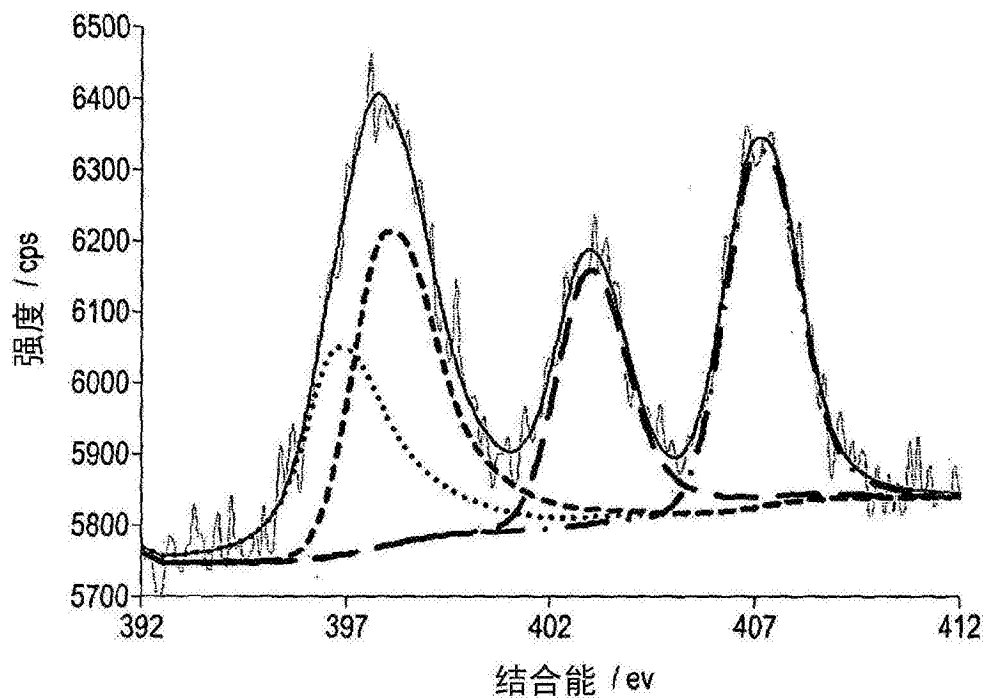


图9

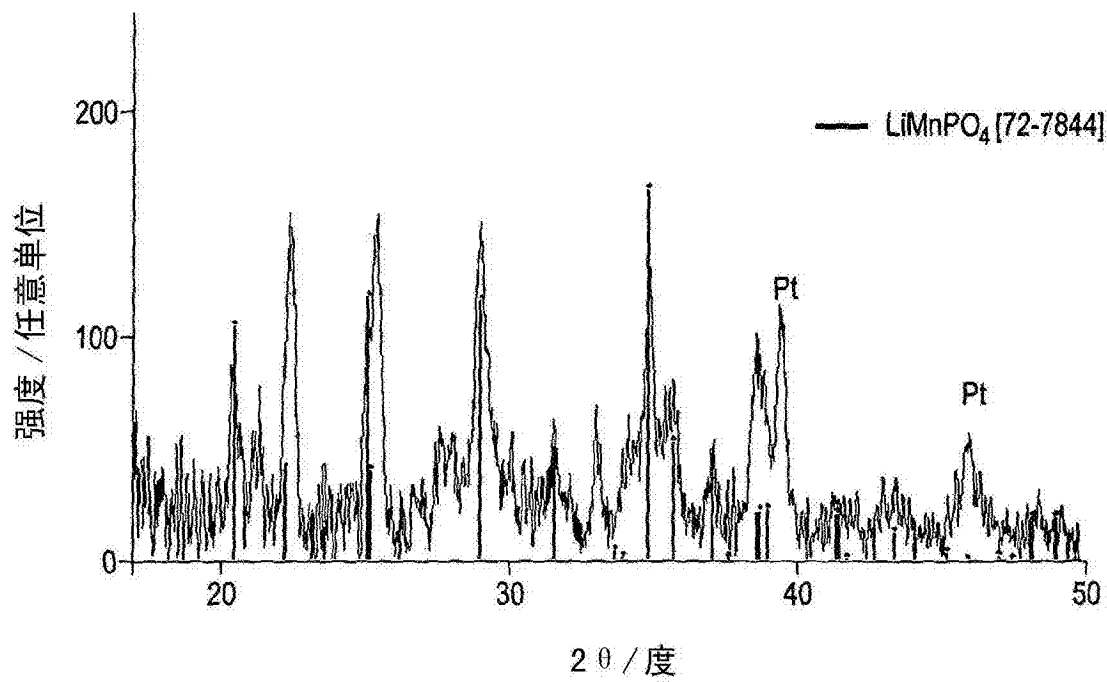


图10

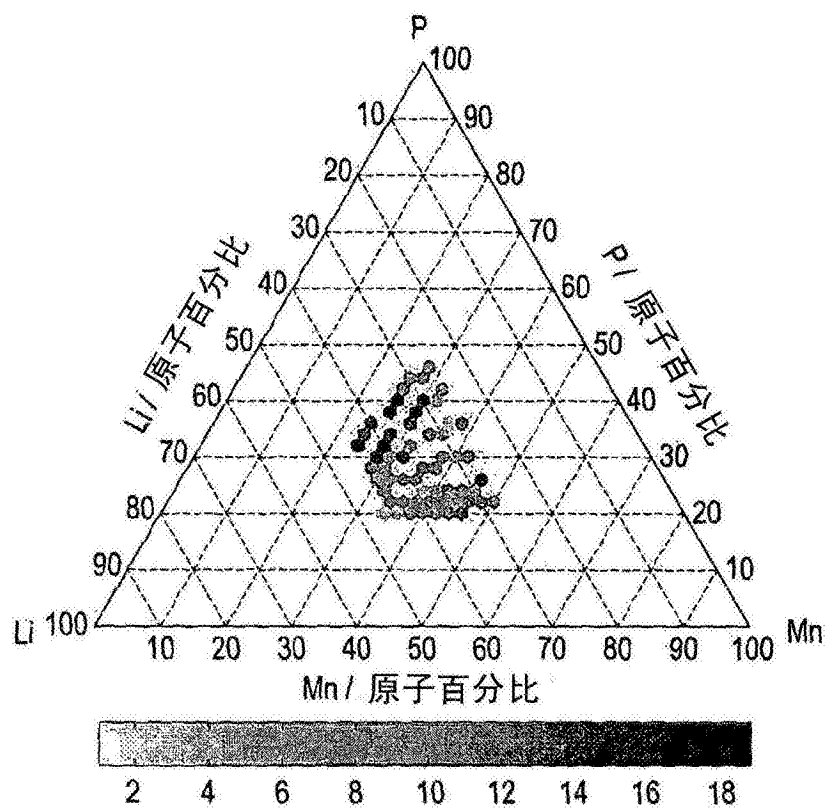


图11

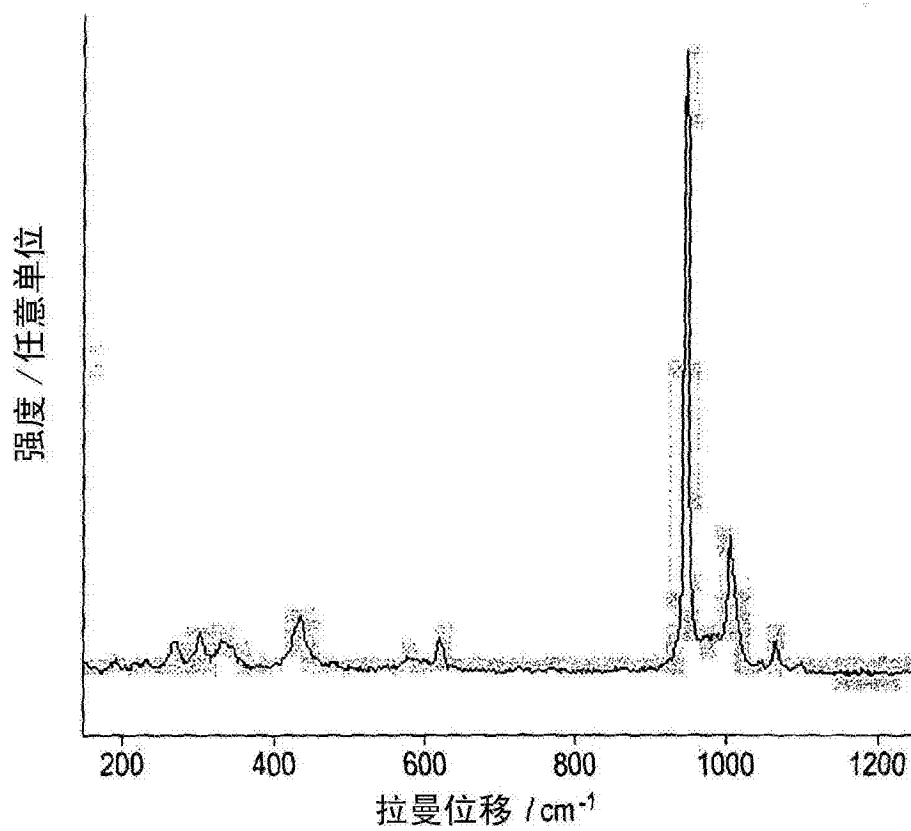


图12



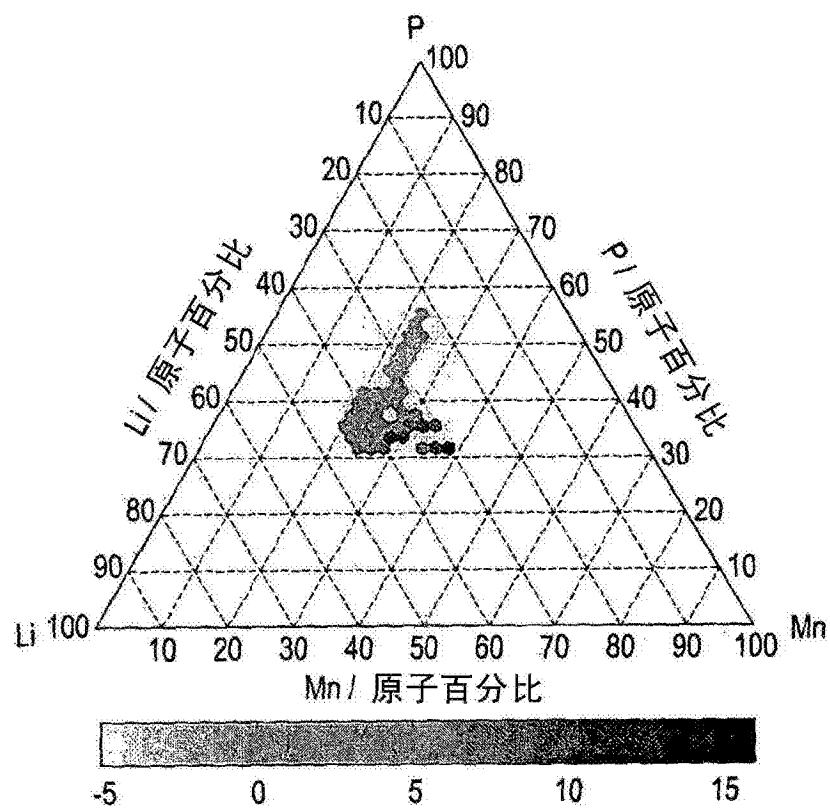


图13