

2008-02-28

The Influence of the Sputtering Power on the Structural and Electrochemical Properties of Tin Oxide Films

Min-zhen CAI

Jie SONG

Ming-sen ZHENG

Qi-hui WU

Sun-tao WU

Quan-Feng Dong

Recommended Citation

Min-zhen CAI, Jie SONG, Ming-sen ZHENG, Qi-hui WU, Sun-tao WU, Quan-Feng Dong. The Influence of the Sputtering Power on the Structural and Electrochemical Properties of Tin Oxide Films[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 66-70.

DOI: 10.61558/2993-074X.1865

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

溅射功率对氧化锡薄膜结构和电化学性能的影响

蔡敏真¹, 宋杰², 吴启辉¹, 郑明森², 吴孙桃^{3*}, 董全峰^{2*}

(1. 厦门大学物理系, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

3. 厦门大学萨本栋微机电研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用射频磁控溅射技术在硅基底上制备氧化锡薄膜, 着重研究溅射功率对薄膜结构和电化学性能的影响. XRD, SEM 分析及恒电流充放电测试表明, 随着溅射功率的增大, 薄膜的结晶程度提高; 生长速率和晶粒尺寸增大; 电池的贮锂容量减少, 且首圈不可逆容量损失增大. 溅射功率对薄膜的电化学性能有较大的影响.

关键词: 氧化锡薄膜; 阳极材料; 磁控溅射; 电化学性能

中图分类号: O 646

文献标识码: A

氧化锡 (SnO_x) 熔点较高, 不易与空气中氧和水蒸气发生反应, 具有较高的比容量和良好的循环性能, 是目前研究较多的一种全固态薄膜锂离子电池阳极材料^[1-3]. 锡的氧化物主要有 SnO 和 SnO_2 , 其薄膜的制备方法包括电子束沉积法、溶胶凝胶法、脉冲激光法、化学气相沉积法、真空蒸发、磁控溅射法^[4-8]等, 但不同的制备方法得到的薄膜结构不同, 其相应的电化学性能也有很大差别. 本文应用射频磁控溅射技术制备了氧化锡薄膜样品, 研究不同溅射功率对制备的薄膜结构以及电化学性能的影响.

1 实验方法

用 JC50023/D 磁控溅射镀膜机先在 SiO_2/Si (111) 衬底上溅射 Ti/Au 金属层, 作为电极的电流收集极, 再于 Au 金属层上溅射氧化锡薄膜. 以纯度为 99.99% 的 Sn 金属靶做靶材, 衬底温度固定在室温, 氧气 (99.99%) 与氩气 (99.99%) 流量比为 1:2, 混合气压始终保持 1.33 Pa. 靶片与基片间距为 80 mm, 分别用不同的溅射功率 (50 W、80 W、120 W、150 W、180 W) 在衬底上溅射制备氧化锡薄膜, 溅射时间为 60 min.

薄膜的结构分析和表面形貌表征分别使用 X

射线衍射仪 (XRD, Panalytical X'pert PRO) 和扫描电镜 (SEM, LEO1530 场发射扫描电镜). 以制备好的薄膜材料为工作电极, 金属锂片为对电极和参比电极, 电解液为 1.0 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC} + \text{DMC}$ (1:1:1, by mass). 在充满氩气的手套箱中装配成扣式电池. 用 Abin BT-2000 充放电系统 (Abin 公司) 作 Li/SnO_x 充放电性能测试.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 给出由不同溅射功率得到的薄膜的 X 射线衍射谱. 由图可看出, 180 W 功率下制备的样品在 $2\theta = 26.59^\circ$ 、 34.26° 、 51.72° 和 65.2° 处出现较强的衍射峰, 分别归属于 SnO_2 的 (110)、(101)、(211) 和 (112) 晶面. 而在 150 W 溅射条件下, (112) 晶面的峰位消失, 其他晶面的峰强也减弱. 又随着溅射功率的减小, 样品的衍射峰减少, 峰强也减弱. 80 W 和 50 W 溅射的薄膜只在 34.26° 处出现微弱的 (101) 峰. 可见, 在低功率条件下, 样品几乎呈现非晶态; 高功率时则显示为晶态结构. 此外, 由薄膜的 XRD 衍射谱上没有检测到 SnO 峰位, 说明薄膜中没有晶态的 SnO 存在.

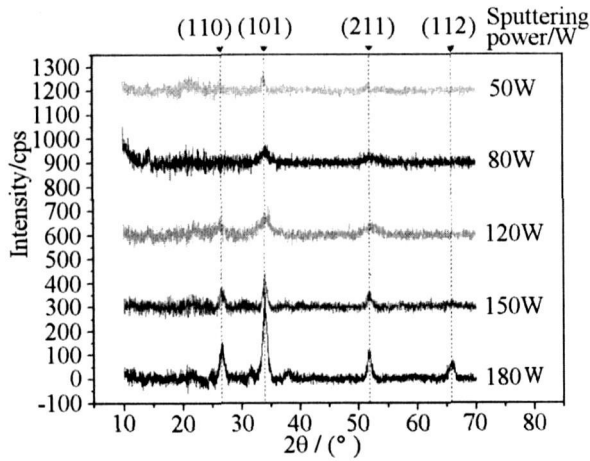


图 1 射频磁控溅射法制备的氧化锡薄膜的 X 射线衍射谱
Fig 1 XRD patterns of the tin oxide thin films prepared by the RF magnetron sputtering

2.2 SEM 分析

图 2 是由不同溅射功率制备的样品的 SEM 表面形貌照片。由图可见,随着溅射功率的增加,薄膜晶粒尺寸逐渐增加。在低功率条件下,薄膜表面出现裂缝,颗粒边缘模糊。在较高功率下,薄膜表面致密而且颗粒清晰,在高倍显微镜下,可看到大的颗粒是由小颗粒团聚在一起组成的,大颗粒的缝隙间填充着较小的颗粒。在 50 W 和 80 W 条件下,薄膜出现裂缝的原因可能是在低的溅射功率下,从靶上溅射出来的 Sn 速率减小,从而使原子数目减少,使得在衬底上形成的氧化锡分子团太少故不能形成致密的薄膜。

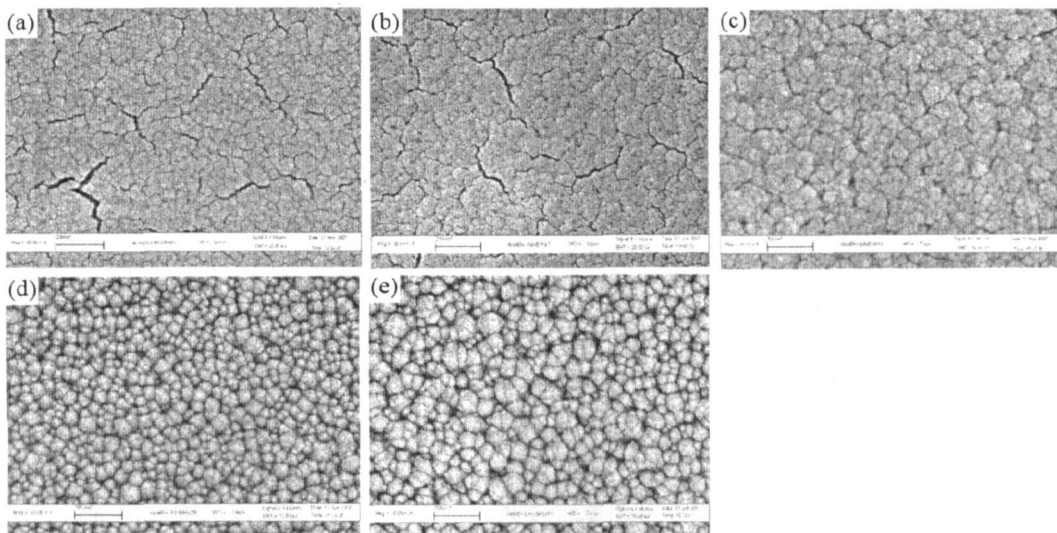


图 2 射频磁控溅射法制备的氧化锡薄膜的 SEM 照片

Fig 2 SEM photographs of the tin oxide thin films prepared by the RF magnetron sputtering sputtering power/W: a) 50, b) 80, c) 120, d) 150, e) 180

图 3 给出了氧化锡薄膜的 SEM 横截面照片。表 1 列出按图 3 测得的薄膜厚度,以及根据厚度和时间计算的生长速率。由图 3 可见,薄膜与衬底表面结合良好,表面平整且沿着与衬底垂直的方向生长。从表 1 可看出,随着溅射功率的增加,薄膜的生长速率和厚度都同时增加。

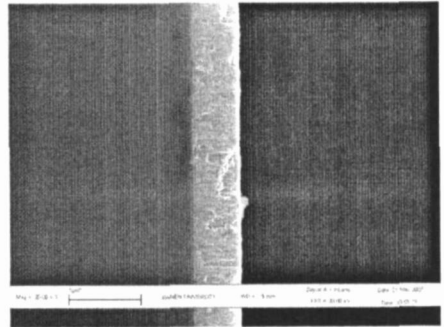


图 3 射频磁控溅射 150W 功率下制备的氧化锡薄膜的横截面 SEM 照片

Fig 3 The cross section SEM photograph of tin oxide thin film prepared by the RF magnetron sputtering under sputtering power of 150W

2.3 电化学性能测试

将上述组装的扣式电池在电流密度 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、电压 $0.1\sim 1.2\text{V}$ 之间作充放电性能测试,结果如图 4 所示。由图可见,电池中氧化锡薄膜的第 1 次放电容量最高可达 $2402\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\cdot\mu\text{m}$,最低也有 $647\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\cdot\mu\text{m}$ 。在 50 W、80 W 和 120 W 溅射

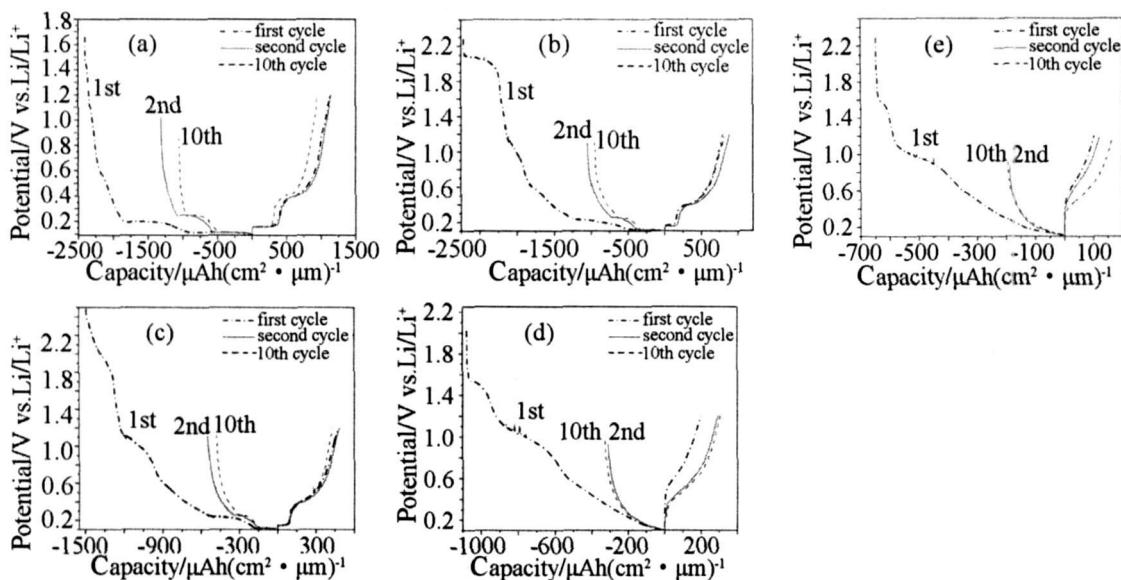


图 4 不同溅射功率下制备的氧化锡薄膜的充放电曲线

Fig 4 The cycle curves of of the tin oxide thin films prepared with different sputtering power/W

a)50, b)80, c)120, d)150, e)180

表 1 射频磁控溅射法制备的氧化锡薄膜的厚度和生长速率

Tab 1 Thickness and growth rate of the tin oxide thin films prepared by the RF magnetron sputtering

Sputtering power/W	Thickness /nm	Growth rate /nm · min ⁻¹
50	233	3.88
80	387	6.45
120	617	10.28
150	901	15.02
180	1263	21.05

下制备的样品其充放电曲线于电压 0.2 V 左右出现一个稳定的放电平台,在 0.15 V 和 0.4 V 处出现明显的充电平台,而且经过了 10 次的循环,该充放电平台也还没有消失,这一特征说明该过程有不同形式的 Li-Sn 合金形成,并且该形成过程是可逆的.对 120 W、150 W 和 180 W 溅射下制备的样品,其充放电曲线于第 1 圈时于 0.8~0.9 V 左右出现放电平台,但在第 2 圈循环时立即消失,这是由于首圈的电解液分解和氧化锡薄膜发生不可逆的还原反应,生成无定形的 Li₂O 和金属 Sn 引起的.从充放电曲线可看出,第 1 次放电曲线与第 2 次放电曲线之间存在很大差异,但第 2 次至第 10 次充放电

曲线却基本一致,说明该电池从第 2 圈起的充放电可逆性良好.

图 5 示出氧化锡薄膜的循环性能.由图可见,氧化锡薄膜的第 1 次放电容量和第 2 次放电容量之间有较大的不可逆容量损失.从第 2 圈起,每圈的容量损失逐渐减小.这与氧化锡的储锂机制有关.研究表明^[9],锂并非直接嵌入氧化锡材料,而是在首次充电时氧化锡和锂结合不可逆地生成 Li₂O 和 Sn 单质,而在随后的循环中发生 Li 与 Sn 可逆的合金化反应,这也是氧化锡之所以能可逆地储锂的原因.由于上述第 1 个过程之不可逆,必然导致第 1 次循环和第 2 次循环之间的不可逆容量损失.此外,在低功率条件下制备的样品循环性能较差,衰减较快.而高功率制备的薄膜容量衰减却较慢.原因可能与薄膜的结晶状态有关,在低功率条件下的薄膜呈现非晶态,在循环充放电过程中,非晶态会趋向于能量状态较低的结晶态,引起薄膜结构的变化,从而使得非晶态薄膜的循环性能比结晶态的薄膜的循环性能差.图 6 列出了由图 5 计算的不同条件下薄膜的第 2 次放电容量和首次不可逆容量损失.如图可见,随着功率的增加,薄膜的体积比容量逐渐减小,并且首圈不可逆的容量损失也增大,原因可能在于充放电过程中颗粒较大的薄膜较易引起 Sn 金属的团簇,从而引起材料的体积膨胀,造成在高功率下制备的薄膜的比容量较小且首

次不可逆容量损失较大^[10].

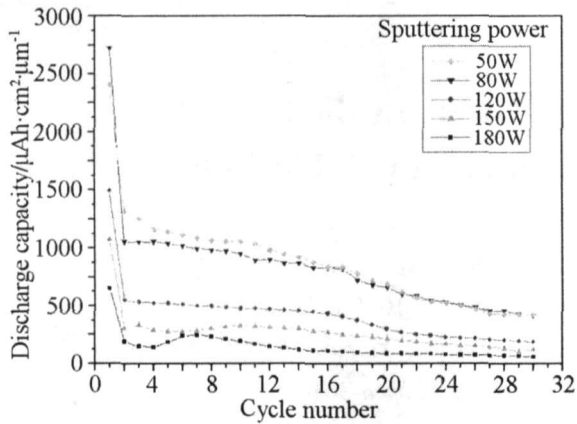


图 5 射频磁控溅射法制备氧化锡薄膜电极的循环性能
Fig. 5 Cycle charge/discharge ability of the tin oxide thin film electrodes prepared by the RF magnetron sputtering

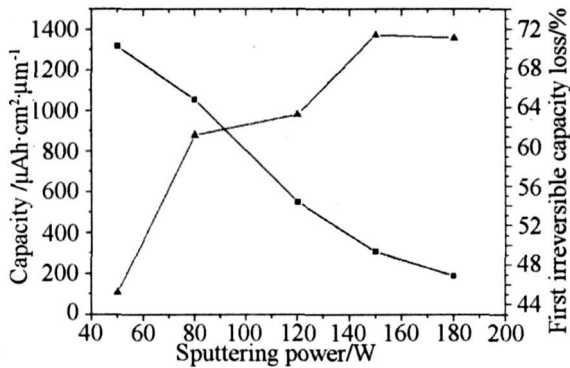


图 6 射频磁控溅射法制备的氧化锡薄膜电极第 2 次放电容量和首次不可逆容量损失随溅射功率的变化
Fig. 6 Variation second discharge capacity and first irreversible capacity loss for the tin oxide thin film electrodes prepared by the RF magnetron sputtering with different sputtering power

3 结论

用射频磁控溅射技术在低功率下制备的薄膜为非晶态,而在高功率溅射下可形成多晶态的氧化锡薄膜.低功率下制备的薄膜其体积比容量较大,首次不可逆容量损失较小,但循环性能较差,衰减较快.高功率下制备的薄膜循环性能较好,容量衰减缓慢,但体积比容量较小,首次不可逆容量损失

较大.说明溅射功率对制备的氧化锡薄膜的结构形貌及其电化学性能有着较大的影响.

参考文献 (References):

- [1] Dudney N J, Neudecker B J. Solid state thin-film lithium battery systems [J]. *Current Opinion in Solid and Materials Science* 1999, 4, 479-482.
- [2] Kanehori K, Matsumoto K, Miyauchi K, et al. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell [J]. *Solid State Ionics* 1983, (9~10): 1445-1448.
- [3] Park K S, Park Y J, Kim M K, et al. Characteristics of tin nitride thin-film negative electrode for thin-film microbattery [J]. *J Power Sources* 2001, 103, 67-71.
- [4] Nam S C, Paik C H, Cho W L, et al. Electrochemical characterization of various tin-based oxides as negative electrodes for rechargeable lithium batteries [J]. *J Power Sources* 1999, 84, 24-31.
- [5] Ristoscu C, Cultrera L, Dina A, et al. SnO₂ nanostructured films obtained by pulsed laser ablation deposition [J]. *Applied Surface Science* 2005, 247, 95-100.
- [6] Santos-Pena J, Brousse T, Sanchez L, et al. Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO₂ thin film electrodes [J]. *J Power Sources* 2001, (97-98): 232-234.
- [7] Maranchi J P, Hepp A F, Kumta P N, et al. LiCoO₂ and SnO₂ thin film electrodes for lithium-ion battery applications [J]. *Materials Science and Engineering* 2005, 116, 327-340.
- [8] Gubbins M A, Casey V, Newcomb S B. Nanostructural characterisation of SnO₂ thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering of tin [J]. *Thin Solid Films* 2002, 405, 270-275.
- [9] Courtney I A, Dahn J R. Electrochemical and in Situ X-ray diffraction studies of the reaction of lithium with tin oxide composites [J]. *J Electrochem Soc* 1997, 144 (6): 2045-2052.
- [10] Kim Y I, Lee W H, Moon H S, et al. Effect of Si addition to thin-film SnO₂ microbattery anodes on cycling performance [J]. *Journal of Power Sources* 2001, 101, 253-258.

The Influence of the Sputtering Power on the Structural and Electrochemical Properties of Tin Oxide Films

CAI Min-zhen¹, SONG Jie², ZHENG Ming-sen², WU Qi-hui¹, WU Sun-tao^{3*}, Dong Quan-Feng^{2*}

(1. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

3. Pen Tung Sah MEMS Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Tin oxide films were deposited on silicon substrates at room temperature using the radio frequency (RF) magnetron sputtering with different sputtering power. The influence of sputtering power upon the crystal structure, surface morphology and electrochemical properties of tin oxide films were then investigated. The XRD and SEM results illustrate that the phase of tin oxide thin films changed from amorphous to crystalline and the grain size augments with the increase of the sputtering power. The constant current charge and discharge cycle tests imply that the initial irreversible capacity loss of Li/tin oxide batteries increase and which capacity decrease as the sputtering power increases. The sputtering power has a great influence upon the structural and electrochemical properties of tin oxide films.

Key words: tin oxide films; the anode material; RF magnetron sputtering; electrochemical property