

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 390**

51 Int. Cl.:

C23C 14/00 (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01)
C03C 4/18 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2015 PCT/GB2015/050013**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15104538**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2015 E 15700151 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3092322**

54 Título: **Método de deposición en fase de vapor para la fabricación de estructuras en capas de película delgada que contienen litio**

30 Prioridad:

08.01.2014 GB 201400276

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2018

73 Titular/es:

**ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
Kenneth Dibben House Enterprise Road
University of Southampton Science Park
Chilworth
Southampton, Hampshire SO16 7NS, GB**

72 Inventor/es:

**SMITH, DUNCAN CLIFFORD ALAN;
HAYDEN, BRIAN ELLIOTT;
LEE, CHRISTOPHER EDWARD;
ANASTASOPOULOS, ALEXANDROS;
PERKINS, LAURA MARY y
HUTCHINGS, KYLE JAMES**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 654 390 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de deposición en fase de vapor para la fabricación de estructuras en capas de película delgada que contienen litio

5

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un método de fabricación de estructuras en capas de película delgada que contienen compuestos de litio por deposición en fase de vapor.

10

La deposición de materiales en forma de película delgada es de gran interés debido a las numerosas aplicaciones de las películas delgadas, y se conocen diversas técnicas de deposición. Varias de las técnicas son más o menos adecuadas para materiales particulares, y la calidad, composición y propiedades de la película delgada producida generalmente depende en gran medida del proceso utilizado para su formación. En consecuencia, existe una investigación exhaustiva destinada al desarrollo de procesos de deposición que pueden producir películas delgadas apropiadas para aplicaciones específicas.

15

Una aplicación importante de materiales de película delgada es en celdas o baterías de película delgada en estado sólido, como las celdas de iones de litio. Tales baterías se componen de al menos tres componentes. Dos electrodos activos (el ánodo y el cátodo) están separados por un electrolito. Cada uno de estos componentes está formado como una película delgada, depositada en secuencia sobre un sustrato de soporte. También se pueden proporcionar componentes adicionales tales como colectores de corriente, modificadores de interfaz y encapsulaciones. En la fabricación, los componentes pueden depositarse en el orden de colector de corriente de cátodo, cátodo, electrolito, ánodo, colector de corriente de ánodo y encapsulación, por ejemplo. La estructura de estas baterías impone cargas adicionales a los procesos de deposición de los componentes individuales, ya que la fabricación de una capa particular no debería tener un efecto perjudicial sobre las capas ya depositadas.

20

25

En el ejemplo de la batería de iones de litio, el ánodo y el cátodo son capaces de almacenar de manera reversible litio. Otros requisitos de los materiales de ánodo y cátodo son altas capacidades de almacenamiento volumétrico y gravimétrico que se pueden lograr a partir de una baja masa y volumen de material, mientras que el número de iones de litio almacenados por unidad debe ser lo más alto posible. Los materiales también deberían exhibir una conducción electrónica e iónica aceptable para que los iones y los electrones puedan moverse a través de los electrodos durante la carga de la batería y el proceso de descarga.

30

De lo contrario, el ánodo, el cátodo y el electrolito requieren diferentes propiedades. El cátodo debe presentar una intercalación de litio reversible a altos potenciales, mientras que el ánodo debe presentar una intercalación de litio reversible a bajos potenciales.

35

El electrolito separa físicamente el ánodo y el cátodo, por lo que debe tener una conductividad eléctrica extremadamente baja para evitar el cortocircuito de la batería. Sin embargo, para permitir propiedades de carga y descarga razonables, la conductividad iónica del material debe ser lo más alta posible. Además, el material debe ser estable durante todo el proceso del ciclo y no reaccionar con el cátodo ni con el ánodo.

40

La fabricación de baterías de estado sólido plantea una serie de desafíos. En particular, las técnicas fiables y eficientes para producir materiales adecuados para su uso como cátodos son de gran interés. Para varios materiales de cátodo populares, se requiere que la capa de cátodo de la batería tenga una estructura cristalina para proporcionar las propiedades requeridas descritas anteriormente. Sin embargo, depositar una capa de cátodo cristalino de calidad de una manera que sea compatible con las etapas posteriores de la fabricación y el procesamiento de la batería completa es a menudo problemático. A menudo se prefiere o se requiere que los materiales electrolíticos sean amorfos y otros desafíos han sido la identificación de electrolitos sólidos con conductividad iónica suficientemente alta, baja conductividad electrónica y bajo estrés mecánico como resultado del ciclo electroquímico requerido y los métodos de producción de alto rendimiento reproducibles.

45

50

Se conocen muchos métodos diferentes para depositar los componentes de las baterías de película delgada. Las rutas sintéticas que conducen a películas delgadas, a las que generalmente se hace referencia usando el término general de "deposición física en fase de vapor" incluyen: deposición por láser pulsado (Tang, SB, et al., *J. Solid State Chem.*, 179(12), (2006), 3831-3838), evaporación instantánea (Julien, CM y GA Nazri, *Chapter 4. Materials for electrolyte: Thin Films, in Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* (1994)), pulverización catódica y evaporación térmica.

55

60

De éstos, la pulverización catódica es la técnica de deposición más extendida. En este método, un objetivo de una composición particular se pulveriza usando plasma formado sobre el objetivo y el vapor resultante se condensa sobre un sustrato para formar la película delgada. La pulverización catódica implica la deposición de materiales directamente sobre el objetivo. El producto del pulverizador varía y puede incluir dímeros, trímeros o partículas de orden superior (Thornton, J.A. and J.E. Greene, *Sputter Deposition Processes*, en *Handbook of Deposition Technologies for films and coatings*, R.F. Bunshah, Editor 1994, Noyes Publications). La velocidad de deposición, la

65

composición, la morfología, la cristalinidad y el rendimiento de las películas delgadas se determinan mediante una relación compleja con los parámetros de pulverización usados.

La pulverización puede tener desventajas ya que es difícil predecir el efecto de los diversos parámetros de pulverización catódica sobre las características y el rendimiento del material depositado. En parte esto se debe a la confusión de los parámetros de deposición con características de la película. La velocidad de deposición, la composición, la morfología, la cristalinidad y el rendimiento de las películas delgadas pulverizadas se determinan mediante una relación compleja con los parámetros de pulverización catódica utilizados. Por lo tanto, puede ser muy difícil alterar los parámetros individuales de la película pulverizada (por ejemplo, concentración de un solo elemento, velocidad de deposición o cristalinidad) sin afectar a otras propiedades de la película. Esto da lugar a dificultades a la hora de lograr una composición de interés, lo que hace que la optimización de la película y, por lo tanto, de las propiedades de cualquier batería u otro dispositivo de película delgada sea extremadamente problemática.

La técnica de deposición por láser pulsado (PLD) comparte muchas propiedades con la pulverización catódica, debido al uso de un objetivo composicionalmente único y al uso de altas energías. Además, esta ruta a menudo produce muestras muy rugosas, lo que también es un problema con la pulverización. Se ha observado que la morfología superficial de las películas delgadas de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ preparadas por PLD es rugosa, con formación de granos con tamaños desde 30 nm en adelante que dependen de la temperatura de la deposición (Wang et al. *Electrochimica Acta* 102 (2013) 416-422). La rugosidad de la superficie es muy indeseable en estructuras de película delgada en capas tales como una batería de estado sólido, donde cualquier característica grande que sobresalga podría extenderse bien dentro, o incluso a través de, una capa adyacente.

La deposición de películas delgadas a partir de la evaporación térmica de fuentes compuestas se ha demostrado en la síntesis de componentes de baterías para materiales tales como LiMn_2O_4 (LMO, óxido de litio y manganeso) y $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ (Julien, CM and G.A. Nazri, Chapter 4. *Materials for electrolyte: Thin Films*, in *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* (1994)). En este caso, las energías de las partículas son mucho más bajas que las que se encuentran en la pulverización catódica, lo que puede inhibir la formación de grupos, reducir la rugosidad de la superficie y proporcionar superficies lisas y sin daños. Sin embargo, los problemas tales como la variación en la composición entre la fuente y la película delgada resultante son comunes a todas las rutas que comienzan con los objetivos de evaporación de compuestos (incluidos la pulverización catódica y PLD). Además, se ha observado que una relación entre la temperatura del sustrato y la composición de la película depositada existe una vez más dando como resultado dificultades para optimizar el rendimiento del material debido a una confusión de parámetros.

Una alternativa es la evaporación térmica directamente de los elementos, pero esto es poco común. Julien and Nazri (Chapter 4. *Materials for electrolyte: Thin Films*, in *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* (1994) aluden a un intento de sintetizar $\text{B}_2\text{O}_3\text{-xLi}_2\text{O-yLi}_n\text{X}$ ($X = \text{I, Cl, SO}_4$ y $n = 1,2$) directamente a partir de los elementos, pero no se han descrito resultados y los autores comentan que "las dificultades para implementar esta técnica siguen siendo mejorar el bombeo de oxígeno, evitar la alta reactividad de oxígeno con las partes calentadas del sistema y poner a disposición una fuente monoatómica de oxígeno para mejorar las reacciones de oxígeno en la superficie".

Previamente, los presentes inventores han demostrado la síntesis de materiales que contienen fósforo, adecuados para algunos componentes de batería de película delgada, directamente a partir de los elementos constituyentes (documentos WO 2013/011326, WO 2013/011327). Sin embargo, una complejidad en este proceso es el uso de un pulverizador para descomponer el fósforo para permitir la formación de fosfatos. Se describe la síntesis del cátodo (fosfato de hierro y litio (LFP) - ejemplo 5, fosfato de litio y manganeso (LMP) - ejemplo 7) y materiales electrolíticos (Li_3PO_4 - ejemplo 1 y Li_3PO_4 dopado con nitrógeno - ejemplo 6). Los materiales depositados son amorfos, por lo que se utiliza recocido para cristalizar los materiales del cátodo, a temperaturas de 500 °C y 600 °C para el LFP y el LMP, respectivamente. Aunque este trabajo demuestra dos de los tres bloques estructurales básicos para producir una celda de película delgada, no muestra una celda operativa. Además, las conductividades iónicas demostradas en este trabajo son demasiado bajas para permitir que una celda funcione correctamente a temperatura ambiente. Es ampliamente conocido que se requiere una conductividad de $1 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente para un rendimiento satisfactorio, pero esto no se ha demostrado.

Se requiere que los materiales del cátodo del estado de la técnica, tales como LiMn_2O_4 (LMO) y $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO) estén en el estado cristalino para lograr una conductividad iónica óptima. Esto puede lograrse ya sea mediante una deposición a baja temperatura seguida de un posterior recocido, o mediante deposición a altas temperaturas del sustrato. Los cátodos depositados a bajas temperaturas de sustrato (por debajo de 250 °C) a menudo son insuficientemente cristalinos, lo que da lugar a un rendimiento reducido. Por lo tanto, se requiere una etapa adicional de cristalización; esto se logra generalmente mediante un recocido a alta temperatura posterior a la deposición, aunque esta etapa puede dar como resultado una deficiencia de litio en la película (Singh et al., *J. Power Sources* 97-98 (2001), 826-831). Se ha encontrado que las muestras de LMO depositadas por pulverización catódica de RF sobre un sustrato calentado tienen una temperatura de cristalización inicial de 250 °C, mientras que las películas que se producen usando una temperatura de sustrato inferior a 200 °C exhiben un patrón de XRD amplio y difuso, consistente con materiales que son amorfos en el espectro de rayos X (Jayanth et al., *Appl Nanosci.* (2012)2: 401-407).

Las películas delgadas de $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO) cristalinas se han depositado utilizando PLD a temperaturas de sustrato más elevadas, entre 550 y 750 °C, seguido de un post-recocido durante una hora a la misma temperatura (Wang et al., *Electrochimica Acta* 102 (2013) 416 - 422). El uso de altas temperaturas de sustrato como estas tiene ciertas desventajas. La pérdida de litio es más significativa a temperaturas más altas, y existe la posibilidad de contaminación cruzada debido a la difusión de materiales entre la película depositada y el sustrato, lo que limita los posibles sustratos disponibles para su uso.

El proceso de recocido, que implica exponer un material a una temperatura alta para cristalizarlo, es potencialmente aplicable siempre que un material depositado no sea suficientemente cristalino. La temperatura requerida dependerá del material, pero generalmente es de al menos 500 °C y puede ser significativamente mayor, y la capa cristalina resultante puede ser de baja calidad. Como ejemplo, el material del cátodo óxido de litio-manganeso-níquel (LMNO; $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$) se cristalizó por recocido de películas delgadas sometidas a pulverización catódica, pero las capas resultantes son policristalinas y están compuestas de granos con diámetros entre 50-150 nm. También se ha demostrado que las películas contienen varias fases de impurezas (Baggetto et al., *J Power Sources* 211 (2012) 108-118).

Además, el recocido es de una complejidad indeseable y es particularmente problemático en la fabricación de una batería completa u otro dispositivo en capas. Como se discutió, las baterías de estado sólido a base de materiales de última generación requieren electrodos cristalinos (tales como cátodos hechos de LiCoO_2 , LiMnO_4 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$) y electrolitos amorfos (como LiPON). Este requisito significa que generalmente ha sido necesario recocer el cátodo antes de la deposición de la capa de electrolito para evitar la cristalización del electrolito. Esta etapa requiere tiempo y energía para proporcionar suficiente cristalización. Además, generalmente se requieren una o más etapas de procesamiento a alta temperatura (por ejemplo, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{O}_4$: 550-750 °C para PLD (Wang, Y., et al., *Electrochimica Acta*, (2013), 102(0), 416-422) y múltiples recocidos a 750-800 °C para la síntesis sol-gel y en estado sólido (Zhong, Q., et al., *J. Electrochem. Soc.*, (1997), 144(1), 205-213), limitando de este modo los componentes tales como el sustrato a los compatibles con dicho procesamiento a alta temperatura. Además, tal proceso evita la deposición de una celda adicional sobre una existente para producir una pila de celdas, ya que cualquier electrolito amorfo ya depositado también debe ser recocido, provocando la cristalización. Tal cristalización es conocida por causar una reducción drástica en la conductividad iónica del electrolito del estado de la técnica, LiPON. Se sabe que la conductividad del LiPON cristalino es siete órdenes de magnitud menor que la del material amorfo (Bates et al. *Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the Y-Li3P04 Structure. Journal of Solid State Chemistry* 1995, 115, (2), 313-323). Otros problemas asociados con dicho procesamiento a alta temperatura incluyen la deslaminación y el craqueo de capas individuales.

Se han propuesto técnicas para abordar estos problemas. Por ejemplo, se ha demostrado que proporcionando un haz de iones enfocado es posible depositar películas cristalinas in situ (WO 2001/73883). En este caso, los adátomos (definidos en este caso como una partícula, molécula o ion de material que aún no se ha formado en una estructura o película) de un material de cátodo se depositaron en el sustrato mientras que un segundo flujo de iones suministraba energía al material del cátodo. Un flujo del segundo material proporcionó energía al primer material para contribuir al crecimiento de un material cristalino deseable. Esto se ha demostrado para el LiCoO_2 como cátodo. En el caso del LiCoO_2 , se utilizó un haz de iones de O_2 . Se observa que este haz de oxígeno tiene dos funciones, ambas controlan la cristalización y la estequiometría del LiCoO_2 (EP 1.305.838). El haz de iones aborda tres problemas existentes en la preparación de películas delgadas: el del control de la composición, el de la preparación de películas densas y el de la cristalización de las películas resultantes.

Sin embargo, el haz de iones es un aspecto complicado del proceso.

Volviendo al componente electrolito de la batería, se han considerado materiales electrolíticos tanto cristalinos como no cristalinos (amorfos). Los materiales cristalinos tales como titanato de litio-lantano (LLTO), tio-LISICONTM, tipo NASICON ($\text{Li}_{1+x}\text{VAl}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$) y $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ generalmente muestran una excelente conductividad iónica (por ejemplo, hasta $1,2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ en el caso del $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$) de modo que parecen ser buenos candidatos para electrolitos. Sin embargo, estos materiales presentan problemas cuando se aplican a sistemas de baterías. En el caso de los óxidos (LLTO, tio-LISICONTM y tipo NASICON), los metales de transición dentro del electrolito son propensos a la reducción, lo que hace que el material presente una conductividad electrónica y, por lo tanto, cortocircuite la batería. Los sistemas de sulfuro, tales como $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, presentan conductividades extremadamente altas, pero son propensos a la descomposición cuando se exponen al aire y al agua, causando la liberación de H_2S tóxico y un deterioro en el rendimiento. Además, tanto los electrolitos cristalinos de óxido como de sulfuro requieren temperaturas de procesamiento extremadamente altas. Por estas razones, los electrolitos cristalinos no se han utilizado en sistemas comerciales de baterías de película delgada.

Los electrolitos amorfos, tales como el oxinitruro de fósforo-litio (LiPON), el silicato de litio y los borosilicatos de litio muestran niveles mucho más bajos de conductividad iónica. Aunque la conductividad óptima de estos materiales es al menos dos órdenes de magnitud menor que la de los materiales cristalinos, se ha determinado que es aceptable si el electrolito tiene menos de $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ de espesor (Julien, C. M.; Nazri, G. A., Chapter 1. *Design and Optimisation of Solid State Batteries. En Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, 1994). LiPON tiene una conductividad iónica aceptable de $3 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ y se ha demostrado que es estable en el aire y cuando se utiliza un ciclo frente al litio. Por estas razones, junto con su facilidad de fabricación, ha sido ampliamente adoptado en la

primera generación de baterías de estado sólido (Bates, J. B.; Gruzalski, G. R.; Dudney, N. J.; Luck, C. F.; Yu, X., Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. *Oak Ridge National Lab and Solid State Ionics* 1993; patente US-5.338.625). La naturaleza amorfa de estos electrolitos es crítica para su rendimiento; el LiPON cristalino tiene una conductividad iónica siete órdenes de magnitud menor que la del material amorfo. Sin embargo, el LiPON amorfo

5 cristalizará a temperaturas inferiores a las que normalmente se necesitan para recocer los materiales del cátodo como LMO (LiMn_2O_4 , óxido de litio y manganeso) y LMNO ($\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, óxido de litio-manganeso-níquel) utilizando técnicas de síntesis estándar, complicando así la fabricación de una batería de película delgada que comprende estos materiales.

10 Por lo tanto, los electrolitos amorfos son de gran interés. Una alternativa al LiPON es el borosilicato de litio amorfo. Se han producido materiales de borosilicato de litio amorfo con conductividad iónica comparable a la de LiPON, pero por métodos que requieren temple rápido (Tatsumisago, M.; Machida, N.; Minami, T., Mixed Anion Effect in Conductivity of Rapidly Quenched $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ Glasses. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (2), 197-201). *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (2), 197-201). Este método sintético da lugar a "placas" irregulares de vidrio, que no son

15 adecuadas para el procesamiento en baterías de película delgada. Se ha intentado la síntesis por pulverización catódica de composiciones similares en películas delgadas, pero éstas no tuvieron éxito, dando como resultado materiales con conductividades significativamente reducidas en comparación con el vidrio templado rápidamente (Machida, N.; Tatsumisago, M.; Minami, T., Preparation of amorphous films in the systems Li_2O_2 and $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ by RF-sputtering and their ionic conductivity. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (1), 135-7).

20 El trabajo previo de los inventores (WO 2013/011326; WO 2013/011327) que muestra la deposición de películas delgadas de materiales de fosfato a partir de elementos constituyentes sugiere que la técnica podría ser posible para otros materiales, tales como el borosilicato de litio. Sin embargo, se ha encontrado que siguiendo el método descrito para fosfatos usando los elementos constituyentes de borosilicato de litio no produce el material de película delgada deseado. Los elementos no pueden reaccionar sobre el sustrato de la manera esperada a partir del trabajo de

25 fosfato de modo que no se crea el compuesto requerido. El uso de oxígeno molecular en lugar de oxígeno atómico supera este problema, sin embargo, la fase de interés de borosilicato de litio solo se logra cuando la temperatura del sustrato es baja (temperatura ambiente). La deposición de borosilicato de litio utilizando oxígeno molecular a temperaturas elevadas da como resultado la formación de LiPt_7 cristalino cuando se deposita sobre sustratos de platino, una fase no deseada. Además, los espectros Raman de los materiales depositados a temperaturas elevadas no exhiben las bandas asociadas con la fase de interés del borosilicato de litio. Además, el borosilicato de litio amorfo resultante cristalizará cuando se someta a las temperaturas elevadas requeridas para producir y procesar

30 otros componentes de una batería, o si la batería se va a utilizar a alta temperatura, destruyendo así sus cualidades electrolíticas.

35 Los esfuerzos necesarios para superar tantas dificultades en los diversos procesos de deposición y las complejidades involucradas en el desarrollo de nuevos materiales significan que la gran mayoría de las baterías de película delgada se limitan a usar LiPON como un electrolito, depositado como una película delgada por pulverización catódica.

40 Claramente son deseables métodos mejorados para fabricar películas delgadas de otros materiales electrolíticos, además existe la necesidad de un método mejorado y simplificado para depositar materiales cristalinos adecuados para su uso como electrolitos en baterías de película delgada. Adicionalmente, las incompatibilidades entre los métodos para formar materiales cristalinos y amorfos deben abordarse de manera que se pueda mejorar la

45 fabricación y el rendimiento de las baterías de película delgada y otros dispositivos de película delgada en capas.

Sumario de la invención

50 Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método de deposición en fase de vapor para preparar una estructura de película delgada multicapa, comprendiendo el método: proporcionar una fuente de vapor de cada elemento componente de un compuesto destinado a una primera capa y un compuesto destinado a una segunda capa, en el que las fuentes de vapor comprenden al menos una fuente de litio, una fuente de oxígeno, una fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio y una fuente o fuentes de uno o más metales de transición; calentar un sustrato a una primera temperatura; co-depositar elementos componentes de al menos las

55 fuentes de vapor de litio, oxígeno y el uno o más metales de transición sobre el sustrato calentado en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino; calentar el sustrato a una segunda temperatura; y co-depositar elementos componentes de al menos las fuentes de vapor de litio, oxígeno y el uno o más elementos formadores de vidrio sobre el sustrato calentado en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo; en el que la primera temperatura y la segunda temperatura están dentro de un intervalo de temperatura de sustancialmente 170 °C o menos.

60 Esta técnica de deposición en fase de vapor no solo proporciona un método muy simple para formar compuestos de óxido de metal de transición que contienen litio cristalinos y compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio amorfos por derecho propio, sino que proporciona un medio excelente para depositar capas de los dos materiales durante un solo proceso de una manera que no sea perjudicial para ninguno de los materiales. Esto se deriva del

5 uso de temperaturas de sustrato que son sustancialmente las mismas para depositar las diferentes capas; el intervalo de temperatura abarca condiciones de deposición apropiadas para ambos materiales amorfos y cristalinos, pero es lo suficientemente pequeño como para permitir que se eviten temperaturas extremas potencialmente perjudiciales. Además, las energías de las partículas evaporadas de las fuentes de vapor son significativamente más bajas que las energías de las partículas encontradas en técnicas conocidas, como la pulverización catódica, y la menor energía de las partículas evita la formación de acúmulos, reduce la rugosidad y proporciona superficies lisas y no dañadas a las capas. Si bien es claramente de beneficio general, esta ventaja es crítica cuando se depositan capas de material dentro de dispositivos que pueden estar compuestos por una película delgada con espesores inferiores a 1 μm . Por lo tanto, se pueden producir películas delgadas de alta calidad con una estructura física y química precisa, y se pueden fabricar fácilmente estructuras y dispositivos de película delgada multicapa que incorporan capas de materiales tanto amorfos como cristalinos.

15 Hay otras ventajas. La deposición de una de las capas directamente en la forma cristalina reduce la complejidad del procesamiento en comparación con las técnicas de deposición conocidas que requieren un recocido posterior o un haz de iones para producir la cristalización. Por ejemplo, los métodos de la presente invención simplifican el método de síntesis conocido descrito en el documento EP1.305.838 al eliminar el requisito de que una fuente secundaria proporcione material energizado en un sitio adyacente a la ubicación de la deposición.

20 Las capas pueden ser depositadas en cualquier orden. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino se deposita antes de la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo, mientras que en otras realizaciones la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo se deposita antes de la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino.

25 En algunas realizaciones, el intervalo de temperatura puede ser sustancialmente de 180 °C a 350 °C.

30 También pueden acomodarse intervalos de temperatura más pequeños, de modo que, por ejemplo, las temperaturas primera y segunda pueden estar dentro de un intervalo de sustancialmente 150 °C o menos, o sustancialmente 100 °C o menos, o sustancialmente 75 °C o menos, o sustancialmente 50 °C o menos, o sustancialmente 25 °C o menos, o sustancialmente 10 °C o menos, o sustancialmente 5 °C o menos. Estos dan un proceso efectivamente casi isotérmico, donde dos o más capas pueden depositarse a temperaturas similares. Como alternativa, el proceso puede ser isotérmico, de modo que la primera temperatura y la segunda temperatura son sustancialmente iguales. Cualquiera de estas opciones mejora mucho sobre las técnicas conocidas para fabricar películas delgadas amorfas y cristalinas, que pueden requerir temperaturas que difieren en 500 °C o más.

35 Como ejemplos, la primera temperatura puede ser sustancialmente 350 °C y la segunda temperatura puede ser sustancialmente 225 °C, o la primera temperatura y la segunda temperatura pueden ser ambas sustancialmente de 225 °C.

40 La fuente o fuentes de uno o más metales de transición pueden comprender una fuente de manganeso de modo que el compuesto de óxido de metal que contiene litio cristalino es óxido de litio-manganeso, o una fuente de manganeso y una fuente de níquel de modo que el compuesto óxido de metal que contiene litio cristalino es óxido de litio-manganeso-níquel.

45 Como alternativa, la fuente o fuentes de uno o más metales de transición pueden comprender una fuente de cada uno de uno o más de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, lutecio, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro y mercurio. De particular interés para depositar materiales adecuados para cátodos y ánodos son cobalto, níquel, manganeso, hierro, vanadio, molibdeno, titanio, cobre y zinc.

50 Las fuentes de vapor pueden comprender además una fuente de nitrógeno, de modo que el compuesto amorfo puede ser un compuesto de oxinitruro que contiene litio.

55 La fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio pueden comprender una fuente de boro y una fuente de silicio de modo que el compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo es borosilicato de litio, o la fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio pueden comprender una fuente de boro y una fuente de silicio, mientras que las fuentes de vapor comprenden además una fuente de nitrógeno, de modo que el óxido u oxinitruro amorfo que contiene litio es borosilicato de litio dopado con nitrógeno.

60 En otras realizaciones, el compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo puede ser un silicato de litio, un silicato de oxinitruro de litio, un borato de litio o un borato de oxinitruro de litio. Sin embargo, no se excluyen otros óxidos y oxinitruros que contienen litio, y se pueden proporcionar las consiguientes fuentes de vapor apropiadas. Por ejemplo, la fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio pueden comprender fuentes de uno o más de boro, silicio, germanio, aluminio, arsénico y antimonio.

65

5 En algunas realizaciones, la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo puede depositarse sobre la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino. La capa de compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino puede depositarse para formar un cátodo de una batería de película delgada y la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo puede depositarse para formar un electrolito de una batería de película delgada.

10 El método puede comprender además formar una o más capas adicionales sobre la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y/o la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo.

15 El método de deposición en fase de vapor puede ampliarse, de modo que al menos se forme una capa co-depositando elementos componentes de un compuesto destinado a la capa adicional a partir de fuentes de vapor de cada elemento componente sobre el sustrato en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar una capa del compuesto destinado a la capa adicional. El sustrato se calienta a una tercera temperatura cuando se forma la tercera capa, y la primera temperatura, la segunda temperatura y la tercera temperatura pueden estar dentro de un intervalo de temperatura de sustancialmente 170 °C o menos. La primera temperatura, la segunda temperatura y la tercera temperatura pueden ser sustancialmente iguales.

20 La capa de compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino puede depositarse para formar un cátodo de una batería de película delgada, la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo puede depositarse para formar un electrolito de una batería de película delgada y la una o más capas adicionales pueden comprender al menos un ánodo de una batería de película delgada.

25 Además, la capa de compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino puede depositarse para formar un cátodo de una primera batería de película delgada, la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo puede depositarse para formar un electrolito de la primera batería de película delgada y la una o más capas adicionales pueden comprender al menos un ánodo de la primera batería de película delgada y un cátodo, electrolito y ánodo de una segunda batería de película delgada formadas en la primera batería de película delgada para formar una pila de batería.

30 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un método para fabricar una batería, que comprende depositar un cátodo de la batería como una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y un electrolito de la batería como una capa de compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo usando un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con el primer aspecto.

35 Un tercer aspecto de la presente divulgación se refiere a una batería que comprende un cátodo en forma de una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y un electrolito en forma de una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo, depositándose el cátodo y el electrolito usando un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con el primer aspecto.

40 Un cuarto aspecto de la presente divulgación se refiere a un dispositivo electrónico que comprende una batería que tiene un cátodo en forma de una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y un electrolito en forma de una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo, depositándose el cátodo y el electrolito usando un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con el primer aspecto.

45 Un quinto aspecto de la presente divulgación se refiere a una muestra que comprende una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo depositado sobre un sustrato usando un método de deposición en fase de vapor según el primer aspecto.

50 Un sexto aspecto de la presente divulgación se refiere a un apilamiento de baterías que comprende una primera celda de película delgada y al menos una segunda celda de película delgada apilada sobre la primera celda de película delgada, en el que cada celda de película delgada comprende un cátodo que comprende una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y un electrolito que comprende una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo. El compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino puede comprender óxido de litio-manganeso u óxido de litio-manganeso-níquel. El compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo puede comprender borosilicato de litio o borosilicato de litio dopado con nitrógeno.

60 Breve descripción de los dibujos

Para una mejor comprensión de la invención y para mostrar cómo se puede llevar a cabo la misma, ahora se hace referencia a modo de ejemplo a los dibujos adjuntos en los que:

65 La Figura 1 muestra una representación esquemática de un ejemplo de aparato adecuado para implementar un método de acuerdo con las realizaciones de la invención;

La Figura 2 muestra los espectros Raman de muestras de material depositado de acuerdo con un método de la técnica anterior y un método de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 3 muestra una medición de difracción de rayos X de una muestra de borosilicato de litio depositado de acuerdo con una realización de la invención;

5 La Figura 4 muestra un espectro de impedancia de una muestra de borosilicato de litio depositado de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 5 muestra una medición por difracción de rayos X de una muestra de borosilicato de litio dopado con nitrógeno depositado de acuerdo con una realización de la invención;

10 La Figura 6 muestra un espectro de impedancia de una muestra de borosilicato de litio dopado con nitrógeno depositado de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 7 muestra medidas de difracción de rayos X de muestras de óxido de litio-manganeso depositado de acuerdo con las realizaciones de la invención;

La Figura 8 muestra medidas de difracción de rayos X de muestras de óxido de litio-manganeso-níquel depositado de acuerdo con las realizaciones de la invención;

15 La Figura 9 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de muestras de óxido de litio-manganeso depositado de acuerdo con una realización de la invención en comparación con imágenes de las superficies de muestras preparadas mediante un método de la técnica anterior;

La Figura 10 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de muestras de óxido de litio-manganeso-níquel depositado de acuerdo con una realización de la invención en comparación con imágenes de las superficies de muestras preparadas mediante un método de la técnica anterior;

20 La Figura 11 muestra una vista en sección transversal esquemática de un ejemplo de una batería de película delgada de estructura convencional;

La Figura 12 muestra un gráfico de voltaje y corriente frente al tiempo para ciclos de carga/descarga de una batería de película delgada que tiene un electrolito de borosilicato de litio y depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;

25 La Figura 13 muestra un gráfico de mediciones de la capacidad de descarga de la misma batería.

La Figura 14 muestra curvas de descarga medidas a partir de muestras de óxido de litio-manganeso en una semicelda y depositado de acuerdo con una realización de la invención;

30 La Figura 15 muestra medidas de capacidad tomadas de muestras de óxido de litio-manganeso en una semicelda y depositado de acuerdo con una realización de la invención, a diferentes tasas de descarga;

La Figura 16 muestra curvas de descarga medidas a partir de baterías que tienen un cátodo de óxido de manganeso de litio y depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 17 muestra un gráfico de capacidades de descarga medidas en más de 50 ciclos de una batería que tiene un cátodo de óxido de litio-manganeso y depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;

35 La Figura 18 muestra una medición de la voltametría cíclica de una semicelda que tiene un cátodo de óxido de litio-manganeso-níquel y depositado de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 19 muestra una curva de descarga medida en la celda presentada en la Figura 18;

40 La Figura 20 muestra curvas de carga y descarga medidas en baterías que tienen un cátodo de óxido de litio-manganeso-níquel y depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención;

Las Figuras 21(a) y 21 (b) muestran respectivamente una imagen de microscopio electrónico de barrido de una pila de dos celdas fabricada de acuerdo con las realizaciones de la invención, y una representación esquemática de las capas en esta pila;

45 La Figura 22 muestra un gráfico de los datos de difracción de rayos X medidos a partir de la pila de celdas de la Figura 21;

La Figura 23 muestra una representación esquemática de una vista lateral de una pila de dos celdas; y

La figura 24 muestra una curva de carga y descarga medida en baterías que tienen un cátodo de óxido de litio-manganeso-níquel y depositado mediante un método de acuerdo con una realización de la invención

50 Descripción detallada

La presente invención proporciona un método para depositar secuencialmente al menos dos capas de película delgada de una estructura de película delgada mediante deposición en fase de vapor. Las al menos dos capas comprenden compuestos que contienen litio, uno amorfo y otro cristalino. Cada elemento componente del compuesto de cada capa se proporciona como un vapor de una fuente respectiva, y los vapores del elemento componente para una primera capa se co-depositan sobre un sustrato calentado común. Los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar el compuesto de la primera capa. Los vapores del elemento componente para una segunda capa se co-depositan a continuación sobre el sustrato calentado, donde los elementos reaccionan para formar el compuesto de la segunda capa.

60 Una de las capas comprende un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino. Otra capa comprende un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo.

65 En el contexto de esta divulgación, el término "elemento" significa "elemento de la tabla periódica". Los compuestos de óxido de metal de transición que contienen litio cristalinos formados de acuerdo con la invención comprenden, por lo tanto, elementos componentes que incluyen litio (Li), oxígeno (O) y uno o más metales de transición. Otros

5 elementos componentes dependerán del compuesto cristalino particular que se esté formando. Los compuestos de óxido u oxinitruro que contienen litio amorfos formados de acuerdo con la invención comprenden elementos componentes que incluyen litio (Li) y oxígeno (O) en el caso de compuestos de óxido y litio (Li), oxígeno (O) y nitrógeno (N) en el caso de compuestos oxinitruro. Adicionalmente, uno o más de los elementos componentes comprenden elementos formadores de vidrio.

10 Otros elementos componentes dependerán del compuesto amorfo particular que se está formando. En todos los casos, tanto para los compuestos cristalinos como amorfos, cada elemento en el compuesto se proporciona por separado en forma de vapor (o combinado en una mezcla de vapor o plasma, si corresponde) y cada vapor para la primera capa se deposita sobre un sustrato común, seguido de la deposición de cada vapor para la segunda capa sobre el mismo sustrato.

15 También en el contexto de esta divulgación, la expresión “compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio” significa “un compuesto que contiene litio, oxígeno, uno o más metales de transición y posiblemente uno o más de otros elementos”. La expresión “compuesto de óxido que contiene litio” significa “un compuesto que contiene litio, oxígeno y uno o más de otros elementos” y la expresión “compuesto de oxinitruro que contiene litio” significa “un compuesto que contiene litio, oxígeno, nitrógeno y uno o más de otros elementos”. “Un compuesto” es “una sustancia o material formado por la combinación de dos o más elementos en proporciones fijas mediante una reacción química”.

20 En el contexto de esta divulgación, el término “cristalino” significa “un sólido que tiene una disposición interna regular de átomos, iones o moléculas característica de los cristales”, es decir, que tiene un orden de largo alcance en su retícula. Se ha encontrado que, de acuerdo con los métodos de la presente invención, un compuesto deseado puede depositarse en forma cristalina a temperaturas moderadas (descrito más adelante) cuando uno o más de los elementos componentes a partir de los cuales se deposita el compuesto es un elemento metal de transición. En el contexto de esta divulgación, un “metal de transición” significa “cualquier elemento en el bloque d de la tabla periódica, siendo los grupos 3 a 12 de la tabla periódica, más cualquier elemento de la serie de los lantánidos y actínidos de bloque f (también conocidos como “metales de transición internos”). Los metales de transición con un número atómico de 72 y menos son de particular interés, debido a su menor tamaño y peso; estos son escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, lutecio y hafnio, especialmente cobalto, níquel, manganeso, hierro, vanadio, molibdeno, titanio, cobre y zinc para su uso en materiales destinados como electrodos. Sin embargo, los metales de transición más pesados, como tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio y más, no están excluidos.

35 Además en el contexto de esta divulgación, el término “amorfo” significa “un sólido que no es cristalino”, es decir, que no tiene un orden de largo alcance en su retícula. Se ha encontrado que, de acuerdo con los métodos de la presente invención, un compuesto deseado puede depositarse en forma amorfa a las temperaturas del sustrato de la invención si uno o más de los elementos componentes a partir de los cuales se deposita el compuesto es un elemento formador de vidrio. Ejemplos de elementos formadores de vidrio incluyen boro (B), silicio (Si), germanio (Ge), aluminio (Al), arsénico (As) y antimonio (Sb) (Varshneya, A.K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, página 33).

45 La Figura 1 muestra una representación esquemática de un ejemplo de aparato 10 adecuado para implementar un método de realización de la invención. La deposición se lleva a cabo dentro de un sistema de vacío 12, que puede ser un sistema de ultra alto vacío. Un sustrato 14 de un material deseado (dependiendo del propósito pretendido de las capas de película delgada depositadas) se monta dentro del sistema de vacío 12, y se calienta por encima de la temperatura ambiente usando un calentador 16. La temperatura se analiza más adelante. También dentro del sistema de vacío hay una pluralidad de fuentes de vapor, una fuente para cada uno de los elementos componentes en cada uno de los compuestos de película delgada deseados. Una primera fuente de vapor 20 comprende una fuente de oxígeno atómico, tal como una fuente de plasma de oxígeno. Una segunda fuente de vapor 22 comprende una fuente de vapor de litio. Estas se usan tanto para los compuestos cristalinos como para los amorfos. Para el óxido u oxinitruro que contiene litio, una tercera fuente de vapor 24 comprende una fuente de vapor de un elemento formador de vidrio, mientras que la cuarta fuente de vapor 26 comprende una fuente de cualquier otro elemento componente del compuesto deseado.

55 Para el óxido de metal de transición que contiene litio, una quinta fuente de vapor 28 comprende una fuente de vapor de un elemento de metal de transición. La sexta fuente de vapor 30 puede comprender una fuente de un elemento de metal de transición adicional, dependiendo de los elementos componentes del compuesto de óxido de metal de transición deseado. Entonces, para cualquier capa, se puede incluir opcionalmente cualquier cantidad de otras fuentes de vapor (tales como 32, 34 y 36, mostradas en líneas discontinuas) dependiendo del número de elementos comprendidos en los materiales compuestos de interés. Por ejemplo, si el compuesto amorfo es un compuesto de oxinitruro, una de las fuentes de vapor puede ser una fuente de nitrógeno. Como alternativa, en un caso en el que se proporciona oxígeno a partir de una fuente de plasma, el nitrógeno puede introducirse a través de la fuente de plasma para crear un plasma mixto de nitrógeno-oxígeno.

La naturaleza de cada fuente de vapor dependerá del elemento que emita, y también de la cantidad de control requerido sobre la tasa de emisión o flujo. Una fuente puede ser una fuente de plasma, por ejemplo, particularmente en el caso de la fuente de vapor de oxígeno. Una fuente de plasma suministra oxígeno en fase plasmática, es decir, un flujo de átomos de oxígeno, radicales e iones. La fuente puede ser una fuente de plasma de radiofrecuencia (RF), por ejemplo. El oxígeno atómico es ventajoso cuando se depositan compuestos que comprenden elementos en altos estados de oxidación. El oxígeno puede proporcionarse en otra alternativa usando una fuente de ozono. También se puede usar una fuente de plasma tal como una fuente de plasma de RF para liberar el vapor de componente de nitrógeno, si se va a formar un compuesto de oxinitruro o si el óxido de metal de transición debe contener nitrógeno.

Los evaporadores de haz de electrones y las celdas Knudsen (K-Cells) son otros ejemplos de fuentes de vapor; estos son adecuados para materiales con bajas presiones parciales. En ambos casos, el material se mantiene en un crisol y se calienta para generar un flujo de material. Una celda de Knudsen utiliza una serie de filamentos de calentamiento alrededor del crisol, mientras que en un evaporador de haz de electrones el calentamiento se logra mediante el uso de imanes para dirigir un haz de electrones de alta energía sobre el material.

Otros ejemplos de fuentes de vapor son las celdas de efusión y las fuentes de craqueo. Sin embargo, las realizaciones de la invención eliminan cualquier necesidad de agrietamiento y, por lo tanto, evitan la complejidad inherente al uso de tales fuentes. Otras fuentes de vapor alternativas serán evidentes para la persona experta.

Durante el proceso de deposición, se deposita inicialmente una primera capa 38 de película delgada. Si las capas van a ser parte de una celda de película delgada, la primera capa 38 puede ser una capa de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino destinada a ser un cátodo de la celda. Para lograr esto, se libera un flujo controlado de cada elemento componente en el óxido de metal de transición que contiene litio desde su fuente de vapor respectiva 20, 22, 28 y posiblemente 30-36 sobre el sustrato calentado 14, con lo que los diversos elementos se co-depositan. Los elementos reaccionan sobre el sustrato 14 para formar una capa de película delgada 38 del óxido de metal de transición que contiene litio cristalino.

A continuación, se deposita una segunda capa de película delgada 40. En el ejemplo de una batería, la segunda capa puede ser una capa de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo destinada a ser un electrolito de la celda. Para lograr esto, el sustrato 14 se calienta a la misma temperatura o a una temperatura similar (discutida más adelante) como la usada para depositar la primera capa 38, y un flujo controlado de cada elemento componente en el óxido u oxinitruro que contiene litio es liberado de su fuente de vapor respectiva 20, 22, 24 y posiblemente 26 y/o 32-36 sobre el sustrato calentado 14 después de lo cual los diversos elementos se co-depositan. Los elementos reaccionan sobre el sustrato para formar una capa de película delgada 40 del óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo, encima de la capa de película delgada 38 del óxido de metal de transición que contiene litio cristalino.

De acuerdo con algunas realizaciones, la primera y la segunda capas pueden depositarse en otras configuraciones y órdenes, por ejemplo, el material amorfo primero seguido por el material cristalino en segundo lugar. Las capas pueden estar una encima de la otra o una al lado de la otra. Además, se pueden añadir otras capas de película delgada si se desea. En el caso de una batería, puede depositarse una capa de ánodo sobre una capa de electrolito tal como se ha descrito anteriormente. El método descrito anteriormente puede usarse para depositar una capa o capas in situ, si se incluyen fuentes de vapor apropiadas de los elementos requeridos dentro del sistema de vacío 12. En otra alternativa, podrían emplearse técnicas de deposición previamente conocidas. Además, las capas previamente depositadas pueden estar ya presentes en el sustrato 14 antes de que las capas cristalinas y amorfas descritas se depositen de las fuentes de vapor.

Dependiendo de la configuración deseada de la estructura de película delgada, puede ser deseable usar una o más máscaras para definir cada capa mientras está depositada. Por conveniencia en el manejo, se puede permitir que el sustrato se enfríe después de depositar una primera capa de modo que una máscara usada para esa capa se pueda intercambiar por una máscara necesaria para una segunda capa. En otras realizaciones, puede preferirse mantener el sustrato a la temperatura de deposición o en el intervalo de temperatura de deposición mientras se cambian las máscaras; esto puede ser más rápido y más eficiente.

De acuerdo con la invención, la reacción de los elementos componentes para formar los compuestos de las dos capas se produce en la superficie del sustrato (o la superficie de la capa previa) en lugar de en la fase de vapor antes de la deposición sobre el sustrato. Si bien no se desea estar sujeto a ninguna teoría, se cree que cada elemento componente en forma de vapor colisiona con y se adhiere a la superficie del sustrato calentado, donde los átomos de cada elemento son móviles en la superficie y pueden reaccionar entre sí para formar el compuesto de óxido o oxinitruro.

Realizar el proceso al vacío garantiza que la trayectoria libre media de las partículas en fase de vapor (distancia media recorrida antes de la colisión con otra partícula) que viajan en el vacío desde sus respectivas fuentes sea larga, de modo que la posibilidad de colisiones entre partículas antes de la deposición sobre el sustrato sea mínima. Ventajosamente, por lo tanto, la distancia desde las fuentes al sustrato está dispuesta para ser menor que la trayectoria libre media para aumentar la posibilidad de que las partículas lleguen al sustrato sin colisionar, evitando

de este modo las interacciones en la fase de vapor. La reacción de los elementos componentes se limita por lo tanto a la superficie del sustrato calentado y se mejora la calidad del material compuesto de película delgada.

5 Una ventaja de la invención es que la deposición de los constituyentes de cada compuesto directamente desde los elementos permite el control directo de la composición del compuesto a través de las velocidades de deposición de los elementos componentes. El flujo de cada elemento puede controlarse independientemente mediante el funcionamiento apropiado de su fuente de vapor respectiva de modo que la composición química del compuesto depositado se pueda adaptar de acuerdo con los requisitos exactos, si se desea. El control directo de la estequiometría del compuesto depositado es por lo tanto posible controlando el flujo, y por consiguiente la tasa de deposición, de cada elemento componente. Las técnicas de deposición convencionales tales como la pulverización catódica y la deposición por láser pulsado pueden sufrir una pérdida preferencial de elementos más ligeros, por lo que el control de la proporción de los elementos en el compuesto final es más difícil.

15 Además, la deposición directamente de los elementos componentes elimina la necesidad de objetivos o precursores de pulverización catódica, y se pueden incorporar elementos adicionales directamente sin necesidad de preparar nuevos objetivos de deposición. Además, permite la deposición de películas lisas densas con superficies no dañadas. Las fuentes de vapor tales como las ilustradas anteriormente producen partículas de energía más bajas que las producidas por pulverización catódica; esta energía más baja evita la formación de acúmulos y reduce la rugosidad superficial de la película delgada depositada, lo cual también representa un problema con la deposición por láser pulsado.

25 Es importante destacar que la invención permite la deposición directa de óxidos de metales de transición ricos en litio cristalinos. El carácter cristalino hace que los compuestos sean adecuados para su uso como electrodos, particularmente cátodos, en baterías de película delgada. En condiciones de síntesis convencionales para muestras de película tanto gruesa como delgada, generalmente se necesita una etapa de recocido posterior a la deposición para cristalizar el material, lo que complica el proceso y es incompatible con cualquier material ya depositado que deba permanecer amorfo. La presente invención es por lo tanto beneficiosa al ofrecer una técnica para fabricar cátodos de película delgada a base de litio. Además, la invención permite además la formación de compuestos ricos en litio amorfos en las mismas condiciones que los óxidos de metales de transición que contienen litio cristalinos. La naturaleza amorfa hace que los compuestos sean adecuados para su uso como electrolitos en baterías de película delgada. En condiciones sintéticas convencionales para muestras de película tanto gruesa como delgada, se sabe que estos compuestos cristalizan, lo que perjudica su eficacia como electrolitos. La presente invención es, por lo tanto, beneficiosa ya que ofrece una técnica para fabricar electrolitos de película delgada a base de litio. La formación de materiales de cátodo cristalino y materiales electrolíticos amorfos en las mismas condiciones y de algunas de las mismas fuentes de elementos ofrece una técnica muy atractiva para simplificar y mejorar la fabricación de estructuras de película delgada en capas tales como baterías. Las dos capas se pueden depositar secuencialmente dentro del mismo aparato sin etapas de proceso adicionales necesarias para esos componentes.

40 Una característica importante de la invención es el calentamiento del sustrato y el hecho de que dos capas diferentes (cristalina y amorfa) puedan depositarse directamente una después de la otra a la misma o similar temperatura del sustrato. Esto no solo simplifica el proceso para depositar las capas, sino que pueden eliminarse los problemas relacionados con el calentamiento ya que no hay necesidad de recocer el material del cátodo para producir la cristalización mientras se evita el calentamiento del material electrolítico para retener su carácter amorfo.

45 En invenciones anteriores de los inventores (WO 2013/011326, WO 2013/011327), que muestran la síntesis de materiales de película delgada que contienen fósforo amorfos mediante la deposición directa de los elementos constituyentes sobre un sustrato a temperatura ambiente, se sugería que la técnica podría ser posible para otros materiales, por ejemplo, vidrios ricos en litio. Un candidato de interés fue el borosilicato de litio, debido a su idoneidad como electrolito cuando está en forma amorfa. Sin embargo, el uso del método conocido para fosfatos con los elementos componentes del borosilicato de litio no produjo la película delgada deseada. En las condiciones descritas en los documentos WO 2013/011326 y WO 2013/011327, los elementos componentes no reaccionan sobre el sustrato de la manera esperada y no se crea el compuesto requerido. Se encontró una solución insatisfactoria al reemplazar el oxígeno atómico por oxígeno molecular; aunque esto produjo el borosilicato de litio amorfo deseado a temperatura ambiente, el material amorfo cristalizará a las temperaturas más altas usadas en otras etapas de fabricación y procesamiento de la batería, o si la batería se usa a alta temperatura. También existe el riesgo de agrietamiento de la película depositada durante el ciclo de temperatura posterior. Las muestras depositadas a temperatura elevada en presencia de oxígeno molecular no se formaron en la fase requerida. Además, los materiales destinados a ser cátodos se produjeron solo como materiales amorfos, y se requirió una etapa de recocido separada a temperaturas en el intervalo de 350 °C a 750 °C para producir materiales de cátodo cristalinos.

60 El cambio de estado de amorfo a cristalino a altas temperaturas es bien conocido, y se emplea deliberadamente en el proceso de recocido para fabricar materiales cristalinos mediante el calentamiento de materiales amorfos. Por lo tanto, se entiende convencionalmente que las temperaturas altas deberían evitarse en entornos en los que un material necesita retener un carácter amorfo.

- En consecuencia, es un resultado sorprendente e inesperado que las muestras de óxidos y oxinitruros que contienen litio amorfos se puedan fabricar con éxito depositando elementos componentes en fase de vapor directamente sobre un sustrato que se ha calentado. Se esperaría que el calentamiento hiciera que el compuesto depositado fuera al menos parcialmente cristalino, pero de acuerdo con la presente invención este no es el caso. Se ha encontrado que el calentamiento del sustrato a aproximadamente 180 °C o más cuando uno o más de los elementos componentes es un elemento formador de vidrio crea las condiciones necesarias para que los elementos componentes reaccionen con éxito en la superficie del sustrato para formar el compuesto, pero no hace que el compuesto cristalice. Se forman compuestos amorfos estables y de buena calidad con propiedades útiles.
- 5
- 10 Cuando se requieren materiales cristalinos y se aplica el recocido a materiales amorfos de acuerdo con técnicas convencionales, generalmente se usan temperaturas muy altas, y la etapa separada adicional añade complejidad a la fabricación de materiales cristalinos. Como alternativa, la cristalización a veces se puede estimular calentando el sustrato durante la deposición, pero de nuevo, se emplean temperaturas muy altas. Por ejemplo, las películas delgadas de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LMNO) cristalinas se han depositado utilizando PLD a temperaturas de sustrato entre 15 550 °C y 750 °C, pero todavía se requería un recocido posterior durante una hora a la misma temperatura (Wang et al. *Electrochimica Acta* 102 (2013) 416-422).

Por lo tanto, es aún más sorprendente que las muestras de óxidos de metales de transición que contienen litio cristalinos puedan fabricarse con éxito depositando elementos componentes en fase de vapor directamente sobre un sustrato moderadamente calentado. "Moderado" en este contexto se define como un intervalo de temperaturas de entre aproximadamente 150 °C y 350 °C. Estas temperaturas son mucho más bajas que las temperaturas usadas convencionalmente para producir una cristalización de calidad suficiente mediante recocido y también mucho menores que las temperaturas del sustrato presentadas hasta la fecha que se han usado para estimular la cristalización durante la deposición mediante otras técnicas. Se ha encontrado que proporcionar elementos componentes que incluyen litio, oxígeno y uno o más metales de transición y calentar el sustrato entre 150 °C y 350 °C crea las condiciones necesarias para que los elementos componentes reaccionen con éxito en la superficie del sustrato para formar el compuesto directamente en la forma cristalina. Se forman compuestos cristalinos estables y de buena calidad con propiedades útiles.

20

25

Por lo tanto, tenemos dos resultados inesperados: la producción de materiales amorfos a temperaturas superiores a las esperadas y la producción de materiales cristalinos a temperaturas inferiores a las esperadas. Si bien estos resultados son importantes por sí mismos, un beneficio particular es que los intervalos de temperatura para los dos materiales coinciden y se superponen. Por lo tanto, está disponible la atractiva disposición de depositar una capa de material cristalino y una capa de material amorfo directamente sobre el mismo sustrato durante el mismo procedimiento de fabricación y usando el mismo aparato, mientras que se evitan las altas temperaturas que tienen un efecto perjudicial sobre ambas estructuras de película delgada en capas y materiales amorfos.

30

35

Resultados experimentales

Ahora presentaremos una serie de resultados experimentales que demuestran la fabricación exitosa de materiales cristalinos y amorfos utilizando el método de deposición descrito directamente de las fuentes de vapor de los elementos componentes sobre un sustrato calentado. Se dan ejemplos de varios materiales solos, para mostrar que se pueden lograr las propiedades deseadas para su uso con éxito como cátodos y electrolitos, más ejemplos de capas de los materiales depositados en estructuras de batería a partir de las cuales se obtienen mediciones que muestran el funcionamiento exitoso de la batería.

40

45

Materiales amorfos

Borosilicato de litio

50 Consideréese el borosilicato de litio ($\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{BO}_3$) como un ejemplo de compuesto de óxido que contiene litio el cual, en forma amorfa, proporciona un buen material electrolítico. De acuerdo con las realizaciones de la invención, este material se forma a partir de los elementos componentes litio, oxígeno y dos elementos formadores de vidrio, boro y silicio. Se fabricaron varias muestras de borosilicato de litio a un intervalo de temperaturas de sustrato usando la deposición en fase de vapor de estos elementos componentes de acuerdo con las realizaciones descritas anteriormente y se caracterizaron usando espectroscopía Raman para determinar su estructura y propiedades. Las deposiciones se llevaron a cabo en un sistema de deposición física en fase de vapor (PVD) que se ha descrito previamente en la bibliografía (Guerin, S. y Hayden, B. E., *Journal of Combinatorial Chemistry* 8, 2006, páginas 66-73). Excluyendo la temperatura del sustrato, todas las muestras se depositaron en condiciones idénticas, utilizando una fuente de plasma de oxígeno como fuente de oxígeno atómico. Los materiales de óxido, silicato de litio y borato de litio requieren los estados de oxidación más altos de silicio y boro (4+ y 3+ respectivamente) y el uso de oxígeno atómico en lugar de oxígeno molecular elimina la etapa de disociación necesaria para descomponer el O_2 en 2O y proporciona una especie altamente reactiva para oxidar el silicio y el boro en sus estados de oxidación más altos, como se requiere en los materiales de Li_4SiO_4 y Li_3BO_3 . El litio fue depositado desde una fuente de celdas Knudsen. Tanto el silicio como el boro se depositaron de fuentes de cañones de electrones (E-Gun).

55

60

65

El trabajo inicial se llevó a cabo sin calentamiento (temperatura ambiente, dando una temperatura del sustrato de 29 °C) porque el estado amorfo era la forma deseada del material y se esperaba que el calentamiento produjera la cristalización del material, lo que daría lugar a un deterioro de la conductividad iónica. Sin embargo, la deposición llevada a cabo usando incluso el mayor flujo de oxígeno atómico a temperatura ambiente no dio como resultado el material de interés. La falta de la reacción química requerida significaba que no se formaba borosilicato de litio en el sustrato.

Sorprendentemente, se descubrió que el borosilicato de litio amorfo se formaba cuando el sustrato se calentaba durante la deposición, dando como resultado un material con la estructura requerida y que exhibía una alta conductividad iónica adecuada para su uso como un electrolito. El efecto de las diferentes temperaturas del sustrato durante la deposición se investigó a continuación. La medición de los espectros Raman permitió el control de las fracciones de silicato y borato como una función de la temperatura de deposición, permitiendo así determinar la composición de la película delgada.

La Tabla 1 resume los resultados de estos estudios, en los cuales el borosilicato de litio se considera como un sistema ternario Li-B-Si-O. No se observaron enlaces B-O ni Si-O dentro de las muestras depositadas a temperaturas entre 29 °C y 150 °C, lo que indica que no se formó borosilicato de litio. Se observó que los materiales depositados entre 200 °C y 275 °C exhibían los restos de silicato y borato deseados (Si-O y B-O). Se observó un cambio menor en la composición (proporción de los diversos elementos componentes: litio, oxígeno, boro y silicio) a 275 °C debido a la pérdida de litio a esta temperatura elevada.

Temperatura/°C	Composición	B-O	Si-O
29	-	No observado	No observado
50-150	Sin cambio	No observado	No observado
150	Sin cambio	No observado	No observado
200	Sin cambio	<i>Piro-borato, orto-borato, anillo de borato</i>	Dímero de Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , cadena de SiO ₃ ²⁻ , lámina de Si ₂ O ₅ ²⁻
225	Sin cambio	<i>Piro-borato, orto-borato, anillo de borato</i>	Dímero de Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , cadena de SiO ₃ ²⁻ , lámina de Si ₂ O ₅ ²⁻
275	Pérdida menor de Li (<5 a %)	<i>Piro-borato, orto-borato, anillo de borato</i>	Dímero de Si ₂ O ₇ ⁶⁻ , cadena de SiO ₃ ²⁻ , lámina de Si ₂ O ₅ ²⁻

Tabla1

Los resultados de la Tabla 1 demuestran que una temperatura del sustrato de 150 °C o inferior no produce una película delgada de borosilicato de litio, mientras que una temperatura del sustrato de 200 °C o superior permite la formación de borosilicato de litio cuando se usa una fuente de plasma de oxígeno. A partir de estas y otras medidas, los inventores han concluido que calentar el sustrato a una temperatura de aproximadamente 180 °C o superior es suficiente para permitir que se produzca la reacción química requerida sobre la superficie del sustrato de modo que se forme el compuesto amorfo deseado. Con respecto a un límite de temperatura superior, sin ajustar las fuentes en este ejemplo, no sería deseable aumentar la temperatura del sustrato por encima de aproximadamente 275 °C debido a la pérdida de litio. Sin embargo, debido al uso de fuentes separadas para los elementos metálicos, la tasa de la fuente de litio podría aumentar para permitir la deposición de material con la composición correcta a temperaturas superiores a 275 °C. El límite superior de temperatura es la temperatura a la que se produciría la cristalización y una disminución simultánea de la conductividad iónica. Sería viable una temperatura del sustrato de hasta aproximadamente 350 °C, ya que esto evitará la cristalización al mismo tiempo que permite compensar la pérdida de litio mediante el ajuste de la fuente. Se espera que el intervalo de temperatura de 180 °C a 350 °C sea aplicable a todos los compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio y elementos formadores de vidrio, de modo que la presente invención proporciona una manera fiable y simple de producir muestras amorfas de estos materiales. Sin embargo, los compuestos de óxidos metálicos que contienen litio cristalinos pueden depositarse con éxito a temperaturas en las partes inferiores de este intervalo (como se analiza más adelante), de modo que cuando se fabrica una batería de película delgada se pueden evitar las temperaturas más altas si se desea.

La Figura 2 muestra los espectros Raman de Li_{0.7}FeB_{0.1}nSi_{0.11} (± 1 at. %) Depositados a temperatura ambiente (29 °C) y a 225 °C, graficados como intensidad contra el número de onda. La línea 40 muestra el espectro a 29 °C y la línea 42 muestra el espectro a 225 °C. A partir de estos, se puede ver que el material depositado a temperatura ambiente no contiene los restos de interés (no se observan bandas en la región de interés). El material depositado a 225 °C presenta bandas que pueden asignarse tanto a los restos de borato como de silicato de interés.

Además, se realizaron mediciones de impedancia en los materiales depositados a 29 °C y a 225 °C. No fue posible determinar la conductividad iónica de los materiales depositados a 29 °C, ya que el material no mostró conductividad iónica. Esto concuerda con la formación despreciable de restos de silicato y borato. Por el contrario, el material depositado a 225 °C exhibió un claro proceso de conducción iónica, con un valor de conductividad de 2 x 10⁻⁶ S cm⁻¹.

¹. La observación de este nivel de conductividad confirma que el material de interés, borosilicato de litio, se ha producido a temperatura elevada y que no se ha producido cristalización debido al calentamiento del material durante la deposición. Si el material se hubiera desvitrificado, la conductividad iónica se reduciría en varios órdenes de magnitud. La difracción de rayos X de este material confirmó que no se había producido la cristalización.

Por lo tanto, se obtiene el resultado inesperado de que se puede formar una película delgada amorfa de un compuesto de óxido que contiene litio sobre un sustrato calentado.

Caracterización adicional de borosilicato de litio amorfo

Como se describe, se prepararon películas delgadas de borosilicato de litio a temperaturas elevadas, que incluyen 225 °C. Contrariamente a las expectativas basadas en el conocimiento de que el calentamiento causa la cristalización, se observó que estas películas delgadas eran amorfas.

La Figura 3 muestra los resultados de las mediciones de difracción de rayos X realizadas para investigar la estructura cristalina del borosilicato de litio. Como puede verse, el gráfico de difracción de rayos X no muestra picos claros que surgen del borosilicato de litio. Más bien, los picos mostrados son atribuibles a los materiales en el sustrato Si/SiO₂/TiO₂/Pt que soporta la película delgada de borosilicato de litio. La Figura 3 incluye patrones de referencia para Pt y TiO₂ (marcados respectivamente con "!" y "**"), lo que indica que los picos observados surgen del sustrato en lugar de la película delgada. La ausencia de picos atribuibles al borosilicato de litio indica que el material depositado es amorfo.

Para analizar aún más las muestras de borosilicato de litio, se realizaron mediciones de impedancia a temperatura ambiente para determinar la conductividad iónica.

La Figura 4 muestra los resultados de las mediciones de impedancia, como un espectro de impedancia de una muestra de borosilicato de litio depositada a una temperatura de sustrato de 225 °C. La composición química de esta película fue Li_{0,77}B_{0,18}Si_{0,05}. A partir de estas mediciones, se determinó que la conductividad iónica era de 3,2 x 10⁻⁶ S cm⁻¹. Esto hace que el material sea adecuado para su uso como un electrolito en una batería de iones de litio y es comparable a la conductividad iónica del material electrolítico de película delgada más comúnmente utilizado actualmente, LiPON (3 x 10⁻⁶ S cm⁻¹).

Borosilicato de litio dopado con nitrógeno

La fabricación descrita anteriormente de borosilicato de litio se modificó para demostrar su flexibilidad y aplicabilidad a la producción de otros compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio. El borosilicato de litio dopado con nitrógeno se produjo mediante la introducción de nitrógeno en la alimentación de gas a la fuente de plasma de oxígeno, para proporcionar un flujo mixto de oxígeno y nitrógeno. El litio, el boro y el silicio se proporcionaron como se describió previamente y la temperatura del sustrato fue de 225 °C. Un intervalo de temperaturas de sustrato similar al demostrado para el borosilicato de litio no dopado también es aplicable a los materiales dopados con nitrógeno, es decir, de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 350 °C, donde un intervalo más estrecho de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 275 °C es probable que produzca un material de calidad de una manera simple, por ejemplo, sin la necesidad de ajustar la pérdida de litio.

La Figura 5 muestra una gráfica de difracción de rayos X medida de la película delgada de borosilicato de litio dopada con nitrógeno resultante. Los picos en el gráfico (marcado con un "! ") son atribuibles al platino del sustrato AlOPt. La ausencia de otros picos indica que la muestra era amorfa y carecía de estructura cristalina.

La Figura 6 muestra un espectro de impedancia de la película delgada de borosilicato de litio dopada con nitrógeno, que tenía una composición de Li_{0,78}B_{0,06}Si_{0,16}. A partir de esta medición, se determina que la conductividad iónica es de 7,76 x 10⁻⁶ S cm⁻¹. Estos resultados demuestran la flexibilidad de este proceso, lo que permite fácilmente el dopado exitoso del borosilicato de litio amorfo con nitrógeno. El dopado demuestra una clara mejora en la conductividad iónica del compuesto desde 3,2 x 10⁻⁶ S cm⁻¹ hasta 7,76 x 10⁻⁶ S cm⁻¹. Esto mejora el rendimiento del material significativamente más allá de lo mostrado anteriormente para el material de electrolito LiPON y por lo tanto proporciona un medio simple y efectivo para mejorar el rendimiento de una batería de estado sólido.

Materiales cristalinos

Como ejemplos, se han fabricado películas delgadas de óxido de litio-manganeso cristalino y óxido de litio-manganeso-níquel cristalino mediante deposición directamente desde los elementos sobre sustratos calentados, como se describió anteriormente.

A menos que se indique lo contrario, las deposiciones se llevaron a cabo dentro de un sistema de ultra alto vacío (UHV) usando la disposición descrita en Guerin, S; Hayden, B. E., *J. Comb. Chem.*, 2006, 8, 66 y el documento WO 2005/035820. Las películas se depositaron en sustratos de zafiro recubiertos con TiO₂ (10 nm) y platino (100 nm) (AlOPt, de Mir Enterprises).

Se sintetizaron películas delgadas de óxido de litio-manganeso y óxido de litio-manganeso-níquel (LMO y LMNO respectivamente) destinadas a ser cátodos a partir de fuentes de litio, manganeso, níquel y oxígeno. El manganeso y el litio fueron depositados desde las celdas de Knudsen. El níquel se depositó desde un evaporador de haz de electrones y el oxígeno fue proporcionado por una fuente de átomos de plasma.

5 Una variedad de muestras de LMO se depositaron a temperaturas de sustrato entre 25°C y 450 °C. Modificando la temperatura del sustrato utilizada, se pudo determinar el umbral para la cristalización y la cristalización del material resultante se mejoró a medida que se elevó la temperatura.

10 La Figura 7 muestra los resultados de las mediciones de difracción de rayos X de muestras de LMO depositado a diferentes temperaturas. La línea 44 representa LMO depositado a temperatura ambiente (25 °C), que no muestra picos claros en los patrones de difracción. Esto es concordante con un material amorfo, como se espera para la deposición a temperatura ambiente. El aumento de la temperatura del sustrato a 150 °C (línea 46) provoca la cristalización, lo que puede verse por el hecho de que el patrón de difracción registrado para esta muestra presenta un pequeño pico en aproximadamente 18,6 °, consistente con el reflejo 111 de LiMn_2O_4 (00-035-0782). La observación de la cristalización por difracción de rayos X a una temperatura de sustrato de solo 150 °C es sorprendente dada la técnica anterior que indica que la deposición de películas delgadas de LMO a temperaturas inferiores a 200 °C da como resultado materiales amorfos de rayos X (Jayanth et al. Appl Nanosci (2012) 2:401-407). Se observa que el aumento de la temperatura del sustrato hasta 250 °C (línea 48) mejora aún más la cristalización, como se muestra por la intensidad de pico mejorada de la reflexión 111. El LMO depositado a 350 °C (línea 50) muestra una mejora adicional en la intensidad máxima en el ángulo.

25 La determinación del ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) para estos picos proporciona una mayor comprensión de la cristalización mejorada. A medida que crecen los cristalitas, el FWHM se reduce debido a que los cristalitas más grandes proporcionan una ordenación mejorada. El LMO depositado a 150 °C exhibe un FWHM de 0,882°. Esto puede traducirse por la ecuación de Scherrer en un tamaño de cristalito aproximado, que en este caso es de aproximadamente 9 nm. El aumento de la temperatura de deposición a 250 °C causa una reducción en el FWHM a 0,583° y un aumento concomitante en el tamaño del cristalito a 14 nm. Un aumento adicional de la temperatura a 350 °C resulta en un FWHM de 0,471° y un tamaño de cristalito de 17 nm.

30 Por lo tanto, se logra material cristalino estructurado de buena calidad a estas temperaturas modestas de sustrato. Esto representa una gran mejora con respecto a las técnicas conocidas, tanto eliminando la necesidad de recocido posterior como la reducción de la temperatura de fabricación en comparación con la necesaria para el recocido.

35 Se prepararon muestras de óxido litio-manganeso-níquel (LMNO) en diversas condiciones utilizando la técnica detallada anteriormente. De nuevo, el material cristalino se depositó con éxito directamente a temperaturas modestas del sustrato. Modificando la temperatura del sustrato utilizada, se puede mejorar la cristalización del material resultante.

40 La figura 8 muestra los resultados de las mediciones de difracción de rayos X de muestras de LMNO depositado a diferentes temperaturas. El material depositado a temperatura ambiente (25 °C), mostrado por la línea 52, no muestra picos claros en los patrones de difracción, lo que concuerda con el material amorfo esperado a esta temperatura. El aumento de la temperatura a 150 °C (línea 54) mejora la cristalización y los patrones de difracción registrados para esta muestra muestran un pequeño pico a aproximadamente 18.6 °, concordante con el reflejo 111 de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (04-015-5905). Se observa que el aumento de la temperatura del sustrato hasta 250 °C (línea 56) mejora aún más la cristalización, como se muestra por la intensidad de pico más grande de la reflexión de 1111. El material depositado a 350 °C (línea 58) muestra una mejora adicional en la intensidad máxima en el ángulo y el LMNO depositado a 450 °C (línea 60) muestra una mejora adicional en la intensidad máxima en el ángulo.

50 La determinación del ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) para estos picos proporciona una mayor visión de la cristalización mejorada. A medida que crecen los cristalitas, el FWHM se reduce debido a que los cristalitas más grandes proporcionan una ordenación mejorada. El LMNO depositado a 150 °C exhibe un FWHM de 0,841°. Esto puede traducirse por la ecuación de Scherrer en un tamaño de cristalito aproximado, que en este caso es de aproximadamente 10 nm. Al aumentar la temperatura de deposición a 250 °C, se produce una ligera reducción en el FWHM a 0,805°, lo que da como resultado un tamaño de cristalito de aproximadamente 10 nm. Incrementos adicionales en la temperatura a 350 °C resultan en un FWHM de 0,511° y un tamaño de cristalito de 16 nm. Las deposiciones llevadas a cabo a 450 °C exhiben un FWHM de 0,447 ° y un tamaño de cristalito de 18 nm.

60 Así, en cuanto al LMO, se puede lograr un LMNO cristalino estructurado de buena calidad con estos sustratos de temperatura moderada. De hecho, las mediciones de difracción de rayos X de LMNO demuestran claramente que es posible depositar LMNO cristalino a temperaturas moderadas significativamente más bajas que las demostradas previamente sin necesidad de volver a recocer, o aplicar energía para una fuente secundaria tal como una fuente de iones. Como comparación se ha demostrado previamente que los procesos de recocido requeridos para producir LMNO cristalino con muestras de sol-gel requieren tres recocidos a 750 °C y un recocido adicional a 800 °C (Zhong, Q., et al., J. Electrochem. Soc., (1997), 144(1), 205-213).

65

Caracterización de la superficie del LMO y LMNO cristalino

La morfología de la superficie de las muestras de LMO y LMNO depositadas de acuerdo con las realizaciones de la presente invención se ha comparado con las depositadas por métodos alternativos, para determinar cualquier mejora.

Las Figuras 9(a)-9(e) muestran algunos de los resultados, en forma de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) a 30 K X de aumento. Las Figuras 9(e) y 9(d) muestran películas delgadas de LMO depositadas de acuerdo con la invención a temperaturas de sustrato de 225 °C y 350 °C respectivamente, mientras que las Figuras 9(a), 9(b) y 9(c) muestran películas delgadas de LMO depositadas usando pulverización catódica de RF a temperaturas de sustrato de 200 °C, 300 °C y 400 °C respectivamente (Jayanth et al., Appl Nanosci (2012) 2: 401-407). Obsérvese que el LMO depositado de acuerdo con la invención tanto a 225 °C como a 350 °C exhibe una rugosidad significativamente reducida en comparación con el depositado por pulverización catódica de RF a 200 °C y 300 °C. Solo se observan un número muy pequeño de características de alrededor de 100 nm de diámetro en una película de LMO depositado de acuerdo con la invención a 350 °C, y aún menos en la película depositada a 225 °C. Estas muestras son significativamente más lisas que las películas depositadas por pulverización catódica; por ejemplo, se puede observar que la película depositada a 300 °C tiene características con diámetros del orden de 1 µm. Las características observadas en películas depositadas por pulverización catódica son generalmente de un orden de magnitud mayor que las observadas en películas depositadas de acuerdo con las realizaciones de la invención, y esto marcará una diferencia significativa cuando estas películas delgadas se ensamblan en dispositivos. Por ejemplo, esta calidad de película mejorada es crítica cuando se depositan múltiples capas delgadas de películas una sobre otra. Si tuviéramos que usar LMO como un cátodo dentro de una batería de estado sólido, sería necesario depositar una capa de electrolito sólido adecuadamente gruesa sobre el LMO para evitar el contacto directo entre el LMO y el ánodo superpuesto causado por protrusiones superficiales que se extienden hacia y a través del electrolito. Una mayor lisura de la capa de LMO como la conseguida mediante el uso de la presente invención permitirá usar una capa más delgada de electrolito, lo que da como resultado una batería de estado sólido más eficiente y una fabricación más barata y más eficiente de esa batería.

Las Figuras 10(a) y 10(b) muestran imágenes comparativas de SEM de muestras de LMNO. Las figuras 10(a) y 10(b) muestran LMNO depositado de acuerdo con la invención a 350 °C, y la Figura 10(b) muestra LMNO depositado por pulverización catódica con magnetrón con un recocido posterior a 700 °C al aire (imagen superior) y 750 °C al aire (imagen inferior) (Baggetto et al., J. Power Sources, (2012), 211, 108-118). Como puede verse a partir de estas imágenes, la muestra fabricada de acuerdo con la invención exhibe una superficie de la película significativamente más lisa y más compacta que las de la técnica anterior depositadas mediante pulverización catódica con un recocido posterior.

Demostraciones de baterías en funcionamiento

La naturaleza amorfa del borosilicato de litio no dopado y dopado y las altas conductividades iónicas que lo acompañan indican que estas películas delgadas son muy adecuadas para su uso como electrolito en una batería de película delgada. De manera similar, los LMO y LMNO cristalinos son adecuados para usar como cátodo. Por lo tanto, se han creado varias semiceldas y baterías de película delgada usando el proceso de deposición en fase de vapor descrito y se caracterizan por mostrar una funcionalidad completa.

La Figura 11 muestra una vista en sección transversal esquemática de un ejemplo de una batería o celda 70 de película delgada de iones de litio de estructura típica. Tales baterías comprenden una serie de capas, generalmente formadas por uno o más depósitos u otros procesos de fabricación. El método de deposición en fase de vapor de la presente invención es ventajoso para esto, ya que los materiales de electrodo y electrolito de buena calidad pueden depositarse directamente sobre un sustrato de temperatura igual o similar. En la batería de ejemplo 70, un sustrato 72 soporta las diversas capas. En orden desde el sustrato, estos son un colector de corriente de cátodo 74, un cátodo 76, un electrolito 78, un ánodo 80 y un colector de corriente de ánodo 82. Una capa de encapsulación protectora 84 se forma sobre las capas. En otros ejemplos, las capas pueden estar dispuestas en el orden opuesto, con la excepción de la capa de encapsulación que, si está incluida, siempre será la última capa.

Resultados experimentales de la batería: electrolito de borosilicato de litio y cátodo de óxido de manganeso

Las muestras que incluyen las capas de cátodo, electrolito y ánodo se fabricaron en experimentos para demostrar las celdas en funcionamiento. En un primer ejemplo, las deposiciones de las tres películas constitutivas de la batería de película delgada (cátodo, electrolito y ánodo) se llevaron a cabo dentro de un sistema de ultra alto vacío sobre sustratos de zafiro recubiertos con TiO₂ (10 nm) y Pt (100 nm) (sustrato AIOpt, de Mir Enterprises). Para el cátodo, se sintetizó una película delgada de óxido de manganeso-litio (LMO) a partir de fuentes de litio, manganeso y oxígeno. El manganeso y el litio se depositaron de las celdas de Knudsen, mientras que el oxígeno fue proporcionado por una fuente de átomos de plasma. La deposición se llevó a cabo durante 7.620 segundos, dando una película delgada de espesor uniforme de 300 nm. La temperatura del sustrato se mantuvo a 350 °C para proporcionar un material cristalino, de acuerdo con las realizaciones de la invención. Sin embargo, esto es meramente ilustrativo, y una capa de cátodo LMO cristalino podría depositarse utilizando fuentes alternativas para

los diversos elementos componentes, y a otras temperaturas y para otros tiempos, como se describió anteriormente. Al final de la deposición de LMO, los obturadores de la fuente de litio y manganeso se cerraron para bloquear el flujo de estos elementos. El sustrato se enfrió de 350 °C a 225 °C durante un período de 360 segundos, tiempo durante el cual continuó la exposición al flujo de oxígeno atómico.

El electrolito era una película delgada de borosilicato de litio, también depositada de acuerdo con las realizaciones de la invención. Fue sintetizado usando fuentes de litio, boro, silicio y oxígeno. En cuanto al cátodo, el litio fue depositado desde una celda Knudsen y la fuente de plasma proporcionó oxígeno atómico. El boro y el silicio se depositaron de los evaporadores de haz de electrones. El sustrato se mantuvo a 225 °C durante la deposición del electrolito, que continuó durante 14.400 segundos para dar una película delgada de un espesor de 800 nm. Este proceso es meramente ilustrativo, sin embargo, y una capa de electrolito de borosilicato de litio amorfo podría depositarse usando fuentes alternativas para los diversos elementos componentes, y a otras temperaturas y para otros tiempos, como se discutió anteriormente.

A continuación, se colocó una máscara física en frente de la muestra para definir baterías discretas de 1 x 1 mm, sin retirar la muestra del vacío. Esto duró menos de 600 segundos. A continuación, se depositó un ánodo de óxido de estaño usando una fuente de estaño de celda Knudsen y la fuente de plasma de oxígeno atómico, en el transcurso de 180 segundos. El espesor de la capa de ánodo resultante se estimó que era de 9,6 nm (basado en las mediciones de calibración). Finalmente, se añadió una capa de níquel de 100 nm como colector de corriente superior usando un evaporador de haz de electrones y una segunda máscara con aberturas de 1,5 x 15 mm, nuevamente con la muestra restante en el vacío. Por lo tanto, se produjo una batería de película delgada de LMO/LBSiO/SnO₂.

Las mediciones de difracción de rayos X confirmaron que el cátodo de LMO depositado a 350 °C era cristalino, y que el electrolito de borosilicato de litio depositado a 225 °C era amorfo, como se esperaba de acuerdo con la invención.

Obsérvese que aunque en este ejemplo cada una de las capas de cátodo, electrolito y ánodo se fabricaron usando deposición en fase de vapor de los elementos componentes sobre un sustrato calentado, la capa de ánodo podría haberse realizado mediante cualquier proceso de fabricación de película delgada conveniente y apropiado, según se prefiera. Otros materiales de ánodo también podrían usarse y fabricarse según se desee. Además, las capas pueden depositarse en un orden diferente, por ejemplo, el ánodo primero, luego el electrolito y después el cátodo.

Para probar el funcionamiento de la celda, el contacto se realizó mediante dos sondas de clavija dentro de una guanteras. Las mediciones de carga y descarga se llevaron a cabo utilizando un instrumento de corriente constante - voltaje constante (CC/CV).

Las Figuras 12 y 13 muestran los resultados de estas mediciones. La figura 12 muestra un gráfico de voltaje y corriente en función del tiempo para los primeros ciclos de carga/descarga. La curva 86 muestra el potencial de la celda, y la curva 88 muestra la corriente. La Figura 13 muestra medidas de la capacidad de descarga durante los primeros 50 ciclos. La celda demostró un máximo de capacidad durante los primeros 10 ciclos, estabilizándose la capacidad después de 20 ciclos. Se observó una capacidad de descarga máxima de 0,077 mA h en el ciclo 2 (que corresponde a 25,4 mA h cm⁻² μm⁻¹). Esto corresponde al 83 % de la capacidad teórica, basado en un sistema de ánodo limitado. Después de 20 ciclos, se observó que la capacidad caía a 0,015 mA h (4,9 mA h cm⁻² μm⁻¹), lo que corresponde al 33 % de la capacidad teórica, basado en un sistema limitado de ánodo. Se observó que la capacidad se estabiliza en este nivel y, tras otros 29 ciclos, se observó que la capacidad era de 0,016 mA h.

Se cree que esta es la primera demostración descrita de una batería de película delgada totalmente funcional en la que todas las capas de cátodo, electrolito y ánodo se depositaron como capas de película delgada directamente desde los elementos componentes.

Resultados experimentales de la batería: cátodo de LMO depositado a 225 °C

La voltametría cíclica y las mediciones de tensión constante/corriente constante (CC/CV) de películas delgadas de LiMn₂O₄ depositadas a una temperatura de sustrato de 225 °C y usadas en semiceldas de electrolito líquido o en celdas completas de estado sólido demostraron que las películas producidas de acuerdo con las realizaciones de la invención son electroquímicamente activas, con capacidades comparables a las demostradas en la literatura.

Para probar adicionalmente la capacidad de las películas delgadas depositadas de acuerdo con la invención para funcionar en celdas de películas delgadas, se creó una semicelda de óxido de litio-manganeso (LMO) mediante la co-deposición de litio, manganeso y oxígeno en la proporción apropiada de fuentes de vapor separadas, usando una temperatura de sustrato de 225 °C. Las condiciones utilizadas se determinaron depositando muestras de ensayo, cuya composición se determinó usando espectrometría de masas acoplada inductivamente por ablación con láser (ICPMS) y las tasas de las fuentes de litio y manganeso se modificaron de acuerdo con ello para obtener condiciones óptimas para la deposición de la composición deseada. El LMO con un espesor de 300 nm se depositó sobre una almohadilla de platino sobre un área de 2,25 mm², y se ensambló en una semicelda con LiPF₆ 1 M en EC:DMC = 1: 1 como electrolito y metal litio como el electrodo contador.

La Figura 14 muestra las curvas de descarga de las películas delgadas de LMO a diferentes tasas que varían de 0,1 a 25 mV/s (0,2 a 45 C) en la ventana de potencial entre 4,3 y 3,0 V frente a Li/Li⁺

La Figura 15 muestra las capacidades medidas de las películas de LMO descargadas a diferentes tasas de 0,1 a 25 mV/s (0,2 a 45 C) en la ventana de potencial entre 5,0 y 3,0 V frente a Li/Li⁺.

A partir de estas mediciones, observamos que la capacidad del material de LMO tiene una capacidad de descarga de 60 mA hg⁻¹ o 29 μA h cm⁻² μm⁻¹ a una tasa de carga y descarga de 1 C. Los tiempos de carga y descarga se expresan como tasas de C donde una tasa de 1 C corresponde a una carga/descarga completa en 1 hora; una tasa C 'n' cargará/descargará una celda en 1/n horas. Normalmente, las baterías se cargan y descargan usando tasas bastante lentas, y cuando la tasa aumenta, la capacidad accesible disminuye. De hecho, "la mayoría de las celdas comerciales solo usan un pequeño porcentaje de su energía almacenada cuando se cargan a tasas que comienzan en 10 C" (Braun, P.V., Current Opinion in Solid State Materials Science, 16, 4 (2012), 186-198). Estos resultados son una mejora con respecto al LMO depositado a temperaturas de sustrato similares utilizando otros métodos. Se ha demostrado que las películas delgadas de LMO depositadas por pulverización catódica de RF a 200 °C tienen una capacidad de descarga de 24 μAh cm⁻² μm⁻¹ (Jayanth et al. Appl Nanosci (2012) 2: 401-407) y el LMO depositado por PLD a 200 °C ha demostrado tener una capacidad de descarga de ~18 μAh cm⁻² μm⁻¹. (Tang et al. J. Solid State Chemistry 179 (2006) 3831-3838). Se llevó a cabo un experimento para estudiar la capacidad de la tasa del LMO depositado en un ciclo mediante voltametría cíclica entre límites potenciales de 3 y 5 V usando tasas de barrido entre 0,1 y 150 mV/s (equivalentes a tasas de C entre 0,2 y 270 C). Los resultados se muestran en la Tabla 2, como un resumen de las capacidades en función de la tasa de barrido para películas delgadas de LiMn₂O₄ a diferentes velocidades que van de 0,1 a 25 mV/s (0,2 a 45 C) en la ventana potencial entre 4,3 y 3,0 V frente a Li/Li⁺.

Tasa/mV/s (C)	Capacidad/mA hg/g	Capacidad de porcentaje (véase 0,2C)
1 (1,8 C)	57,7	85
0,1 (0,2 C)	67,5	100
0,5 (1 C)	61,8	92
2 (3,6 C)	48,9	72
5 (9 C)	36,7	54
10 (18 C)	28,7	43
1 (1,8 C)	56,1	83
25 (45 C)	20,4	30
50 (90 C)	17,3	26
100 (180 C)	13,8	20
150 (270 C)	12,0	18

Tabla 2

Por lo tanto, el LMO depositado mediante métodos de acuerdo con las realizaciones de la presente invención demuestra una buena capacidad de ciclo y solo una pérdida moderada de capacidad cuando los ciclos se realizan con tasas mayores y exhiben una pérdida insignificante de capacidad de más de 35 ciclos, como se muestra en la Figura 15. Se observó que la capacidad media durante los ciclos 1-19 era 58,73 mA h g⁻¹. Después de otros 15 ciclos, a tasas de hasta 45 C, se observó que la capacidad del LMO depositado por PVD solo disminuía hasta 56,84 mA h g⁻¹ (3,2 % de pérdida). Cuando se realiza un ciclo a altas tasas (hasta 270 C), el LMO depositado por PVD exhibe solo pérdidas moderadas de capacidad; ver la Tabla 2. Estas pérdidas son considerablemente menores que las observadas con LMO depositado por otros medios. Por ejemplo, Chen et al. (Thin Solid Films 544 (2013) 182-185) afirman tener un LMO de alto rendimiento. En este caso, el LMO exhibe como mucho solo el 22 % de su capacidad inicial (a 0,2 C) cuando el ciclo se realiza a 45 C. En una comparación directa, el LMO depositado por la presente invención retiene el 30 % de su capacidad. Poder acceder a la capacidad del LMO a altas tasas significa que el material es útil para aplicaciones que requieren ráfagas cortas de alta potencia.

Estos resultados de una semicelda indican que una batería que comprende un cátodo de LMO depositado con una capa de electrolito amorfo de acuerdo con las realizaciones de la invención proporcionaría un buen rendimiento.

La Figura 16 muestra curvas de descarga de experimentos CC/CV en celdas de estado sólido que comprenden un cátodo de LMO depositado a una temperatura de sustrato de 225 °C de acuerdo con la invención. Las celdas se descargaron a diversas tasas que varían de 1 a 45 C en la ventana de potencial entre 4,0 y 2,5 V frente a Li/ Li⁺. Las celdas tenían un área de 1 mm² y se depositaron completamente mediante deposición física en fase de vapor a ultra alto vacío, con cátodos de LMO y electrolitos de borosilicato de litio depositados de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Se depositaron 300 nm de cátodo de LMO directamente de fuentes de litio, manganeso y oxígeno en un sustrato de zafiro recubierto con 10 nm de TiO₂ y 100 nm de Pt. La temperatura del sustrato se mantuvo a 225 °C durante la deposición del cátodo, monitorizada por un termopar in situ. Un electrolito de estado sólido que comprende borosilicato de litio se depositó directamente a partir de fuentes de litio, boro, silicio y oxígeno a 225 °C para dar un espesor de 800 nm. Se depositó un ánodo de SnO₂ directamente a partir de estaño y oxígeno, una vez más a 225 °C para obtener un espesor de 10 nm. Estas deposiciones se llevaron a cabo dentro de la misma

cámara de vacío, una después de la otra. Un colector de corriente de níquel fue depositado por PVD después de la finalización de la capa de SnO₂ y después de que la muestra se hubiera enfriado a temperatura ambiente (17 °C).

5 Por lo tanto, las tres capas de cátodo, electrolito y ánodo se depositaron directamente de las fuentes de vapor de sus elementos componentes, con la misma temperatura de sustrato para la deposición de cada capa, lo que demuestra una fabricación de batería verdaderamente isotérmica. Esto es altamente ventajoso en comparación con la fabricación de una batería convencional que usa diferentes técnicas de deposición a diferentes temperaturas para las diferentes capas y que generalmente requiere otras etapas de procesamiento tales como el recocido.

10 Como se puede ver en la Figura 16, la capacidad inicial de estas celdas cuando se realiza en ciclo a 1 C es de 0,1 $\mu\text{A h}$, lo que es equivalente a $19 \mu\text{A h cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$, esto muestra una mejora significativa en comparación con una demostración previa de una celda con electrodos de LMO y SnO₂ y usando un electrolito líquido, donde se describieron capacidades de descarga de menos de $10 \mu\text{A h cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ para una celda equilibrada (Park, Y.J. et al., J. Power Sources, 88, (2000), 250-254). Los resultados demuestran que la celda puede funcionar a altas tasas, demostrándose tasas de hasta 45 C. Las altas tasas son necesarias para aplicaciones de alta potencia donde se requieren ráfagas cortas de energía.

20 La Figura 17 muestra otros resultados experimentales para estas celdas, en forma de un gráfico de la capacidad de descarga en el transcurso de 50 ciclos de una celda. La celda se cargó y descargó a una velocidad de 1 C entre 4,0 y 2,5 V. Se observa una pérdida de capacidad inicial durante los primeros 20 ciclos, pero después de esto la retención de capacidad es razonablemente buena, lo que demuestra que se ha producido una celda recargable.

Resultados experimentales de la batería: cátodo de LMNO depositado a 350 °C

25 De la misma manera que el LMO, se ha demostrado que el LMNO depositado de acuerdo con realizaciones de la invención a una temperatura de sustrato de 350 °C es electroquímicamente activo.

30 Se creó una semicelda de óxido de litio-manganeso-níquel (LMNO) utilizando un método de acuerdo con una realización de la invención para co-depositar litio, manganeso, níquel y oxígeno en la relación apropiada, a una temperatura de sustrato de 350 °C. En este caso, se utilizó una disposición electroquímica, compuesta por un sustrato de silicio/nitruro de silicio y almohadillas de platino. La semicelda se completó usando LiPF₆ 1 M en EC:DMC = 1:1 como electrolito y metal de litio como contraelectrodo.

35 La Figura 18 muestra los resultados de la voltametría cíclica realizada en esta celda, durante el primer ciclo. Estas mediciones se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 1 mV s^{-1} entre 3 y 5 V, lo que da una tasa de carga equivalente de 1,8 C. Los picos se pueden ver claramente durante la carga a 4,1 V y 4,7 V, lo que indica la presencia de Mn³⁺ y Ni²⁺ en las películas. A partir de esto, se puede suponer que se había producido un LMNO deficiente en oxígeno, con la composición LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_{4- δ} (donde δ está entre 0 y 0,5).

40 La Figura 19 muestra la curva de descarga correspondiente. A partir de esta se puede ver que la capacidad de descarga para esta semicelda de LMNO frente a Li en electrolito líquido es 53 mA h g^{-1} , lo que es el 36 % de la capacidad teórica del LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄.

45 Adicionalmente, se fabricó y ensayó una celda de estado sólido completa con un cátodo de LMNO depositado de acuerdo con una realización de la invención a una temperatura de sustrato de 350 °C. Esta celda fue depositada completamente por deposición física en fase de vapor. El cátodo de LMNO se depositó directamente de fuentes de litio, manganeso, níquel y oxígeno en un sustrato de zafiro recubierto con 10 nm de TiO₂ y 100 nm de platino y se mantuvo a 350 °C durante toda la deposición, monitorizado por un termopar in situ. Un electrolito de estado sólido de borosilicato de litio se depositó directamente a partir de fuentes de litio, boro, silicio y oxígeno a 225 °C. El sustrato se enfrió controlablemente entre la deposición del cátodo y el electrolito. Se depositó un ánodo de SnO₂ directamente de la fuente de estaño y vapor de oxígeno, una vez más a 225 °C. Estas deposiciones se llevaron a cabo dentro de la misma cámara de vacío, una después de la otra. Después de finalizar con la capa de SnO₂ y una vez que la muestra se había enfriado a temperatura ambiente (17 °C), se depositó un colector de corriente de níquel (por PVD).

55 Por lo tanto, las tres capas de cátodo, electrolito y ánodo se depositaron directamente de las fuentes de vapor de sus elementos componentes usando un intervalo de temperatura del sustrato de solo 125 °C a lo largo del proceso de deposición. Esto demuestra una fabricación de batería aproximadamente isotérmica, que de nuevo es altamente ventajosa en comparación con las técnicas convencionales de fabricación de baterías de película delgada. Pequeños ajustes en la temperatura del sustrato para cada capa pueden permitir que la deposición se optimice para cada material, al mismo tiempo que permite usar un único procedimiento de fabricación para toda la batería.

60 La Figura 20 muestra las curvas de carga y descarga de los experimentos CC/CV en esta celda, en la forma del primer ciclo, cuando se realiza un ciclo entre 5,0 V y 3,0 V en una caja de guantes. En este caso, la capacidad de descarga inicial es tan alta como del 62 % de la capacidad teórica del cátodo, y equivalente a $40,9 \mu\text{A h cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$. Aunque el LMNO se depositó a 350 °C en este ejemplo, la XRD del LMNO depositado usando este método a

temperaturas de sustrato tan bajas como de 150 °C muestra que las películas son cristalinas. Por lo tanto, se puede esperar que se puedan producir con éxito celdas de película delgada que contienen LMNO depositado a temperaturas de y por encima de 150 °C.

5 Resultados experimentales: demostración de apilamiento de materiales térmicamente compatibles

Como se mencionó anteriormente, un problema al fabricar baterías de película delgada es cómo manejar las etapas que implican altas temperaturas, como el recocido para cristalizar la capa de cátodo, cuando algunas de las capas componentes, como el electrolito amorfo, no deben exponerse a altas temperaturas. En una sola celda, esto a veces se puede manejar depositando capas en un orden apropiado, por ejemplo, depositando y recociendo la capa de cátodo antes de depositar el electrolito sobre el cátodo. Sin embargo, esta solución se convierte en menos práctica a medida que aumenta el número de capas en un dispositivo, ya que la probabilidad de poder depositar todas las capas que necesitan un tratamiento térmico antes de depositar todas las capas que necesitan evitar la exposición al calor normalmente disminuirá con el número de capas. Por ejemplo, el apilamiento de dos o más celdas no es factible, ya que los cátodos de la segunda celda y de las posteriores tendrán que depositarse sobre los electrolitos de la primera celda y de cualquier otra celda anterior. Por lo tanto, la fabricación de estructuras de película delgada de múltiples capas usando técnicas de deposición convencionales es muy difícil y en algunos casos imposible.

La presente invención proporciona una solución a este problema. La capacidad para realizar la deposición isotérmica o cuasi-isotérmica de capas de una variedad de compuestos tanto cristalinos como amorfos permite que se formen muchas capas sin la fabricación de ninguna capa que afecte al carácter y la calidad de cualquier capa anterior. La fabricación de muchas estructuras y dispositivos de múltiples capas es posible.

Para demostrar esto, se depositaron una serie de celdas. Además de las estructuras de cátodo/electrolito/ánodo/colector de corriente descritas anteriormente, se depositó una serie de celdas adicionales en la parte superior. En este caso, las capas de cátodo de las segundas celdas se depositaron directamente sobre la capa de colector de corriente actual de la celda subyacente. Esto generó una pila de materiales, con una segunda celda en la parte superior de una primera celda. Esta estructura se produjo completamente usando el método de deposición física en fase de vapor descrito anteriormente, con la deposición de los elementos componentes de los diversos compuestos de fuentes de vapor directamente sobre el sustrato o la capa depositada previamente, con algunos pequeños cambios de temperatura entre las capas. Se usó un esquema de enmascaramiento para producir la estructura, definiendo la serie de segundas celdas en la parte superior una primera celda subyacente. Para la celda subyacente, el primer cátodo de LMO se depositó directamente de fuentes de litio, manganeso y oxígeno en un sustrato de zafiro, recubierto con 10 nm de TiO_2 y 100 nm de platino como colector de corriente de cátodo. La temperatura del sustrato se mantuvo a 350 °C durante toda la deposición, monitorizada por un termopar in situ. A continuación se depositó directamente un electrolito de estado sólido que comprende borosilicato de litio de fuentes de litio, boro, silicio y oxígeno con la temperatura del sustrato a 225 °C. Se depositó un ánodo de SnO_2 directamente de fuentes de estaño y oxígeno, con el sustrato nuevamente a 225 °C. Se depositó un colector de corriente de níquel (por PVD) después de completar la capa de SnO_2 y después de que la muestra se había enfriado a temperatura ambiente (17 °C). Después de esto, se depositó la serie de segundas celdas, siguiendo la alineación definida por la máscara. Para cada una, se depositó un segundo cátodo de LMO directamente de fuentes de litio, manganeso y oxígeno en el colector de corriente de níquel de la primera celda, con una temperatura de sustrato de 350 °C. Luego se depositó una segunda capa de electrolito sólido de borosilicato de litio directamente de los elementos usando fuentes de litio, boro, silicio y oxígeno con la temperatura del sustrato a 225 °C. Se depositó un ánodo de SnO_2 directamente a partir de estaño y oxígeno, una vez más a 225 °C y se depositó un colector de corriente de níquel superior (por PVD) después de que la muestra se había enfriado a temperatura ambiente (17 °C). Por lo tanto, las celdas superiores se depositaron de la misma manera que las celdas inferiores, sin que el proceso de deposición de las celdas superiores tuviera un efecto perjudicial sobre las capas de las celdas inferiores debido al pequeño intervalo de temperaturas dentro del procedimiento casi isotérmico. Estas deposiciones se llevaron a cabo dentro de la misma cámara de vacío, una después de la otra.

La Figura 21(a) muestra una imagen SEM de esta pila de dos celdas, con las diversas capas visibles. La imagen muestra el sustrato de zafiro DO en la esquina superior derecha, con las dos celdas depositadas sobre el mismo. La capa de colector de corriente de platino está marcada por D1. Esta capa tiene un espesor de 100 nm y se deposita como parte del procesamiento del sustrato. La primera capa de cátodo, que comprende LMO, está indicada por D2 y tiene un grosor de 314 nm. La primera capa de electrolito de estado sólido, que comprende borosilicato de litio (LBSO) está indicada por D4 y tiene un grosor de 418 nm. El ánodo de la capa de óxido de estaño es demasiado delgado para dilucidarlo por SEM (aproximadamente 8 nm), por lo que no está indicado. El colector de corriente de níquel y la 2ª capa de cátodo, nuevamente LMO, están indicadas por D3. La segunda capa de electrolito de estado sólido, nuevamente LBSO, está indicada por D5, y finalmente, la capa de SnO_2 combinada (el segundo ánodo) y la segunda capa de colector de corriente de níquel están indicadas por D6.

La Figura 21(b) muestra una representación esquemática de la imagen SEM, para indicar mejor las diversas capas. Las diferentes capas están marcadas con sus materiales correspondientes.

65

Las imágenes SEM muestran una estructura clara y bien definida de las capas, lo que demuestra que la deposición de celdas apiladas se puede lograr usando un método de acuerdo con una realización de la invención sin interrupción significativa de las capas. Esto abre la posibilidad de una fabricación simple de dispositivos multicapa y apilados. Una característica importante a tener en cuenta es la clara interfaz entre las capas, que surge de la superficie lisa que produce el presente método de deposición. Esto permite el uso de capas más delgadas ya que las características de la superficie no sobresalen a través de las capas, dando dispositivos más pequeños, costos de material reducidos y tiempos reducidos para la deposición y la fabricación general del dispositivo.

La Figura 22 muestra un gráfico de los datos de difracción de rayos X recogidos en la pila de celdas que se muestra en la Figura 21. Estos resultados demuestran que la deposición secuencial de una pila encima de otra, que incluye la deposición de un cátodo de LMO a 350 °C durante 2 horas sobre una celda preexistente con un electrolito amorfo, no provoca la cristalización del electrolito de estado sólido. Los únicos componentes cristalinos (indicados por los picos en el gráfico) observados son los del platino (dentro del sustrato), el níquel (los colectores de corriente), Al_2O_3 (el sustrato de zafiro), LiMn_2O_4 (el cátodo cristalino) y el carbonato de litio, Li_2CO_3 . Las líneas de referencia se incluyen en el gráfico para indicar los diferentes picos, de la siguiente manera: platino (00-004-0802), símbolo “^”; níquel (00-004-0850), símbolo “+”; zafiro (Al_2O_3) (00-010-0173); LiMn_2O_4 (00-035-0782), símbolo “<*>”; y Li_2CO_3 (00-022-1141) símbolo “!”. Se observa que el carbonato de litio cristalino se produce cuando el electrolito de estado sólido se expone al aire; por lo tanto, estos datos provienen de regiones del electrolito de estado sólido que no están protegidas por el ánodo superpuesto y los colectores de corriente.

El LMO se depositó a 350 °C en este ejemplo de dos pilas. Sin embargo, las mediciones de difracción de rayos X en el LMO depositado a temperaturas de sustrato tan bajas como 150 °C muestran que las películas son cristalinas (ver Figura 7), por lo que se puede esperar que una celda de película delgada que contenga LMO depositado a temperaturas de 150 °C o superior se pueda someter a un ciclo con éxito. De forma similar, los resultados presentados anteriormente para LMNO muestran la cristalización a través de un intervalo similar de temperaturas de sustrato, por lo que este material también podría usarse para el cátodo.

La Figura 23 muestra una vista lateral esquemática de la pila de dos celdas, para ilustrar mejor la disposición de las diversas capas. La pila 90 comprende la celda inferior 90A, y la serie de celdas superiores 90B adyacentes entre sí en la parte superior de la celda inferior 90A, todas dispuestas sobre el sustrato de zafiro 92, con su revestimiento de platino formando la capa de colector de corriente 94. En la celda inferior 90A están el cátodo de LMO 94, el electrolito de LBSO 98 y el ánodo de SnO_2 100. Cada celda superior 90B comprende un colector de corriente de níquel 102, un cátodo de LMO 104, un electrolito de LBSO 108, un ánodo de SnO_2 108 y un colector de corriente de níquel 110.

La Figura 24 muestra una curva de descarga para una celda de dos pilas después de cargarla a 7 V (curva sólida) en comparación con una curva de descarga para una sola celda cargada a 6 V (curva de puntos). A partir de estas mediciones se puede ver claramente que para una celda el potencial de descarga que corresponde a la química LMO/ SnO_2 está por debajo de 3,75 V, sin capacidad observada por encima de 4 V incluso cuando una celda está cargada a un potencial de hasta 6 V. Es bien sabido que cuando las celdas se conectan en serie, el potencial se incrementa mediante la adición de los potenciales de celdas individuales. La curva de descarga para las dos celdas de la pila donde las celdas están conectadas en serie demuestra un aumento en el potencial en comparación con la celda individual con una proporción significativa de la capacidad suministrada a potenciales superiores a 4 V, lo que demuestra que ambas celdas contribuyen al potencial global.

Temperatura

A partir de los diversos resultados presentados anteriormente, se puede ver que hay un intervalo de temperatura del sustrato que abarca aproximadamente 170 °C, desde aproximadamente 180 °C hasta 350 °C, en el cual se pueden depositar tanto los compuestos de óxido y oxinitruro que contienen litio amorfos como los compuestos de metal de transición que contienen litio cristalinos. Por lo tanto, operar dentro de este intervalo de temperatura permite la deposición de capas múltiples de diferentes materiales en un solo proceso de fabricación con poco o ningún ajuste de temperatura. Operar a una sola temperatura para todas las capas se puede denominar como proceso “isotérmico”, mientras que operar dentro de un intervalo de temperatura que abarca aproximadamente 170 °C o menos se puede considerar como “cuasi isotérmico”. Este término es una descripción razonable cuando el proceso se compara con el intervalo de temperaturas normalmente requerido para producir capas de estos materiales usando técnicas convencionales. Los compuestos amorfos generalmente se preparan a temperatura ambiente (por ejemplo, entre 17 °C y 25 °C), mientras que las temperaturas para producir un compuesto cristalino mediante uno o ambos recocidos y deposición sobre un sustrato de alta temperatura son generalmente al menos 500 °C. Por lo tanto, el intervalo de 170 °C de acuerdo con la presente invención es “cuasi-isotérmico” cuando se compara con el intervalo conocido de generalmente 475 °C o más.

Por supuesto, se puede usar un intervalo de temperaturas menores a 170 °C, con el intervalo elegido para optimizar el proceso en general. Por ejemplo, un pequeño intervalo de temperatura de 25 °C o 50 °C requiere menos demanda del componente de calentamiento y requiere menos tiempo entre depositar diferentes capas para que el sustrato alcance cada temperatura requerida. Estos beneficios también se aplican al uso de una temperatura constante para

5 todas las capas, por supuesto. Puede preferirse un intervalo mayor como 75 °C, 100 °C o 150 °C en otras circunstancias, por ejemplo, para mantener baja la temperatura del material amorfo para ahorrar energía mientras se usa una temperatura más alta para que el material cristalino aumente el tamaño del cristal. Por ejemplo, algunos de los ejemplos anteriores incluyen un cátodo depositado a 350 °C y un electrolito depositado a 225 °C, dando un intervalo de 75 °C. Los diversos intervalos también pueden aplicarse a otras temperaturas superiores e inferiores.

Materiales adicionales

10 Hasta ahora, se ha descrito en detalle la fabricación de borosilicato de litio amorfo y borosilicato de litio dopado con nitrógeno y LMO y LMNO cristalinos. Sin embargo, la invención no se limita a estos materiales, y el proceso de deposición de los elementos componentes directamente sobre un sustrato calentado es aplicable a la producción de otros compuestos que contienen óxido y oxinitruro que contienen litio. Otros ejemplos incluyen silicatos de litio y boratos de litio, y compuestos que incluyen otros elementos formadores de vidrio tales como germanio, aluminio, arsénico y antimonio. Se puede esperar que los óxidos y oxinitruros amorfos sean capaces de prepararse por métodos de acuerdo con la invención, ya que se puede esperar que la química de los óxidos binarios sea muy similar a la de los vidrios de óxido/oxinitruro ternario. De manera similar, el proceso de deposición de los elementos componentes directamente sobre un sustrato calentado es aplicable a la producción de otros óxidos de metales de transición que contienen litio en forma cristalina. Cualquier metal o metal de transición puede sustituirse por las realizaciones de manganeso y manganeso más níquel descritas hasta ahora. La química de los metales de transición es suficientemente similar y predecible en todo el grupo, por lo que se puede esperar que el material cristalino se deposite a temperaturas de sustrato moderadas usando el método de la invención para cualquier óxido de metal de transición que contenga litio de interés. Los materiales que son de particular interés para aplicaciones específicas son LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) y LiV_3O_8 para su uso como cátodos y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ para su uso como ánodos. Sin embargo, estos materiales pueden usarse para otras aplicaciones y no se excluyen otros óxidos de metales de transición que contienen litio.

Sustratos

30 Los resultados experimentales presentados en la presente memoria se refieren a películas delgadas depositadas sobre sustratos de zafiro revestidos de titanio y platino y sustratos de silicio revestidos de titanio y platino. Sin embargo, se pueden usar otros sustratos si se prefiere. Otros ejemplos adecuados incluyen cuarzo, sílice, vidrio, zafiro y sustratos metálicos que incluyen láminas, pero la persona experta entenderá que otros materiales de sustrato también serán adecuados. Los requisitos para el sustrato son que se proporcione una superficie de deposición adecuada y que pueda soportar el calentamiento requerido; de lo contrario, el material de sustrato se puede seleccionar como se desee con referencia a la aplicación a la que se va a poner el compuesto depositado.

40 Además, las realizaciones de la invención son aplicables igualmente a la deposición de los elementos componentes directamente sobre la superficie del sustrato, y sobre una o más capas previamente depositadas o fabricadas de otro modo sobre el sustrato. Esto es evidente a partir de los resultados experimentales descritos anteriormente, donde las películas se depositaron sobre sustratos calentados vacíos, las capas de electrolito amorfo se depositaron sobre una capa de cátodo cuando se fabricaron baterías de muestra y las múltiples capas se depositaron sucesivamente en el caso de una celda apilada. Por lo tanto, la referencia en esta solicitud a "un sustrato", "depositar sobre un sustrato", "co-depositar sobre un sustrato" y similar se aplica igualmente a "un sustrato que soporta una o más capas prefabricadas", "depositar sobre una capa o capas previamente fabricadas sobre un sustrato", "co-depositar sobre una capa o capas previamente fabricadas sobre un sustrato" y similares. La invención se aplica igualmente independientemente de si hay o no otras capas que intervienen entre el sustrato y cualquier capa amorfa o cristalina particular que se deposite.

Aplicaciones

50 La capacidad de los métodos de la presente invención para formar materiales de película delgada tanto amorfos como cristalinos, combinada con propiedades tales como una conductividad iónica excelente, una morfología de superficie lisa y buenas capacidades de carga y descarga, hacen que los materiales sean adecuados para su uso como electrolitos y electrodos en baterías de película delgada, y se espera que esta sea una aplicación importante. Los métodos de la invención son fácilmente adaptables a la fabricación de componentes de batería dentro de dispositivos tales como sensores, celdas fotovoltaicas y circuitos integrados y similares, donde pueden proporcionarse celdas individuales y celdas apiladas. Sin embargo, los materiales no están limitados a su uso como componentes de la batería, y el método puede usarse para depositar capas de compuestos de óxido u oxinitruro que contienen litio amorfos y óxidos de metales de transición que contienen litio cristalinos para cualquier otra aplicación. Los ejemplos posibles incluyen sensores, separadores de litio, modificadores de interfaz y conductores de iones dentro de dispositivos electrocrómicos.

60 Además, las películas delgadas se pueden depositar de acuerdo con la invención en una disposición adyacente en lugar de una disposición en capas.

REFERENCIAS

- [1] Tang, S.B., et al, J. Solid State Chem., 179(12), (2006), 3831-3838
- 5 [2] Julien, CM. and G.A. Nazri, *Chapter 4. Materials for electrolyte: Thin Films, in Solid State Batteries: Materials Design and Optimization* (1994)
- [3] Thornton, J.A. and J.E. Greene, *Sputter Deposition Processes, in Handbook of Deposition Technologies for films and coatings*, R.F. Bunshah, Editor 1994, Noyes Publications
- [4] Wang et al. *Electrochimica Acta* 102 (2013) 416-422
- 10 [5] WO 2013/011326
- [6] WO 2013/011327
- [7] Singh et al. *J. Power Sources* 97-98 (2001), 826-831
- [8] Jayanth et al. *Appl Nanosci.* (2012) 2:401-407
- [9] Baggetto et al., *J Power Sources* 211 (2012) 108-118
- 15 [10] Zhong, Q., et al., *J. Electrochem. Soc.*, (1997), 144(1), 205-213
- [11] Bates et al. Synthesis, Crystal Structure, and Ionic Conductivity of a Polycrystalline Lithium Phosphorus Oxynitride with the γ -Li₃P₀₄ Structure. *Journal of Solid State Chemistry* 1995, 115, (2), 313-323
- [12] WO 2001/73883
- [13] EP 1.305.838
- 20 [14] Julien, C. M.; Nazri, G. A., Chapter 1. Design and Optimisation of Solid State Batteries. In *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, 1994
- [15] Bates, J. B.; Gruzalski, G. R.; Dudney, N. J.; Luck, C. F.; Yu, X., *Rechargeable Thin Film Lithium Batteries. Oak Ridge National Lab and Solid State Ionics* 1993
- [16] US 5.338.625
- 25 [17] Tatsumisago, M.; Machida, N.; Minami, T., Mixed Anion Effect in Conductivity of Rapidly Quenched Li₄SiO₄-Li₃BO₃ Glasses. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (2), 197-201
- [18] Machida, N.; Tatsumisago, M.; Minami, T., Preparation of amorphous films in the systems Li₂O₂ and Li₂O-B₂O₃-SiO₂ by RF-sputtering and their ionic conductivity. *Yogyo-Kyokai-Shi* 1987, 95, (1), 135-7
- [19] Varshneya, A. K., *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, page 33
- 30 [20] Guerin, S. and Hayden, B. E., *Journal of Combinatorial Chemistry* 8, 2006, pages 66-73
- [21] WO 2005/035820
- [22] Park, Y. J. et al., *J. Power Sources*, 88, (2000), 250-254

REIVINDICACIONES

1. Un método de deposición en fase de vapor para preparar una estructura de película delgada multicapa, comprendiendo el método:
- 5 proporcionar una fuente de vapor de cada elemento componente de un compuesto destinado a una primera capa y un compuesto destinado a una segunda capa, en el que las fuentes de vapor comprenden al menos una fuente de litio, una fuente de oxígeno, una fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio y una fuente o fuentes de uno o más metales de transición;
- 10 calentar un sustrato a una primera temperatura;
- co-depositar elementos componentes de al menos las fuentes de vapor de litio, oxígeno y el uno o más metales de transición sobre el sustrato calentado, en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino;
- 15 calentar el sustrato a una segunda temperatura; y
- co-depositar elementos componentes de al menos las fuentes de vapor de litio, oxígeno y el uno o más elementos formadores de vidrio sobre el sustrato calentado en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo; donde un compuesto de óxido que contiene litio es un compuesto que contiene litio, oxígeno y uno o más elementos y un compuesto de oxinitruro que contiene litio es un compuesto que contiene litio, oxígeno, nitrógeno y uno o más de otros elementos:
- 20 en el que la primera temperatura y la segunda temperatura están dentro de un intervalo de temperatura de sustancialmente 170 °C o menos.
2. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino se deposita antes de la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo.
- 25 3. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo se deposita antes que la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino.
- 30 4. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el intervalo de temperatura de 170 °C o menos es un intervalo de temperatura de 170 °C que se amplía desde 180 °C hasta 350 °C.
- 35 5. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la primera y la segunda temperaturas están dentro de un intervalo de 150 °C o menos, o 100 °C o menos, o 75 °C o menos, o 50 °C, o 25 °C o menos, o 10 °C o menos, o 5 °C o menos.
- 40 6. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la fuente o fuentes de uno o más metales de transición comprenden una fuente de manganeso y el compuesto de óxido de metal que contiene litio cristalino es óxido de litio-manganeso o una fuente de manganeso y una fuente de níquel y el compuesto de óxido de metal que contiene litio cristalino es óxido de litio-manganeso-níquel.
- 45 7. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la fuente o fuentes de uno o más metales de transición comprenden una fuente de cada uno de uno o más de escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, itrio, zirconio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, lutecio, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro y mercurio.
- 50 8. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la fuente o fuentes de uno o más metales de transición comprenden una fuente de cada uno de uno o más de cobalto, níquel, manganeso, hierro, vanadio, molibdeno, titanio, cobre y zinc.
- 55 9. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 1 a 5, en el cual el compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino es LiCoO_2 o LiNiO_2 o $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ o $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 60 10. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la fuente o fuentes de uno o más metales de transición comprenden una fuente de cobalto y el compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino es óxido de litio-cobalto, LiCoO_2 .
- 65 11. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual las fuentes de vapor comprenden además una fuente de nitrógeno y el compuesto amorfo es un compuesto de oxinitruro que contiene litio.
12. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual la fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio comprende una fuente de boro y una fuente de silicio y el compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo es borosilicato de litio o la fuente o fuentes de

uno o más elementos formadores de vidrio comprende una fuente de boro y una fuente de silicio, las fuentes de vapor comprenden además una fuente de nitrógeno y el compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo es borosilicato de litio dopado con nitrógeno.

- 5 13. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual el compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo es un silicato de litio, un oxinitruro silicato de litio, un borato de litio o un oxinitruro borato de litio.
- 10 14. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la fuente o fuentes de uno o más elementos formadores de vidrio comprende fuentes de uno o más de boro, silicio, germanio, aluminio, arsénico y antimonio.
- 15 15. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 o 4 a 14, en el cual la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo se deposita sobre la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino.
- 20 16. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual la capa de compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino se deposita para formar un cátodo de una batería de película delgada y la capa de un óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo se deposita para formar un electrolito de una batería de película delgada.
- 25 17. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, y que comprende además formar una o más capas adicionales sobre la capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y/o la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo.
- 30 18. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual al menos una capa adicional se forma co-depositando elementos componentes de un compuesto destinado a ser la capa adicional a partir de fuentes de vapor de cada elemento componente de ese compuesto sobre el sustrato, en el que los elementos componentes reaccionan sobre el sustrato para formar una capa del compuesto destinada a ser la capa adicional.
- 35 19. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con la reivindicación 18, en el cual el sustrato se calienta a una tercera temperatura cuando se forma la tercera capa, y la primera temperatura, la segunda temperatura y la tercera temperatura están dentro de un intervalo de temperaturas de 170 °C o menos.
- 40 20. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el cual la capa de compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino se deposita para formar un cátodo de una batería de película delgada, la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo se deposita para formar un electrolito de una batería de película delgada y la una o más capas adicionales comprenden al menos un ánodo de una batería de película delgada.
- 45 21. Un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19, en el cual la capa de compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino se deposita para formar un cátodo de una primera batería de película delgada, la capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo se deposita para formar un electrolito de la primera batería de película delgada y la una o más capas adicionales comprenden al menos un ánodo de la primera batería de película delgada y un cátodo, electrolito y ánodo de una segunda batería de película delgada formada sobre la primera batería de película delgada para formar una pila de batería.
- 50 22. Un método para fabricar una batería, que comprende depositar un cátodo de la batería como una capa de un compuesto de óxido de metal de transición que contiene litio cristalino y un electrolito de la batería como una capa de un compuesto de óxido u oxinitruro que contiene litio amorfo usando un método de deposición en fase de vapor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

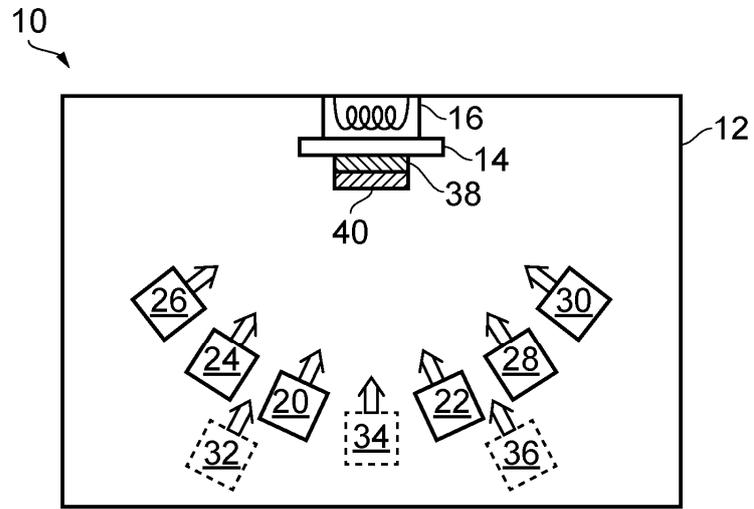


FIG. 1

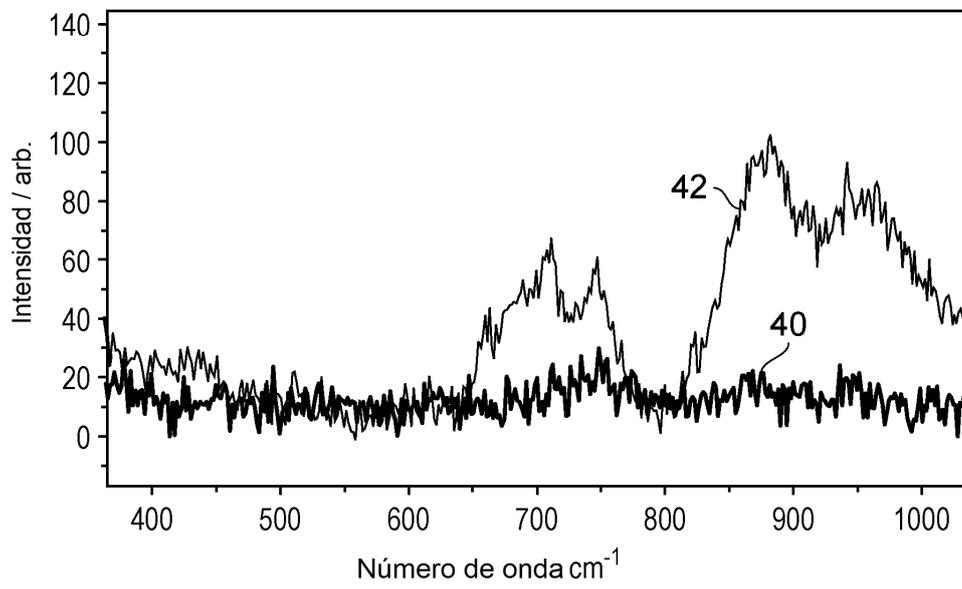


FIG. 2

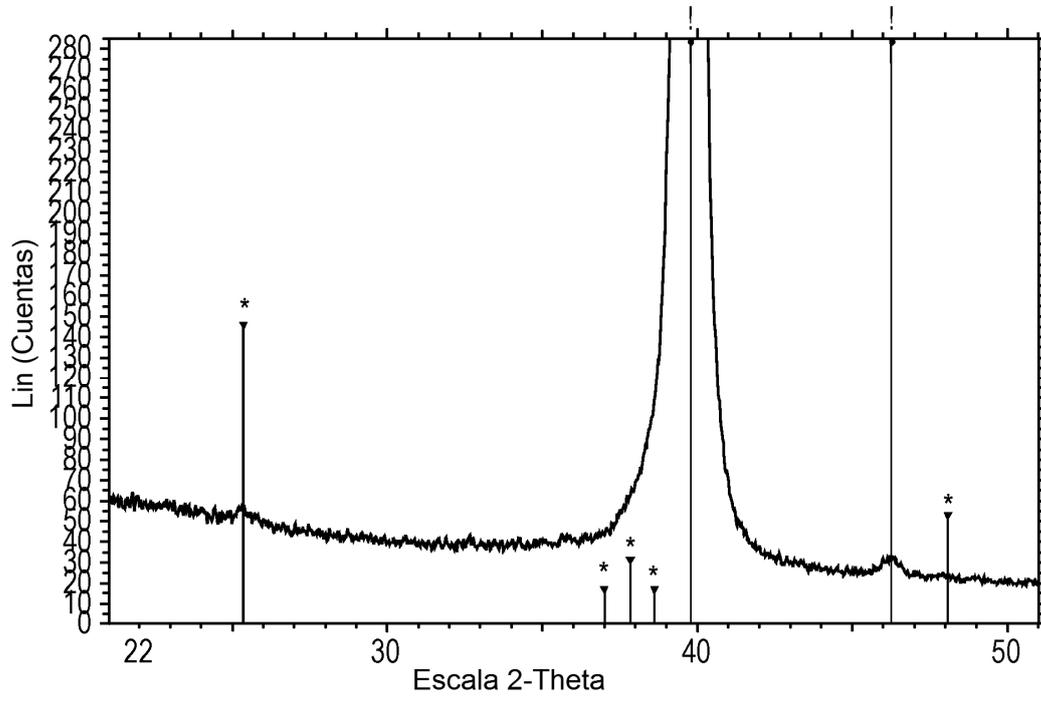


FIG. 3

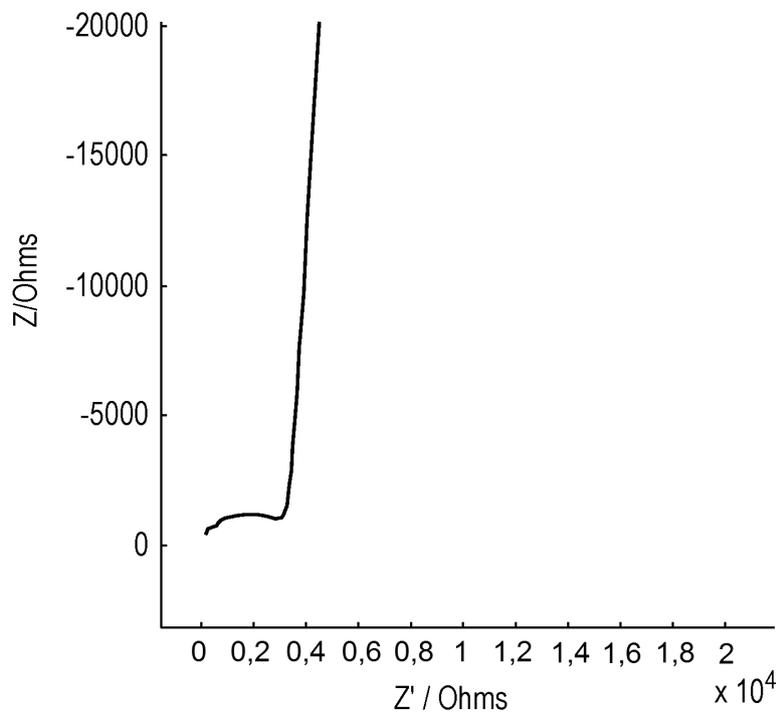


FIG. 4

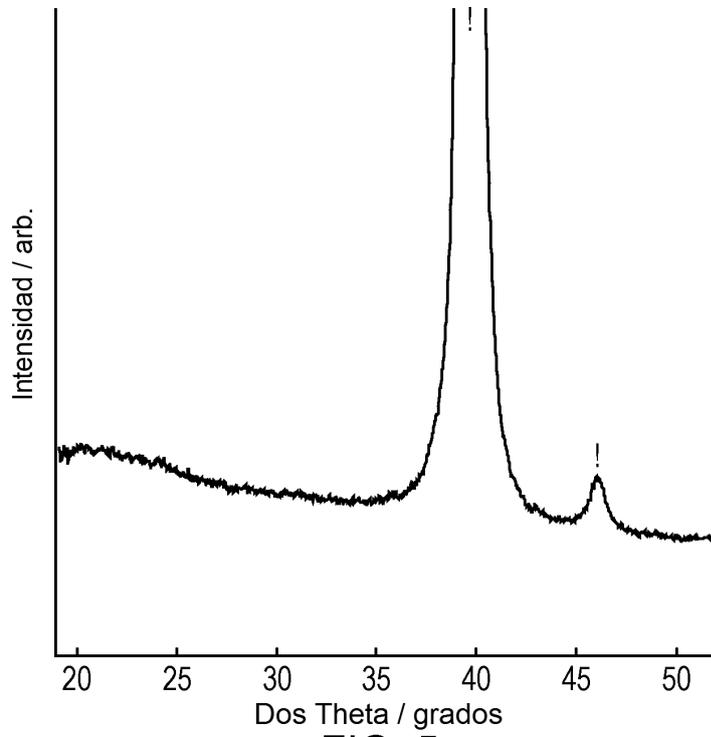


FIG. 5

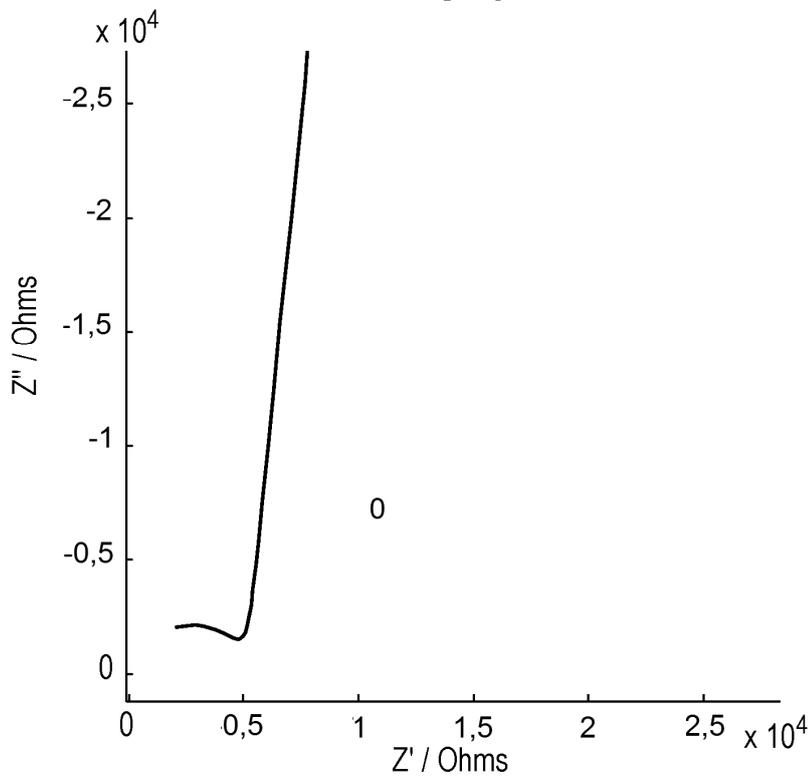


FIG. 6

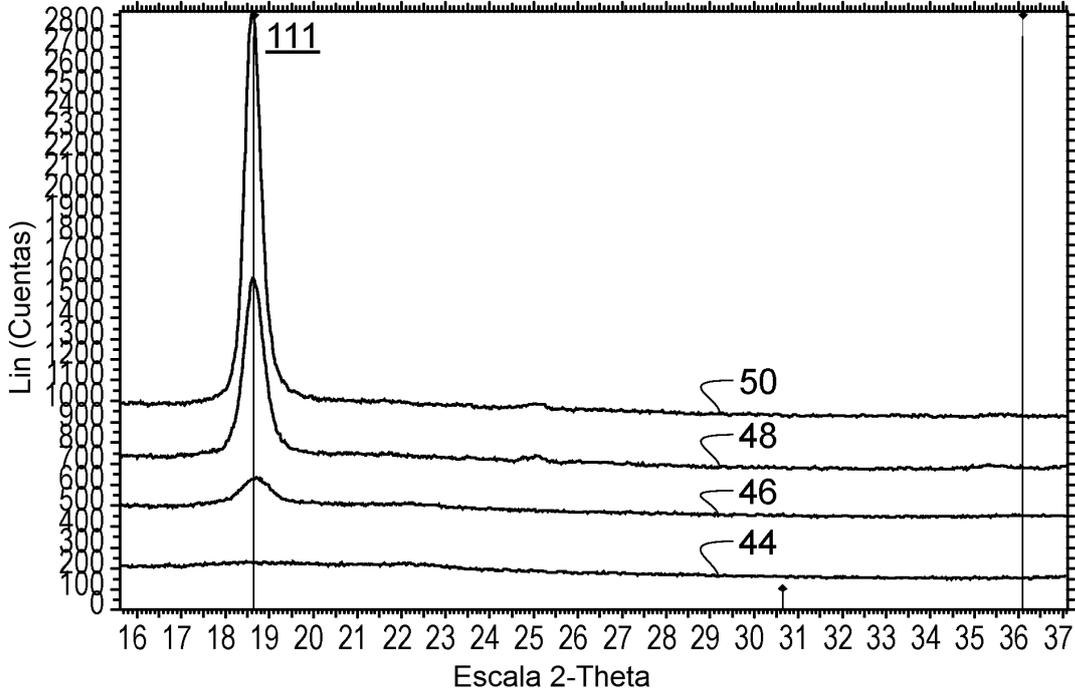


FIG. 7

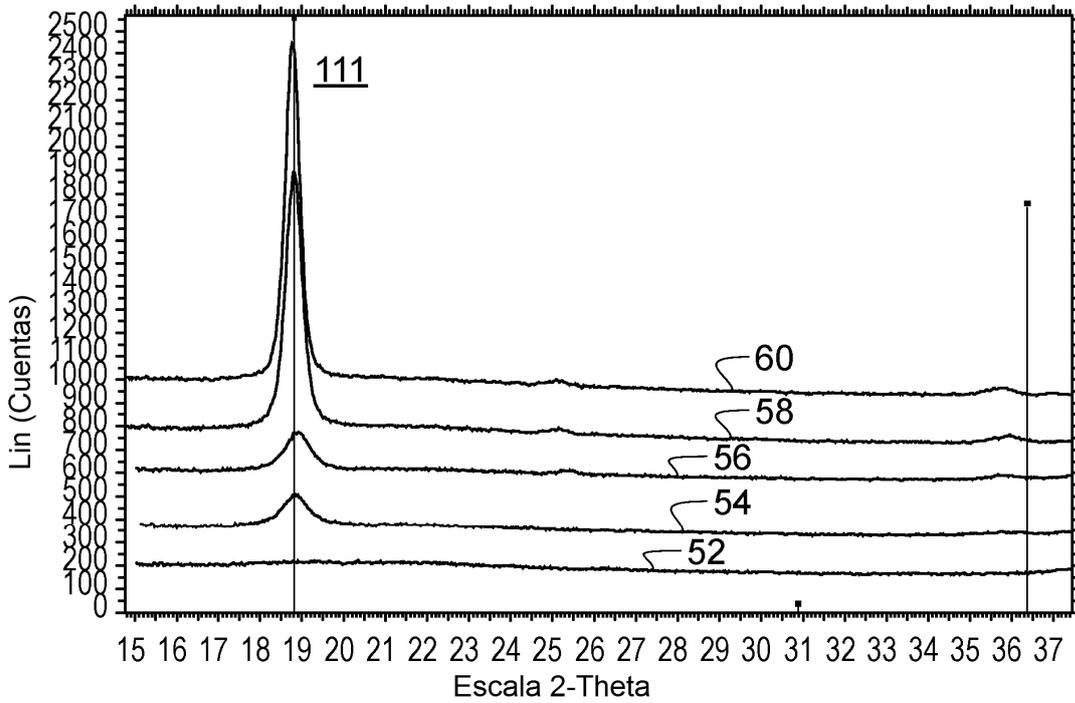


FIG. 8

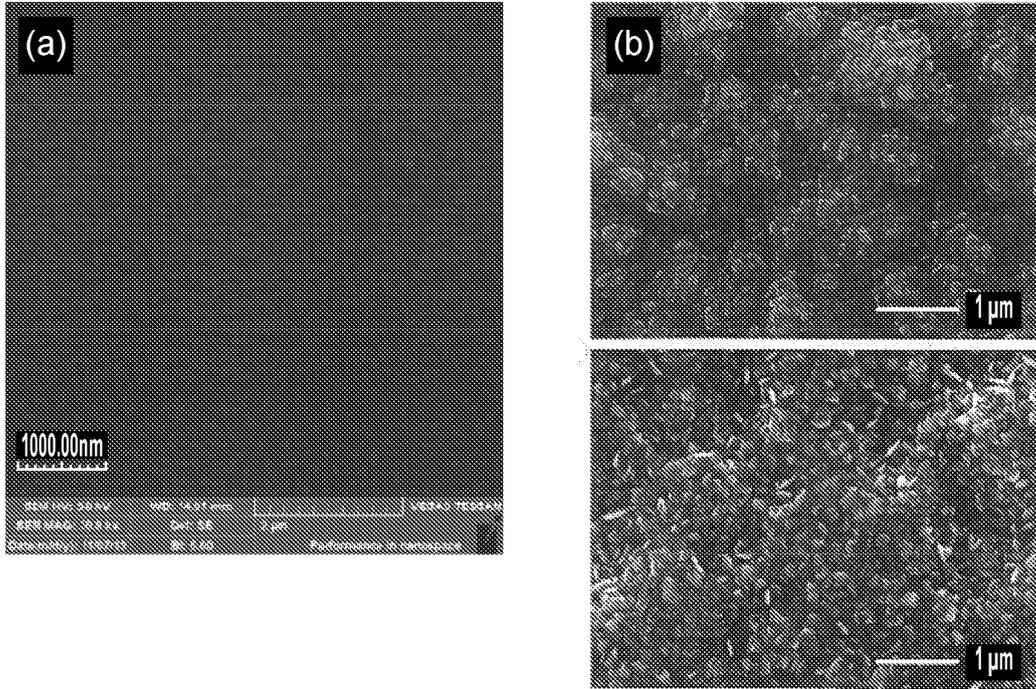


FIG. 10

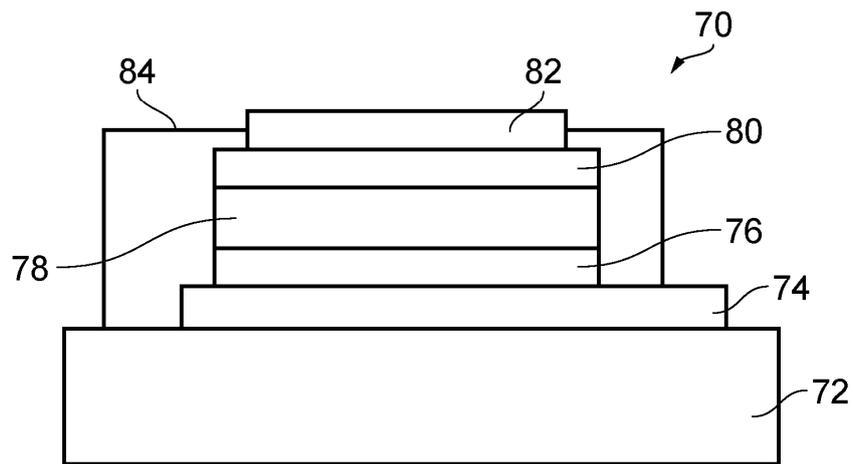


FIG. 11

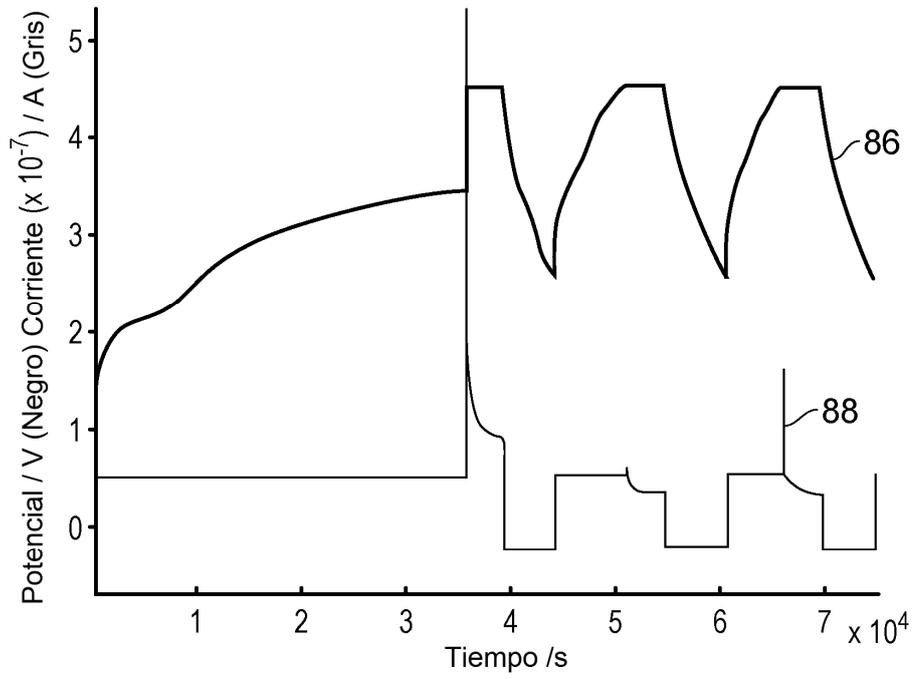


FIG. 12

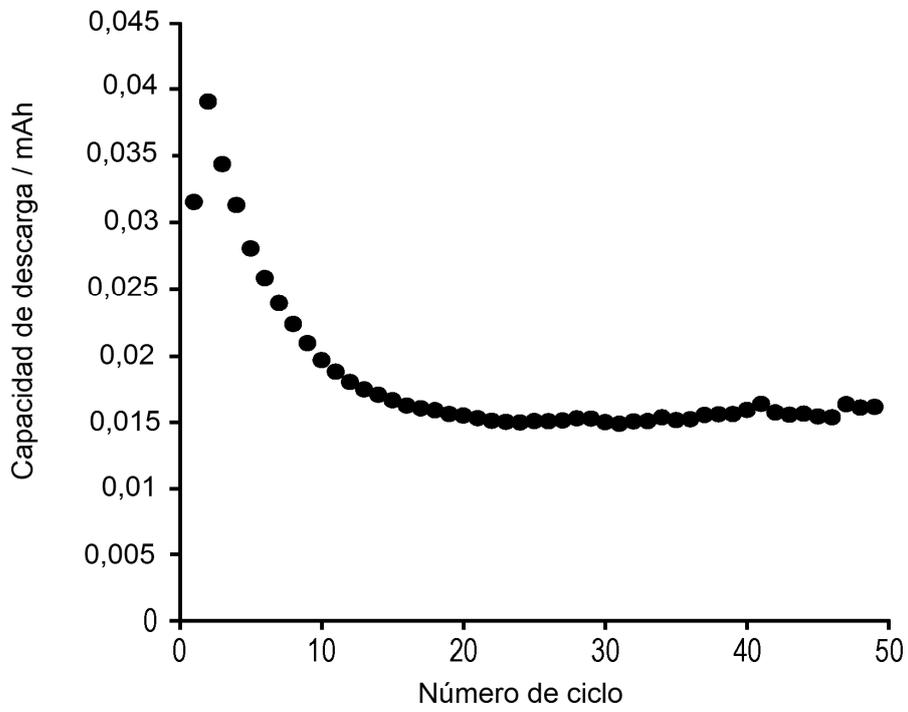


FIG. 13

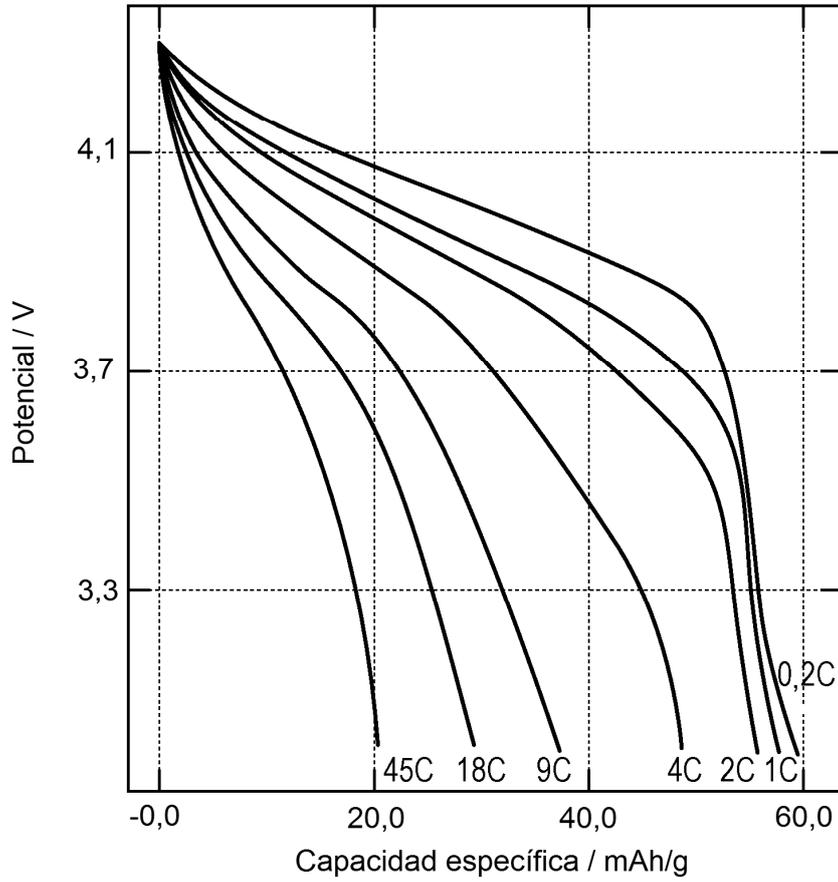


FIG. 14

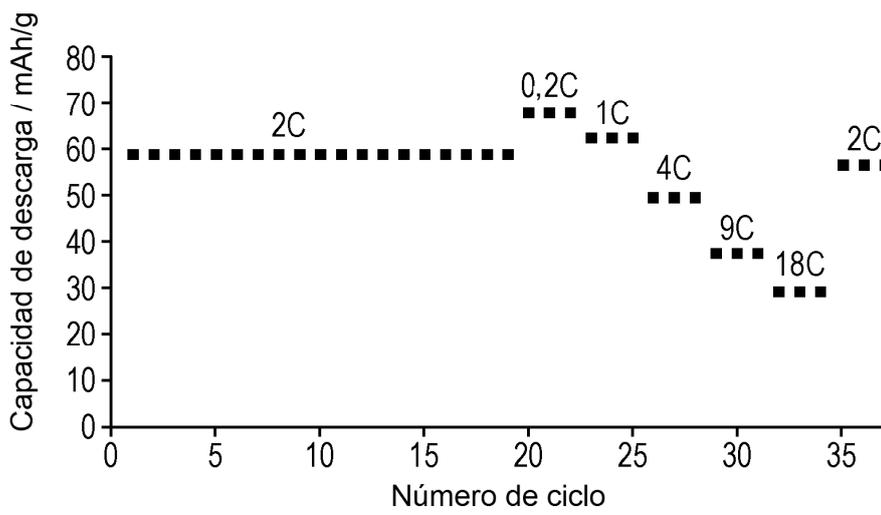


FIG. 15

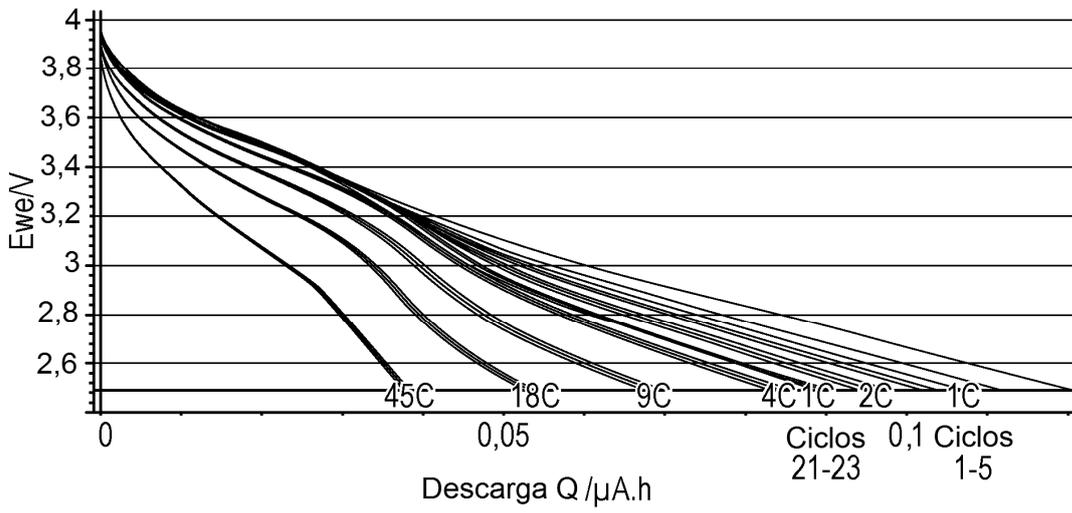


FIG. 16

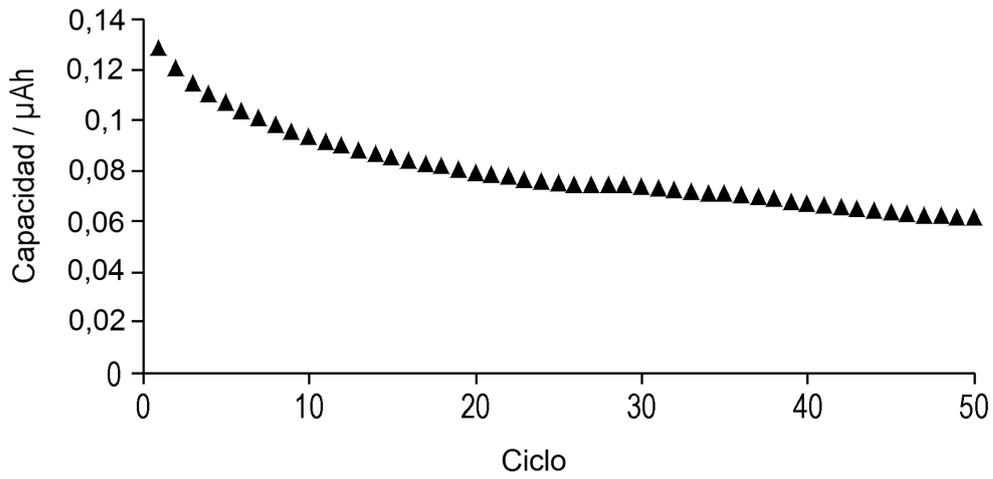


FIG. 17

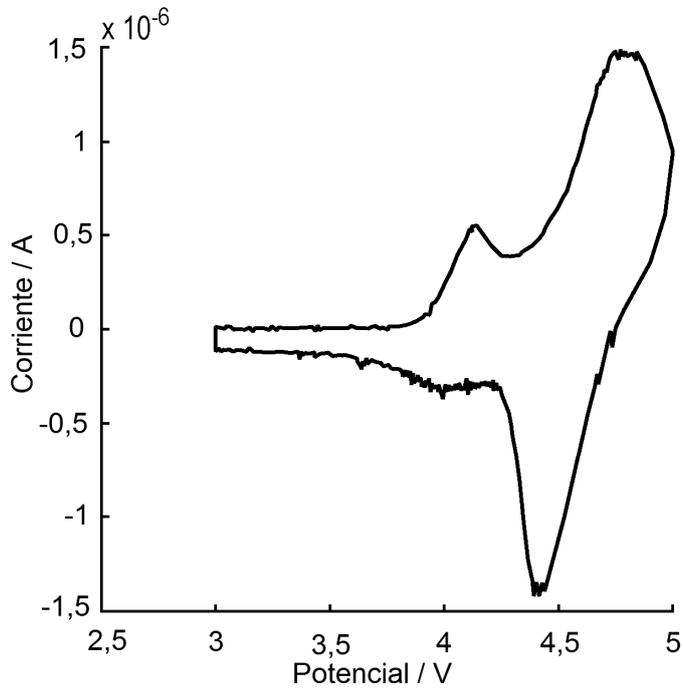


FIG. 18

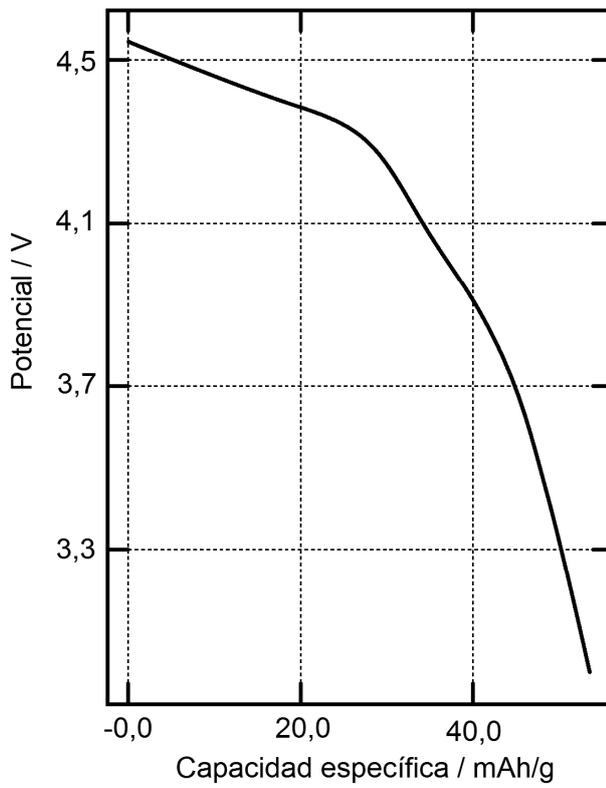


FIG. 19

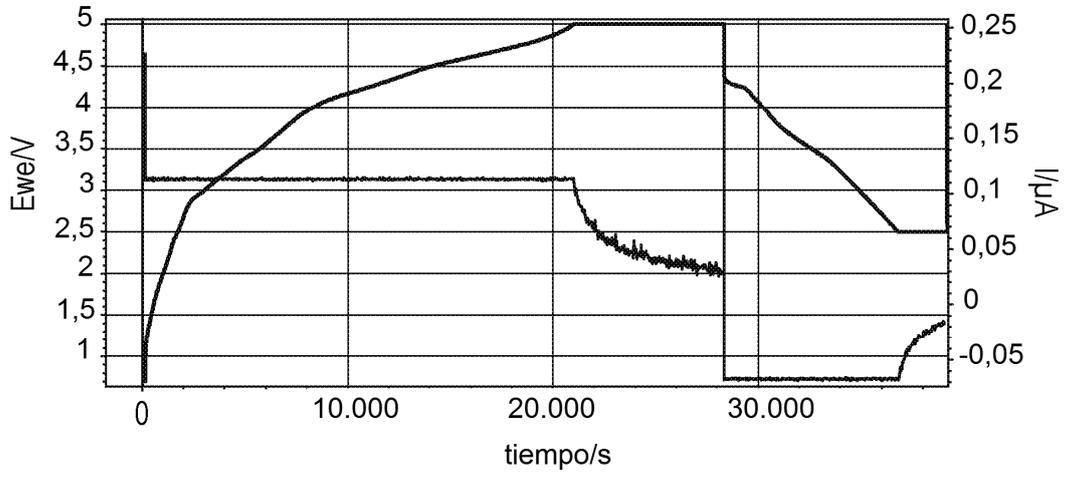


FIG. 20

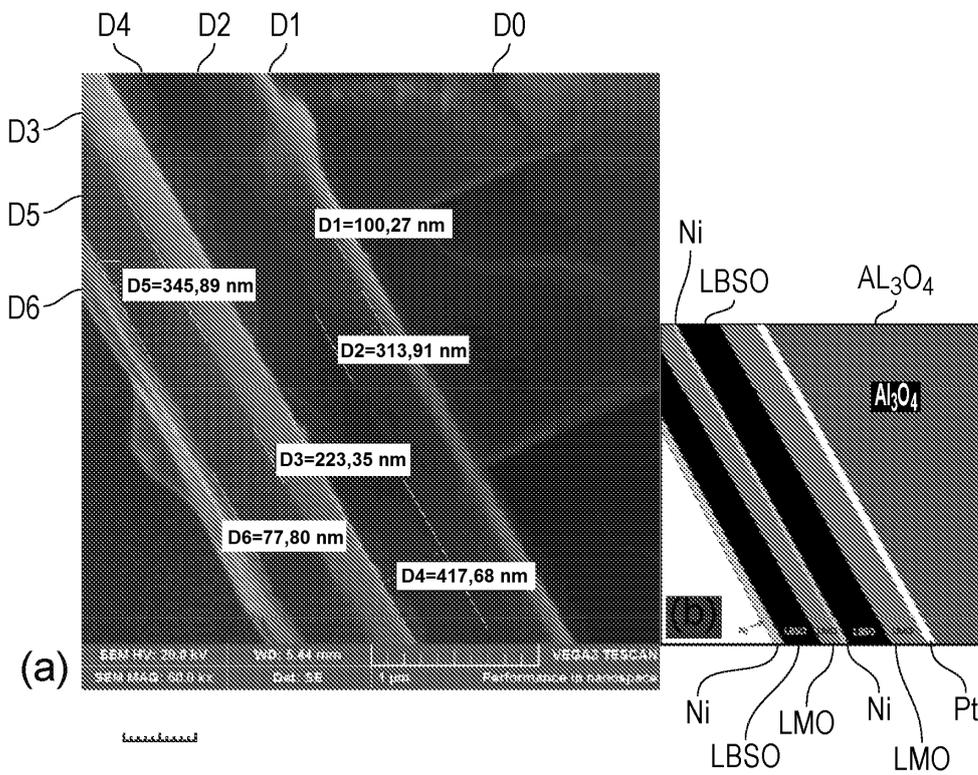


FIG. 21

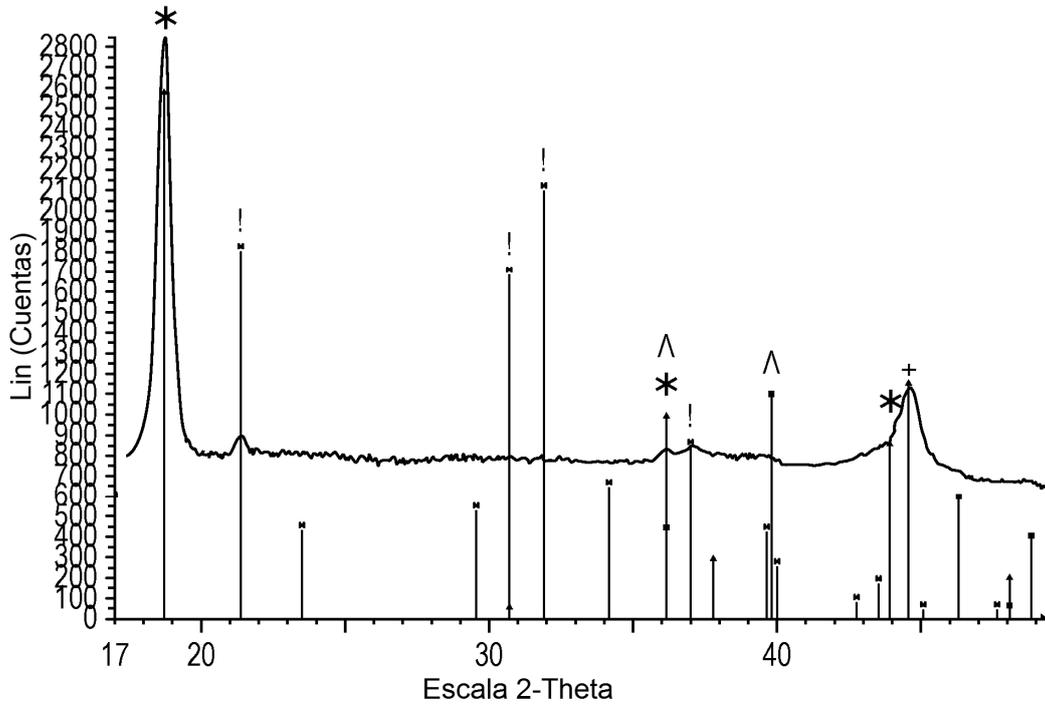


FIG. 22

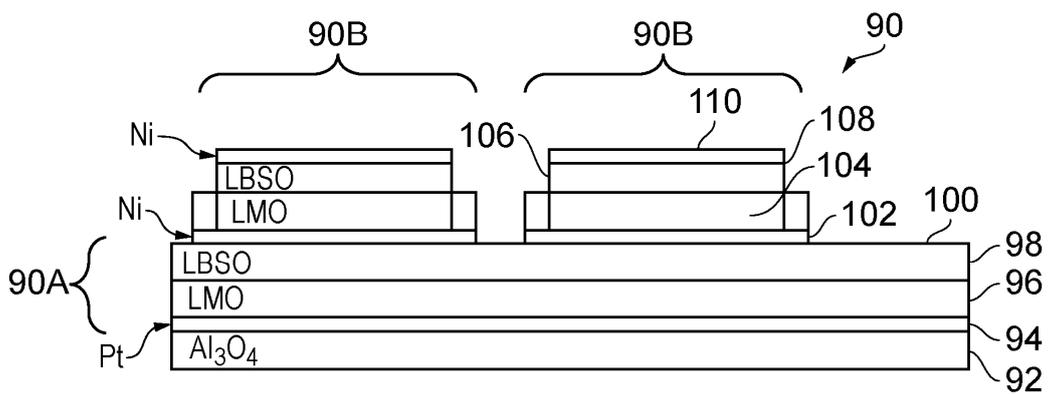


FIG. 23

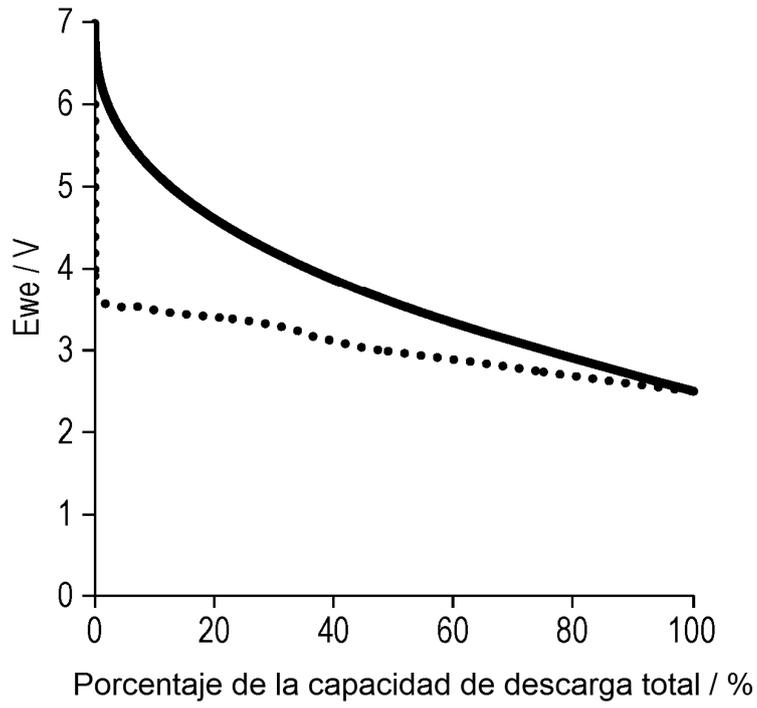


FIG. 24