

Laser ablazioa: Baterien etorkizunari begiratuz

Idoia Ruiz de Larramendi eta Verónica Palomares

Kimika Ezorganikoa Saila
Zientzia eta Teknologia Fakultatea, EHU
644 P.K. E-48080 BILBAO

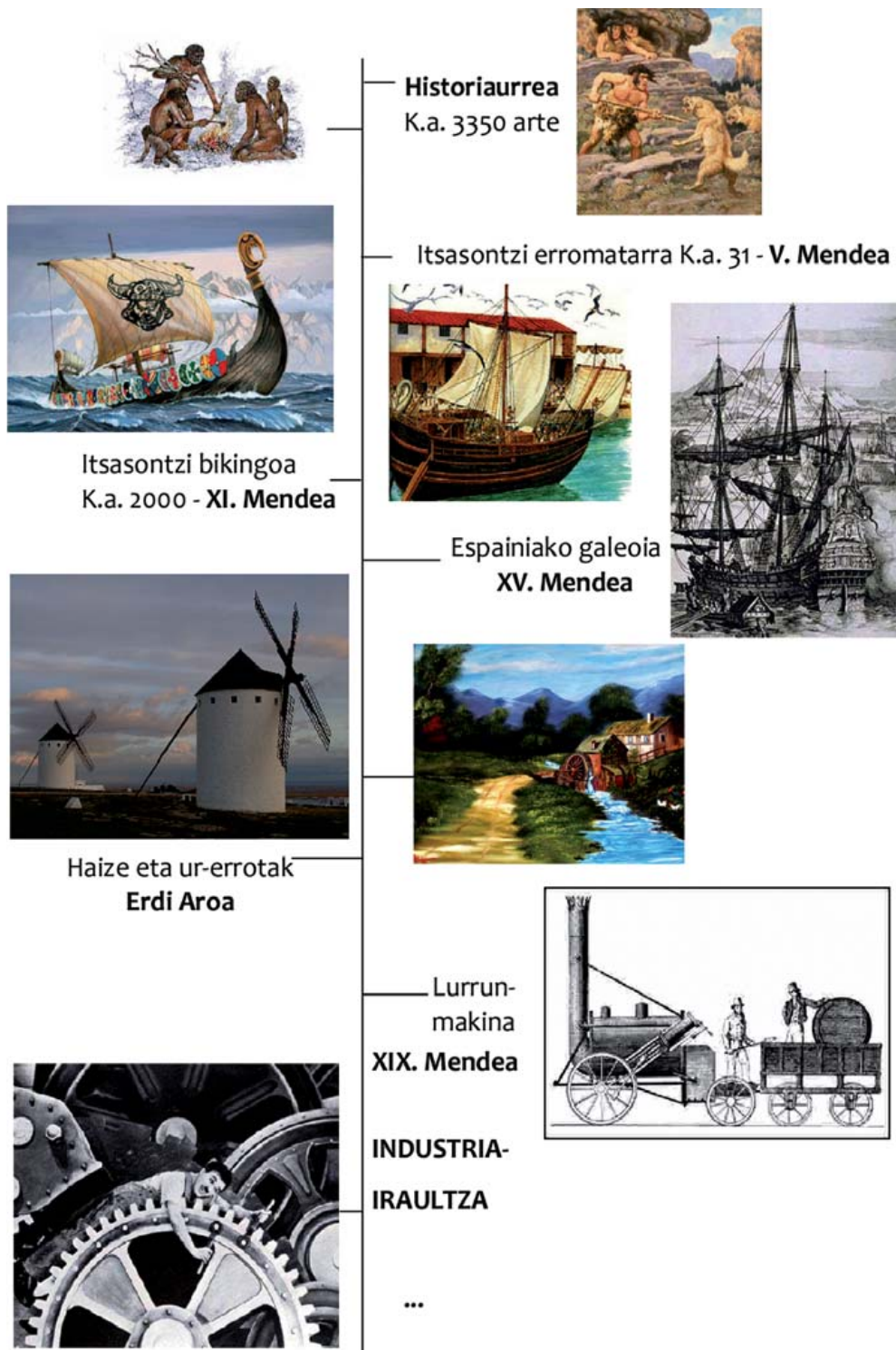
Laburpena: Geure eguneroko bizitzan hamaika tresna elektronikoko eramankor erabiltzen ditugu eta haiek funtzionatzeko bateriak behar dituzte. Tresna horiek gero eta txikiagoak direnez, beharrezkoa da baterien tamaina gutxitzea. Hala ere, helburu hori lortzea oso erraza dela dirudi baina azken urteotan erronka bihurtu bilakatu da. Horregatik, geruza meheak prestatzeko teknikak garatu behar dira. Haien artean, PLD delako teknika (*pulsed laser deposition*-laser ablazioa) gailentzen da. Izan ere, oso teknika bakuna, ekonomikoa eta azkarra da. Lan honetan, geruza meheak prestatzeko teknika nagusiak aurkeztuko dira eta orain arte egindako mikrobateriak.

Bertan azalduko denez, PLDren bidez egindakoek besteek baino abantaila gehiago dauzkate. Beraz, laser-ablazioa mikrobateriak egiteko etorkizuna da.

Abstract: Nowadays, we use a great amount of electronic portable devices that must be powered by small sized rechargeable batteries. Although this aim can seem easy to get, great work must be done in order to reach it. In this sense, thin film production techniques have to be developed for this application. Pulsed laser deposition (laser ablation) process stands out because of its remarkable properties, such as being simple, inexpensive and fast. In this work thin film production techniques and so fabricated batteries are presented. Among them, those produced by PLD exhibit greater advantages. Thus, laser ablation is considered the future of the microbatteries world.

1. BATERIEN ETA ENERGIAREN ARTEKO ERLAZIOA

Gizakiak sua menperatu zuenetik telekomunikazioen aroa arte, energia izan da giza aurrerapenak bultzatu dituen faktore nagusietariko bat (1. irudia). Historiaurrean, sua menderatzeko aukerak elikagaiak erreta jatea ahalbidetu zuen, eta horrek, burmuinaren garapena bultzatu zuen. Geroago, haizearen indarrak baliatzen ikasi zuenean, gizakumea itsasoratu egin zen. Erdi Aroan ur eta haize-errotak erabiltzen ziren elikadura hobetzeko. XIX. mendean lurrin-makina izan zen industria-iraultzaren eragilea. Ho-



1. irudia. Energia-erabileraren ardatz kronologikoa.

rrela ba, energia izan da protagonista gizakiaren garapenean, baina energia ekoizteko kontrola ez da izan aurrerapen honen oinarri bakarra, gure beharren arabera energia gordetzeko ahalmena beste faktoreetako bat izan baita.

Energia gordetzeko ahalmenaz baliatuz elektrizitatea leku isolatuetan erabil daiteke. Halaber, argindar-sarean arazoren bat dagoenean ez dira eteten ospitale, aireportu, tren eta metroetako lanak, garrantzi handikoak direnak. Horretaz gain, energia biltzeko gaitasunak energia-iturri berriztagarrien fluxuak erregulatzeko aukera ematen du, unearen araberrako eskakizunari egokitzeko. Beste alde batetik, energia-metaketak garrantzi handia izango du etorkizuneko garraio-arloan, erregai fosilak erabiltzeari uzteko unean. Gainera, geure poltsikoetan energia-dosi txikiak eramateko ahalmenak elektronikaren hedapena erraztu du. Horrela, hamaika tresna elektroniko eramankor aurkitzen ditugu geure eguneroko bizitzan, esate baterako, telefono mugikorrak, agenda elektronikoak (PDA), ordenagailu eramangarriak, sakelako bideojokoak, mp3ak eta argazki-kamara digitalak (2. irudia).



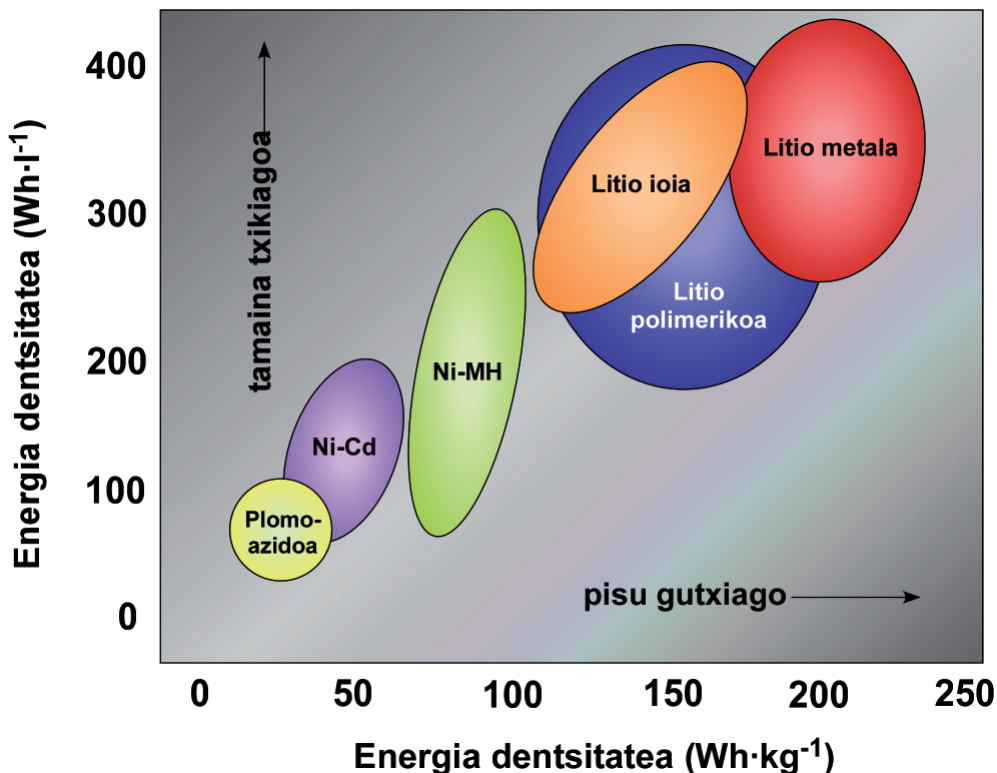
2. irudia. Berriz kargatzeko pilen erabilera nagusiak.

Litio ioiko bateriak aipatutako bi azken sailetan nabarmentzen dira bi arrazoiengatik. Alde batetik, ibilgailu-industriak metaketa-sistema horiek erabiliko ditu garraio elektrikoa garatzeko. Bestetik, litio ioiko bateriak ezinbestekoak dira geure eguneroko bizitzan, aipatutako tresna elektronikoko guztiak elikatzeko. Horregatik, bateria mota hori aztertzeak badauka gizarterako eta enpresetarako interesa, eta gaur egungo punta-puntako gaia da.

Orokorrean bi bateria mota daude: primarioak eta sekundarioak.

Primarioak behin bakarrik erabiltzen dira, deskargatu ondoren ezin berritira berriro kargatu haien barruko erreakzio kimikoak itzulezinak direlako. Sekundarioak, ordea, behin baino gehiagotan erabil daitezke, haien erreakzio kimikoak itzulgarriak direnez birkargatzeko ahalmena daukatelako.

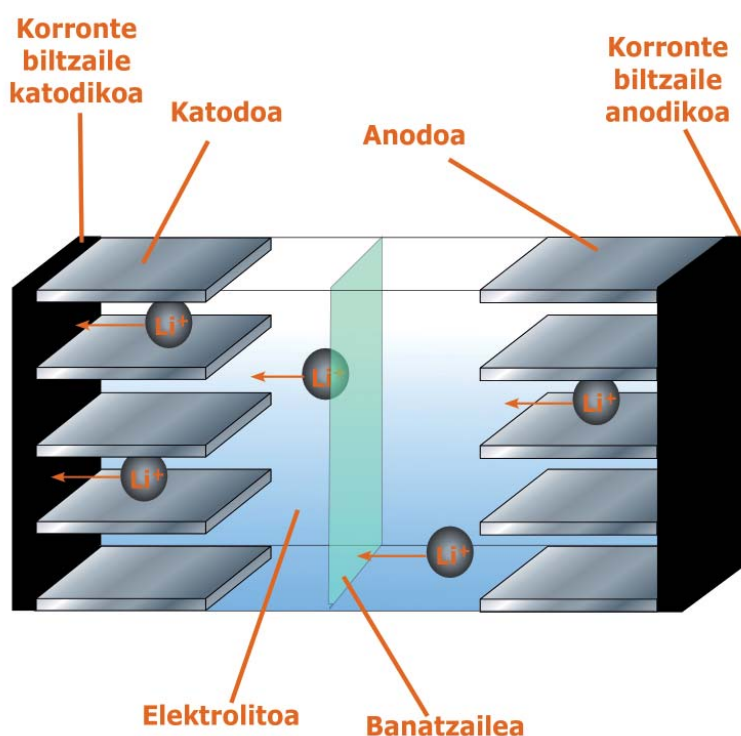
Bateria sekundarioen artean Ni-Cd, Ni-MH (nikel-metal hidruro), berun-azidoa eta litio- bateriak aipa ditzakegu. Sistema elektrokimiko hauek guztiak funtzionamendu potentzial eta energia-dentsitate desberdinak daukate, eta 3. irudian ikus daitezkeen moduan, haien artean litio-bateriek daukate ezaugarri onenak dituzte.



3. irudia. Baterien konparaketa energia dentsitatearen arabera (bolumetrikoa eta grabimetrikoa).

Litio elementuak energia dentsitate balore altuak eragiten ditu baterietan, bere pisu eta dentsitate baxuengatik ($6.94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ eta $0.53 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Konposizioaren arabera, hiru litio-bateria mota daude (litio metalezko bateriak, litio polimerikoko bateriak eta litio ioiko bateriak), baina litio ioikoak dira gaur egun garrantzi handiena daukatena. Litio ioiko bateriek hiru osagai nagusi dauzkate: katodoa, elektrolitoa eta anodoa. 4. irudian ageri den moduan, katodoa eta anodoa litio tartekatzeke gai diren konposatuak dira. Konposatu hauetan oxidazioa edo erredukzioa gertatzearekin batera, beren kristal-egitura Li-a sartzen edo irteten da. Horrela Li ioiak katodotik anodora mugitzen dira kargatzean, eta alderantziz deskargatzean. Litioaren zabu-mugimendu horri esker *rocking chair batteries* (kulunkaulki bateriak) deitu izan dira. Orokorrean merkatuko bateria eraikitzeke erabiltzen diren materialak hauek dira: LiCoO_2 (katodoa), grafitoa (anodoa) eta 1 M LiPF_6 soluzioa dimetilkarbonato/dietilkarbonato disolbatzailean (elektrolitoa).



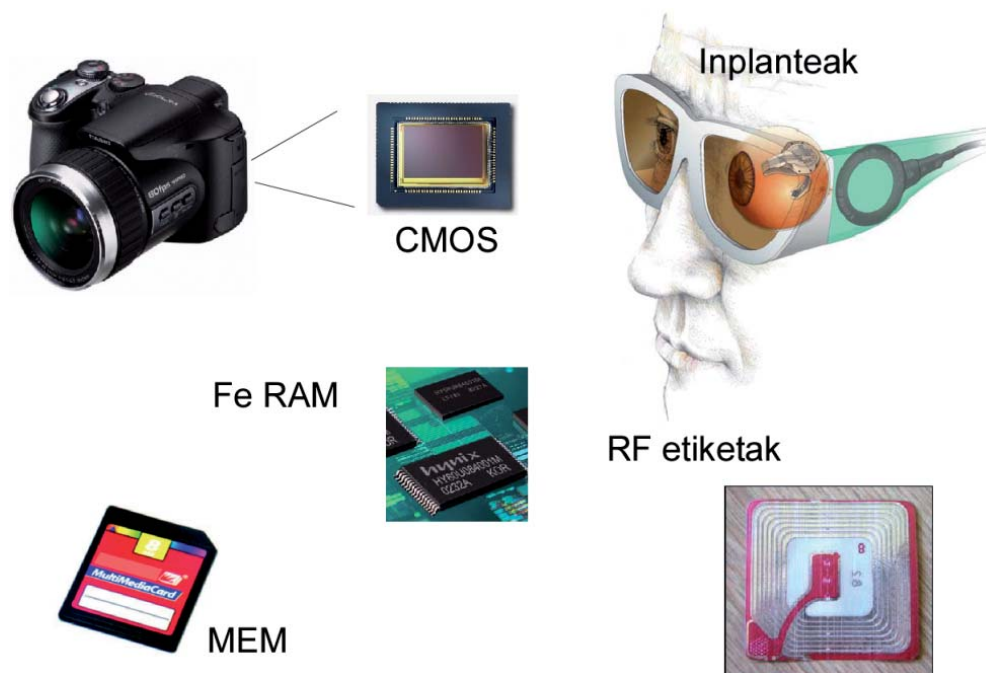
4. irudia. Litio ioiko bateriaren egitura eta osagaiak.

Ikusi denez, normalean erabiltzen ditugun bateria sekundarioek elektrolito likidoa daukate, baina elektrolito solidoak erabiltzen dituzten bateriak solidoak, abantaila handiak erakutsi dituzte, elektrolito likidoz baliatzen

direnen aldean. Abantaila hauen artean, besteak beste hauexek dira azpimarragarrienak: erabiltzeko erraztasuna, egonkortasun termikoa, erresistentzia eta bizi-iraupen luzeagoa. Elektrolito solidoak beste abantaila bat du, mikrobateria sortzeko aukera alegia. Honela mikrobateria mikrozirkuituetan integra daiteke.

Azken aldi honetan litio ioiko mikrobaterien inguruan interes handia sortu da, duela 25 urtetik hona gero eta tresna elektroniko txikiagoak ekoizten ari direlako: bateria txikiak mikroaparatu batzuetan erabil daitezke, CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductors), FE-RAM (Ferroelectric Random Access Memory), kristal likidozko pantailetan, sakeleko mikroordenagailuetan, irrati-frekuentzia etiketetan (RF-ID tags), MEMs (Micro Electronic Memories), mediku-inplanteetan eta mikrotransmisoreetan (5. irudia).

Aparatu horien guztien mikrotamainako energi iturrien beharrak, mikrobaterien fabrikazioa bultzatu du zenbait sintesi-metodoren bidez.



5. irudia. Mikrobaterien erabilera batzuk.

2. BATERIAK ETA GERUZA MEHEAK

Orokorrean, hautemangarri diren material masikoekin lan egiten ohi-tuta gaude. Horrelakoetan materialen zenbait propietate oro har bolume-

narekin lotuta daude, eta eskuarki kantitatearekiko independenteak dira. Baina hau, material-bolumenaren dimentsioak muga makroskopikoen barruan daudenean soilik betetzen da. Dimentsioren bat txikiagoa egiten den unetik aurrera hipotesi honek bere balioa galtzen du. Gainazal/bolumen erlazioa handitzean materialen propietateak aldatuz doaz aldatzen dira.

Eta zenbat eta dimentsio txikiagoak izan, propietateen aldaketak orduan eta handiagoak izango dira. Matriz batean murgildutako nanopartikulak edo geruza meheak dira fenomeno honen erakusgarri.

Geruza meheen kasuan, geruza barneko loturan, mikroegituran eta morfologian dago propietate-aldaketen jatorria. Geruza bat hazteko erabilitako baldintzek, formazio-etapan gainazalera iristen diren atomoei oreka lortzea galarazten diete orokorrean. Atomoen kondentsazio-prozesua superasetze baldintzetan gertatzen da eta ondorioz, atomoak gainazalean kokatzen dira energia minimodun posizioak lortu baino lehen. Gainera, akatsen kopurua metodo konbentzionaletan baino askoz handiagoa da geruza meheko baterietan.

Geruza meheak egiteko teknikak, faktore geometrikoek sortzen duten barruko erresistentzia gutxitzeko asmoz erabiltzen dira batez ere. Gainera, teknika hauek beste abantaila batzuk erakusten dituzte:

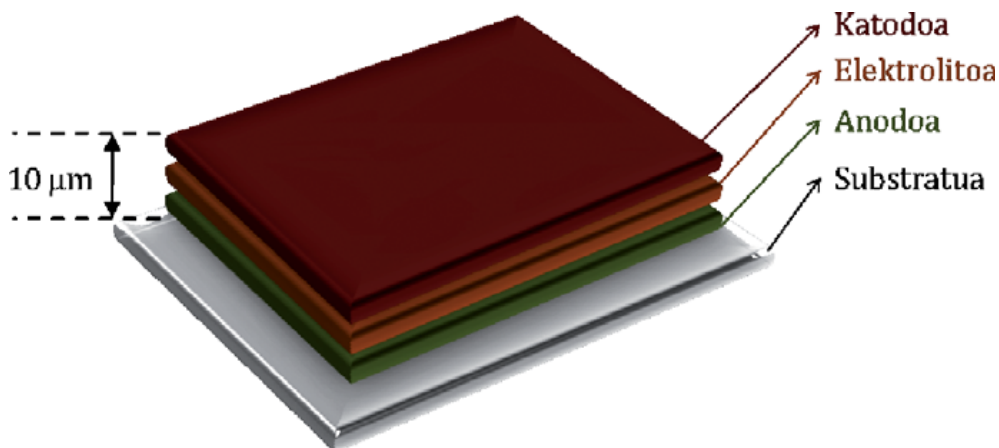
- Geruza meheak egiteko teknikak oso ezagunak dira gaur egun eta mikroelektronika arloan modu arrakastatsuan erabiltzen dira.
- Geruzen lodiera gutxitzean, erresistentzia elektrikoa ere gutxitzen joango da zeharkako norabidean.
- Lortzen diren konposatuen gainazalak garbiak dira eta, era berean, elektrodo eta elektrolitoen arteko kontaktua hobetzen da. Honela, interfazean sortzen den erresistentzia gutxitzen da eta itzulgarritasun gradu handiago bat lortzen da.
- Litia bezalako metal alkalinoen metaketa erraza da.
- Geruzak norabide finkoan haz daitezke.
- Geruza meheak huts handiko ganbaretan ekoizten dira eta jalkitzeko gas geldoak erabiltzen dira. Honek lohikeriak agertzea saihesten du.
- Normalean geruzen arteko itsaspena oso ona izaten da.
- Substratu desberdin ugari erabili ahal da.
- Bateria enkapsula daiteke, sistemaren gainazalean geruza isolatzaile bat jalkiz.

Teknika hauek erabilera asko dituzte; izan ere, edozein material meta daiteke, nahiz eta konposatuak oso estekiometria zaila eduki. Hala ere, geruza mehez fabrikatutako bateriek oso ahalmen espezifiko baxuak ematen dituzte eta, horregatik, oso garrantzitsua da berriz kargatzekoak izatea, merkaturatu ahal izateko.

Berriz karga daitezkeen litio-bateriek arreta handia jaso dute azken urteotan. Gailu hauetan elektrolito solidoak oso abantailatsuak dira, mekaniko, kimiko eta elektrikoki egonkorrak direlako.

Geruza mehez fabrikatzeko aukerak, mikroelektronika mundura sartuko ditu erabilera anitzeko litio-mikrobateria sekundarioak.

Geruza meheko bateriaren kontzeptua oso erraza da: substratu baten gainean, anodo, elektrolito eta katodoaren geruza meheak eraiki behar dira.



5. irudia. Bateriaren kontzeptua geruza mehetan

5. irudiak geruza meheko bateria bat (edo mikrobateria) erakusten du, geruzaz geruza eraikita. Hau da, mikrobateria geruza desberdinak metatuz eraikitzen da. Honela, substratua nahiko mehea denean gailua malgua da.

Lehenengo geruza meheko bateriak orain dela 35 urte garatu ziren [1], baina 2000. urtera arte ez ziren erabilgarriak izan. Hauek elektrolito polimerikoz eginda zeuden eta 0,3 mm-ko lodiera zeukaten [2]. Dena dela, lodierari dagokionez, bateria hauek ez dira meheak, leunak baino. Bateria mehea izateko lodiera osoa 10 µm-koa baino gutxiagokoa izan behar da.

Lehen mikrobateria sortu zuen enpresa Hitachi Co. Japan izan zen, 1982. urtean. Bateria horretan, TiS_2 katodoa CVDren bidez prestatuta zegoen (Chemical Vapour Deposition delakoaren bidez, edo gauza bera dena, lurrun-deposizio kimikoaren bidez); elektrolitoa bestalde $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$ beira zen RF-sputtering bidez egindakoa, eta anodoa Li metalikozkoa zen, huts lurrunketaren bidez ekoiztua [3,4]. Hala ere, une horretan ez zegoen halako sistemetarako merkaturik.

Izan ere, bateriek ematen zuten potentzia oso txikia zen garai hartako sistema elektronikoetan erabiltzeko [3]. Azken 25 urteotan erdieroaleen teknologiaren garapenak potentzia baxuko gailuak erabiltzera eramán

gaitu. Orain posible da mikrobateriak erabiltzea. Are gehiago, gaur egungo sistema elektronikoen (ordenagailuek, mp3ek, eta abarrek) mikrobateriak behar dituzte funtzionatzeko. Izan ere, gero eta txikiagoak dira eta gero eta potentzia handiagoa behar dute hainbat zerbitzu emateko. Zorionez, gaur egun baterien osagaiak eta ezaugarriak oso ondo ezagutzen ditugu, eta hurbileko etorkizun batean posible izango da etekin ona emango duten geruza meheko bateriak fabrikatzea.

Orain arte gailu horiek prestatzeko erabili diren metodo nagusiak hauek izan dira: lurrin-jalkiera (VD, Vapour Deposition) anodoa ekoizteko, eta frekuentziako sputtering (RF-sputtering) katodoa produzitzeko.

1 taulan mikrobateriei buruz argitaratutako artikuluen batzuk ageri dira.

1 taula. Orain arte egindako mikrobateriak

| Anodoa | Elektrolitoa | Katodoa | Tentsioa (V) | Korrontea (A/cm ²) | Kapazitatea | Erref. |
|--|--|--|--------------|--------------------------------|-----------------------------|---------|
| Li (VD) | Li _{3,6} Si _{0,6} P _{0,4} O ₄ (RFS) | TiS ₂ (CVD) | 2.5 | 16 | 45~150 Ah/cm ² | [3] |
| Li (VD) | Li _{3,6} Si _{0,6} P _{0,4} O ₄ (RFS) | TiS ₂ (CVD) | 2.5 | 16~30 | — | [4] |
| Li (VD) | Li _{3,6} Si _{0,6} P _{0,4} O ₄ (RFS) | WO ₃ , WO ₃ -V ₂ O ₅ (RFS) | 1.8~2.2 | 16 | 60~92 Ah/cm ² | [5] |
| Li (VD) | LiBO ₂ (MBD) | In ₂ Se ₃ (MBD) | 1.2 | 0.1 | — | [6] |
| Li (VD) | Li ₂ SO ₄ -Li ₂ O-B ₂ O ₃ (RFS) | TiS _x O _y (MBD) | 2.6 | 1~60 | 40~15 Ah/cm ² | [7] |
| Li (VD) | Li ₂ S-SiS ₂ -P ₂ S ₅ (RFS) | V ₂ O ₅ -TeO ₂ | 2.8~3.1 | 0.5~2 | — | [8] |
| Li _x V ₂ O ₅ (RFMS) | LiPON (RFMS) | V ₂ O ₅ (RFMS) | 3.5~3.6 | 10 | 6 Ah/cm ² | [9] |
| V ₂ O ₅ (RFMS) | LiPON (RFMS) | LiMn ₂ O ₄ (RFMS) | 3.5~1 | >2 | 18 Ah/cm ² | [10] |
| Li/LiI (VD) | LiI-Li ₂ S-SiS ₂ -P ₂ S ₅ (SP) | TiS ₂ (SP) | 1.8~2.8 | 300 | 70 mAh/cm ² | [11] |
| Li (VD) | LiBP, LiPON (SP) | LiMn ₂ O ₄ (SP) | 3.5~4.5 | 70 | 100 mAh/cm ² | [12] |
| Li (VD) | Li _{6,1} V _{0,61} Si _{0,39} O _{5,36} (RFS) | MoO _{2,89} (RFS) | 2.8 | 20 | 60 Ah/cm ² | [13] |
| Li (VD) | Li _{6,1} V _{0,61} Si _{0,39} O _{5,36} (RFS) | LiMn ₂ O ₄ (RFS) | 3.5~5 | 10 | 33.3 Ah/cm ² | [14] |
| Li (VD) | LiPON (RFMS) | LiMn ₂ O ₄ (RFS) | 4.5~2.5 | 2~40 | 11~81 Ah/cm ² | [15] |
| Cu | LiPON (RFMS) | LiCoO ₂ (RFS) | 4.2~3.5 | 1~5 | 130 Ah/cm ² | [16] |
| Li (VD) | LiPON (RFMS) | LiCoO ₂ (RFS) | 4.2~2.0 | 50~400 | 35 Ah/cm ² | [17] |
| Li (VD) | LiPON (RFMS) | Li _x (Mn _y Ni _{1-y}) _{2-x} O ₂ (RFS) | 4~3.5 | 1~10 | 100 mAh/cm ² | [18,19] |
| Li (VD) | LiPON (RFMS) | LiMn ₂ O ₄ (RFS) | 4~5.3 | 10 | 10~30 Ah/cm ² | [20] |
| Li (VD) | LiPON (RFMS) | Li-V ₂ O ₅ (RFS) | 1.5~3 | 2~40 | 10~20 Ah/cm ² | [21] |
| SiSn _{0,87} O _{1,20} N _{1,72} | LiPON (RFMS) | LiCoO ₂ (RFS) | 2.7~4.2 | ~5000 | 340~450 mAh/cm ² | [22] |
| Li (VD) | LiPON (RFMS) | LiMn ₂ O ₄ (RFMS) | 4.3~3.7 | ~800 | 45 Ah/cm ² | [23] |
| SnO (PLD) | Li _{6,1} V _{0,61} Si _{0,39} O _{5,36} (RFS) | LiCoO ₂ (PLD) | 2.7~1.5 | 10~200 | 4~10 Ah/cm ² | [24] |

MBD: molecular beam deposition (sorta molekularren jalkiera); CVD: chemical vapor deposition (lurrin-deposizio kimikoa); VD: vacuum vapor evaporation (hutsen gertatzen den lurrin-jalkiera); S: sputtering teknikak; RFS: RF-sputtering teknikak; RFMS: RF magnetron sputtering teknikak.

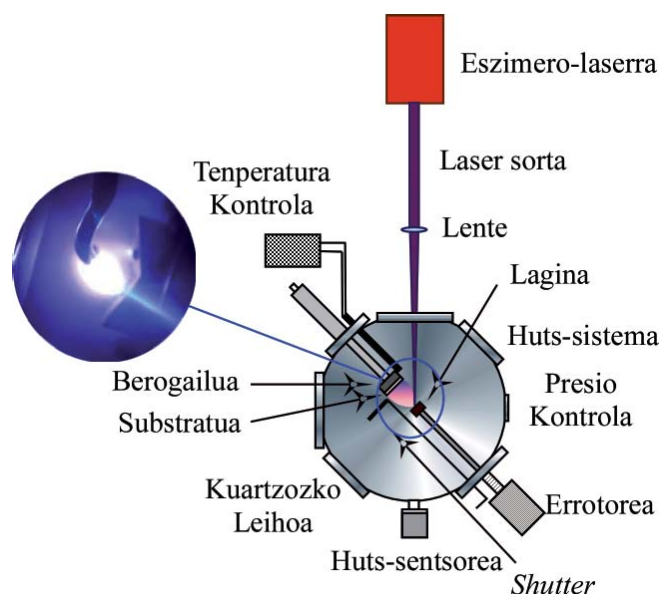
Lehen esan dugun bezala, geruza meheko bateriak fabrikatzeko, osagai guztiak fabrikatu behar dira geruza mehetan, hau da, teknologia egokia erabiliz geruza anitzak lortu behar dira. Normalean, anodoa prestatzeko litio metala erabiltzen da eta teknika *vacuum thermal vapor deposition* (VD) izaten da. Elektrolito solidoak eta katodoak, aldiz, *sputtering*en bidez (RF *sputtering-rfs* edo RF *magneton sputtering-RFMS*) prestatzen dira. Batzuetan *chemical vapor deposition* (CVD) eta *electrostatic spray deposition* (ESD) ere erabiltzen dira. Baina duela gutxi Japoniako Tohoku Unibertsitateak, litio ioiko mikrobateria bat PLDren bidez prestatu zuen (*pulsed laser deposition*en bidez edo laser pultsatuaren jalkieraren bidez) [24,25]; horretarako huts-ganbara eta laser iturri bakarra erabili zuten. Horrela, teknika bakar baten bidez eraiki daiteke mikrobateria osoa, eta hornitze- eta instalazio-kostuak asko gutxitzen dira.

3. LASER ABLAZIOA

Azken urteotan laser ablazioa (edo PLD) izan da geruza meheak fabrikatzeko tekniken artean ondorio bikainenak eman dituenak. Hasieran teknika hau ez zen kontuan hartu, atomoekin eta molekulekin batera makropartikulak jalkitzen dituelako. Hala ere, tenperatura altuko supereroale zeramikoen geruza meheak jalkitzeagatik teknika honek izan zuen arrakasta eta interes handia piztu zuen. Gaur egun eskala industrialean erabiltzen da, adibidez, SQUID (Super Conducting Interference Device) magnetometroen eratzun supereroaleak fabrikatzeko. Halaber, laser ablazioaren bidez lortzen dira estekiometria konplexuak dauzkaten materialak eta beste metodoen bitartez sintetizatu ezin direnak.

PLD teknika, energia-dentsitate handiko laserraren pultsuen eta material solido baten arteko elkarrekintzan oinarritzen da. 6. irudian ikusten denez, laser sorta, lente baten bidez laginaren gainazalean aradazten da eta horrela, laserren energiaren eta laginaren arteko elkarrekintza lortzen da.

Horri esker, orekaz kanpoko ezaugarriak dituzten partikulak laginaren gainazaletik erauzten dira. Hauen gehiengoak espezie molekular eta atomikoak dira, elektronikoki eta bibrazio moduren batean kitzikatuta. Egoera horri plasma esaten zaio eta, normalean, PLD teknika erabiltzean agertzen den fenomeno horri «luma» deritzo. Ezpurutasunak saihesteko, ezinbestekoa da ganbara barneko atmosfera kontrolatzea. Kontrol hori egin daiteke hutsen edo egokia den gas baten bidez. Sistemaren geometriari esker, luman dauden partikulak substraturantz zuzentzen dira. Substratu hori berogailu baten gainean kokatzen da. Izan ere, beroketa horrek energia zinetiko nahikoa ematen die partikulei, konposatu berriak edo berebiziko faseak sortzeko. Era honetan, espero bezalako geruza meheak lortzen dira.



6. irudia. PLD sistema.

3.1. Abantailak

Beste teknika batzuen aldean aurrean, lehenengo eta behin erraztasuna azpimarratu behar da PDLren abantailen artean. Izan ere, geruza meheak fabrikatzeko, laserra, huts handiko ganbara, substratu egokia eta jalki nahi dugun lagina baino ez dira behar. Halaber, PLD teknikak beste abantaila batzuk ditu:

- Erabilera asko ditu: material asko jalki ahal dira atmosfera, presioa eta tenperatura desberdinak erabiliz.
- Errentagarria da: laser bakarra erabil daiteke ganbara desberdinekin.
- Merkea da: haren kostua beste jalkitze-teknika batzuen aldean txikia da.
- Azkarra da: kalitate handiko geruza meheak 10-15 minutuan lor daitezke.

3.2. Laser ablazioaren garapena

1916 urtean, Albert Einsteinek emisio estimulatuaeren prozesuak postulatatu zituen.

Geroago, **1960**an, Theodore H. Maimanek lehenengo MASER optikoa (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) eraiki eta argi-izpien amplifikadorearen efektua lortu zuen. Zilindro itxurako errubi sintetikoazko barra txiki bat erabili zuen. Zilindro honek mu-

tur erdigardenak zituen erresonantzia-barrunbe optiko bat osatuz. Errubi-barra xenonezko tutu helikoidal batez inguratuta zegoen, eta iraupen minimodun argi-bulkadak sortu zituen tutu honek emandako flashak igorritako argiaren eraginaz. **1962**an, Breechek eta Crossek errubi-LASER bat (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) erabili zuten atomoak lurruntzeko eta gainazal sendo batetik kitzikatzeko; eta **1965**ean, Smithek eta Turnerek errubi-laser baten bidez geruza meheak jalki zituzten. Gertaera honek hasiera eman zion laser-ablazioko teknika-ren garapenari.

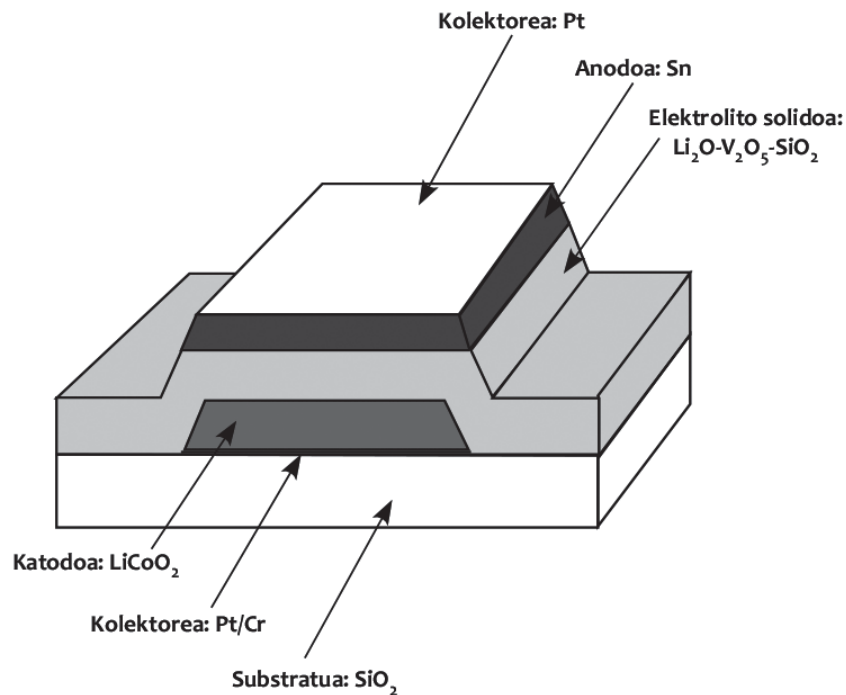
80. hamarkadaren hasieran hazkuntza epitaxialak eta geruzak meheak jalkitzeko lehenengo instalazio teknologikoak sortu ziren. Besteak beste, **1987**an tenperatura kritiko handiko supereroaleen geruza meheak hazteko erabili zuten laser-ablazioko teknika. **80. hamarkadaren bukaeran**, une horretan laser-ablazioak arrakasta handia lortu zuen eta edozein geruza mehe fabrikatzeko erabiltzen hasi zen.

Hamar urte geroago, **90. hamarkadan**, laser ablazioa gero eta lehiakorrago bihurtu zen, laser-teknologiaren garapen azkarraren ondorioz. Azken urteotan, **2000** urtetik aurrera, laser-ablaziolari buruzko artikuluen kopurua handituz joan da. Orain geruza meheak eskala industrialean fabrikatzeko aroa hasten ari da.

4. PLD-REN BIDEZ EGINDAKO MIKROBATERIAK

Laser-ablazioaren bidez egindako lehen mikrobateria N. Kuwatak fabrikatu zuen 2004. urtean, SnO/LVSO/LiCoO₂ konposizioz eginda. LVSO (Li_{3,4}V_{0,6}Si_{0,4}O₄) elektrolitoak geruza meheetan morfologia oso dentsua eta leuna erakusten zuen eta 25 graduan bere ioi-eroankortasuna 2.5 10⁻⁷ Scm⁻¹ zen [24]. LVSO, LiCoO₂, LiMn₂O₄ eta SnO oxidoak egokiak dira geruza meheak hazteko, zeren eta airean oso egonkorak baitira. Katodoko LiCoO₂ materialaren egitura laminarra da eta LiMn₂O₄ materialak, berriz, 3 dimentsioko espinela egitura dauka. LiMn₂O₄ oxidoak duen 3 dimentsioko egiturak litio tartekatzea errazten du, nahiz eta geruza meheetan egoera amorfoa edo partzialki kristalizatuta eduki. Substratu bezala SiO₂ erabiltzen da baina material honek ezin du korrontea bildu, eta horregatik, Pt-zko geruza bat jalkitzen da substratuaren gainazalean eta SiO₂ eta Pt-geruzen artean Cr edo Mn- xafla bat kokatzen da atxikidura hobetzeko [26]. 7. irudian mikrobateriaren konposizioa ageri da.

PLDren bidez egindako mikrobateria hauek jokabide elektrokimiko ona erakutsi zuten. LiCoO₂-z egindakoak eman zuen kapazitaterik handiena, 9.0 A · cm⁻²-koa, jalki zen LiCoO₂-tik % 20a erabiliz. Mikrobateria honek eraginkortasun oneko 100 ziklo baino gehiago eskaini ditzake [25].



7. irudia. N. Kuwatak egindako mikrobateriaren eskema.

Baina LiCoO_2 konposatuak badauzka arazo batzuk, adibidez, segurtasun-arazoak, gainzama-baldintzetan eta $100\text{ }^\circ\text{C}$ -tik gora deskonposatzen baita. Oxido hau, gainera, garestia da, eta Co metalaren toxikotasunak bateria zaharrak biltzeko eta birziklatzeko beharra dakar. Arazo horien kausaz, komenigarria izango litzateke mikrobaterien katodoetan beste material bat erabiltzea. Horregatik, litio ioiko baterietan LiCoO_2 -ren ordez, LiFePO_4 konposatua erabiltzen hasi da. Fosfato honek, litio eta kobalto oxidoaren aldean abantaila asko dauzka. Lehenengo eta behin, oxidoa baino seguruagoa da; gainera, ez da erraz deskonposatzen, eta bateriako beste osagaiekin bateragarria da; bestalde, burdinez osatuta dagoenez Co baino askoz merkeagoa da, ez da toxikoa, eta LiCoO_2 k baino energia gehiago ekoiz dezake.

Horrela, geure ikerketa-taldean azken urte honetan zehar, LiFePO_4 -zko geruza meheak aztertzen hasi gara, konposatu honetarako jalkitze-baldintza onenen bila. PLDren bidez geruza meheak bi substraturen gainean prestatu dira: aluminioa eta altzairu herdoilgaitza. Altzairuaren gainean lortu dira emaitzarik onenak. Geruza hauek aktibitate elektrokimikoa daukate eta bateria batean erabilgarriak dira. Oraindik bide luzea ibili behar da LiFePO_4 -zko katodoarekin ekoiztutako mikrobateria lortu arte, baina seguruagoa, merkeagoa eta eraginkorragoa den mikrobateriara hurbiltzen ari gara.

ESKER ONAK

Artikulu hau gauzatzeko lagundu eta bultzatu gaituzten pertsona eta instituzio guztiei eskerrak ematea gustatuko litzaiguke. Lehenik eta behin Teofilo Rojori, eskerrak eman nahi dizkiogu lan urte hauetan zehar emandako laguntza eta aholkuengatik. Era berean Aintzane Goñiri, azaldutako laguntza eta konfidantza eskertu nahi dizkiogu, baita artikulu hau prestatzeko gomendioak ere. Oso agur beroa Xabier Ruiz de Larramendirentzat, artikulu honen idazkera eta edizioa birpasatzeagatik.

Lan hau Euskal Herriko Unibertsitatearen (GIU06-11 proiektua), Eusko Jaurlaritzaren (GIC07/126-IT-312-07 proiektua) eta Ministerio de Educación y Ciencia (PTR95.0939.01; MAT2007-66737-C02-01; MAT2007-64486-C07-05 proiektuak) diru-laguntzei esker burutu da.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.C. LIANG, J. EPSTEIN, G.H. BOYLE: «High-voltage, solid-state battery system. II. Fabrication of thin-film cells», *J. Electrochem. Soc.* 116(10) (1969), 1452-1454.
- [2] K. MURATA, S. IZUCHI, Y. YOSHIHISA: «An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries», *Electrochimica Acta* 45 (2000), 1501-1508.
- [3] K. KANEHORI, K. MATSUMOTO, K. MIYAUCHI, T. KUDO: «Thin-film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell», *Solid State Ionics* 9&10 (1983), 1445-1448.
- [4] K. KANEHORI, Y. ITO, F. KIRINO, K. MIYAUCHI, T. KUDO: «Titanium disulfide films fabricated by plasma CVD», *Solid State Ionics* 18/19 (1986), 818-822.
- [5] F. KIRINO, Y. ITO, K. MIYAUCHI, T. KUDO: «Electrochemical behavior of amorphous thin films of sputtered vanadium pentoxide-tungsten trioxide mixed conductors», *Nippon Kagaku Kaishi* 3 (1986), 445-450.
- [6] M. BALKANSKI, C. JULIEN, J.Y. EMERY: «Integrable lithium solid-state microbatteries», *J. Power Sources* 26 (1989), 615-622.
- [7] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, «New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries» *Mater. Sci. Eng. B3(1-2)* (1989), 19-23.
- [8] R. CREUS, J. SARRADIN, R. ASTIER, A. PRADEL, A.M. RIBES: «The use of ionic and mixed conductive glasses in microbatteries», *Mater. Sci. Eng. B3(1-2)* (1989), 109-112.
- [9] M. BABA, N. KUMAGAI, H. KOBAYASHI, O. NAKANO, K. NISHIDATE: «Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion batteries using V₂O₅ thin films for both electrodes», *Electrochem. Solid St. Lett.* 2(7) (1999), 320-322.
- [10] M. BABA, N. KUMAGAI, N. FUJITA, K. OHTA, K. NISHIDATE, S. KOMABA, H. GROULT, D. DEVILLIERS, B. KAPLAN: «Fabrication and electrochemical

- characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of LiMn_2O_4 positive and V_2O_5 negative electrodes», *J. Power Sources* 97-98 (2001), 798-800.
- [11] S.D. JONES, J.R. AKRIDGE: «A thin film solid state micro-battery», *Solid State Ionics* 53-56 (1992), 628-634.
- [12] S.D. JONES, J.R. AKRIDGE, F.K. SHOKOOHI: «Thin film rechargeable Li batteries», *Solid State Ionics* 69 (1994), 357-368.
- [13] H. OHTSUKA, J. YAMAKI: «Preparation and electrical conductivity of lithium oxide-vanadium pentoxide-silicon dioxide thin films», *Jpan. J. Appl. Phys.* 28 (1989), 2264-2267.
- [14] H. OHTSUKA, S. OKADA, J. YAMAKI: «Solid state battery with lithium oxide-vanadium pentoxide-silica solid electrolyte thin film», *Solid State Ionics* 40-1 (1990), 964-966.
- [15] N.J. DUDNEY, J.B. BATES, R.A. ZUHR, S. YOUNG, J.D. ROBERTSON, H.P. JUN, S.A. HACKNEY: «Nanocrystalline $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ cathodes for solid-state thin-film rechargeable lithium batteries», *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), 2455-2464.
- [16] B.J. NEUDECKER, N.J. DUDNEY, J.B. BATES: «Lithium-free thin-film battery with in situ plated Li anode», *J. Electrochem. Soc.* 147(2) (2000), 517-523.
- [17] B. WANG, J.B. BATES, F.X. HART, B.C. SALES, R.A. ZUHR, J.D. ROBERTSON: «Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes», *J. Electrochem. Soc.* 143(10) (1996), 3203-3213.
- [18] B.J. NEUDECKER, R.A. ZUHR, J.D. ROBERTSON, J.B. BATES: «Lithium manganese nickel oxides $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$: I. Synthesis and characterization of thin films and bulk phases», *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), 4148-4159.
- [19] B.J. NEUDECKER, R.A. ZUHR, J.D. ROBERTSON, J.B. BATES: «Lithium manganese nickel oxides $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$: II. Electrochemical studies on thin-film batteries», *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), 4160-4168.
- [20] J.B. BATES, D. LUBBEN, N.J. DUDNEY, F.X. HART: «5-Volt plateau in LiMn_2O_4 thin films», *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), L149-L151.
- [21] J.B. BATES, N.J. DUDNEY, D.C. LUBBEY, G.R. GRUZALSKI, B.S. KWAT, X. YU, R.A. ZUHR: «Thin-film rechargeable lithium batteries», *J. Power Sources* 54 (1995), 58-62.
- [22] B.J. NEUDECKER, R.A. ZUHR, J.B. BATES: «Lithium silicon tin oxynitride (Li_ySiTON): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics», *J. Power Sources* 81-82 (1999), 27-32.
- [23] Y.S. PARK, S.H. LEE, B.I. LEE, S.K. JOO: «All-solid-state lithium thin-film rechargeable battery with lithium manganese oxide», *Electrochem. Solid State Lett.* 2 (1999), 58-59.
- [24] N. KUWATA, J. KAWAMURA, K. TORIBAMI, T. HATTORI, N. SATA: «Thin-film lithium-ion battery with amorphous solid electrolyte fabricated by pulsed laser deposition», *Electrochem. Commun.* 6 (2004), 417-421.

- [25] N. KUWATA, R. KUMAR, K. TORIBAMI, T. SUZUKI, T. HATTORI, J. KAWAMURA: «Thin film lithium ion batteries prepared only by pulsed laser deposition», *Solid State Ionics* 177 (2006), 2827-2832.
- [26] A. BRAZIER, L. DUPONT, L. DANTRAS-LAFFONT, N. KUWATA, J. KAWAMURA, J.-M. TARASCON: «First Cross-Section Observation of an All Solid-State Lithium-Ion «Nanobattery» by Transmission Electron Microscopy», *Chem. Mater.* 20(6) (2008), 2352-2359.