

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи



МАКСИМОВ МАКСИМ ЮРЬЕВИЧ

**УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ И СВОЙСТВАМИ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА
МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ**

1.4.15. Химия твердого тела

Диссертация на соискание учёной степени
доктора технических наук

Научный консультант
д. т. н., профессор
Попович Анатолий Анатольевич

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Обзор применения молекулярного наплаивания в области создания тонкопленочных литиевых источников тока	13
1.1 Тонкопленочные аккумуляторы	13
1.2 Катодные материалы ЛИА	14
1.3 Получение катодных тонкопленочных материалов с применением молекулярного наплаивания.....	17
1.4 Функциональные покрытия ЛИА, полученные с использованием молекулярного наплаивания.....	26
1.4.1 Нанесение покрытий на катодные материалы методом МН.....	26
1.4.2 Физико-химические эффекты, ведущие к улучшению функциональных свойств катодов.....	29
1.4.3 Обобщение влияния покрытий МН на электрохимические свойства катодов.....	38
Заключение к ГЛАВЕ 1. Постановка задач	39
ГЛАВА 2. Получения пленок методом МН и проведение исследований	44
2.1 Установка по получению пленок методом МН.....	44
2.2 Используемые реагенты	44
2.3 Методы исследования и оборудование	45
ГЛАВА 3. Разработка подходов по получению анодных материалов на базе оксида никеля с использованием метода молекулярного.....	50
3.1 Влияние параметров синтеза на состав, структуру и морфологию пленок оксида никеля, исследование электрохимических характеристик.....	50
3.1.1 Анализ металлоорганических соединений никеля.....	50
3.1.2 Исследование параметров роста пленок оксида никеля.....	55
3.1.3 Фазовый состав пленок оксида никеля	58
3.1.4 Химический состав пленок оксида никеля	61
3.1.5 Морфология поверхности пленок оксида никеля на кремнии.....	63
3.1.6 Морфология поверхности пленок оксида никеля на стали	64
3.1.7 Электрохимическая активность пленок оксида никеля на стали	66
3.2 Влияние параметров синтеза на СПЦ, состав, структуру и морфологию пленок оксида кобальта	69
3.2.1 Анализ металлоорганических соединений кобальта	69
3.2.2 Исследование процесса получения покрытий оксида кобальта	74
3.3 Влияние параметров синтеза на СПЦ, состав, структуру и морфологию пленок Ni-Co-O, исследование электрохимических характеристик	79
3.3.1 Исследование процесса получения пленок Ni-Co-O.....	79
3.3.2 Химический состав пленок системы Ni-Co-O	82
3.3.3 Фазовый состав пленок системы Ni-Co-O	85
3.3.4 Морфология поверхности пленок системы Ni-Co-O на кремнии и стали	87

3.3.5	Механизм образования нитевидных кристаллов на поверхности образцов NCO-1/1	91
3.3.6	Электрохимические исследования пленок Ni-Co-O на стали	92
3.4	Влияние параметров синтеза на состав, структуру и морфологию пленок Ni-Al-O, исследование электрохимических характеристик.....	103
3.4.1	Исследование процесса получения пленок Ni-Al-O	103
3.4.2	Химический состав пленок системы Ni-Al-O	106
3.4.3	Рентгеновская дифракция и рефлектометрия пленок NAO	108
3.4.4	Морфология поверхности пленок системы Ni-Al-O	109
3.4.5	Химический состав пленок системы Ni-Al-O	112
3.4.6	Электрохимические исследования пленок системы Ni-Al-O.....	114
	Заключение к ГЛАВЕ 3	119
ГЛАВА 4.	Разработка подходов по получению тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов	122
4.1	Разработка подходов по получению тонкопленочных катодных материалов системы Li-Ni-O с использованием LiHMDS	122
4.1.1	Обзор металлорганических соединений лития.....	122
4.1.2	Исследование получения системы Li-O с использованием LiHMDS ...	124
4.1.3	Химический состав пленок системы Li-O, полученных с LiHMDS.....	125
4.1.4	Определение устойчивости пленок Li-O на воздухе	128
4.1.5	Пассивация пленок Li-O покрытием Al ₂ O ₃	129
4.1.6	Морфология пленок Li-O с покрытием Al ₂ O ₃	132
4.1.7	Химический состав пленок Li-O с покрытием Al ₂ O ₃	132
4.2	Разработка подходов по получению катодных материалов на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов.....	138
4.2.1	Влияние условий синтеза на параметры роста, состав, структуру, морфологию пленок системы Li-Ni-O.....	138
4.2.2	Химический состав пленок системы Li-Ni-O	140
4.2.3	Структурные особенности пленок системы Li-Ni-O	144
4.2.4	Программа синтеза многослойных тонких пленок Li-Ni-O	147
4.2.5	Рентгенофазовый анализ многослойных пленок LNO-M.....	148
4.2.6	Спектральная эллипсометрия и рентгеновская рефлектометрия многослойных пленок Li-Ni-O	149
4.2.7	Химический состав многослойных пленок Li-Ni-O.....	151
4.2.8	Исследование морфологии, структуры и состава Li-Ni-O после термообработки.....	157
4.2.9	Электрохимические исследования тонкопленочных катодных материалов.....	160
4.2.10	Заключение по разделу 4.2.....	165

4.3	Исследование процесса формирования системы Li-O с применением LiO ^t Bu	166
4.3.1	Анализ литературных данных по получению покрытий системы Li-O с LiO ^t Bu	166
4.3.2	Оценка СПЦ покрытий системы Li-O с LiO ^t Bu	168
4.4	Исследование возможности получения покрытий Li-Ni-O с использованием LiO ^t Bu при применении подхода суперциклов	170
4.5	Получение покрытий Li-Ni-Co-O при мультислойном подходе	173
4.6	Исследование влияния ТО мультислойных структур Li-Ni-Co-O на фазовый и химический составы тонкопленочных систем на кремнии.....	178
4.7	Исследование влияния термообработки на состав и морфологию мультислойных пленок на стальной подложке	185
4.8	Исследование влияния времени термообработки на электрохимические характеристики положительных электродов.....	187
ГЛАВА 5. Разработка подходов по получению тонкопленочной системы катод-твердый электролит		190
5.1	Разработка процесса получения системы Ta-O с использованием метода молекулярного наслаивания.....	190
5.1.1	Анализ металлоорганических соединений тантала	190
5.1.2	Исследование параметров роста пленок системы Ta-O	193
5.1.3	Исследование химического состава пленок системы Ta-O.....	196
5.1.4	Фазовый состав пленок системы Ta-O	198
5.1.5	Электрохимические исследования покрытий Ta-O	200
5.2	Разработка процесса получения твердого электролита на базе системы Li-Ta-O с использованием метода молекулярного наслаивания	202
5.3	Разработка подхода по формированию системы катодный материал-твердый электролит на базе никелата лития и Li-Ta-O	209
Заключение к ГЛАВЕ 5		220
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		222
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ		226
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		228

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Мировой рынок твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) усиленно развивается. В последнее время появились новые применения подобному типу источников питания: гибкие электронные устройства, чипы, микродатчики, биосенсоры и др. Потребность по созданию микроэлектронных устройств со встроенным источником питания, который может быть получен в одном технологическом процессе в рамках создания твердотельной микроэлектронной техники, способствует развитию данного направления. Для увеличения автономной работы устройств требуются новые материалы и подходы к их получению. Основным направлением повышения энергоемкости катодных материалов является переход к литированным оксидам переходных металлов с повышенным содержанием никеля (никелатам лития). Ввиду проблем, связанных со стабилизацией структуры и повышенной окислительной способностью в процессе электрохимического циклирования, никелат лития долгое время не имел широкого применения. Сегодня порошковые катодные материалы с повышенным содержанием никеля применяются в электротранспорте, что позволяет рассматривать применение никелатов лития для тонкопленочных источников тока при условии их получения в тонкопленочном исполнении. Использование в качестве анодных материалов ТТЛИА соединений на базе оксида никеля, имеющего высокие удельные емкости, будет способствовать увеличению длительности автономной работы конечных устройств. Указанные никельсодержащие оксидные системы могут быть получены с использованием технологии, распространённой в мировой микроэлектронной промышленности – метода молекулярного наслаивания (МН) в англоязычной литературе известного как «Atomic Layer Deposition» (ALD, атомно-слоевое осаждение, АСО). Принципы метода МН основаны на проведении самозавершающихся на уровне монослоя гетерогенных реакций с функциональными группами поверхности подложки, что позволяет наносить равномерные тонкие пленки

на пористые материалы и высокоаспектные структуры с прецизионной точностью по толщине. С учетом вышеизложенного, актуальным является разработка подходов к получению тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов с использованием метода молекулярного наслаивания и исследование их электрохимических характеристик для дальнейшего применения в ТТЛИА.

Актуальность выбранной темы исследований также подтверждается реализацией ряда проектов в составе научной группы (государственное задание № 0784-2020-0022 в 2020-2022 гг.) и под руководством соискателя: грант Президента Российской Федерации № МК-2961.2018.3 (2018-2019 гг.); грант СПбПУ в рамках программы Приоритет 2030 по организации лаборатории «Покрытия, материалы и технологии для литиевых источников тока» (Соглашение № 075-15-2021-1333 в 2022 г. и Соглашение № 075-15-2023-380 в 2023 г.); грант Минобрнауки РФ на проведение международного многостороннего сотрудничества (Россия-Индия-Китай, Соглашение № 075-15-2022-1246 на 2022-2024 г.); гранты Российского научного фонда № 18-73-10015 (2018-2021 гг., научные группы под руководством молодых ученых) и № 23-13-00134 (2023-2025 гг., отдельные научные группы).

Степень разработанности темы исследования

Работа выполнена с использованием экспериментальных и теоретических исследований. Аналитический обзор работ зарубежных авторов и ведущих отечественных ученых позволил выявить новое направление в рамках применения метода молекулярного наслаивания для создания материалов твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, потребность изучения которого и определила цель работы и круг задач.

Цели и задачи

Цель работы – разработка научно-технологических подходов к управлению составом и свойствами тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов, полученных с использованием метода молекулярного

наслаивания, для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие основные задачи:

1. Установить влияние технологических параметров синтеза на состав покрытий *анодных материалов* систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O и выявить способы управления фазовым и химическим составами;
2. Изучить влияние состава *анодных материалов* на электрохимические свойства. Выявить особенности межфазных взаимодействий на границе электрод-электролит для различных составов тонкопленочных никельсодержащих оксидных систем *анодных материалов*;
3. Установить влияние технологических параметров синтеза на состав тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития;
4. Изучить влияние состава *катодных материалов* на базе никелата лития на электрохимические характеристики;
5. Разработать процесс получения *твёрдого электролита* на базе системы Li-Ta-O с использованием метода молекулярного наслаивания и выявить его влияние на электрохимические характеристики тонкопленочных *катодных материалов*.

Научная новизна работы

1. Установлена взаимосвязь между последовательностью проведения технологических операций молекулярного наслаивания (суперциклов) составом, структурой и свойствами тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O. Установлено увеличение среднего прироста за цикл оксидного слоя металла на свежесаждаемом слое оксида никеля. Определено влияние состава тонкопленочных *анодных материалов* никельсодержащих оксидов на электрохимические свойства.
2. Показано увеличение емкости в процессе электрохимических испытаний для *анодных материалов* наноразмерных покрытий систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O, которое связано с образованием побочного конверсионно-

емкостного слоя (ПКС). Установлено влияние состава анодного материала на образование ПКС и его вклада в электрохимическую емкость системы. Показано, что присутствие алюминия в пленках оксида никеля, в отличие от кобальта, существенно замедляет рост побочной удельной емкости и как следствие снижает деградацию электродов при незначительном уменьшении общей емкости анодных материалов.

3. Разработан подход к получению тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания, заключающийся в необходимости синтеза мультислойных покрытий и их последующей термической обработке (ТО) с использованием диффузионного барьерного покрытия между материалами катода и подложки. Установлены структурно морфологические особенности формирования *катодных материалов* на кремниевой и стальной подложках, показано влияние химического состава подложки на химический состав *катодного материала* после ТО.

4. Подтверждена электрохимическая работоспособность тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания. Значения удельной емкости для катодных материалов соответствуют $20\text{--}26 \text{ мкА} \cdot \text{ч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ (при токах разряда $5\text{--}7\text{С}$), что сопоставимо с промышленными порошковыми катодными материалами. Снижение количества примесей из реагентов и подложки, а также уменьшение времени термической обработки положительно влияют на обратимость электрохимических процессов, в том числе и при повышенных токах разряда.

5. На примере тонкопленочного *катодного материала* никелата лития, допированного кобальтом, установлено положительное влияние слоя *твердого электролита* Li-Ta-O на эффективность работы электрохимической системы: пассивирующая пленка образуется на твердом электролите в меньшем объеме, чем на чистом катодном материале, что позволяет снизить сопротивление; циклические электрохимические испытания выявили

сохранение разрядной емкости на уровне 95% и меньшую деградацию поверхности при использовании покрытия твердого электролита.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении знаний по созданию новых материалов, выявлении и обобщении особенностей и закономерностей получения многокомпонентных никельсодержащих оксидных систем металлов с использованием метода молекулярного наплавления при применении суперциклов и мультислойном подходе с последующей термической обработкой.

Практическая значимость работы

1. Результаты исследований вносят вклад в область прикладного применения молекулярного наплавления как метода по получению различных наноструктурированных тонкопленочных многокомпонентных никельсодержащих оксидных систем.

2. Предложенные подходы могут быть использованы в качестве основы технологии по получению твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов в планарном исполнении, а также применительно к высокоаспектным структурам.

3. Применение предложенных подходов в сочетании с технологиями получения микроэлектронных материалов и устройств обеспечит создание автономных чипов, имеющих встроенный твердотельный источник питания.

4. Полученные в работе результаты позволили разработать способ по модификации поверхности катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

Методология и методы исследования

Методология. В работе были апробированы подходы к получению тонкопленочных электродных материалов с применением метода МН, заключающиеся в использовании суперциклов и термической обработкой мультислойных покрытий. Показана возможность управления составом и структурой никельсодержащих *анодных* и *катодных материалов* путем варьирования технологических параметров синтеза. На основании

электрохимических характеристик сделаны выводы о взаимосвязи состава и свойств полученных материалов.

Методы исследования. Для установления влияния технологических параметров синтеза и особенностей получения тонкопленочных систем использовали следующие методы анализа: спектральную эллипсометрию (СЭ), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновскую рефлектометрию (РР), атомно-силовую микроскопию (АСМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), дифракцию электронов (ДЭ), спектроскопию характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Электрохимические характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), импедансной спектроскопии и циклических зарядно-разрядных испытаний в жидких карбонатных электролитах относительно металлического лития.

Положения, выносимые на защиту:

1. Подход суперциклов, который обеспечил получение и контроль химического состава тонкопленочных систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O;
2. Результаты экспериментальных исследований по установлению влияния состава тонкопленочных *анодных материалов* систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O на электрохимические характеристики;
3. Подход к получению тонкопленочных систем *катодных материалов* на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания, заключающийся в необходимости синтеза мультислойных покрытий и проведении последующей термической обработки с применением диффузионного барьерного покрытия между материалами пленки и подложки;
4. Результаты электрохимических исследований тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелатов лития. Изменение состава

межфазных границах катод-электролит тонкопленочных катодных материалов с покрытием твердого электролита и без.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных методов анализа состава, структуры и электрохимических свойств изучаемых материалов, воспроизводимостью результатов, а также согласованностью выводов с опубликованными в научной литературе данными.

Результаты работы апробированы и обсуждены при регулярном участии в периодических международных конференциях: Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах, годы участия – 2014, 2016, 2018, 2021, 2022 гг.; Международный семинар по атомно-слоевому осаждению (ALD Russia), годы участия – 2015, 2017, 2021, 2023 гг.; Фундаментальные проблемы ионики твердого тела, годы участия – 2020 и 2022 гг.; International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD), годы участия – 2014 и 2016 гг.; Теория и практика современных электрохимических производств, годы участия – 2014, 2016, 2023 гг.; International conference on nanomaterials - Research & Application (NANOCON), годы участия – 2016, 2018, 2019, 2020, 2021 гг. И на международных конференциях: Электротехника. Энергетика. Машиностроение, Новосибирск, 2014 г.; Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16), Санкт-Петербург, 2016 г.; Современные металлические материалы и технологии, Санкт-Петербург, 2017 г.; 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2018), Япония, 2018 г.; 1st International Online Conference on Nanomaterials (MDPI), 2018 г.; 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019), Алматы, Казахстан, 2019 г.; 21-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 2019 г.; The Battery Show Digital Days, online, 2020 г.; Solid-State Battery Summit online, 2021 г.; Huawei Webinar on Battery Technologies, online, 2021 г.; 7th BRICS Young Scientist Forum, при поддержке Минобрнауки РФ, Xiamen,

China, 2022 г.; The 4th International Conference on Applied Surface Science (ICASS), online, 2022 г.; XATU-SPbPU Forum on New Materials and New Forming Technology, online, 2022 г.; Химия твердого тела и функциональные материалы, Екатеринбург, 2022 г.; Workshop on advanced energy materials & devices, India, online, 2022 г.; РУСБАТ, Москва, 2023 г.

По результатам диссертационной работы опубликовано 41 статья в рецензируемых журналах, в том числе 38 научных публикаций, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 12 из которых относится к 1-ому квартилю по данным Scimago Journal & Country Rank на 2023 год. Получено 8 патентов.

Диссертационная работа изложена на 275 страницах, включая 97 рисунков и 45 таблиц, состоит из введения, пяти глав, списка литературы из 379 источников.

ГЛАВА 1. Обзор применения молекулярного наслаивания в области создания тонкопленочных литиевых источников тока

1.1 Тонкопленочные аккумуляторы

К числу основных направлений развития литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) относится увеличение безопасности (электротранспорт) [1], уменьшение массогабаритных характеристик (питание миниатюрных устройств интернет вещей), устойчивая работа при деформации на изгиб (носимые устройства). В этой связи многие крупные производители (Hitachi Zosen, FDK, Samsung, LG и др.) заявляют о разработке прототипов твердотельных литий-ионных аккумуляторов (ТЛИА). Краткое описание характеристик некоторых прототипов и изделий можно найти в работах [2–5]. Достижения в области разработки ТЛИА приведены в обзорах [6, 7].

Мировой рынок твердотельных аккумуляторов усиленно развивается. В последнее время появились новые применения данному формату источников питания для усовершенствование небольших устройств с низким энергопотреблением (биосенсоры [8], умные часы, радиочастотные идентификационные метки (RFID tag), интернет вещей и т.д., с потребляемой мощностью менее 10 мВт [9]), которое может быть достигнуто путем разработки тонкопленочных источников питания, обеспечивающих их увеличенную автономную работу. Требования к источнику питания определяются конструкцией устройства, функциями и условиями эксплуатации. Компактные элементы могут быть изготовлены с использованием традиционной технологии получения электродов, такой как «намазка» [10], ёмкостью выше 50 мА·ч: аккумулятор для стилуса – 86 мА·ч, 0,329 Вт·ч; компания Wupon производит литий-ионные аккумуляторы размером 6,3 мм³ ёмкостью 160 мкА·ч и плотностью энергии 94 Вт·ч/л [11] и др. Аккумуляторы меньшего размера могут быть получены с использованием полупроводниковых технологий.

ЛИА с тонкопленочной твердотельной конструкцией (ТТЛИА) находятся в стадии разработки [7]. Некоторые прототипы и продукты

общедоступны, но еще не появились на массовом рынке. Емкость ТТЛИА варьируется от 50 до 10 000 мкА·ч, а плотность энергии находится в диапазоне 2-28 Вт·ч/л. Рабочие характеристики общедоступных вариантов аккумуляторов и прототипов можно найти по ссылке [12].

Отдельные составляющие ТТЛИА [13] (положительные электроды [14], отрицательные электроды, защитные слои, твердые электролиты [15]/сепараторы) могут быть изготовлены с использованием различных методов получения тонких пленок: атомно-слоевое осаждение (АСО), химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ), магнетронное распыление, физическое осаждение из газовой фазы, импульсно-лазерное осаждение и другие. Обзоры последних достижений в области исследований и разработок ТТЛИА можно найти по ссылкам [7, 16, 17].

1.2 Катодные материалы ЛИА

Повышение удельной энергии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является одним из главных требований разработчиков портативной электроники, электрических (гибридных) транспортных средств и др. ЛИА на основе катодных материалов с большим содержанием никеля могут быть небезопасны вследствие выделения большего количества тепла при их коротком замыкании или механическом повреждении. Кроме того, при длительной работе аккумуляторов с использованием катодов на основе некоторых литированных оксидов переходных металлов происходит деградация, которая приводит к снижению электрохимических характеристик и удельной емкости, что в свою очередь заставляет современных исследователей искать и создавать более совершенные катодные материалы.

На основании на основании современных научно-технических подходов можно выделить несколько направлений в области разработки катодных материалов и изготовления положительных электродов на их основе:

1. Синтез и исследование материалов, перспективных для использования в ЛИА.

2. Варьирование состава переходных металлов в структуре катодных материалов, широко используемых для изготовления ЛИА с целью повышения удельной энергии и безопасности. Например, изменение содержания никеля в литированных смешанных оксидах никеля-кобальта-марганца ($\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$, где $a+b+c=1$) [18] и соотношения Fe/Mn, Fe/Co в соединениях $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) [19]. Исследование влияния соотношения Li/Me на свойства катодных материалов.

3. Введение примесей металлов для увеличения ионной проводимости LiFePO_4 (Al, Co, Cr, Ga, In, Mg, Ni, Y) [20] для стабилизации литий марганцевой ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) и литий никель-марганцевой шпинелей ($\text{LiNi}_{0,5-x}\text{Mn}_{1,5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ ($M - \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}; x+y=0,5$)).

4. Синтез и исследование катодных материалов, состоящих из двух и более фаз.

5. Варьирование структуры и строения частиц (размер, форма, пористость, размер кристаллитов и др.).

6. Модифицирование катодных материалов и электродов проводящими добавками, например, углерод, нанотрубки, графен, проводящие полимеры наночастицы металлов и др.

В 2007 году были приведены результаты исследований альтернативного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов, обогащенного литием, представляющего собой нанокompозитный материал, состоящий из двух распределенных в объеме материала фаз — твердый раствор Li_2MnO_3 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$) и LiMO_2 , где $M - \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ [21–25]. Обе фазы имеют слоистую структуру. Активация фазы Li_2MnO_3 , за счет которой увеличивают удельные характеристики материала, происходит при потенциале 4,5-4,6 В относительно металлического лития. Распределение Li_2MnO_3 в объеме позволяет обратимо интеркалировать/деинтеркалировать литий в катодный материал, тем самым повышая циклическую стабильность катода [21, 26, 27]. Обогащенные литием катодные материалы обладают разрядной удельной емкостью порядка 240-270 мА·ч/г в интервале потенциалов 3,0-4,8 В. К

примеру, для $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,15}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,55}\text{O}_2$ была зафиксирована разрядная удельная емкость порядка 250-260 мА·ч/г [24–31]. Использование данных катодных материалов при потенциалах выше 4,3 В значительно сказывается на ресурсных характеристиках и среднеразрядном напряжении.

Существуют работы по получению градиентных по химическому составу катодных материалов, типа «ядро-оболочка». Компанией TIAH представлен коммерческие катоды серии SAM7: «ядро» - никелат лития; «оболочка» - NCM=3:3:3 или катодные материалы с повышенным содержанием марганца [32]. Данный тип материалов обладает уникальными характеристиками сочетая в себе высокие удельные емкость и энергию.

На сегодня, никелат лития (LiNiO_2) является самым энергоемким катодным материалом ЛИА, применяемым в промышленных масштабах. Он обладает большей емкостью по сравнению с LiCoO_2 при заряде/разряде в том же диапазоне потенциалов (3,0-4,2 В). Однако, порошки никелата лития долгое время не выпускались промышленностью вследствие нестабильности его структуры при высокой степени заряда, а также высокой окислительной способности поверхности. Для устранения недостатков, связанных со стабильностью работы, для порошковых материалов применяют допирование различными химическими элементами: Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Nb и F. При классическом подходе используют замещения никеля на кобальт и/или магний в небольших количествах что позволяет увеличить циклическую и термическую стабильность [33]. Алюминий может быть равномерно встроен в структуру с образованием соединения типа $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, которое может быть однофазными, что повышает сохранение ёмкости в процессе циклического заряда/разряда [30, 34]. При допировании LiNiO_2 титаном с образованием слоистого $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ обратимая емкость может достигать 240 мА·ч/г, а циклируемость лабораторных образцов более 100 циклов в диапазоне потенциалов 2,8-4,3 В [35]. Введение примесей железа повышает потенциал деинтеркаляции лития, что приводит к более сложному окислительно-восстановительному процессу, в результате чего происходит катионное

перемешивания, разупорядочение структуры и ухудшение электрохимических характеристик [36, 37]. При допирование двумя химическими элементами обратимая емкость соединений типа $\text{LiNi}_{0,75}\text{Ti}_{0,125}\text{Mg}_{0,125}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0,70}\text{Ti}_{0,15}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_2$ позволяет достичь высокой ёмкости порядка 190 мАч/г в течение сотен циклов [38]. Таким образом, допирование LiNiO_2 способствует улучшению ряда электрохимических характеристик, что позволяет рассматривать никелат лития в качестве катодного материала для тонкопленочных литиевых источников тока.

1.3 Получение катодных тонкопленочных материалов с применением молекулярного наслаивания

Для создания тонкопленочных электродов твердотельных литий-ионных аккумуляторов могут быть использованы различные печати [39–41] импульсное лазерное напыление [42], осаждение из газовой фазы (ХОГФ) [43, 44], магнетронное распыление [45–49] и молекулярное наслаивание (МН, атомно-слоевое осаждение – АСО, atomic layer deposition – ALD) [50–53].

В отличие от других методов получения тонких пленок МН имеет ряд преимуществ, которые заключаются в возможности варьирования химического состава на стадии синтеза материала и, таким образом, получения химически однородных либо неоднородных структур, имеющих различные физико-химические свойства по толщине, так называемая молекулярная сборка материала. Базовые принципы метода МН [54, 55] основаны на проведении самозавершающихся на уровне монослоя гетерогенных реакций с функциональными группами поверхности подложки (рисунок 1). Стоит отметить, что впервые физико-химические особенности метода молекулярного наслаивания и сам метод были открыты В.Б. Алесковским [56] и С.И. Кольцовым [57] в Ленинградском Технологическом Институте в 1960-х годах [58]. Метод позволяет наносить пленки с прецизионной точностью по толщине и активно используется для получения материалов различного химического состава. Технологическая

особенность метода заключается в последовательной подаче реагентов в реакционную зону с обязательной продувкой между напусками реагентов, что обеспечивает послойный рост покрытий. При этом осаждение может быть проведено при относительно низких температурах от 50 °С, что дает возможность нанесения тонких пленок на термочувствительные подложки: полимеры, стекла, полупроводники с низкой температурой перераспределения примесей (микрочипы) и др. Метод МН позволяет наносить равномерные тонкие пленки на высокоаспектные структуры с высокой точностью толщины слоя, что может быть применено для изготовления твердотельных 3D аккумуляторов с различным дизайном поверхности, это может значительно увеличить площадь электродов и как следствие повысить удельные характеристики (удельные энергию и емкость аккумулятора). Кроме того, технология АСО может быть использована для нанесения тонких слоев твердого электролита, что будет способствовать повышению мощностных параметров. Реализация трехмерных твердотельных аккумуляторов в настоящее время является одним из приоритетных направлений исследований, а основным методом получения может стать атомно-слоевое осаждение.

В настоящее время с использованием метода МН (АСО) ведутся работы по получению компонентов ТЛИА: электролита, анодов, катодов и токосъемников. Основные достижения в данной области описаны в обзорах [59–63]. Наибольшее число работ опубликовано в области синтеза и исследований анодов и электролитов. АСО успешно используется для получения активных анодных материалов, таких как оксиды металлов TiO_2 [64, 65], SnO_2 [45, 46, 62–64], комбинации оксидов металлов ($\text{SnO}_2/\text{ZnO}_2$ [47], $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ [66], Li-Sn-O [67, 68], MnO_2 [68] и титанат лития [66, 69, 70]. Тонкие пленки твердых электролитов, таких как $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [71], $\text{Li}_7\text{La}_{2,75}\text{Ca}_{0,25}\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$ [72], LiPON [55–57, 73], LiNbO_3 [58, 74, 75], фосфат лития (LPO) [61], LiTaO_3 [76], LiAlO_x [77, 78], титанат лантана, литий-лантановый титанат (LLT) [79], силикаты лития [80], $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ [81] и $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ [82] также были получены с использованием АСО. Также была

продемонстрирована возможность получения работоспособных катодных материалов LiFePO_4 [65, 83, 84], LiCoO_2 [66, 69], $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [70], $\beta\text{-MnO}_2$ [71], $\text{MnO/LiMn}_2\text{O}_4$ [72] и V_2O_5 , $\text{Li}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$ [50–53].

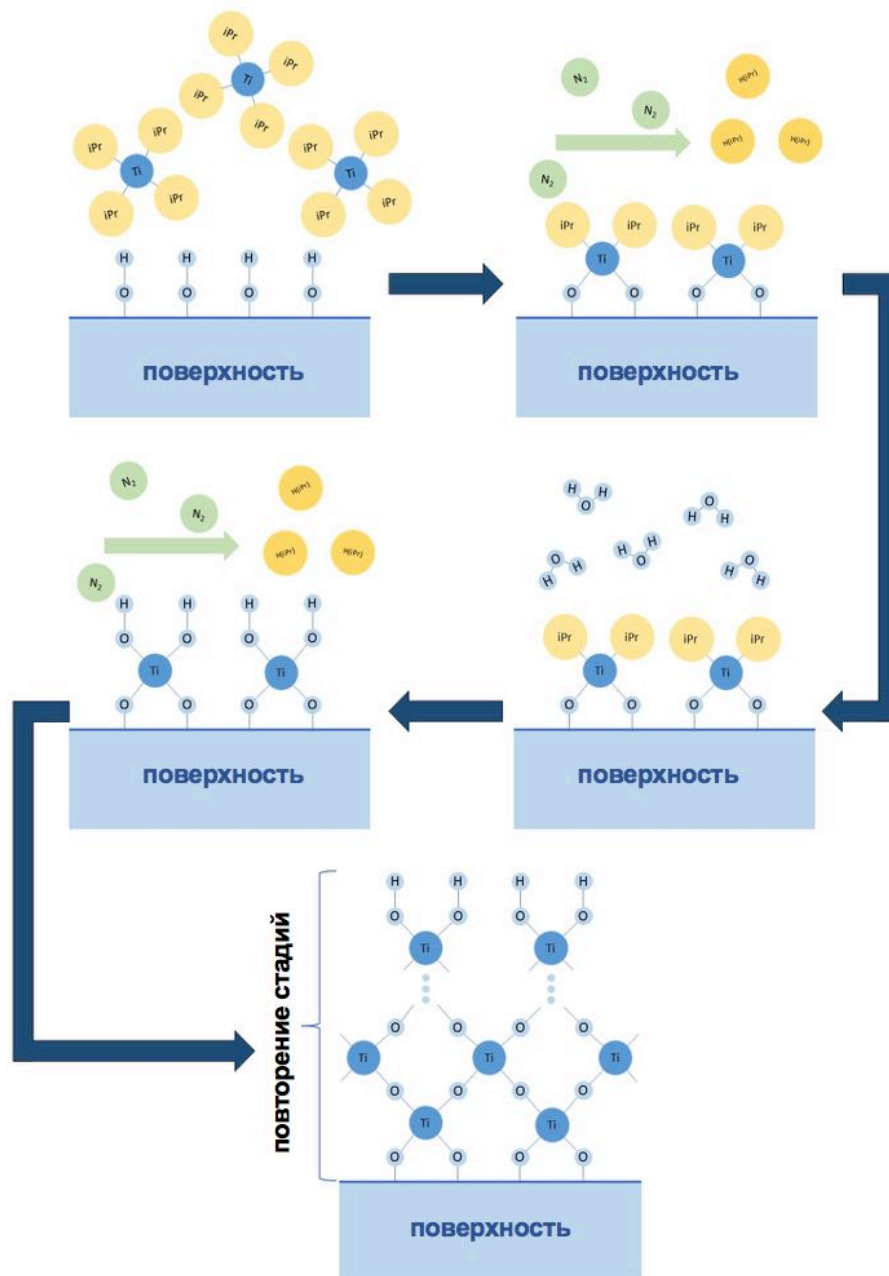


Рисунок 1 – Базовая схема процесса молекулярного наслаивания

При получении литийсодержащих материалов с использованием АСО процессов существует ряд трудностей. Во-первых, стабильные литийсодержащие реагенты имеют высокое давление паров при относительно высоких температурах, около 200°C . Наиболее часто используемые

прекурсоры, такие как Li(thd), LiOtBu и LiHMDS, требуют нагрева для достижения требуемого давления пара [59]. Во-вторых, при синтезе литийсодержащих материалов использование воды в качестве сореагента имеет ограничения, из-за возможного гидролиза и образования гидроксида лития, наличие которого препятствует механизму МН, ограниченному поверхностью [59]. Чтобы решить эту проблему, необходимо использовать озон или кислородную плазму. В-третьих, литий обладает высокой подвижностью в диапазоне температур синтеза МН, что может привести к неконтролируемому росту.

Большая часть литийсодержащих катодных материалов является тройными (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{0,2}\text{V}_2\text{O}_5$) или четверными (LiFePO_4) системами. В идеале состав и скорость роста сложных соединений должны представлять собой линейную комбинацию скоростей роста и составов бинарных соединений, полученных с помощью АСО процессов [56]. Однако из-за множества факторов, включая эффекты нуклеации, изменяющуюся физико-химическую составляющую поверхности твердого тела, разного взаимодействия лигандов-предшественников между собой и подложкой, экспериментальные данные значительно отличаются от предполагаемых.

При использовании атомно-слоевого осаждения литийсодержащих катодных материалов применяют несколько подходов:

1. Подход с использованием суперциклов. Суперцикл в АСО определяется как последовательность отдельных напусков нескольких реагентов, которые повторяются в течение АСО процесса [56]. Например, один суперцикл АСО для получения $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ состоит из линейной комбинации напусков, т.е. $(n \times \text{A}_x\text{O} + k \times \text{B}_y\text{O})$, где n и k – число циклов для получения бинарных соединений A_xO и B_yO , соответственно. Соотношение и последовательность циклов могут быть выбраны с учетом СПЦ бинарных соединений [85] и/или появления слоев с требуемой структурой (аморфной или кристаллической) [84].

2. Процесс МН, в котором используются многокомпонентные реагенты, т.е. прекурсоры, содержащие два или более элемента необходимых для получения конечных покрытий. Этот подход был успешно применен для получения фосфатов лития (LiPO_3) с использованием трет-бутоксид лития (LiO^tBu) в качестве источника лития и триметилфосфата (TMPO) в качестве источника фосфора и кислорода [61].

3. МН многослойных пленок оксидов лития и металлов с последующим отжигом [69]. В некоторых случаях литирование может происходить без отжига, то есть непосредственно во время осаждения оксида лития на поверхность «свеженанесенного» оксида металла, например $\beta\text{-MnO}_2$.

Удельная емкость, потенциал относительно лития, плотность активного слоя электрода и конструкция влияют на плотность энергии ЛИА. Одним из основных параметров является удельная емкость активного электродного слоя. Некоторые катодные материалы, которые широко используются в ЛИА (LiCoO_2 , 140 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ [57]; LiMn_2O_4 , 120-130 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ [58]; LiFePO_4 , 150 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ [73]), были получены с использованием метода АСО для последующего исследования их электрохимических характеристик. Однако, АСО никелатов лития (LNO) и слоистых катодных материалов с повышенным содержанием никеля зарубежными группами не сообщалось. Интерес к данным материалам возрос благодаря возможности получения более высокой удельной емкости (200-215 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$) и среднеразрядного напряжения (около 3,6 В), что может увеличить плотность энергии ТТЛИА.

Далее будут рассмотрены процессы получения тонкопленочных катодных материалов с применением метода АСО. Стоит отметить, что по разработке катодных материалов среди индексируемых в системе Web of Science были найдены несколько работ (таблицы 1, 2).

Таблица 1 – Условия наращивания по методу МН пленок катодных материалов

Материал	Реагент А	Сореагент	Реагент В	Сореагент	Т _{осаждение} , °С	Соотношение пульсов Li/Me	Подложки	Т/О, °С (мин)	Статья
LiCoO ₂	LiO'Bu	O ₂ плазма	CoCp ₂	O ₂ плазма	325	1:4 1:2	Si(100) Si(100)/Pt/TiO ₂	700 возд. (6 мин)	[79, 88]
LiMn ₂ O ₄	LiO'Bu	H ₂ O	Mn(EtCp) ₂	H ₂ O	250	-	Si(100) Si(111) SS316	600 возд. (10 мин)	[89]
	LiHDMS	H ₂ O	Mn(thd) ₃	Озон	225	1:19	Si(100) SS316 Si(111)	600 возд. (10 мин)	
FePO ₄ (LiFePO ₄)	Me ₃ PO ₄	H ₂ O+O ₃	Fe(thd) ₃	Озон	246	1:1	Si(111) SiO ₂ (натр.стекло) SS316	600 возд.	[90]
	FeCp ₂	Озон	Me ₃ PO ₄	H ₂ O	300	-	Si(100) УНТ		[78]
	а)FeCp ₂ б)Me ₃ PO ₄	а) Озон б) H ₂ O	LiO'Bu	H ₂ O	300	1:5	Si(100) УНТ	700 Ar (300 мин)	[62]
V ₂ O ₅	-	-	TEMAV	H ₂ O Озон	95 (стенка реактора) 150 (подложка)	-	Si(100) TiN Pt	500	[91]

Примечание: LiO'Bu – трет-бутоксид лития; LiHDMS – Бис(триметилсилил)амид лития; CoCp₂ – бис(циклопентадиенил)кобальта(II); ТЕМАV – тетраakis(диметиламино)ванадий; Fe(thd)₃ – трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат)железа(III); FeCp₂ – бис(циклопентадиенил)железа(II); Mn(EtCp)₂ – бис(этилциклопентадиенил)марганца(II); Me₃PO₄ – триметилфосфат; Mn(thd)₃ – трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионат)марганца(III); CNT (Nitrogen-doped carbon nanotubes) – углеродные нанотрубки допированные азотом

Таблица 2 – Описание режимов напуска реагентов в процессе синтеза катодных материалов

Материал	Реагент А (время пульса/продувки)	Т _{источ.} , °С	Сореагент (время пульса/продувки)	Реагент В (время пульса/продувки)	Т _{источ.} , °С	Сореагент (время пульса/продувки)	Ссылка
LiCoO ₂	2 сек / 3 сек	80	5 сек / 0,5 сек	2 сек / 3 сек	120	5 сек / 0,5 сек	[79, 88]
LiMn ₂ O ₄	-	-	-	0,5 / 1	90	0,25 / 1	[89]
	1 / 3	-	0,5 / 5	1,5 / 1	-	5 / 5	
FePO ₄	6 / 6		6 / 12	3 / 6	115	6 / 6	[90]
	4 / 3		8 / 5	2 / 1.5		4 / 5	
	1/10	130	1/10	2/10	75	1/10	[78]
	а) 1/10	а) 130	а) 1/10	1/10	180	1/10	[62]
	б) 2/10	б) 75	б) 1/10				
V ₂ O ₅	-	-	-	5 (вода)	70	5 (для воды и озона)	[91]
				4 (озон)			

Одним из наиболее часто используемых материалов положительных электродов в портативных устройствах является кобальтат лития (LiCoO_2). В рамках работ [86, 87] были синтезированы тонкие пленки кобальтата лития с применением буюксида лития и кобальтоцена при температуре реактора $325\text{ }^\circ\text{C}$. Прирост за цикл составила $0,06\text{ нм/цикл}$. В качестве подложек использовали кремний с естественным и термически выращенным оксидом кремния. Для электрохимического анализа на кремниевую подложку с помощью МН предварительно наносили слой TiO_2/Pt , действующего в качестве токосъёмника, а затем $\sim 50\text{ нм LiCoO}_2$. Полученные пленки отжигали при $700\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 6 минут. Гальваностатический заряд/разряд проводился в диапазоне $3,0\text{--}4,1\text{ В}$ током 1 мкА ($0,35\text{C}$). С увеличением отношения пульсов Co/Li от $2:1$ до $4:1$ удельная разрядная ёмкость возрастает с 26 до 58% .

Авторами работы [80] были рассмотрены два варианта формирования катодов на базе системы Li-Mn-O . Первый вариант, получение MnO_2 с последующим нанесением оксида лития и проведения термического литирования. Второй вариант, подход суперциклов – получение системы Li-Mn-O : последовательная подача реагентов, обеспечивающих нанесение литий-кислородных и марганец-кислородных структур. Температура реактора составила $250\text{ }^\circ\text{C}$ и $225\text{ }^\circ\text{C}$ для первого и второго варианта, соответственно. Отжиг образцов пленок проводился для обоих вариантов при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ (атмосфера – воздух), в течение 10 минут. Результаты циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне напряжений $2,5\text{--}4,5\text{ В}$ при скорости развёртки $0,1\text{ мВ/с}$, свидетельствуют о положительном влиянии термообработки, особенно для Li-Mn-O , при использовании «суперциклов» при синтезе (второй вариант). Согласно результатам циклических испытаний Li-Mn-O без термообработки, значение разрядной емкости составляет $230\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ при токе 50 мкА ($\sim 3\text{C}$), и достигает 80% от теоретической емкости Li_xMnO_2 ($285\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$). При увеличении тока до 200 мкА ($\sim 14\text{C}$) разрядная ёмкость снижается до $210\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ и остаётся стабильной в течение 550 циклов, после чего начинает монотонно падать до $125\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ после 1000 циклов.

Литированный фосфат железа наносили (140 «суперциклов») при температуре 300 °С на углеродные нанотрубки с окисленной поверхностью [62]. Синтезированные покрытия были аморфными и для кристаллизации их прогревали при температуре 700 °С в течение 5 часов. После термообработки на рентгенограммах появлялись рефлекс от структуры оливина и Fe_3P . Разрядная ёмкость при силах тока 0,1С и 60С составила 150 мА·ч/г и 71 мА·ч/г (активного материала), соответственно.

В качестве катодов также рассматривают не литированные соединения, например, фосфата железа [90] и оксида ванадия [91]. При токе 1С начальная удельная емкость материала составила 159 мА·ч/г, и в процессе циклического заряда/разряда продолжала расти до 230 цикла достигая максимума в 175 мА·ч/г, при теоретической удельной ёмкости 178 мА·ч/г. Материал демонстрирует высокую обратимость при емкости 165 мА·ч/г по прошествии 600 циклов. Высокие значения разрядной ёмкости, по мнению авторов, можно объяснить, как аморфным строением, так и низкой толщиной исследованных плёнок (46 нм). При использовании тонких электродов низкая электронная и ионная проводимости фосфата железа слабо сказываются на значениях ёмкости.

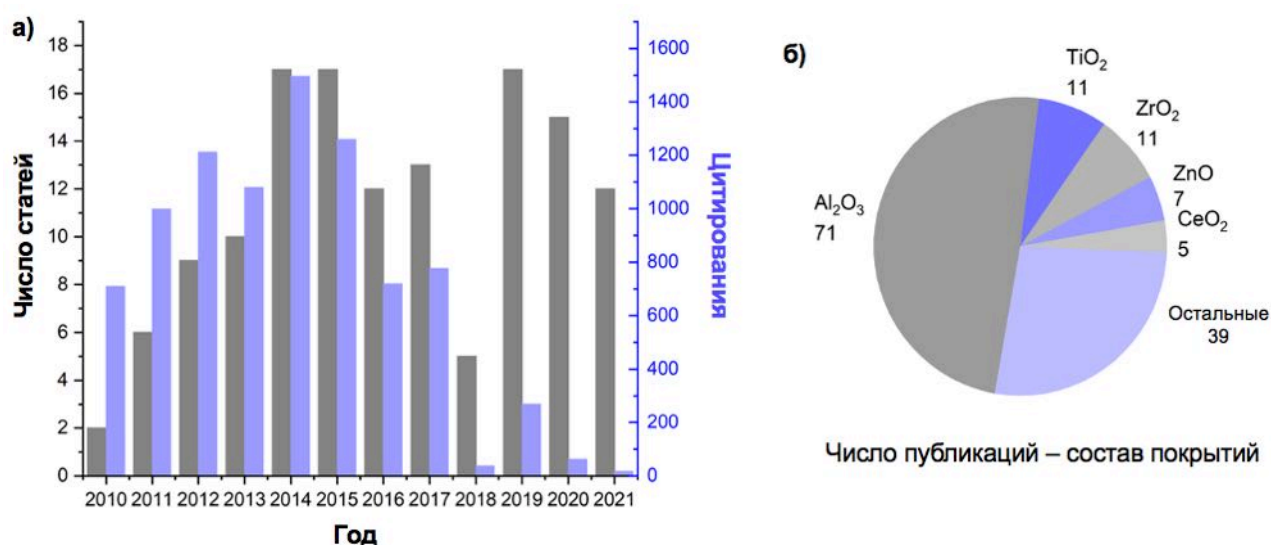
В работе [91] приводят электрохимические характеристики для оксидов ванадия VO_2 , V_6O_{13} , V_4O_9 , V_3O_7 , V_2O_5 . Циклические испытания проводили при различных плотностях тока от 0,1 до 100С, рабочий диапазон напряжений составил 1,5-4,0 В. Наибольшую объемную удельную емкость 1380 мА·ч/см³ продемонстрировал оксид V_4O_9 более чем в два раза превышающую объемную емкость коммерческих катодных материалов, таких как NMC ($\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$, $a+b+c=1$).

Использование безлитиевые систем в качестве катодов ЛИА не может быть использовано в сочетании с большинством анодных материалов на базе оксидов металлов [92]. Таким образом, реальные перспективы для использования имеют только литийсодержащие катодные материалы.

1.4 Функциональные покрытия ЛИА, полученные с использованием молекулярного наслаивания

1.4.1 Нанесение покрытий на катодные материалы методом МН

Анализ публикаций по применению метода молекулярного наслаивания в области получения тонких функциональных покрытий на поверхности катодных материалов проведен в системе WoS за период с 2010 года. В качестве ключевых слов были выбраны: cathode, ALD, Li ion, coating. Распределение отобранных статей в зависимости от года публикации, а также общее число цитированный за года проиллюстрировано на рисунке 2а [88, 90, 95].



а – Изменение числа публикаций, относящихся к модифицированию по методу ALD катодных материалов и их цитируемость по годам; б – число статей, посвященных конкретному покрытию.

Рисунок 2 – Суммарная статистика по исследованию литературных источников, посвященных синтезу покрытий на катодных материалах литий-ионных аккумуляторов

Параметры синтеза покрытий различного химического состава на электродах и порошках катодных материалов литированных оксидов никеля-кобальта-марганца (NCM) и литированные оксиды никеля-кобальта-алюминия представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные параметры модифицирования литированных оксидов никеля-кобальта-марганца (NCM) и никеля-кобальта-алюминия (NSA – $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)

М-л	Ч/Э	Покры- тие	Реагент		Т, °С (время, ч)	nЦ (ОПТИМУМ)	СПЦ, Å/ЦИКЛ	Ссылка		
			А	Б						
(111)	Ч	Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	–	<u>2</u> , <u>4</u> , 6, 10	2.2	[93]	
			TMA		H ₂ O	180	4	1.3	[94]	
			–		–	300 (12)	–	–		
			TMA		H ₂ O	120	2, 4 (1 нм), 6, 7, 10, 12, 15 (3-3,2 нм)	2,2	[90, 96]	
	Э	Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	85	8, 15, 30 (~3 нм), 60, 100	0,99	[97]	
			LiTaO ₃	1x	LiO ^t Bu	H ₂ O	225	0, 2, <u>5</u> , <u>10</u> , 20	≈2.5	[98]
				6x	Ta(OEt) ₅	H ₂ O	225			
(424)	Э	Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	120	4	1.1-1.5	[99]	
(523)	Ч	Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	200	5	1.2	[100]	
			TMA		H ₂ O	180	2, 8	–	[101]	
			TMA		H ₂ O	100	5	1	[102]	
		Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃	TMA, TMG		H ₂ O ⁺ O ₃	200	<u>2</u> , <u>5</u>	0.9-1.1	[103]	
		AlF ₃	TMA		TaF ₅	125	5	–	[104]	
		MgO	Mg[EtCp] ₂		H ₂ O	200	5	1.4	[100]	
		ZnO	DEZ		H ₂ O	100	8	≈1.7	[105]	
		ZrO ₂	Zr(NMe ₂) ₄		H ₂ O	150	0, 2, <u>5</u> , 8	1.9	[106]	
			Zr(NMe ₂) ₄		H ₂ O	200	5	0.8	[100]	
	Э	Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	120	2, <u>5</u> , 8, 10	1.0-3.0	[107]	
			TMA		H ₂ O	180	2, <u>4</u> , 8, 15	1.1	[108]	
			Ta ₂ O ₅		Ta(OEt) ₅	H ₂ O	200	2, <u>5</u> , 10	0,8	[109]
			TiO ₂		TTIP	H ₂ O	120, 150, 180	~100	–	[110]
(622)	Ч	Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	110	4 (0,5 нм), 10 (1,3 нм), 40 (5,3 нм)	≈1,3	[111]	
		Al ₂ O ₃	TMA		H ₂ O	100	10 (~1 нм), <u>20</u> (~2 нм), 40 (~4 нм)	≈1,1-1,2	[112]	
		AlPO ₄	1x	TMP O	O _{2pl}	–	2 (~1 нм)	–	[113]	
			1x	TMA						
		AlPON	1x	DEPA	N _{2pl}	–	1 (~1 нм), (20 нм)	–		
			1x	TMA						

		TiO ₂	TiCl ₄	H ₂ O	200	139	0.36	[114]	
		TiPO ₄	TMPO	TTIP	—	—	—	[115]	
			O _{2pl}						
		TiPON	DEPA	TTIP	—	(2 нм)	6	[115]	
			N _{2pl}						
	ZrO ₂	Zr(NMe ₂) ₄	H ₂ O	150	2, 5 (~1,2 нм), 8, 50	—	[116]		
	Э	Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	120	5	1	[117]	
		Li _x Ti _y O _z	4x	TTIP	H ₂ O	200	10	1,8	[118]
			1x	LiO'B u	H ₂ O				
		TiO _x	TTIP	H ₂ O	200	50	0,33	[118]	
ZrO ₂		Zr(NMe ₂) ₄	H ₂ O	100	5 (0,8 нм), <u>20 (~3,2 нм)</u> , 40 (6,5 нм)	1,62	[119]		
FCG (713)	Ч	Al ₂ O ₃	TMA	—	180	(1 нм)	—	[120]	
(811)		Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	150	<u>2</u> , 5, 10	—	[121]	
			TMA	H ₂ O	120	10, <u>20 (2,2 нм)</u> , 50 (5,6 нм)	1,12	[122]	
			TMA	H ₂ O	100	10 (~3,4 нм)	—	[123]	
			TMA	H ₂ O	—	—	—	[124]	
	Э	Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	120	5	1	[117]	
FCG (811)	Ч	Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	—	—	—	[125]	
NCA		TiO ₂	TiCl ₄	H ₂ O	—	—	—		
FCG (1011)		Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	150	—	—	[126]	
(85100 5)		HfO ₂	TEMAH	O ₃	250	20	0,43	[127]	
(71.57. 5)	Э	Al ₂ O ₃	TMA	H ₂ O	120	5	1	[117]	

Примечание: М-л – материал, в круглых скобках указано соотношение Ni:Co:Mn (d:e:f) в формуле Li_{1+x}Ni_aCo_bMn_cO_{2-x}, где 0≤x≤0,1, a=d/(d+e+f), b=e/(d+e+f), c=f/(d+e+f); СПЦ – средний прирост за цикл; FCG – катодный материал с градиентом концентрации элементов во вторичных частицах (LiNi_{0,68}Mn_{0,22}Co_{0,10}O₂, LiNi_{0,77}Mn_{0,11}Co_{0,12}O₂, LiNi_{0,83}Mn_{0,05}Co_{0,12}O₂); Mg[EtCp]₂ – Бис(этилциклопентадиенил)магний; Ta(OEt)₅ – Тантал (V) этоксид; TMG – триметилгаллий, 1х, 6х – 1 и 6 подциклов синтеза; TMP – trimethyl phosphate plasma; DEPA – diethylphosphoramidate plasma; ТЕМАН – Hf[N(CH₂CH₃)(CH₃)]₄

Таким образом, нанесение функциональных покрытий методом АСО распространено и имеет ряд положительных эффектов, о которых будет подробно изложено ниже.

1.4.2 Физико-химические эффекты, ведущие к улучшению функциональных свойств катодов

Модифицирование катодных материалов влияет на физико-химические свойства их поверхности. Изменения прежде всего связаны с тем, что химическая природа покрытий и катодного материала различаются. В отдельных случаях процесс наращивания может влиять на строение, а следовательно, и свойства слоёв материала, находящихся вблизи от внешней поверхности катодных материалов.

Снижение интенсивности растворения металлов. Электроды, включающие NCM (1:1:1), модифицированные покрытием LiTaO_3 после заряда/разряда в диапазоне потенциалов 3,0-4,7 В выдерживали в электролите для ЛИА при температуре 60 °С в течение 14 дней. Согласно данным химического анализа при выдержке модифицированных электродов концентрация Ni, Co, Mn в электролите была существенно ниже, чем при выдержке электрода без покрытия. Таким образом, покрытия могут частично предотвращать растворение катодных материалов при взаимодействии с плавиковой кислотой, присутствующей в виде следов в электролите. Необходимость снижения растворения катодного материала связана не только с потерей активного компонента, но и с уменьшением содержания переходных металлов катодного материала в составе плёнки «solid electrolyte interphase» (SEI) на поверхности анодного материала. Например, в работе [128] было показано, что нанесение покрытий на анодный материал, может влиять на ресурс аккумулятора вследствие снижения содержания никеля и марганца в плёнке SEI. Осаждение переходных металлов на сепараторе и аноде снижает ресурс ввиду увеличения внутреннего сопротивления аккумулятора [129].

Также снижение растворимости переходных металлов отмечается в работе [130], в которой исследовалось покрытие энергоемкого катода пленкой Al_2O_3 , в результате «Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy» (ICP-AES) исследования электролита было выявлено, что растворение переходных металлов непрокрытого материала происходит в 4 раза интенсивнее, чем материала с АСО покрытием.

В работе [131] не покрытый LMNO и покрытый пленкой AlF_3 выдерживали в электролите на протяжении одной и двух недель при 45 °С. В результате было выявлено, что в обоих случаях количество растворенного марганца в электролите всегда больше, чем никеля (для всех образцов), при этом наличие защитного покрытия позволяет защищать катод даже после двух недель выдержки в электролите (концентрация марганца при этом в 3 раза ниже, чем в случае проведения эксперимента с образцом без покрытия).

В исследовании [132] сравнивались рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) спектры до и после циклики ячеек. До циклических испытаний на РФЭС наблюдались пики при 642,1 и 643,7 эВ, что соответствует наличию в структуре Mn^{3+} и Mn^{4+} , при этом доля Mn^{3+} для покрытого оксидом титана катода LMO составляла 57,8%, для непокрытого – 58,2%. После циклики доля Mn^{4+} увеличилась с 41,8% до 42,8%, что позволяет предположить образование фазы $\lambda\text{-MnO}_2$ в ходе процесса заряда-разряда, данное предположение подтверждается наличием сдвига пика марганца на 1 эВ в область меньших энергий (в сторону увеличения степени окисления марганца). Для покрытого оксидом титана образца наблюдалось лишь незначительно увеличения доли Mn^{4+} (на 0,2%), а следовательно, и меньшей деградации катодного материала. При этом для покрытого образца наблюдались изменения в пиках титана: после циклики их положение составляло 459,7 и 465,4 эВ (по сравнению с исходными 458,9 и 464,6 эВ), что объясняется наличием переходной связи Ti-O и Ti-F, т.е. Ti-O-F. При проведении исследования масс спектрометрией вторичных ионов (TOF-SIMS) на поверхности титаноксидного покрытия была обнаружена фаза TiO_xF_y ,

совокупность полученных результатов позволяет утвердить, что покрытие в большей степени вступало в реакцию с плавиковой кислотой и водой, нежели чем катодный материал.

Снижение скорости роста твердоэлектролитной плёнки в процессе заряда/разряд. Для определения влияния защитных покрытий на структуру плёнки «Cathode-Electrolyte Interphase» (CEI) исходный $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ и модифицированный в результате проведения четырёх циклов МН материал были исследованы с помощью поверхностно-чувствительных методов [133, 134]. При изучении [134] образцов катодных материалов после проведения 50 циклов заряда/разряда при 30 °С с помощью РФЭС было установлено, что у модифицированного катодного материала:

- 1) выше интенсивность пика C-C (285 эВ), характеризующего присутствие ПВДФ и сажи.
- 2) выше интенсивность пика O1s, характеризующего связь Ni(II)O (530,3 эВ).
- 3) ниже интенсивность максимумов, характеризующих органические вещества (алкил-карбонаты), Li_2CO_3 и LiPF_xO_y .
- 4) выше интенсивность максимума, характеризующего связь атома фтора (685,6 эВ) с литием или алюминием.

Полученные результаты, позволили авторам [134] сделать вывод, о меньшем содержании органических молекул в составе плёнки CEI модифицированного катодного материала. Меньший прирост толщины органической составляющей плёнки был также подтвержден при исследовании с помощью масс спектрометрии вторичных ионов с время-пролётной масс сепарацией (TOF SIMS). Снижение толщины плёнки CEI, приводит к меньшему росту сопротивления на катоде в процессе работы ЛИА. Кроме того, более тонкая плёнка CEI свидетельствует о меньшем разложении электролита в процессе работы ЛИА [135].

Подавление нежелательных процессов (изменение степени окисления ионов металлов и фазовых переходов) в слоях катодных

материалов, располагающихся вблизи внешней поверхности катодных материалов. При исследовании [99] ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) в процессе заряда/разряда исходного и модифицированного оксидом алюминия $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ было показано, что:

- 1) Покрытие подавляет окисление Co^{3+} в Co^{4+} , вызывающее выделение активного кислорода.
- 2) Компенсация заряда при выведении лития ($0 \leq x \leq 0,5$ $\text{Li}_{(1-x)}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) происходит за счёт окисления никеля.

Показанное обратимое окисление никеля авторы связывают с тем, что плёнка оксида алюминия препятствует взаимодействию электролита и активных, нуклеофильных атомов кислорода, связанных с никелем.

С использованием спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) после проведения 40 циклов заряда/разряда были исследованы исходный образец $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ и модифицированный оксидом алюминия (4 цикла) [136]. На основании химического сдвига полосы L_3 были определены валентные состояния марганца на поверхности и в слоях близких к поверхности катодного материала. Было установлено, что у непокрытого оксидом алюминия образца вблизи внешней поверхности частицы присутствуют ионы Mn^{2+} . По мере продвижения в глубину частицы располагается относительно толстый слой, в котором присутствуют ионы Mn^{3+} . Напротив, при исследовании модифицированного материала было обнаружено, что только у самой поверхности катодного материала происходит частичное восстановление марганца, причём среднее значение степени окисления превышает +3. Таким образом, покрытие оксида алюминия подавляет процесс восстановления марганца на границе катод/электролит, тем самым замедляет переход марганца в электролит.

Заряд катодного материала NCM (523) до потенциала 4,5 В приводил к тому, что в спектрах РФЭС практически полностью пропадали рефлексы от атомов кобальта и марганца [107]. Положение максимума на спектре никеля,

свидетельствовало о нахождении никеля в степени окисления +2. После травления ионами аргона поверхности заряженного катодного материала форма спектров Ni, Co и Mn приближалась к форме спектров незаряженного катодного материала. Покрытие оксида алюминия (5 циклов) препятствовало отмеченным изменениям в спектрах РФЭС. Исследование образца без покрытия с помощью просвечивающей электронной микроскопии показало, что после проведения 100 циклов заряда/разряда в диапазоне 3,0-4,5В в приповерхностном слое катодного материала присутствует фаза NiO. Таким образом, взаимодействие электролита с катодным материалом, приводит к частичному восстановлению атомов никеля и образованию фазы NiO, замедляющей движение ионов лития и повышающей сопротивление. У модифицированного оксидом алюминия катодного материала исходный фазовый состав сохранялся.

Покрытие оксидом алюминия также препятствует фазовому переходу слоистой структуры в шпинельную, протекающему на поверхности катодных материалов по мере увеличения числа циклов заряда/разряда [94, 125, 136].

В работе [124] было установлено, что в ходе циклирования на поверхности NMC811 происходят изменения, а именно образуются кислородные вакансии, одновременно с этим наблюдается рост интенсивности пиков РФЭС для никеля. После циклирования все пики переходных металлов сдвинуты в область меньших значений энергии связи, что показывает понижение степени окисления переходных металлов в ходе циклического заряда-разряда. Также авторы отмечают, что после проведения циклических испытаний макетов поверхность катода обогащена атомами Mn. Явления, описанные выше, не наблюдались для катодов, покрытых слоями Al_2O_3 .

Исследование сопротивления пленок. Для изучения изменений в сопротивлении пленок исследователи применяют метод импедансной спектроскопии. Спектры импеданса до формировки, как правило, довольно сложно интерпретировать, в этой связи, в работах рассматривают результаты исследований после проведения по меньшей мере одного цикла заряда и разряда.

Измерение проводят при полном заряде или при заданном потенциале спустя некоторое время (вплоть до 10 ч [99]), необходимое для установления равновесия протекающих процессов. Интерпретация получаемых спектров может быть выполнена в виде описательного анализа полуокружностей, либо с расчетом составляющих сопротивлений, исходя из выбранной эквивалентной электронной схемы.

При интерпретации импедансных спектров, представленных в координатах Никвиста - $(Z''-Z')$ выделяют несколько участков, располагающихся в различных частотных диапазонах. Минимум на высоких частотах (100 кГц) характеризуют омическую составляющую импеданса электрода, и она включает вклад от электронной проводимости электрода, ионную проводимость электрода, а также электронные сопротивления контактов (токовыводы ячейки, токосъёмники). Далее наблюдают (или путём математической обработки выявляют) две (три) полуокружности, максимумы которых находятся примерно при частотах 10 кГц или 1 кГц. На основании формы кривой высокочастотной области спектра (максимум ≈ 10 кГц) можно определить сопротивление (R_f) движению ионов через тонкую твердоэлектролитную плёнку и электронное сопротивление (R_b) между частицами активного материала (что упоминается редко [93, 135]). На основании математической обработки формы полуокружности с максимумом ≈ 1 кГц можно определить сопротивление переносу заряда (R_{CT}). При более низких частотах (< 1 кГц) наблюдается прямая с наклоном $\approx 45^\circ$, характеризующая процесс диффузии лития в объём частиц катодного материала. На основании данной линейной зависимости можно вычислить коэффициент диффузии [105, 106, 108, 120, 137–139].

Принимая во внимание возможные физико-химические процессы, подбирают эквивалентную электрическую цепь и путём подбора параметров данной цепи — ёмкости, индуктивности, сопротивления добиваются минимального расхождения с импедансным спектром. Далее определяют сопротивления R_f , R_b , R_{CT} и их изменения в результате нанесения покрытий и

электрохимических испытаний (циклический заряд/разряд при комнатной и повышенной температуре [140–142], диапазона потенциалов заряда/разряда [108, 112, 142], времени выдержки при высоких потенциалах [143, 144]).

Влияние покрытия на ионную проводимость целесообразно определять без заряда катода до высоких потенциалов (выше устойчивости границы электролита) поскольку меньшая ионная проводимость лития через пленку SEI может быть связана с присутствием более плотной пленки SEI на поверхности не модифицированных образцов. Таким образом, образцы без покрытий могут иметь большее сопротивление в случае заряда до больших потенциалов за счёт образования плёнки из продуктов разложения электролита.

Электронная проводимость наращиваемых пленок, как правило меньше, чем у катодных материалов. В качестве возможного приёма снижения уменьшения проводимости могут быть использованы легированные покрытия AlF с W или смешанные $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$.

На основании изученной литературы можно сделать следующие обобщения:

1. Нанесение тонких покрытий на частицы катодного материала или на электрод, как правило, не приводят к росту сопротивлений R_f и $R_{ст}$.
2. Наблюдается оптимум по толщине покрытия;
3. В процессе проведения испытаний сопротивления как правило растут, для модифицированных электродов рост менее заметен;
4. Время выдержки, при повышенных потенциалах приводит к интенсивному росту твердоэлектролитной плёнки, наращиваемые покрытия замедляют данный процесс;
5. Сообщается, что оптимальными являются покрытия Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 .

Электронная и ионная проводимости. Нанесение покрытий прежде всего влияет на свойства поверхности модифицируемых катодных материалов. Как правило, электронная проводимость наращиваемых

покрытий ниже электронной проводимости катодных материалов и можно наблюдать снижение электронной проводимости вследствие модифицирования.

Электронная проводимость катодных материалов LCO – 10^{-4} См/см [145], NCM – 10^{-5} См/см [146], LMO – 10^{-6} См/см [147], LMR – 10^{-7} [143], LNMO 10^{-5} См/см [148] выше электронной проводимости покрытий (например Al_2O_3 10^{-14} См/см [145], CeO_2 $2,5 \cdot 10^{-8}$ См/см [149], TiO_2 10^{-11} См/см [150], ZnO $7,2 \cdot 10^{-7}$ См/см [151], ZrO_2 10^{-10} См/см [152]). Модифицированные частицы порошка LCO в результате 2-10 циклов обработки парами $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и H_2O при 120°C приводило к снижению электронной проводимости на порядок до 10^{-5} . Увеличение электронной проводимости наращиваемых покрытий может быть достигнуто путём введения более проводящих компонентов, например, Ga_2O_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3$) [103] или W/WC_x (AlW_xF_y) [153, 154].

В работе [155] представлены разрядные кривые при разных силах тока разряда (GCD) показывают, что нанесение покрытия $\text{TiO}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ на LNMO катод значительно повышают электронную и ионную проводимость, т.к. в сравнении с электродом без покрытия, наблюдается меньшее снижение ёмкости при увеличении силы тока разряда (в диапазоне 0,1С – 5С).

В исследовании [119] отмечается, что в диапазоне 3,0-4,5 В на кривых дифференциального анализа dQ/dV непокрытого катода наблюдается пара пиков отвечающих за фазовый переход между гексагональной и моноклинной кристаллическими структурами, помимо данных явных пиков на кривых при больших напряжениях в области окислительных реакций дополнительно наблюдаются более слабые пики фазового перехода моноклинной структуры в гексагональную, которые с увеличением количества циклов заряда-разряда смещаются в область меньших напряжений и становятся менее интенсивными. Для покрытого катода наблюдаются аналогичные пики, но с меньшей интенсивностью и небольшим сдвигом по напряжению. В ходе проведения циклики для основных пиков, также как и для непокрытого катода,

наблюдается спад интенсивности, что вызвано необратимостью фазового перехода, которую авторы работы связывают с эффектом Яна-Тейлора.

Авторы в статье [156] исследовали электронную проводимость покрытия FeO_x , результаты показали с увеличением циклов МН наблюдается рост проводимости с увеличением на 0,5 См/см (40 циклов АСО FeO_x по сравнению с чистым катодом). При повышении числа циклов наслаивания с 40 до 100 наблюдается спад проводимости (т.е. зависимость проводимости от количества циклов наслаивания имеет максимум), подобные результаты связывают с окислением железа до степени 3+ (при наслаивании 100 циклов), для которого характерна пониженная электронная проводимость. Наблюдаемое уменьшение разрядной емкости катодного материала также связывают с понижением электронной проводимости.

В работе [157] при исследовании ЦВА кривых LCO и покрытого оксидом ниобия LCO наблюдалось снижение интенсивности пиков для покрытого катодного материала, отвечающих за интеркаляцию и деинтеркаляцию лития (3,9 В) и переход от гексагональной к моноклинной фазе (4,0 и 4,2 В), данное явление было связано с повышением электронного сопротивления.

При исследовании импеданса [157] авторы отмечают повышение коэффициента диффузии Li (10^{-7} См/см) в слое покрытия. В работе [110] также отмечается повышение диффузии ионов лития при нанесении покрытия TiO_2 на NCM523, у непокрытого катода ионная проводимость в полных ячейках составляла 0,083 мСм/см, в то время как у катодов с покрытиями, полученными при разных температурах, ионная проводимость составляла: 0,090 (120 °C), 0,091 (150 °C) и 0,120 (180 °C) мСм/см.

В работе [145] было показано влияние числа циклов обработки на проводимость модифицированного катодного материала. После наращивания покрытий в результате 2-10 циклов обработки электронная проводимость снижалась на порядок. В случае модифицирования электродов интенсивного снижения электронной проводимости происходить не должно, поскольку

частицы катодного материала сохраняют контакт с сетью частиц проводящей добавки, по крайней мере для тонких слоёв покрытий (1-6 циклов).

Коэффициент диффузии для электродов, изготовленных из модифицированных частиц, в большинстве случаев не снижался, а в некоторых даже увеличивался. В качестве объяснения увеличения коэффициента диффузии можно предположить образование веществ с повышенной литиевой проводимостью Li-Al-O , $\text{Li-Al}_2\text{O}_3$, Li-Zr-O [158].

При рассмотрении ЦВА и dQ/dV отмечают, снижение интенсивности катодных и анодных максимумов, а также увеличение расстояния между ними, что связано с увеличением поляризации, происходящей, видимо, за счёт снижения электронной проводимости. С увеличением толщины покрытий поляризация увеличивается.

В работах [113, 115] исследовалось влияние допирования плёнок AlPO_4 и TiPO_4 азотом, авторами показано, что за счёт допирования плёнок при больших токах заряда-разряда наблюдается пониженный энергетический барьер для ОВР, что благоприятно сказывается на циклическом ресурсе макетов при больших токах.

Выбор оптимальной толщины покрытий различного состава обусловлен тем, что для работы катода требуется найти компромисс между защитными свойствами и проводимостью покрытия (электрической и ионной). Достижения оптимальных электрохимических характеристик, в основном, обеспечиваются после проведения до десяти циклов синтеза модифицирующих покрытий (см. таблицу 3).

1.4.3 Обобщение влияния покрытий МН на электрохимические свойства катодов

В результате нанесения по методу МН покрытий на катодные материалы и положительные электроды наблюдали следующее влияние на их работоспособность:

- значение ёмкости катодных материалов снижается меньше в процессе циклирования [91, 93, 101, 125, 131, 155–158];
- увеличивается ресурс и ёмкость при заряде до высоких потенциалов [101, 103, 106–108, 125, 128, 132, 137, 140, 143, 159–164];
- увеличивается кулоновская эффективность [134, 153, 159];
- снижается саморазряд [134];
- может снижаться перенапряжение на катодном материале [129];
- увеличивается работоспособность при повышенных температурах [94, 106, 114, 128, 129, 140, 165–167];
- увеличивается ёмкость при разряде большими токами [97, 100, 103, 109, 110, 113–116, 119, 123, 126, 127, 131, 132, 137–140, 148, 153, 155–157, 159, 160, 165, 168–175];
- увеличивается термостабильность в заряженном состоянии [108];
- увеличивается поляризация [176, 177];
- снижается поляризация [108, 114, 125, 140, 143, 159, 160, 168];
- отсутствует влияние на снижение напряжения обогащенных литием катодных материалов в процессе циклического заряда/ разряда [176, 177];
- уменьшается рост сопротивления в процессе циклирования [108, 114, 116, 125, 132, 140, 143, 157, 159, 160, 178, 179].

Заключение к ГЛАВЕ 1. Постановка задач

Функциональные параметры (масса, время автономной работы, удельная энергия и др.) устройств портативной техники, электрического, гибридного транспорта и др. зависят от характеристик, питающих их химических источников тока.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) благодаря высокой удельной энергии и ресурсу являются наиболее востребованным типом химических источников питания современных портативных электронных приборов. Миниатюризация портативных электронных устройств (ТТЛИА) приводит к необходимости снижения массогабаритных характеристик аккумуляторов.

Ввиду особенностей конструкции современных ЛИА снижение размеров приводит к уменьшению удельной энергии вследствие сокращения доли массы активных материалов (катодных и анодных). Применение традиционной технологии производства не позволяет изготовить ЛИА толщиной менее 100 мкм.

Для питания миниатюрных устройств (биосенсоры, беспроводные датчики со встроенными источниками питания, автономные детекторы света, звука, изменения химического состава газа и т. д.) могут быть использованы твердотельные ЛИА, изготовленные, с использованием технологий нанесения тонких плёнок. По мнению представителей ряда крупных производителей (Samsung, LG) внедрение твердотельных тонкоплёночных ЛИА для питания электронной техники, в том числе и смартфонов нового поколения, может быть реализовано уже в ближайшие несколько лет.

Электрохимическая система ТТЛИА состоит из плёнок анода, твердого электролита (также выполняет функцию сепаратора) и катода, нанесённых последовательно друга на друга. В качестве катода и анода могут быть использованы плёнки с составом и структурой как у активных катодных (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 и др.) и анодных (C, Si, NiO, SnO_2 , TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и др.) материалов [181, 182, 184, 186], применяемых при разработке ЛИА. В качестве электролита могут выступать различные литий-ионные проводники (LiTaO_3 , LiAlO_2 и др. [180]). В этой связи, изучение электрохимических процессов, в тонких плёнках будет способствовать не только разработке более совершенных ТТЛИА, но и более глубокому пониманию протекания начальных стадий интеркаляции (деинтеркаляции) ионов лития в (из) активные (ых) материалов ЛИА.

Для повышения энергоёмкости ТТЛИА целесообразно учитывать результаты исследований катодных материалов, используемых в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). К числу перспективных для разработки высокоэнергетических ЛИА можно отнести следующие типы катодных материалов: обогащенные литием и марганцем наноккомпозитные

литированные оксиды никеля-кобальта-марганца [183], фторфосфаты переходных металлов, в составе которых два иона лития приходится один атом переходного металла [185], обогащенные никелем литированные оксиды [187], модифицированный литированный оксид кобальта и др [188].

Литированный оксид никеля (никелат лития) и обогащенные никелем катодные материалы обладают высокой удельной ёмкостью более 200 мАч/г (3,0-4,2 В). Однако, материалы данного типа имеют свои недостатки: для улучшения стабильности структуры обогащенных никелем порошковых катодных материалов наносят покрытия и проводят легирование. В частности, благодаря данным приёмам компании TIAХ удалось разработать катодный материал на основе LiNiO_2 , патенты на изготовление которого были приобретены крупными производителями катодных материалов BASF, Johnson Matthey.

Перспективными анодными материалами для ТТЛИА являются оксиды переходных металлов, в том числе и соединения на базе оксида никеля, которые имеют высокие теоретические удельные ёмкости. Однако, изменение объема в процессе электрохимической активности приводит к деградации материала и является фактором, ограничивающим их применение. Решением проблемы может быть использование наноразмерных материалов (нанопленок), для изготовления которых подходит метод молекулярного наслаивания (МН).

Метод молекулярного наслаивания (МН, атомно-слоевого осаждения АСО) широко используется для получения тонких плёнок оксидов металлов и обладает рядом преимуществ, которые могут быть использованы для изготовления ТТЛИА или его компонентов (анод, электролит, катод). Метод МН основан на протекании химических реакций между функциональными группами подложки и низкомолекулярными реагентами, последовательная подача реагента и окислителя с промежуточной продувкой обеспечивают высокий контроль параметров роста. Применение различных реагентов позволяет регулировать состав наращиваемых плёнок, в том числе вводить

примеси в структуру покрытия. Количество циклов обработки позволяет задавать толщину покрытия. Протекание реакций между функциональными группами поверхности и избытком низкомолекулярного реагента обеспечивает возможность равномерного нанесения покрытий на высокоаспектные структуры, что труднодостижимая задача для других методов. Нанесение покрытий на подложки с высокой площадью поверхности будет способствовать повышению удельной энергии.

Цель работы – разработка научно-технологических принципов управления составом и свойствами тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания, для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие основные **задачи:**

1. Установить физико-химических закономерности получения покрытий *анодных материалов* систем Ni-O, Ni-Co-O, Ni-Al-O с использованием метода молекулярного наслаивания;
2. Установить влияние состава *анодных материалов* на электрохимические свойства. Выявить особенности межфазных взаимодействий на границе электрод- электролит для различных составов тонкопленочных никельсодержащих оксидных систем *анодных материалов*;
3. Установить физико-химических закономерности получения покрытий *катодных материалов* на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания;
4. Выявить влияние научно-технологических параметров получения *катодных материалов* на базе никелата лития на электрохимические характеристики;
5. Разработать процесс получения *твердого электролита* на базе системы Li-Ta-O с использованием метода молекулярного наслаивания и

выявить его влияние на электрохимические характеристики тонкопленочных *катодных материалов*;

6. Сформулировать подходы по получению *тонкопленочных анодных и катодных материалов* с использованием метода молекулярного наслаивания.

ГЛАВА 2. Получения пленок методом МН и проведение исследований

2.1 Установка по получению пленок методом МН

Тонкие пленки функциональных слоев типа будут получены на установке атомно-слоевого осаждения (АСО) Picosun R-150 с камерой для нанесения покрытий на порошковые материалы РОСА-200. Установка входит в российский реестр уникального научного оборудования (skr-rf.ru/usu/310388/). Преимущество метода МН, в англоязычной литературе известного как атомно-слоевое осаждение (Atomic Layer Deposition, ALD), заключается в возможности получения тонких пленок и покрытий с прецизионной толщиной и заданным химическим составом благодаря проведению последовательных химических реакций исключительно на поверхности твердого тела. На установке предусмотрено подключение 6 различных реагентов, что позволяет варьировать состав конечного тонкопленочного материала и получать различные по толщине химически однородные либо неоднородные структуры с градиентом физико-химических свойств по толщине материала, либо создавать многослойные (мультислойные) покрытия (наноламинаты). Для синтеза сложных оксидных систем будут использованы 2 подхода. Первый – синтез по схеме повторяющихся суперциклов, где один суперцикл представляет линейную комбинацию циклов синтеза простых оксидных систем. Второй подход включает последовательное наращивание пленок простых оксидов с последующей термообработкой для создания необходимой фазы сложного оксида.

2.2 Используемые реагенты

При получении тонких пленок различного химического состава использовали перечень реагентов, указанных в таблице 4.

Удаленная кислородная плазма использовалась в качестве сореагента (окислителя). Мощность плазмы 3000 Вт, частота 1,9–3,2 МГц, общая длительность импульса плазмы 19,5 с.

Таблица 4 – Список использованных металлоорганических соединений

Название	Химическая формула/обозначение	CAS №
Бис(циклопентадиенил) никель (II)	NiCp ₂	1271-28-9
Бис (метил циклопентадиенил) никель (II)	Ni(MeCp) ₂	1293-95-4
Бис(циклопентадиенил) кобальт (II)	CoCp ₂	1277-43-6
Триметилалюминий	TMA	75-24-1
Деионизованная вода	H ₂ O	
Бис(триметилсилил)амид лития	LiHMDS	4039-32-1
Лития трет-бутоксид	LiO ^t Bu	1907-33-1
Этоксид тантала (V)	Ta(OEt) ₅	6074-84-6

2.3 Методы исследования и оборудование

В качестве подложек для нанесения покрытий использовались пластины монокристаллического кремния (ориентация поверхности (100), диаметр 100 мм, ООО «Телеком СТВ», Зеленоград, Россия) и из нержавеющей стали (316SS, диаметр 16 мм, Tob New Energy Technology Co., Ltd. , Сямэнь, Китай). Перед синтезом подложки из нержавеющей стали проходили отчистку в ультразвуковой ванне, заполненной ацетоном, а затем промывались дистиллированной водой.

Толщины полученных пленок на кремнии и расчет среднего прироста за цикл (СПЦ) определялись методом спектроскопической эллипсометрии. Измерения проводились на эллипсометре Ellips-1891 SAG (CNT, Новосибирск, Россия) в диапазоне длин волн $\lambda = 250-900$ нм (энергия фотонов $E = 1,4-5,0$ эВ) и угле падения $\varphi = 70^\circ$. Диаметр пятна зонда составлял 3 мм. Погрешность измерения толщины составляла порядка 1 нм. Расчет неравномерности проводили по уравнению (1):

$$\Delta T = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $T_{\max}$ и $T_{\min}$ – максимальная и минимальная измеренная толщина пленки на подложке, соответственно.

Фазовые и структурные особенности тонких пленок изучали методом малоуглового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER ($\text{Cu K}\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) с использованием диапазона углов 2θ от 15° до 65° с шагом $0,1^\circ$ и экспозиции 1 с на каждом шаге. Угол падения первичного рентгеновского пучка составлял $0,7^\circ$. Результаты обрабатывались методом Ритвельда с использованием программного пакета TOPAS (версия 5, Bruker, Billerica, США).

Рентгеновская рефлектометрия (РР) проводилась в диапазоне углов 2θ от $0,3^\circ$ до 5° с шагом $0,01^\circ$ для изучения однородности тонких пленок, толщины и плотности слоев в пленке, а также шероховатости поверхности покрытий. Результаты обрабатывались симплекс методом с использованием программного пакета LEPTOS (ver. 7.7, Bruker, Billerica, США).

Для характеристики топографии поверхности образцов, адгезии, фазового контраста и проводимости использовали атомно-силовую микроскопию (АСМ, Dimension Edge, Brucker, Billerica, США) на микроскопе Icon (Brucker). Для топографии поверхности использовался кремниевый кантилевер с покрытием Pd/Pt, для фазово-контрастного картирования применялся полуконтактный режим с амплитудой кантилевера 50 нм и частотой колебаний 50 кГц. В полуконтактном режиме регистрируются пиковое усилие (наномеханическое картирование пикового усилия) для изучения топографии и адгезии. Амплитуда нерезонансных колебаний кантилевера составляла 50 нм, частота колебаний 2 кГц, для исследования карт проводимости подавалось напряжение 1,7 В.

Для изучения химического состава и координационного окружения на поверхности и в объеме пленки использовали метод рентгеновский фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific, Waltham, США) с $\text{Al K}\alpha$ (1486,7 эВ) излучением при давлении в камере не выше 10^{-8} Па. Для получения информации о внутренних слоях осаждаемой пленки и исследования химического профиля по глубине

образцов проводилось травление ионами Ar^+ с энергией от 500 до 3000 эВ в течении 15-1035 с.

При исследовании химического профиля по глубине образцов также применяли времяпролетную масс-спектрометрию вторичных ионов (прибор TOF-SIMS 5, ION-TOF GmbH, Германия). Для травления использовали ионы Cs (0,5 кэВ, площадь $120 \times 120 \text{ мкм}^2$) и O_2 (0,5 кэВ, площадь $150 \times 150 \text{ мкм}^2$). Измерения профилей по глубине проводились в режиме динамической вторичной ионной масс-спектрометрии с использованием ионной пушки (Bi^+ с энергией 30 кэВ и при 3,1 пА, площадь регистрации $100 \times 100 \text{ мкм}^2$).

Морфология поверхности и поперечных сечений исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Supra 55 VP (SEM, Zeiss, Германия) с колонной Gemini-II, автоэмиссионным катодом и детекторами вторичных электронов Everhart-Thornley и InLens. Пространственное разрешение составляло порядка 1 нм при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный состав пленок определялся методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием системы INCA X-Max (Oxford Instruments, High Wycombe, UK) на микроскопе Supra 55 VP. Двухлучевую станцию сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Auriga со сфокусированным ионным пучком галия (FIB-SEM) использовали для подготовки ламелей и поперечных срезов с целью проведения исследований на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra 200 FE (Carl Zeiss NTS GmbH, Германия).

Просвечивающий электронный микроскоп с автоэмиссионным катодом и энергетическим ОМЕГА фильтром Libra 200 FE использовали для выполнения прецизионных исследований с высоким разрешением кристаллической решетки и химического состава наноразмерных объектов. Применяемые методы исследований:

- высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ);
- просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);

- сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СТЭМ);
- ПЭМ с фильтрацией по энергиям;
- дифракция электронов (ДЭ);
- ED в сходящемся пучке (SAED);
- спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (EELS – electron energy loss spectroscopy);
- энергодисперсионная спектроскопия нанообъектом (ЭДС-ПЭМ)
- Z-контраст.

Для электрохимических исследований катодных материалов, твердых электролитов, функциональных покрытий и аккумуляторов использовали пленки, синтезированные на пластине из нержавеющей стали (316SS). Литиевая фольга, полиолефиновая пористая пленка 2325 (Celgard, США) и ТС-E918 (Tinci, Китай) использовались в качестве противоиэлектрода, сепаратора и электролита, соответственно. Состав ТС-E918 представлял собой 1М раствор LiPF_6 в смеси органических карбонатов. Циклирование проводили в макетах типа CR2032, которые собирали в перчаточном боксе OMNI-LAB с подогреваемой загрузочной камерой (VAC, США) или VGB-G, (MTI, США) в атмосфере аргона с влажностью менее 5 млн^{-1} (ppm).

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) получали на потенциостате PGSTAT302N+ (Autolab, Нидерланды) в диапазоне 0,05–4,3 В со скоростью сканирования 0,5 мВ/с. Циклические зарядно-разрядные испытания выполняли с использованием калиброванных каналов системы тестирования аккумуляторов СТ-3008W-5 В 10 мА (Neware, Шэньчжэнь, Китай) при комнатной температуре, в диапазонах потенциалов 0,05–4,3 В и токов от 20 до 800 мкА.

Методом импедансной спектроскопии на потенциостате PGSTAT302N+ (Autolab, Нидерланды) исследованы процессы переноса заряда и изменения проводимости отдельных составляющих исследуемых электрохимических

систем в зависимости от цикла заряд/разряд, проведена характеристика интерфейсов электрод-электролит.

ГЛАВА 3. Разработка подходов по получению анодных материалов на базе оксида никеля с использованием метода молекулярного

3.1 Влияние параметров синтеза на состав, структуру и морфологию пленок оксида никеля, исследование электрохимических характеристик

3.1.1 Анализ металлоорганических соединений никеля

При выборе параметров синтеза методом МН необходимо учитывать термическую стабильность и реакционную способность исходных реагентов, используемых при проведении последовательных химических реакций. В литературе наиболее часто встречается описание процесса синтеза оксида никеля с применением следующих реагентов: ацетилацетонат никеля (II) ($\text{Ni}(\text{acac})_2$), бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)никель (II) ($\text{Ni}(\text{TMHD})_2$), цикlopentadiенил (NiCp_2) и замещенные цикlopentалиенилы никеля (II) ($\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ и $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$), таблица 5. Цикlopentadiенил и замещенные цикlopentалиенилы никеля имеют относительно высокое давление пара и могут быть эффективно использованы для процессов МН, а средний прирост толщины за цикл (СПЦ) при температуре синтеза 150-300 °C варьируется в диапазоне от 0,004 нм/цикл [189] до 0,12 нм/цикл [190].

В качестве сореагента (второго реагента – окислителя), используемого при наращивании пленок часто применяется вода, но в данном случае при ее использовании наблюдается чрезвычайно низкий СПЦ $\approx 0,004$ нм/цикл [189], что, по-видимому, связано с ее низкой реакционной способностью. В связи с этим наиболее перспективным является использование более сильных окислителей, таких как кислородная плазма и озон [191]. Действительно, при использовании пар реагентов NiCp_2/O_3 [190, 192] и $\text{Ni}(\text{MeCp})_2/\text{плазма-O}_2$ [193] СПЦ может достигать 0,12 нм/цикл и 0,048-0,084 нм/цикл соответственно. Несмотря на большое количество работ по атомно-слоевому осаждению тонких пленок оксида никеля с использованием никелоценов, исследований по использованию удаленной кислородной плазмы в качестве сореагента мало и недостаточно для полного описания процесса. В рамках данного раздела был изучен процесс наращивания по методу МН покрытий NiO с использованием NiCp_2 , $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ и удаленной кислородной плазмы.

Таблица 5 – Получение тонких пленок NiO по методу молекулярного наплаивания с использованием различных никельсодержащих металлоорганических реагентов

Реагент А (Cas №)	Реагент В	Температура подложки, °С	Подложка	СПЦ, нм/цикл	Фаза, аморф., Крист.	Предп. ориент.	Ссылка
Ni(acac) ₂ (3264-82-2)	Воздух	200-400	Al ₂ O ₃ порист.	-	Крист	-	[194]
	Воздух	200-400	Al ₂ O ₃ порист.	-	Крист	-	[195]
	Воздух	200-400	Al ₂ O ₃ порист.	-	-	-	[196]
	H ₂ O	250	Нагр. стекло	-	А	-	[197]
	O ₂	250	Нагр. стекло	-	-	-	[197]
	O ₃	200-300 (150-300)	Нагр. стекло Si(100)	≈0,045	С	(100)	[198]
	O ₃	250	Нагр. стекло	0,062	С	(100)	[197]
	O ₃	280	Нагр. стекло	0,067	С	(100)	[197]
	O ₃	310	Нагр. стекло	0,077	С	(100)	[197]
	O ₃ +H ₂ O	190-310	Нагр. стекло	<0,072	С	(100)	[197]
Ni-Amd (940895-79-4)	H ₂ O	150	Si (ITO/SiO _x)	<0,06	-	-	[199]
	H ₂ O	200	Si, стекло	0,025-0,045	С	(111)	[200]
	H ₂ O	200	Si	0,01	С	-	[201]
Ni(apo) ₂ (not found)	N ₂ O	190-400	Нагр. известь	-	-	-	[197]
	O ₃	190-310	Нагр. известь	0,025-0,062	С	(100)	[197]
Ni(Cp) ₂ (1271-28-9)	H ₂ O(+H ₂)	165	TiN/SiO ₂ /Si	-	-	-	[202]
	H ₂ O	250	SiO ₂	-	А	-	[203]
	O ₂	150	(MIL-101) ¹	-	-	-	[204]
	O ₃	150	Графен/SiO ₂	-	-	-	[205]

	O ₃	150	Si (100)	0,32	A/C	-	[206]
	O ₃	150	ZnO	0,02	A	-	[207]
	O ₃	200	Al ₂ O ₃ NT ²	-	-	-	[208]
	O ₃	200	Si (100)	0,26	C	-	[206]
	O ₃	200	SiO ₂ /Si (100)	0,012	C	-(100)	[190]
	O ₃	250	Si (100)	0,12	C	-	[206]
	O ₃	270	Угл-я бумага	-	C	-	[209]
	O ₃	275	Si(100)	0,063	C	-(100)	[210]
	O ₃	280	УНТ ³	-	C	-	[211]
	O ₃	300	Al ₂ O ₃	-	-	-	[212]
	O ₃	300	Si (100)	0,08	C	-	[206]
	O ₃	300	Si, Ni, Pt, W, TiN	-	Pt – C	(111)	[213]
	O ₃	300	Si, Pt, W, TiN	-	Si – C	-	[213]
	O ₃	300	Si, Pt, W, TiN	-	Pt – C	(111)	[213]
	O ₃	300	-	-	-	-	[214]
	O ₃ +H ₂ O	150	УНТ ³	0,03	C	-	[215]
	O ₃ +H ₂ O	270-330	Al ₂ O ₃	0,022-0,03	-	-	[216]
Ni(dmamp) ₂ (942311-35-5)	H ₂ O	100-160 (80-240)	Si(001)	0,08 (0,07-0,16)	A	-	[217]
	H ₂ O	130	ZnO	0,14	A	-	[218]
	H ₂ O	140	Аморфн. Si/SiO ₂ /стекло	0,14	-	-	[219]
	H ₂ O	140	Pt	-	A	-	[220]
Ni(dmng) ₂ (13478-93-8)	O ₃	190-310	Натр. стекло	0,025-0,062	C	(100)	[197]
Ni(EtCp) ₂ (31886-51-8)	O ₃	150	Si (100)	0,08	A	-	[206]
	O ₃	200	Si (100)	0,06	C	-	[206]
	O ₃	250	Si (100)	0,04	C	-	[206]

	O ₃	300	53 Si (100)	0,06	C	-	[206]
Ni(EtNacNac) (не найден)	O ₃	150-175	Si	0,02	150°C – C	-	[221]
		(140-225)					
Ni(MeCp) ₂ (1293-95-4)	H ₂ O	200-220	Si (111)	0,004	-	-	[189]
	H ₂ O ₂	400	Si(100)	0,14	A	-	[222]
	O ₂ плазма	250	W	0,084	C	-(100)	[193]
	O ₂ плазма	250	Pt	0,058	C	(111)	[193]
	O ₂ плазма	250	Ru	0,048	C	-(100)	[193]
Ni(thd) ₂ (14481-08-4)	H ₂ O	205	SiO ₂	0,02	C/A	-	[223]
			Mg (100)	0,017-0,035	C	(100)	
	H ₂ O	205-275	α-Al ₂ O ₃ (001)	0,020-0,029	C	(111)	[224]
			стекло	0,023-0,039	-	-	
	H ₂ O	230	SiO ₂	0,02	C	24 нм – 100 нм (100)	[223]
	H ₂ O	250	Si (100)	-	C	-	[225]
			α-Al ₂ O ₃ (001)		C	(111)	
	H ₂ O	260	SiO ₂	0,04	C	-	[223]
	H ₂ O	275	SiO ₂	0,03	C	-	[224]
	O ₃	200	-	0,02	C	-	[226]
	O ₃	210-400 (150-500)	Corning 7059 стекло	0,008-0,026	-	-	[227]

Примечание: ¹ Мезопористый терефталат хрома; ² нанотрубки; ³ Углеродные нанотрубки; А – рефлексы, относящиеся к кристаллической фазе NiO отсутствуют на рентгенограмме; С – отмечается присутствие по меньшей мере одного рефлекса, относящегося к кубической фазе NiO; Крист. – кристаллическая фаза, без расшифровки.

Одним из принципов метода МН является использование избытка реагентов для смещения равновесия реакции между подаваемым реагентом и функционалами поверхности в сторону продуктов реакции, за счет этого происходит насыщение поверхности новыми функциональными группами, которые используются в дальнейшем для роста пленки. Увеличение степени насыщения поверхности подложки парами реагента может быть достигнуто повышением количества вводимого в реактор реагента за счет увеличения давления паров реагента при нагревании испарителя, либо путём увлечения времени напуска. Для NiCr_2 давление насыщенного пара при $100\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 320-370 Па [228, 229], а для $\text{Ni}(\text{MeCr})_2$ 133 Па при $73\text{ }^\circ\text{C}$ [230]. Для обеспечения подачи реагентов в достаточном количестве в реактор, необходим их нагрев, согласно литературным данным NiCr_2 нагревают до температур от 40 до $150\text{ }^\circ\text{C}$ [190, 202, 204, 210, 214, 231]. Такой большой разброс в температурах обусловлен технологическими различиями в устройстве ALD установок. Существуют разные типы контейнеров для реагентов («open source boats» [223], «stainless-steel bottle» [232], «stainless-steel bubbler» [191]), которые различаются конструкцией. В зависимости от конструкции и местоположения контейнера для реагентов отличаются требования к величине давления паров, которое необходимо для обеспечения избытка реагента в камере. Если «open source boats» располагаются внутри реактора требуется нагрев до меньших значений температур испарения. Например, при использовании «open source boats» NiCr_2 [206] и $\text{Ni}(\text{EtCr})_2$ [206] нагревали до $40\text{ }^\circ\text{C}$ [213] и $80\text{ }^\circ\text{C}$ [206], соответственно.

В работе применяли «stainless-steel bottle», при использовании которого для обеспечения необходимого давления паров NiCr_2 и $\text{Ni}(\text{MeCr})_2$ требуется нагрев до температур $100\text{ }^\circ\text{C}$ и более. В качестве начальной температуры нагревателя контейнера использовали $90\text{ }^\circ\text{C}$, при данной температуре видимого изменения давления в линии подачи реагента на экране панели управления не наблюдалось. Стабильный «пульс» реагента появился при нагреве от $115\text{ }^\circ\text{C}$ и выше.

3.1.2 Исследование параметров роста пленок оксида никеля

В случае использования NiCr_2 повышение температуры испарителя ($T_{\text{исп}}$) с 115 до 145 °С приводит к увеличению среднего прироста за цикл и увеличению градиента толщины по площади подложки (рисунок 3). В соответствии с литературными данными температура разложения NiCr_2 составляет 186 °С [233]. Стоит отметить, что циклопентадиенил никеля нестабилен при длительной выдержке при температурах ниже температуры разложения [234]. В результате экспериментальных исследований было обнаружено, что при длительном выдерживании NiCr_2 при температуре 145 °С его цвет изменился с тёмно-зелёного на темно-коричневый, при этом образовался мелкодисперсный порошок, что свидетельствует о дальнейшей непригодности реагента. Таким образом, для последующих исследований использовали температуру испарителя 115 °С, а для улучшения насыщения поверхности подложки увеличили время напуска в реакционную зону.

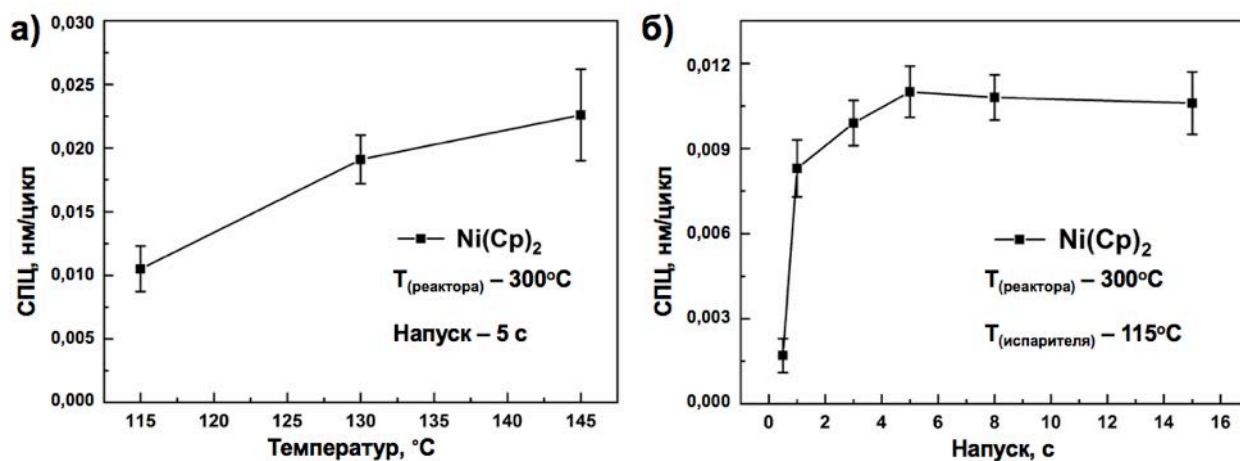


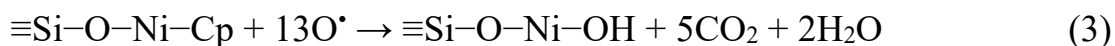
Рисунок 3 – Изменение среднего прироста толщины оксида никеля за цикл при: (а) увеличении температуры испарителя; (б) изменении времени напуска реагента

Для определения времени напуска необходимого для достижения насыщения поверхности подложки были изучены зависимости среднего прироста толщины покрытия за цикл от времени напуска NiCr_2 . Исследования проводили при температуре реактора 300 °С. В результате, было обнаружено,

что после увеличения времени напуска NiCr_2 более 5 секунд среднее значение прироста толщины за цикл становится постоянным (рисунок 3б). Таким образом, для насыщения поверхности подложки достаточно проводить напуск паров никельсодержащего реагента в течение 5 секунд.

Для определения температурного окна синтеза были изучены зависимости среднего прироста за цикл от температуры реактора ($T_{\text{реакт}}$) (рисунок 4а). При повышении температуры с 150 °С до 200 °С наблюдается увеличение СПЦ, что свидетельствует о недостаточной реакционной способности реагентов/поверхности подложки в данном интервале температур. В интервале температур 200–300 °С СПЦ практически не меняется и находится в диапазоне значений 0,011–0,012 нм/цикл. Данный интервал можно рассматривать как «окно МН». Дальнейшее повышение температуры до 300–400 °С приводит к увеличению СПЦ плёнок NiO и большему градиенту толщины, что, по-видимому, обусловлено частичным разложением NiCr_2 и переходом к процессам схожим с химическим осаждением из газовой фазы. Температурный диапазон МН для $\text{Ni}(\text{MeCr})_2$ составил 250–300 °С со СПЦ порядка 0,01 нм/цикл.

Предположительный механизм получения оксида никеля по методу МН на поверхности кремниевой подложки включает две стадии, которые в соответствии с данными работы [259] можно представить в виде реакций (2) и (3), соответствующие напускам NiCr_2 и удаленной кислородной плазмы, в которой преобладающий активный окислитель – атомарный кислород [241]:



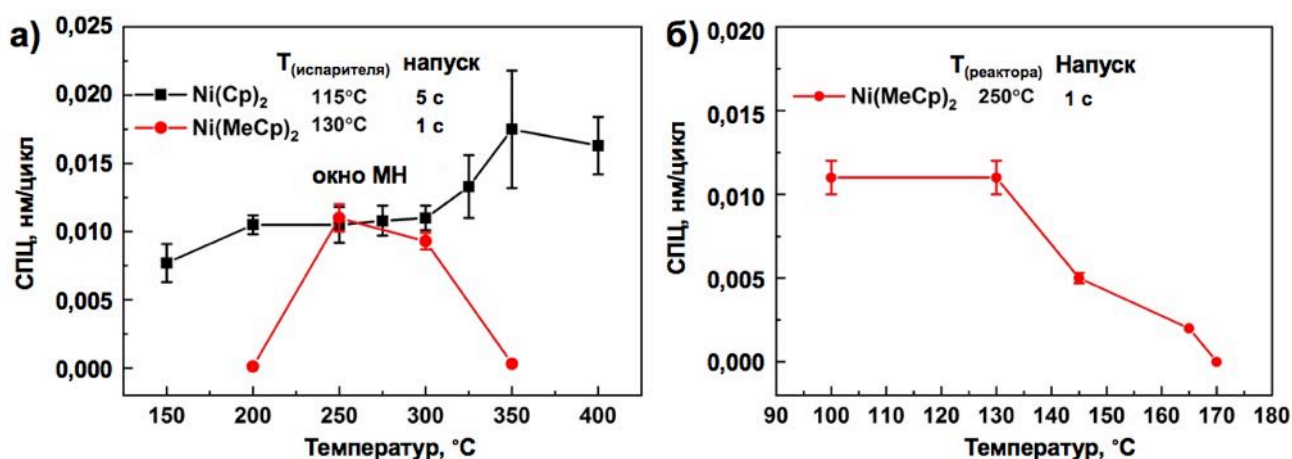


Рисунок 4 – Зависимость среднего прироста толщины за цикл при: (а) изменении температуры реактора для $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ и $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ и (б) от испарителя для $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$

В случае использования $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ в качестве реагента изменение температуры испарителя в интервале 100–130 °C не повлияло на значение среднего прироста за цикл (рисунок 4б). С увеличением температуры испарителя в интервале 130–170 °C наблюдается снижение СПЦ. В результате визуального анализа реагента после исследований было обнаружено изменение окраски с тёмно-зелёного на чёрный, что указывает на деградацию $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ при выдерживании в данном температурном интервале. Для проведения дальнейших исследований была выбрана температура до снижения СПЦ, равная 130 °C. Увеличение времени напуска с 1 до 3 секунд ($T_{\text{исп}}=130$ °C, $T_{\text{реакт}}=250$ °C) не повлияло на среднее значение прироста пленки за цикл, поэтому для дальнейшей работы использовали время напуска 1 секунду. При изучении влияния температуры синтеза в диапазоне 200–350 °C было установлено, что заметный СПЦ около 0,01 нм/цикл наблюдается в интервале 250–300 °C (рисунок 4а). Установленное значение СПЦ ниже литературных значений (0,048–0,084 нм/цикл) [193] при использовании кислородной плазмы, что, по-видимому, связано с меньшей реакционной способностью удаленной кислородной плазмы, используемой в работе.

СПЦ при описанных параметрах синтеза для обоих прекурсоров $\text{Ni}(\text{Cp})_2$ и $\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ составляют около 0,01 нм/цикл и лежат в интервале 0,004 нм/цикл (H_2O) [189] 0,12 нм/цикл (O_3) [206]. Принимая во внимание значения СПЦ для

различных сореагентов (таблица 5) и результаты исследования, можно предложить, что средний прирост толщины за цикл (СПЦ) увеличивается в ряду используемых кислородсодержащих реагентов: H_2O , O_2 удаленная плазма, O_2 плазма и O_3 .

Стоит также учитывать, что средний прирост за цикл зависит от многих факторов [235]: размер прекурсора, реакционная способность, концентрация функциональных групп, температура проведения наращивания и др. Таким образом, заниженные СПЦ могут быть связаны в том числе и со стерическими ограничениями [236].

При сравнении характеристик пленок полученных с использованием NiCr_2 и $\text{Ni}(\text{MeCr})_2$ было установлено, что реагенты разлагаются в случае длительной выдержки при повышенных температурах нагрева (более 115 и более 130 °C соответственно). Однако, исходя из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что NiCr_2 более термостабилен, так как в течение 6000-7000 циклов синтеза (около 50-60 часов при $T_{\text{исп}} = 115$ °C) стабильно наблюдался «пульс» реагента на приборной панели, тогда как $\text{Ni}(\text{MeCr})_2$ деградировал после 2500-3000 циклов синтеза (20-25 часов). Кроме того при использовании NiCr_2 наблюдается более широкий диапазон рабочих температур (окно синтеза) – 200-300 °C. Учитывая лучшую термическую стабильность и широкий диапазон допустимых температур синтеза, использование NiCr_2 является более предпочтительным в сравнении с $\text{Ni}(\text{MeCr})_2$ при получении тонких пленок NiO по методу МН.

3.1.3 Фазовый состав пленок оксида никеля

На рисунке 5а представлена дифрактограмма, полученная с использованием малоуглового рентгенофазового анализа для покрытия, синтезированного на кремниевой подложке с использованием NiCr_2 и кислородной плазмы при 300 °C в результате проведения 2300 циклов МН. На дифрактограмме отчетливо видны рефлексы отражения от плоскостей (111), (002), (022), (311), соответствующие кубической $Fm-3m$ модификации оксида

никеля, а также рефлекс (311), связанный с кремниевой подложкой [206]. Параметр элементарной ячейки NiO, рассчитанный по методу Ритвельда, составил $a = 0,4161$ нм, что близко к табличному значению, характерным для NiO – 0,418 нм (ICSD карточка № 61324 (2006)) [237, 238]. Большая интенсивность рефлексов, равномерная интенсивность фона, а также соотношение $I_{hkl}/I_{фон}$ в широком диапазоне углов свидетельствует об отсутствии (или о незначительном содержании) аморфной фазы в составе наращиваемой пленке.

Соотношение интенсивностей максимумов на дифрактограмме соответствует соотношению, характерному для NiO, в этой связи, можно заключить, что текстура в выращенной плёнке отсутствует или составляет менее 5% в направлении (111). Проверка наличия текстуры осуществлялась с применением метода Ритвельда и на основе коэффициента Марча-Долласа. Расчетное значение коэффициента Марча-Долласа для направления (111) (относительная интенсивность чуть выше значения, характерного для эталона, ICSD карточка № 61324 (2006)) близко к единице (0,79), что характерно для кристаллитов с низкой текстурой. В литературе показано, что при наращивании на кремнии со стравленным естественным оксидом кремния при использовании $NiCp_2$, $Ni(EtCp)_2$ и O_3 ($T_{реакт} = 200–300$ °C) образовывалась кубическая фаза NiO без признаков направленного роста. В этой связи можно заключить, что при наращивании на кремнии или на его естественном оксиде с использованием $NiCp_2$ ($Ni(MeCp)_2$, $Ni(EtCp)_2$) и O_2 , O_3 ориентированный рост фазы NiO не происходит, в отличие от случаев применения других подложек и реагентов Pt [193], MgO [224], Al_2O_3 [224] (таблица 5).

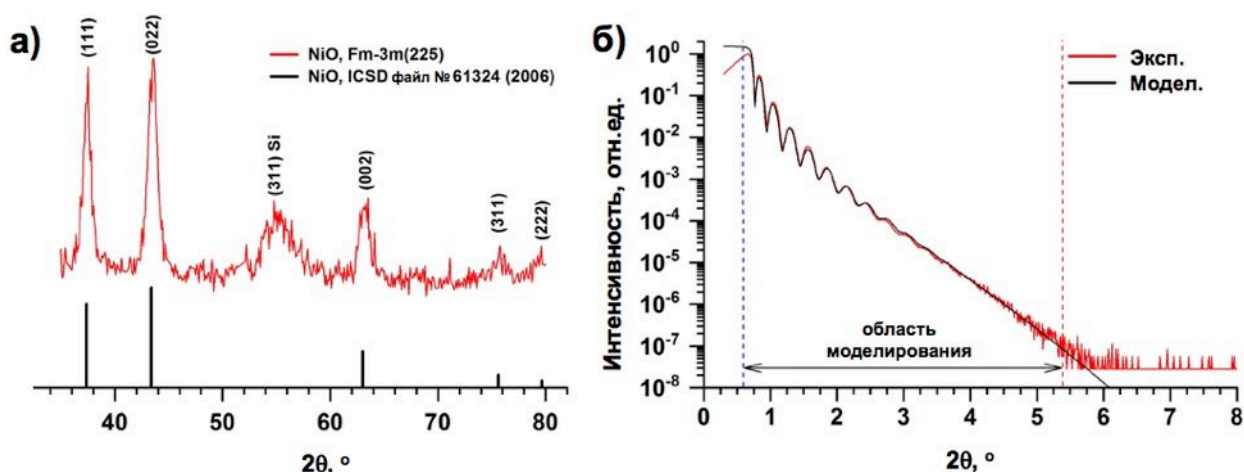


Рисунок 5 – Дифрактограмма (а) и результаты рефлектометрии (б) пленки оксида никеля

В соответствии с данными эллипсометрии (малые отклонения измеренной толщины) и рефлектометрии (рисунок 5б), плёнки являются гладкими (шероховатость менее 1 нм для пленки толщиной 28-30 нм) и состоят из гомогенного слоя с четкой границей NiO/подложка и небольшим градиентом по толщине (2 нм). Моделирующая кривая (рисунок 5б) была получена симплекс методом с применением программного обеспечения LEPTOS 7.7. Значение χ^2 для моделирующей кривой составило $8,080 \times 10^{-3}$. Практически линейное снижение кривой рефлектометрии, построенной в координатах десятичный логарифм интенсивности, угол падения (2θ), по-видимому, вызвано наличием тонкого слоя SiO₂ на поверхности кремниевой подложки. Плотность пленки, определенная на основе математической обработки данных рефлектометрии, составила 6,6 г/см³ (таблица 6). Данное значение близко к характерной для объёмной фазы NiO плотности 6,72 г/см³ [239]. Следует отметить, что плотность тонких плёнок, полученных методом МН может отличаться от плотности объёмной фазы ввиду стерических факторов (распределение гидроксильных групп, размер прекурсора) [240], а также по причине наличия объёмной доли областей с дефектами в структуре (внешние слои покрытия вблизи границ раздела фаз).

Таблица 6 – Результаты рентгеновской рефлектометрии для пленки оксида никеля

Слой	Материал	Толщина, нм	Шероховатость, нм	Градиент	Плотность, г/см ³
Плѐнка	NiO	28,0	0,63	Нет	6,6
Подложка	Si	0	1,26	Нет	2,33

3.1.4 Химический состав пленок оксида никеля

С целью определения элементного состава осажденных пленок NiO были исследованы спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (рисунок 6а). Перед измерениями РФЭС пленки подвергались травлению в течение 30 секунд ионами аргона с энергией 500 эВ для удаления поверхностных загрязнений из воздуха. Качественный и полуколичественный анализ показал наличие следующих элементов: никель (~47 ат.%), кислород (~41 ат.%) и углерод (~12 ат.%). Соотношение Ni/O составляло порядка 1,15. Избыток никеля и присутствие углерода могут быть вызваны неполным окислением адсорбированных молекул NiCr₂. Наличие кремния не было обнаружено.

Для детального изучения пленки были проанализированы спектры Ni2p, O1s и C1s (рисунок 6б-г). Точный количественный анализ Ni-содержащих соединений, присутствующих в пленке, затруднен из-за сложности форм пиков Ni2p, возникающих в результате мультиплетного расщепления [242, 243], тем не менее полученный спектр Ni2p включает Ni2p_{3/2} и Ni2p_{1/2} максимумы. В результате проведения математической обработки удалось выделить 5 типов компонентов, при моделировании их в виде функций Гаусса-Лоренца суммарная кривая спектра, полученного в результате моделирования, хорошо сходится с экспериментально полученным спектром (рисунок 6г). Наиболее интенсивные пики при 853,9 и 871,5 эВ и сателлитные пики при 861,1 и 878,7 эВ относятся к Ni2p_{3/2} и Ni2p_{1/2} соответственно и согласуются с литературными данными для пленок NiO [244]. Пики Ni2p_{3/2} (856,3 эВ) и Ni2p_{1/2} (873,8 эВ) и сателлитные пики (864,8 и 881,5 эВ) относятся к Ni(OH)₂

[245]. $\text{Ni}2p_{3/2}$ (858,3 эВ) и $\text{Ni}2p_{1/2}$ (875,8 эВ) пики вероятно характеризуют присутствие NiOOH . О наличии связи Ni-OH может свидетельствовать пик 531,3 эВ, присутствующий на спектре $\text{O}1s$ (рисунок 6в). Свидетельств присутствия структур с ближним порядком как в Ni_2O_3 в спектрах $\text{O}1s$ и $\text{Ni}2p_{3/2}$ [246] не было обнаружено.

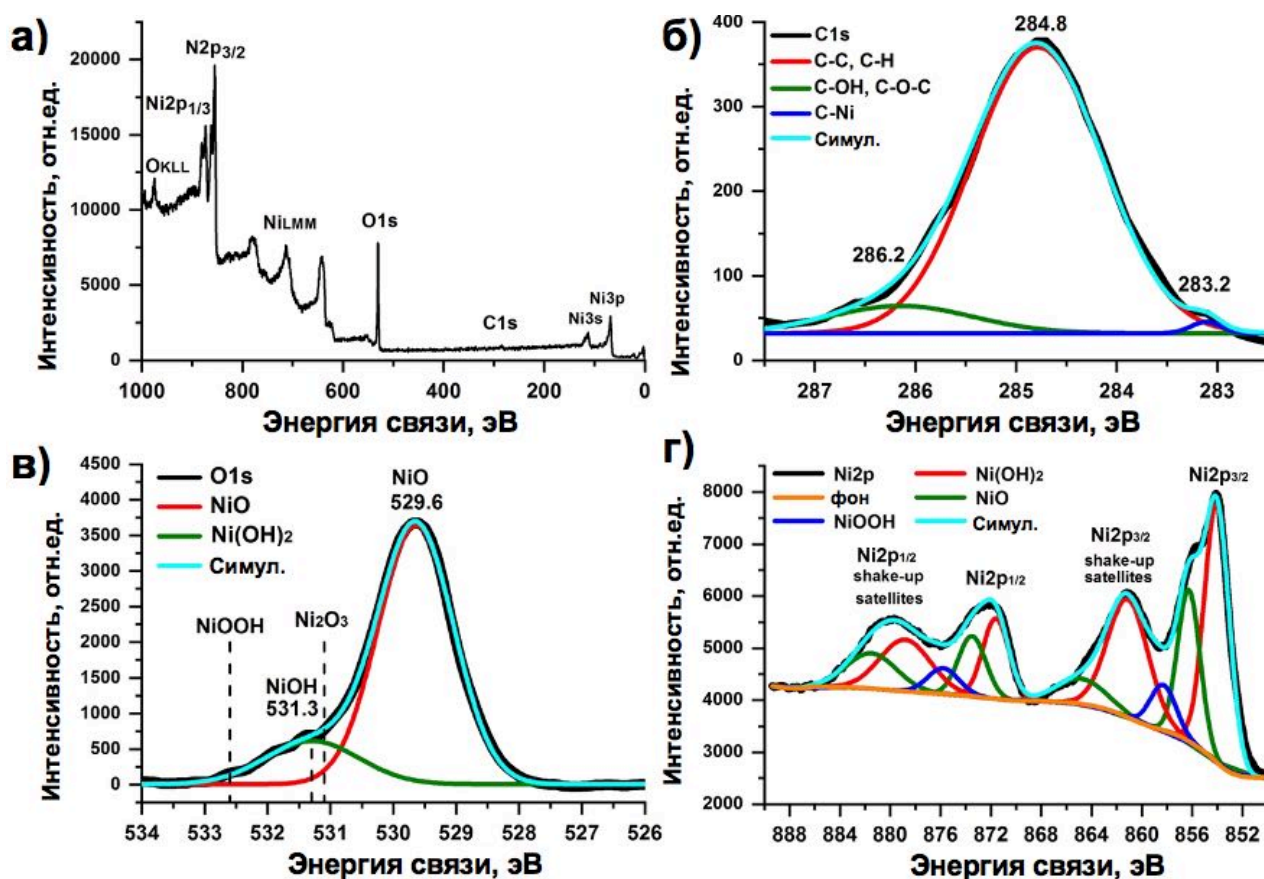


Рисунок 6 – Обзорный спектр РФЭС – а), спектр $\text{C}1s$ – б), спектр $\text{O}1s$ – в) и спектр $\text{Ni}2p$ – г) спектры пленки NiO

Углерод в составе пленки был обнаружен после травления ионами аргона. Пик (248,8 эВ, рисунок 6б) с наибольшей интенсивностью относится к C-C и C-H в составе цикlopentadiенила – не прореагировавших остатков реагента NiCr_2 . Также были обнаружены рефлексy, свидетельствующие о присутствии C-OH/C-O-C (286,2 эВ) и Ni-C (283,2 эВ) [247].

3.1.5 Морфология поверхности пленок оксида никеля на кремнии

На микроснимках (рисунок 7а) поверхности осажденной пленки NiO ($T_{\text{реакт}}=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2300 циклов) отсутствуют области, резко выделяющиеся по контрасту, что свидетельствует о формировании гладкой пленки, повторяющей морфологию монокристаллической кремниевой подложки. Толщина пленки, определенная из микроснимков поперечного скола (рисунок 7б), варьируется в диапазоне 27-31 нм, что хорошо согласуется с толщинами, определенными с использованием спектральной эллипсометрии и рентгеновской рефлектометрии.

Исследование морфологии поверхности (рисунок 7в) и фазового контраста (рисунок 7г) покрытий NiO с использованием АСМ, вне зависимости от площади исследуемого участка ($0,25\text{ мкм}^2$, 1 мкм^2 , $2,25\text{ мкм}^2$), дали схожий между собой результат. Значения шероховатости (R_a), определенное для участков $0,25\text{ мкм}^2$ и $2,25\text{ мкм}^2$ составили 0,32 и 0,34 нм, соответственно. Вычисленные значения шероховатости близки к наблюдаемым при синтезе аморфных ($<0,39\text{ нм}$, [217, 222]) или кристаллических ($<1\text{ нм}$, [224]) плёнок. Большее значение шероховатости (0,63 нм), определенное методом рентгеновской рефлектометрией, может быть связано с большей площадью исследуемой поверхности.

Латеральный размер областей на 2D изображении реконструкции фазового контраста меньше, чем на 2D изображении реконструкции рельефа и составляет 10-40 нм. Наблюдаемый фазовый контраст может быть вызван формированием поверхности различными кристаллографическими плоскостями или присутствием углерода на поверхности.

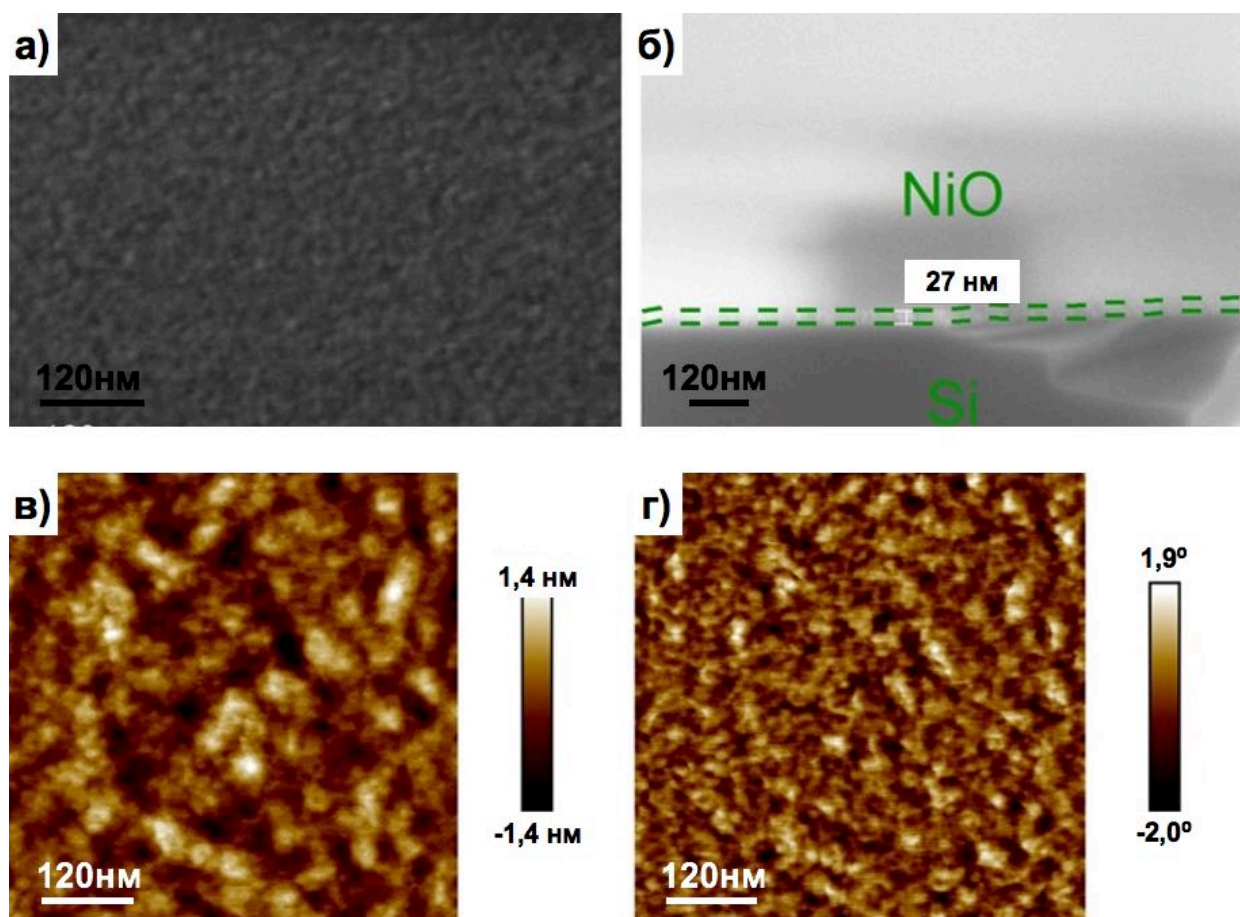


Рисунок 7 – Микрофотографии пленок NiO поверхности и поперечного среза - (а, б), топография и фазово-контрастные изображения АСМ – (в, г)

3.1.6 Морфология поверхности пленок оксида никеля на стали

На рисунке 8 представлены реконструкции топографии поверхности, карты сил адгезии (характеризующие взаимодействие между зондом АСМ и поверхностью образца) и карты проводимости для чистой стали и стали с пленкой NiO нанесенной с использованием NiCr₂ при 300 °С (400 циклов МН).

Нанесение пленки практически не меняет морфологию поверхности (рисунки 8а и 8г), наблюдается небольшое сглаживание рельефа, что, вероятно, обусловлено интенсификацией наращивания NiO в углублениях покрываемой поверхности. Незначительный контраст на рисунках 8б и 8д может быть вызван перепадом высот: в более глубоких областях сила взаимодействия между зондом и поверхностью выше (рисунок 8б). После нанесения пленки NiO разница между адгезивными силами (т.е. силами необходимыми для отрыва зонда от поверхности) становится более значимой

(рисунок 8д). На карте сил адгезии стали с пленкой оксида никеля прослеживается структура с ярко выраженным контрастом и четко очерченными границами (латеральный размер около 50 нм), что, скорее всего, свидетельствует о присутствии нескольких фаз. По-видимому, поверхность покрытия обладает структурой, в которой упорядоченные фазы присутствуют наряду с аморфными областями [248].

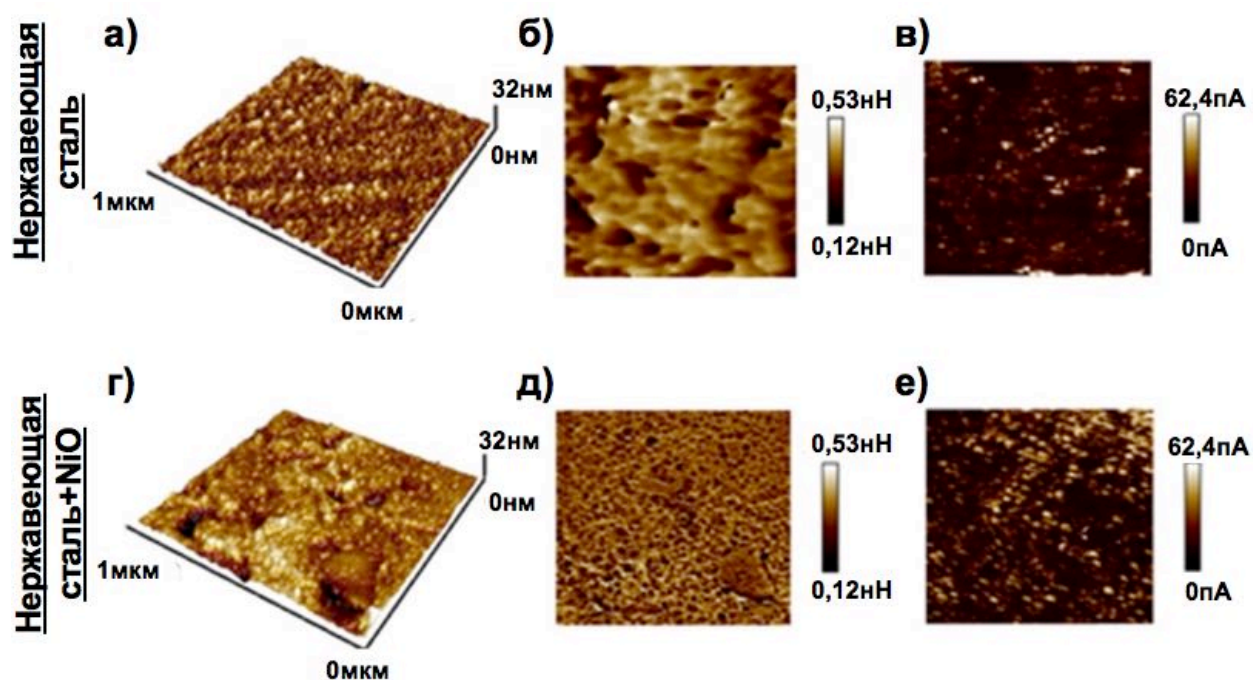


Рисунок 8 – Карты 3D-топографии поверхности АСМ (а, г), адгезии (б, д), и удельной электропроводности поверхностей (в, е) подложек из нержавеющей стали и покрытий оксида никеля на стали

Ввиду того, что NiO является широкозонным полупроводником, его нанесение приводит к ожидаемому снижению амплитуды тока (электропроводности поверхности). Вместе с тем плотность распределения областей с максимальной проводимостью по площади исследуемой поверхности возрастает, что может положительно сказаться на электрохимической активности покрытия. Наличие областей с повышенной проводимостью (латеральный размер около 50 нм) может быть вызван присутствием углерода в структуре или на поверхности пленки.

3.1.7 Электрохимическая активность пленок оксида никеля на стали

Исходная нержавеющая сталь (316SS) и нержавеющая сталь с покрытием оксида никеля ($T_{\text{реакт}} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2300 циклов МН) были исследованы с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов 0,01–3,00 В. Во время исследования стальной подложки наблюдалось минимальное увеличение тока (кривые на рисунке 9а с маркерами круга и плюса). Форма катодных и анодных кривых из нержавеющей стали с нанесенной пленкой NiO (сплошные и пунктирные линии) значительно отличалась от исходной подложки, что связано с электрохимической активностью покрытия. Более сильное увеличение тока наблюдалось в областях, характеризующих электрохимическую активность NiO: 0,05–1,5 В (катодный полуцикл) и 1,3–2,7 В (анодный полуцикл). Во время первого цикла ЦВА на кривой катодного полуцикла электрода с покрытием NiO наблюдалось увеличение тока в диапазоне потенциалов 0,2–0,8 В, которое было вызвано двумя электрохимическими процессами [250]: частичное восстановление органических растворителей (этиленкарбоната, пропиленкарбоната, диэтилкарбоната, этилметилкарбоната) и функциональных добавок (виниленкарбоната) электролита, а также реакция NiO с ионами лития по конверсионному механизму, в соответствии с уравнением (4). Стоит отметить, что процесс восстановления электролита на первом цикле необратим и приводит к образованию на поверхности раздела электрод/электролит пленки «Solid Electrolyte Interphase» (SEI), который содержит LiF, Li_2CO_3 и другие неорганические и органические соединения на активном слое электрода NiO [249]. В русскоязычной литературе применяется термин: изолирующий полифункциональный слой (ИПС), который ввел российский ученый Кедринский И.А. [250]. Далее в докторской работе Чуриков А.В. относительно ИПС писал следующее: «В отечественной научной литературе нет общепринятого названия для обозначения таких слоев на литии и в подобных системах. Каждое из используемых определений (поверхностная, твердоэлектролитная, полупроводниковая, пассивная,

пассивирующая, изолирующая, защитная и др.) не в полной мере отражает многообразие свойств пленки и функций, выполняемых ею в литиевых электрохимических системах. Поэтому было предложено название "изолирующий полифункциональный слой" (ИПС)» [251].

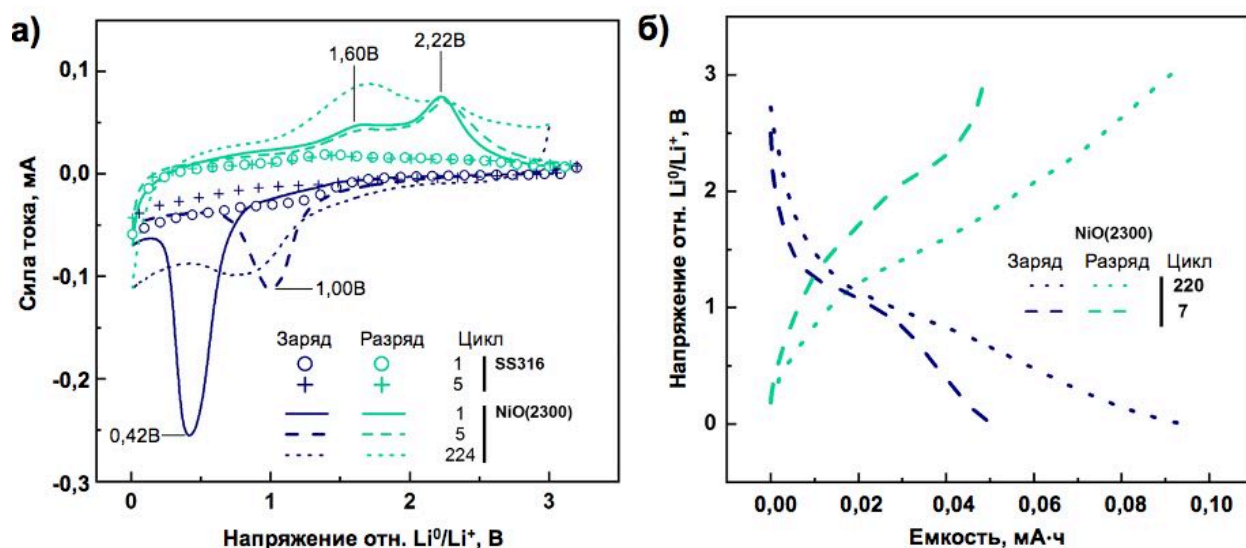
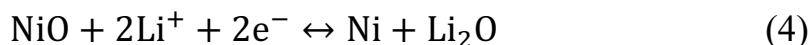


Рисунок 9 – Вольтамперограммы электродов из стали SS316 и с покрытием NiO (а); зарядно-разрядные кривые электродов с покрытием NiO для 7 и 220 циклов (б)

Во время второго цикла ЦВА на кривой катодного полуцикла электрода с покрытием NiO максимум пика сместился с 0,42 В до 1,00 В с уменьшением интенсивности от 2,5 мА до порядка 1 мА. Наблюдаемый пик характеризует взаимодействие между электролитом и NiO с покрытием SEI, поэтому электрохимическая реакция во время второго цикла ЦВА отличается от первого. Расчетное значение окислительно-восстановительного потенциала для прямой реакции уравнения (4) соответствует 1,79 В, т.е. сдвиг максимума катодного тока указывает на уменьшение поляризации. Во время последующих циклов ЦВА, с 3 по 5 цикл, формы кривых катодных полуциклов были аналогичны кривой, наблюдаемой на втором цикле ЦВА, что указывает на обратимость электрохимических процессов начиная со 2 цикла.

На вольтамперограммах анодного полуцикла наблюдалось два пика: наиболее интенсивный с максимумом 2,2 В, который характеризует электрохимическую активность оксида никеля в соответствии с уравнением (4) и второй максимум при потенциале 1,6 В, обеспечивающий дополнительную побочную емкость – емкость, появляющуюся в результате формирования продукта электрохимического взаимодействия, что не характерно для ИПС. Для дальнейшего развития представлений о формировании новых компонентов и уточнения некоторых их функций, касающихся побочной емкости, для отдельного класса анодных материалов: наноразмерных оксидов переходных металлов, введен новый термин – побочный конверсионно-емкостной слой (ПКС) анодных материалов, под которым понимается компонент электрода, образующийся в результате обратимых электрохимических процессов, имеющий конверсионную емкость и сложный химический состав, предположительно, состоящий из продуктов восстановления карбонатного электролита, продуктов электрохимического превращения с участием ионов лития и переходных металлов. В случае с пленками оксида никеля, ПКС вносит значительный вклад в общую емкость системы, что может характеризовать его как область, расположенную в объеме и на поверхности покрытий электрода, на начальных стадиях формирующуюся на межфазных границах.

Электрохимические процессы, проходящие в течение первых пяти циклов ЦВА для анодных полуциклов, одинаковы: положение пиков и их интенсивность сохраняются, исходя из этого, можно заключить, что основной вклад в электрохимическую емкость системы вносит покрытие оксида никеля.

Полученная на первых десяти зарядно-разрядных циклах разрядная емкость электрода с покрытием оксида никеля составила порядка 50 мкА·ч. В соответствии с физико-химическими характеристиками покрытия оксида никеля (толщины – 28–30 нм; плотность – 6,6 г/см³, диаметр подложки – 1,58 см) расчетное значение массы пленки NiO составило порядка 38 мкг, а удельный ток разряда – 1050 мА/г, около 0,9С. Расчётная удельная массовая

емкость электрода составила 1336–1379 мА·ч/г, Полученные значения удельной емкости выше теоретических для NiO (718 мА·ч/г). Однако, значения удельной разрядной емкости схожего порядка были получены ранее в работе [252] – 1240 мА·ч/г и 1256 мА·ч/г. Превышение теоретической удельной емкости может быть связано с побочными электрохимическими процессами на границе электрод-электролит и, как следствие, обратимым вкладом псевдоемкости в расчетное и измеренное значения. Кроме того, факт увеличения емкости электродов подтверждают циклические зарядно-разрядные испытания: с увеличением числа циклов заряда/разряда с 6 до 223 форма зарядно-разрядных кривых изменяется, и фактическая емкость увеличивается (рисунок 9б).

Для более детального изучения электрохимических процессов были получены вольтамперограммы после 223 циклов зарядно-разрядных испытаний. На кривых катодных полуциклов (рисунок 9а) видно, что пик стал шире, интенсивность пика уменьшилась и максимум сместился в область более низких напряжений (0,8 В). При сравнении 5 и 224 анодных полуциклов можно отметить, что максимумы двух ранее обнаруженных пиков изменили свои положения незначительно (1,7 В и 2,2 В), а соотношение их площадей, то есть вклад в электрохимическую емкость, существенно изменилось. Увеличение значения тока для пика с максимумом при потенциале 1,7 В стало больше. Таким образом, увеличение разрядной емкости во время электрохимического циклирования было вызвано побочными процессами, связанными с образованием ПКС на границе раздела электрод-электролит состоящей из продуктов восстановления электролита и электрода.

3.2 Влияние параметров синтеза на СПЦ, состав, структуру и морфологию пленок оксида кобальта

3.2.1 Анализ металлоорганических соединений кобальта

Для получения оксидов кобальта используют ряд реагентов (таблица 7), входящих в следующие классы соединений, которые могут применяться при синтезе покрытий по методу молекулярного наслаивания:

– Карбонильные соединения: ССТВА – (3,3 – диметил-1-бутин)дикобальтгексакарбонил; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – Дикобальтоктакарбонил; $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ – Дикарбонил цикlopентадиенил кобальт.

– Цикlopентадиенилы: CoCr_2 – Бис(циклопентадиенил)кобальт (II); $\text{Co}(\text{EtCr})_2$ – Бис(этилциклопентадиенил) кобальт (II).

– β -дикетонаты: $\text{Co}(\text{thd})_2$ – Бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато) кобальт (II).

– Другие: $\text{Co}(\text{dpdab})_2$ – бис(1,4-ди-изопропил-1,4-диазабутадиен) кобальт; $\text{Co}(\text{Acac})_3$ – ацетилацетонат кобальта (III); CoI_2 – йодид кобальта.

Карбонильные соединения кобальта при комнатной температуре находятся в жидком состоянии и для них характерно высокое давление насыщенного пара, что позволяет использовать низкие температуры испарителя 30-50 °С, но данные соединения также обладают низкой термостабильностью. Например, для ССТВА и $\text{CrCo}(\text{CO})_2$ синтез необходимо проводить в диапазонах температур 68-80 °С и 50-150 °С соответственно. Данный вид реагентов может быть использован в случае проведения синтеза при пониженных температурах. В этой связи карбонильные соединения не могут быть применены для получения катодных материалов сложного состава поскольку при этом используются реагенты, требующие достаточно высоких температур синтеза (250-300 °С), при которых происходит разрушение карбонильных соединений и неконтролируемый рост покрытий.

Цикlopентадиенилы кобальта (кобальтоцен) при комнатной температуре находятся в твердом состоянии. Для обеспечения проведения процесса наращивания используются температуры испарителя порядка 80-110 °С. Средний прирост за цикл с использованием данного реагента в паре с озоном ниже по сравнению с карбонильными соединениями кобальта и варьируется в диапазоне 0,037-0,06 нм/цикл. В зависимости от температуры синтеза (150-250 °С) с использованием цикlopентадиенилов можно получать аморфные гладкие плёнки или покрытия с зернистой кристаллической структурой [253]. Максимальная температура процесса синтеза по

литературным данным (таблица 7) достигала 325 °С. Благодаря высокой термостабильности, циклопентадиенил кобальта может быть использован для получения кобальт содержащих сложных оксидов. β -дикетонат кобальта – $\text{Co}(\text{thd})_2$ при комнатной температуре является твердым кристаллическим веществом. Как и кобальтоцен, данный прекурсор обладает низким давлением насыщенного пара при низких температурах и стабилен при относительно высоких температурах. Для обеспечения необходимого давления паров $\text{Co}(\text{thd})_2$ нагревают до 100-110 °С [254]. Процесс синтеза может быть проведен при температурах 114-300 °С. Средний прирост за цикл у $\text{Co}(\text{thd})_2$ ниже, чем значения характерные для циклопентадиенилов и составляет порядка 0,02 нм/цикл. Данный прекурсор может быть использован для синтеза тонкопленочных электродов по методу молекулярного наслаивания.

Альтернативой циклопентадиенилам и β -дикетонату кобальта может быть бис(1,4-ди-изопропил-1,4-диазабутадиен) кобальта ($\text{Co}(\text{dpdab})_2$) [255]. При комнатной температуре данный прекурсор находится в жидком агрегатном состоянии, при температуре 95 °С имеет давление паров порядка 0,25 Торр (33 Па), что сопоставимо с давлением паров других реагентов кобальта, но при более высоких температурах испарения. $\text{Co}(\text{dpdab})_2$ стабилен по литературным данным в интервале температур 125-300 °С.

Еще одним реагентом для синтеза пленок оксида кобальта методом МН является ацетитилаценонат кобальта, который необходимо нагревать до температур 128-155 °С, в некоторых случаях для этого используют испаритель типа «open boat source», что позволяет повысить давление паров данного соединения в реакторе. Реагент стабилен в широком температурном интервале до порядка 300 °С и потенциально может быть использован при условиях, выбранных для наращивания покрытий по методу МН. Однако, его применение нецелесообразно из-за необходимости нагрева испарителя до высоких температур.

Применение йодида кобальта для получения Co_3O_4 описано в работе [256]. Ввиду высокой температуры проведения процесса (475-600 °С) и

использования высокой температурой испарителя, применение данного реагента невозможно при выбранной технологии изготовления электродных материалов.

В результате анализа летучих соединений кобальта для последующих синтезов пленок оксида кобальта был выбран реагент CoCr_2 в связи с его доступностью, наиболее высоким СПЦ в условиях, удовлетворяющих принципы молекулярного наслаивания, и на основании близости строения молекулы к строению NiCr_2 , используемому в данной работе для получения никельоксидных структур электродных материалов.

Таблица 7 – Получение тонких пленок CoO по методу молекулярного наплаивания с использованием кобальт содержащих реагентов

Реагент	Прек.А Cas №	Р паров, Торр [18]	Прек. В	Время t _А /t _р /t _В /t _р с	Т _{исп.А} °C	Т _{реакт.} °C	Подложка	СПЦ нм/цикл	Фаза	Ссылка
CoCp ₂	1277-43-6	10 ⁻⁴ (40°C)	O ₃	1,6/8/2/8	100	125-300	Si	0,037	Co ₃ O ₄ CoO	[253]
CoCp ₂	–	–	O ₃	–	90	250	Si(100)	0,049	Co ₃ O ₄	[257]
CoCp ₂	–	–	O ₃	3/6/3/6	110	167	Si (100) α-Al ₂ O ₃ (001), α-SiO ₂ (001)	0,04	–	[258]
CoCp ₂	–	–	O ₃	1,6/8/2/8	100	150	Pt	–	–	[259]
CoCp ₂	–	–	O ₂	2/3/5/0,5	80 (105)	325	Si(100)	0,06	Co ₃ O ₄	[188]
плазма										
Co(thd) ₂	13986-53-3	–	O ₃	4/6/4/6	109,5	114-307	Si	0,02	Co ₃ O ₄	[260]
Co(thd) ₂	–	–	ТРА	5/2/10/20	100	200	Si	0,15	–	[261]
Co(dpdab) ₂	–	0,25 (95°C)	O ₂	10/15/10/10	95	125-300	SiO ₂	–	Co ₃ O ₄ CoO	[255]
Co(dpdab) ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	[262]
CoI ₂	15238-00-3	–	O ₂	4/6/4/6	–	475-600	SiO ₂ , MgO	0,2	Co ₃ O ₄	[256]
ССТВА	56792-69-9	0,8 (52°C)	O ₃	–	50	80	Si	0,11	CoO, Co ₃ O ₄	[263]
CpCo(CO) ₂	12078-25-0	0,2 (38°C)	O ₃	–	40	50-150	Si	0,08- 0,11	-	[264]
Co ₂ (CO) ₈	10210-68-1	–	O ₃	1/15/1/15	30	50	Si	0,15- 0,57	Co ₃ O ₄ CoO	[265]
Co(асас) ₃	–	–	ТРА	0-10/2/0- 10/5	128	160-280	Si	0,05- 0,11	-	[261]
Co(асас) ₃	21679-46-9	–	O ₃ H ₂ O	2/2/2/2	155	300	SiO ₂ /Si	–	Co ₃ O ₄	[266]

Примечание: t_А – длительность напуска реагента А; t_р – длительность удаления избытка реагента, t_В – длительность напуска реагента В; Т_{исп.А} – температура испарителя А, Т_{реакт.} – температура реактора; СПЦ – средний прирост за цикл.

3.2.2 Исследование процесса получения покрытий оксида кобальта

В качестве исходного реагента кобальта использовали CoCr_2 , выбранного на основании анализа литературных данных. При синтезе варьировали температуру испарителя ($T_{\text{исп}}$), длительность напуска паров CoCr_2 (t_1) и время последующего удаления избытка CoCr_2 (t_2). Время напуска, кислородсодержащего реагента (удаленная кислородная плазма), было фиксированным для всех образцов и составляло: 0,5 с напуск смеси аргона и кислорода; время подачи окислительной смеси с плазменной активацией 14 с; продувка, совмещенная с откачной – 5 с. При наращивании кобальтоксидных структур на подложках (кремний, сталь) было проведено 500 циклов молекулярного наплаивания при температуре реактора 300 °С (выбор был сделан на основании параметров процесса для получения оксида никеля, раздел 3.1), при этом толщина пленок варьировалась в диапазоне 7-12 нм. Для упрощения описания результатов была выбрана следующая форма обозначения образцов, показывающая варьируемые параметры при синтезе: $\text{CT}_{\text{исп}}_t_1_t_2$. Например, для образца C120_1_5 параметры синтеза составляли: температура испарителя – 120 °С, время напуска паров CoCr_2 – 1 с, время удаления избытка CoCr_2 – 5 с. Перечень исследованных образцов представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Параметры синтеза кобальтоксидных покрытий

Обозначение	$T_{\text{исп}}$	Время напуска CoCr_2 , с	Время продувки, с	Средний прирост за цикл, нм/цикл
C120_0,5_30	120	0,5	30	-
C160_0,5_10	160	0,5	10	0,036±0,008
C175_0,5_5	175	0,5	5	0,026±0,001
C175_0,5_5	175	0,5	5	0,024±0,008
C100_1_5	100	1	5	0,018±0,001
C120_1_5	120	1	5	0,022±0,001
C120_1_5	120	1	5	0,023±0,002
C150_1_5	150	1	5	0,022±0,003
C160_1_5	160	1	5	0,024±0,005
C160_1_8	160	1	8	0,019±0,001
C160_1_8	160	1	8	0,023±0,002
C160_1_10	160	1	10	0,025±0,002
C160_1_10	160	1	10	0,024±0,001
C160_1_15	160	1	15	0,026±0,002

При времени открытия клапана испарителя CoCr_2 0,5 с давление паров на приборной панели наблюдалось только при температурах испарителя 160 °C и выше. При исследовании толщин пленок, полученных в данном режиме, наблюдался относительно большой градиент толщины покрытий. Увеличение времени напуска кобальтацена (до 1 с) позволило обеспечить требуемое насыщение поверхности подложки при температурах испарителя 120 °C и выше, что позволило уменьшить градиент толщины.

При фиксированном времени продувки – 5 с, с увеличением температуры испарителя со 100 до 160 °C наблюдается тенденция к увеличению СПЦ, а также повышение градиента толщины (рисунок 10а), что может быть связано с увеличением концентрации реагента в реакторе. Влияние времени продувки было оценено при фиксированной температуре испарителя 160 °C, т.к. при ней наблюдался максимальный градиент толщины. Было установлено, что при повышении времени продувки до 15 с разброс значений толщин пленок уменьшается (рисунок 10б). По-видимому, в случае напуска CoCr_2 ($T_{\text{исп}}=160$ °C) в течение 1 секунды, 5 с недостаточно для десорбции избытка CoCr_2 , что приводит к возникновению побочных процессов, которые не соответствуют принципам МН.

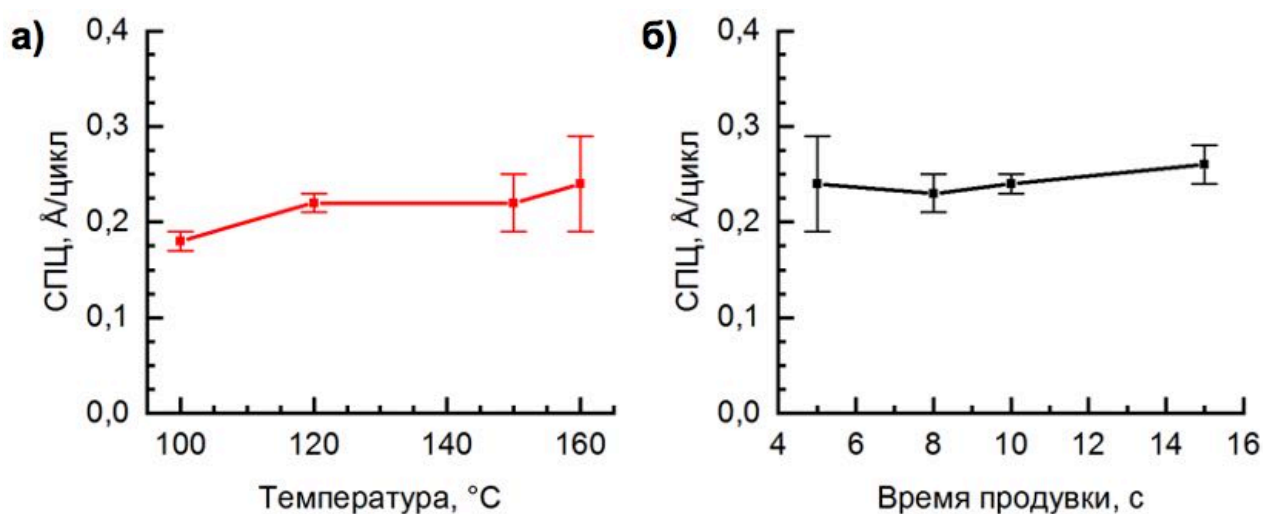


Рисунок 10 – Изменение среднего прироста за цикл в зависимости от (а) температуры испарителя и (б) времени продувки

Температура испарителя «снизу» ограничена возможностью обеспечения требуемого давления паров регента кобальта с учетом типа испарителя установки, а «сверху» возможным разложением реагента. Для последующих синтезов была выбрана температура испарителя 150-160 °С с оптимальным минимальным временем продувки 10 с (которое определялось по наименьшему градиенту толщины). При данных условиях средний прирост толщины за цикл составил около 0,024 нм/цикл.

Оценка состава покрытия была проведена на основании данных рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) (таблица 9, рисунок 11). Содержание углерода на поверхности достигает 27,8 ат.%. В спектре C1s (рисунок 11а) наблюдаются два максимума с высокой (284,8 эВ) и низкой интенсивностью (288,1 эВ). Пик с высокой интенсивностью соответствует углероду в составе соединений, включающих связи С-С и С-Н, и свидетельствует о присутствии на поверхности углеводородных соединений, вероятно, остатков кобальтоцена. Пик при 288,1 эВ характерен для углерода в составе групп -COOH и -C=O. Ввиду повышения интенсивности спектра в области 286-292 эВ можно предположить наличие углерода в составе карбонатов и гидроксильных групп. Вероятно, на поверхности исследуемого образца наблюдаются загрязнения из-за взаимодействия с воздухом. В результате травления концентрация углерода снижается до 4,0 ат.%. На спектре наблюдается только пик малой интенсивности в области 284,8 эВ, можно предположить, что в процессе синтеза часть углерода, входящего в -Ср радикал (остатки лигандов кобальтоцена) не полностью удаляется с поверхности.

Таблица 9 – Химический состав кобальтоксидных покрытий

Время травления, с	С	О	Со
		ат.%	
0	29,0	47,4	23,6
45	4,0	45,3	50,7

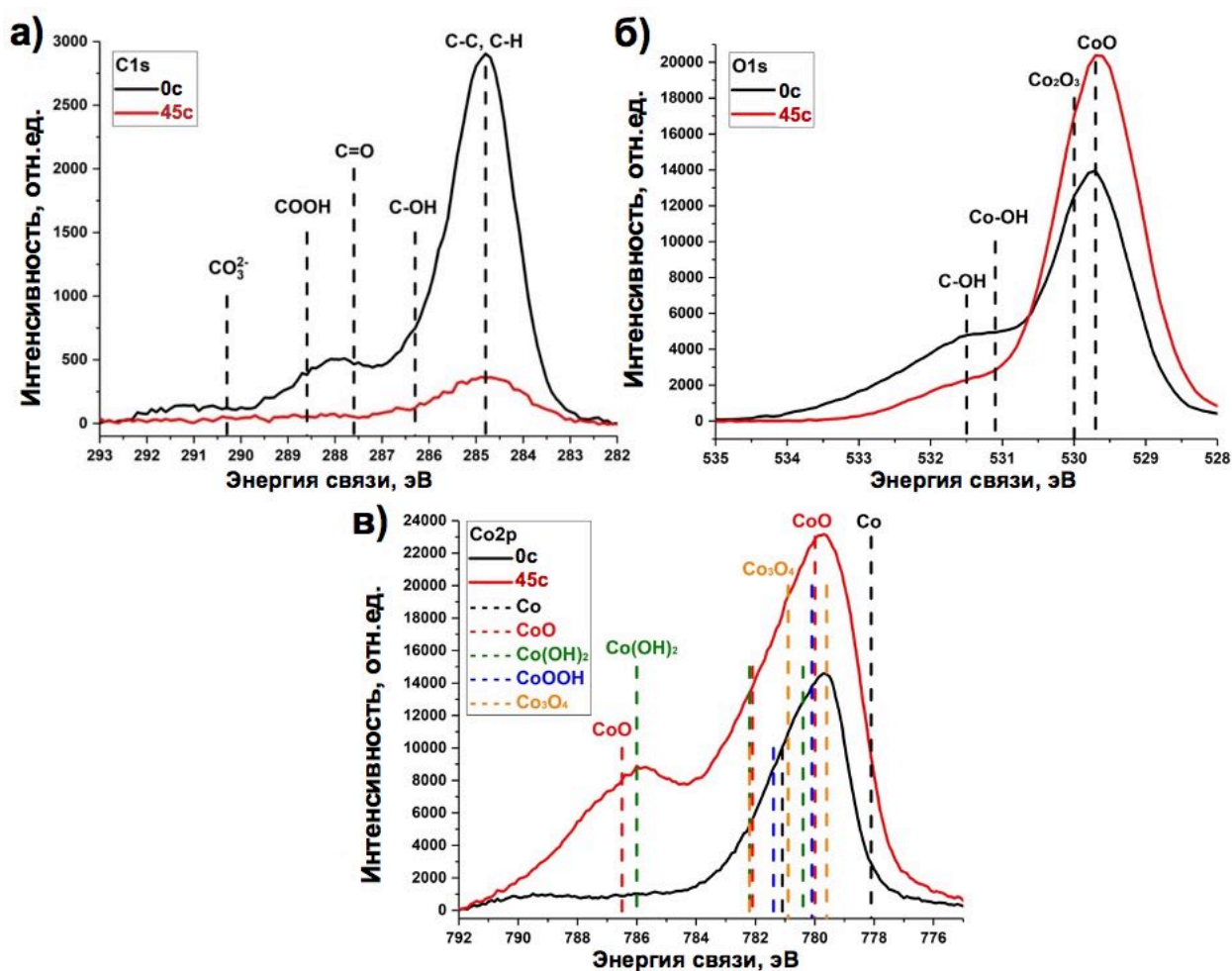


Рисунок 11 – Спектры РФЭС (а) – C1s, (б) – O1s, (в) – Co2p для CoO до и после травления

На спектре O1s (рисунок 11б) можно выделить максимум (529,7 эВ) и плечо при 531,5 эВ. Максимум при 529,7 эВ соответствует атомам кислорода в составе CoO или CoO и Co_2O_3 . Плечо (возможно сливающийся максимум малой интенсивности) соответствует кислороду в составе гидроксильных групп C-OH, Co-OH. Согласно положениям максимумов спектра O1s после травления исследуемая пленка состоит преимущественно из CoO (максимум – 529,7 эВ). Также присутствует кислород в гидроксильной форме, но его значительно меньше. После травления интенсивность максимума характеризующего присутствие кислорода в оксиде(-ах) увеличилась, а в гидроксильной форме уменьшилась. Снижение интенсивности плеча при 531,5 эВ связана с уменьшением доли групп C-OH (интенсивность возможной полосы 286,3 эВ на спектре C1s значительно снижается после травления).

Сохранение плеча в спектре $O1s$, вероятно обусловлена присутствием малой доли гидроксильных групп кобальта в объёме пленки.

Положение максимума на спектре $Co2p$ (780 эВ) (рисунок 11в) соответствует CoO . Несимметричность максимума может быть обусловлена как не проявляющимся на анализируемом спектре пиком при 782 эВ, также характеризующим кобальт в составе монооксида, так и присутствием атомов кобальта в составе Co_3O_4 , $CoOOH$, $Co(OH)_2$. В результате травления интенсивность максимума при 780 эВ увеличивается, что связано с большей долей кобальтоксидных структур в объёме пленки, на спектре также начинает четко проявляться максимум при 786 эВ, характеризующий кобальт в составе CoO или $Co(OH)_2$.

Для определения наличия кристаллической фазы в составе наращиваемых покрытий был проведен рентгенофазовый анализ. На рисунке 12 помимо интенсивного максимума в области 33° и менее интенсивных 55° и 57° , характеризующих дефекты кристаллической структуры подложки кремния, проявляются 3 пика, характерные для оксида кобальта с кубической структурой. Поскольку соотношении их интенсивности подобно соотношению интенсивностям рефлексам эталонной карточки можно заключить, что преимущественное направление роста пленки отсутствует.

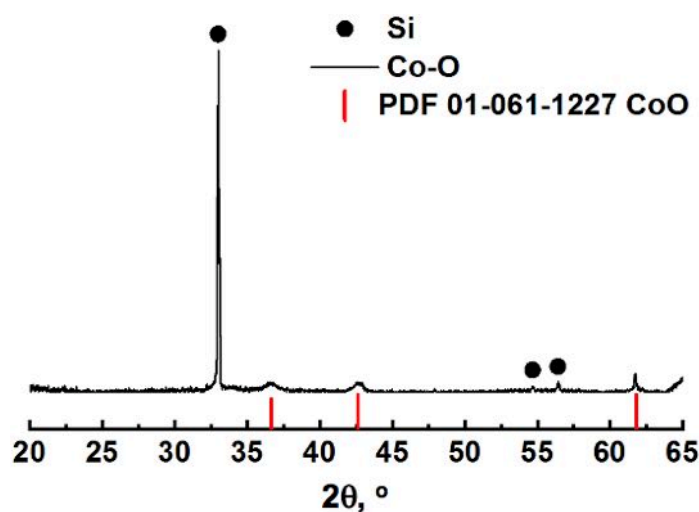


Рисунок 12 – Рентгеновская дифрактограмма оксида кобальта

Методом рентгеновской рефлектометрии было установлено, что наращиваемые пленки обладают низкой шероховатостью порядка 1,12 нм,

толщиной 18 нм (выше значений, определенных с применением спектральной эллипсометрии – 14 нм) и плотностью 6,33 г/см³, близкой к плотности оксида кобальта – 6,44 г/см³.

3.3 Влияние параметров синтеза на СПЦ, состав, структуру и морфологию пленок Ni-Co-O, исследование электрохимических характеристик

3.3.1 Исследование процесса получения пленок Ni-Co-O

Параметры синтеза покрытий оксидов переходных металлов никеля и кобальта [267] определенные ранее были использованы для получения смешанных оксидов системы Ni-Co-O. Температура реактора составляла 300 °С, а температуры испарителей для NiCr₂ и CoCr₂, составили 110 и 150 °С соответственно. Остальные параметры синтеза сведены в таблицу 10 [268, 269].

Таблица 10 – Параметры синтеза покрытий оксидов никеля и кобальта

Покрытие	Реагент	Окислитель	Напуск/ продувка	T _{исп.} , °С	T _{реактора} , °С	СПЦ нм/цикл
			Время, с t ₁ /t ₂ /t ₃ /t ₄			
NiO	NiCr ₂	O ₂ плазма	1/10/15/5	110	300	0,012
CoO	CoCr ₂			150		0,022

Примечание: t₁ – длительность напуска первого реагента; t₂, t₄ – время продувки; t₃ – время напуска второго реагента, СПЦ – средний прирост толщины покрытия за цикл.

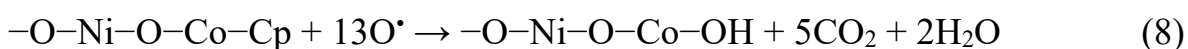
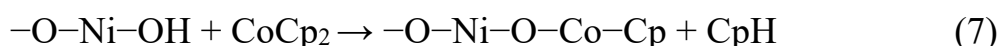
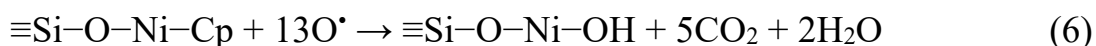
Для получения смешанных оксидов никеля и кобальта использовали подход суперциклов. Для получения требуемого состава покрытия необходимо варьирование соотношения напусков отдельных компонентов в суперцикле, число суперциклов задает толщину пленки. При планировании эксперимента в работе опирались на средний прирост за цикл отдельных оксидов металлов [270]. Стоит отметить, что СПЦ для оксида никеля и оксида кобальта отличается практически в 2 раза, поэтому для получения схожих толщин были получены образцы с большим числом напусков никелюцена в суперцикле. Параметры синтеза полученных покрытий сведены в таблицу 11.

Таблица 11 – Параметры роста смешанных покрытий оксида никеля и кобальта. Расчет и исследование толщины

Покрытие	Число напусков		Число циклов/ суперциклов	Эллипсометрия, нм/цикл			Рентгеновская рефлектометрия, нм/цикл			Расчетные значения, нм/цикл		
	NiO	CoO		h	СПСЦ	СПЦ	h	СПСЦ	СПЦ	h	СПСЦ	СПЦ
NO	1	0	2308	272	-	0,012	280	-	0,012	-	-	-
NCO-5/1	5	1	310/1860	284	0,092	0,015	261	0,084	0,015	254	0,082	0,014
NCO-3/1	3	1	470/1880	338	0,072	0,018	300	0,064	0,016	273	0,058	0,015
NCO-1/1	1	1	900/1800	346	0,038	0,019	322	0,036	0,018	306	0,034	0,017
CO	0	1	500	110	-	0,022	174	-	0,034	-	-	-

Примечание: NO – NiO; NCO – смешанный оксид никеля и кобальта; CO – CoO; h – толщина покрытия; СПСЦ – средний прирост толщины за суперцикл; СПЦ – средний прирост за цикл.

Предположительный механизм получения смешанных оксидов никеля и кобальта по методу МН на поверхности кремниевой подложки с использованием суперциклов включает четыре стадии, которые в соответствии с данными работы [259, 271] можно представить в виде реакций (5)-(8):



Результаты исследований методом спектральной эллипсометрии и рентгеновской рефлектометрии (РР) представлены в таблице 11, кривые рентгеновской рефлектометрии приведены на рисунке 13. Результаты разных методов измерения хорошо соотносятся между собой, хотя наблюдается тенденция, что толщины, измеренные методом РР, для смешанных оксидов немного занижены относительно результатов эллипсометрии.

На основании средних приростов толщин за цикл по результатам эллипсометрии для чистых оксидов никеля и кобальта, а также с учетом программы синтеза были рассчитаны теоретические значения толщин пленок, СПЦ и СПСЦ для смешанных оксидов никеля и кобальта (таблица 11). При составлении расчётных значений предполагалось сохранение постоянных роста при переходе от стандартных циклов к суперциклам из-за схожести металлоорганических соединений никеля и кобальта (циклопентадиениловые радикалы), а также их валентности в исходных реагентах. В результате сравнения рассчитанных и экспериментальных значений было выявлено, что расчетные постоянные роста на 10-20 % меньше полученных экспериментально. Это свидетельствует о стимуляции роста одной или обеих оксидных систем на поверхности другой при использовании подхода суперциклов.

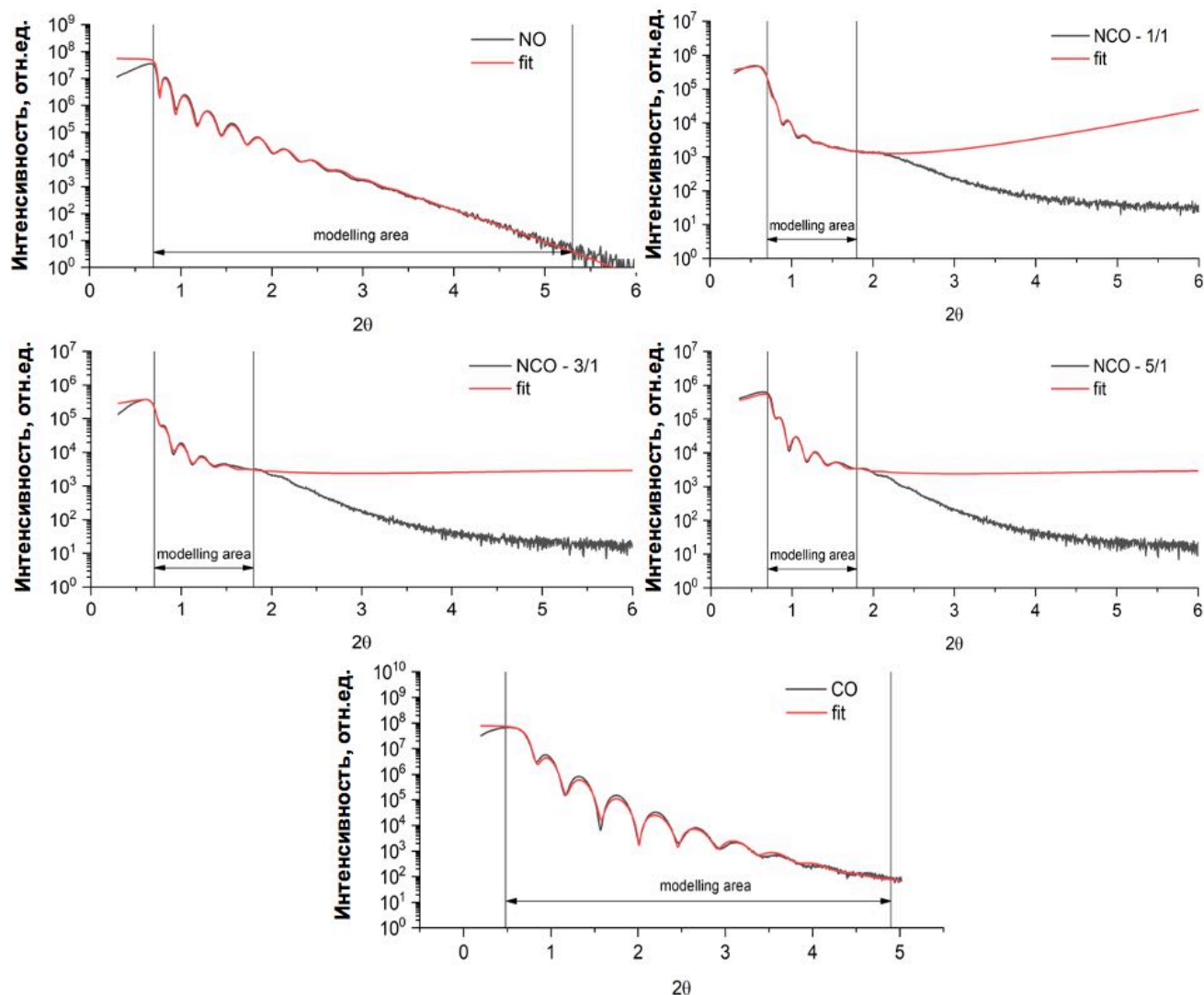


Рисунок 13 – Рентгеновская рефлектометрия пленок оксидов переходных металлов разного химического состава

3.3.2 Химический состав пленок системы Ni-Co-O

Методы РФЭС и ЭДС использовали для определения химического состава образцов. Измерения РФЭС проводились на поверхности и в объеме покрытия для определения однородности химического состава по толщине (в объеме пленки) проводили травление в течение 30, 45 или 90 с. Спектры поверхности показали высокое содержание углерода, более 20 %, в следствии взаимодействия с воздушной атмосферой. В объеме пленки содержание углерода заметно меньше от 2 до 4 ат.% в зависимости от типа образца (таблица 12).

Таблица 12 – Химический состав пленок оксидов переходных металлов на кремниевой подложке

Покрытие	Время травления, с	C	O	Ni	Co	Ni+Co-O	Ni/Co
		ат. %					
NO	90	1.7	43.3	55.0	0	55.0	—
NCO-5/1	90	3.8	43.4	35.1	17.6	9.3	1.99
NCO-3/1	90	3.2	42.9	23.1	30.8	10.9	0.75
NCO-1/1	90	3.5	47.1	7.5	41.9	2.4	0.18
CO	45	3.9	45.3	0	50.7	5.3	—

На спектрах C1s (рисунок 14а) для всех типов образцов до и после травления наиболее интенсивным является пик с максимумом 284,8 эВ, соответствующий связи C-C и C-H. Наличие углерода, вероятно, обусловлено неполным удалением цикlopентадиенильного радикала, что могло быть следствием возможного термического разложения реагентов никеля и кобальта [272]. Пик с максимумом 284,8 эВ симметричен. Дополнительных значимых (интенсивных) пиков в диапазоне 287–292 эВ, соответствующих углероду, находящемуся в различных кислородсодержащих группах (гидроксильной, альдегидной, карбоксильной и др.), не наблюдалось.

Наличие на спектре Ni_{2p} (рисунок 14б) уширений и сателлитных пиков можно объяснить их перекрытием со спектрами Ni_{3d} и O_{2p} [272–274], однако, по форме и положению максимумов можно сделать вывод о наличии во всех исследуемых образцах NiO (854,1 эВ) и Ni⁺³ (Ni₂O₃ и/или Ni₃O₄) либо гидроксида никеля – Ni(OH)₂. На всех образцах присутствует максимум 852,7 эВ, характерный для металлического никеля, наличие данного пика может быть обусловлено разложением никелоцена. Подобные результаты были обнаружены в ряде других исследований, в том числе при исследовании процессов химического осаждения из газовой фазы с использованием NiCr₂ и кислородсодержащих реагентов [275].

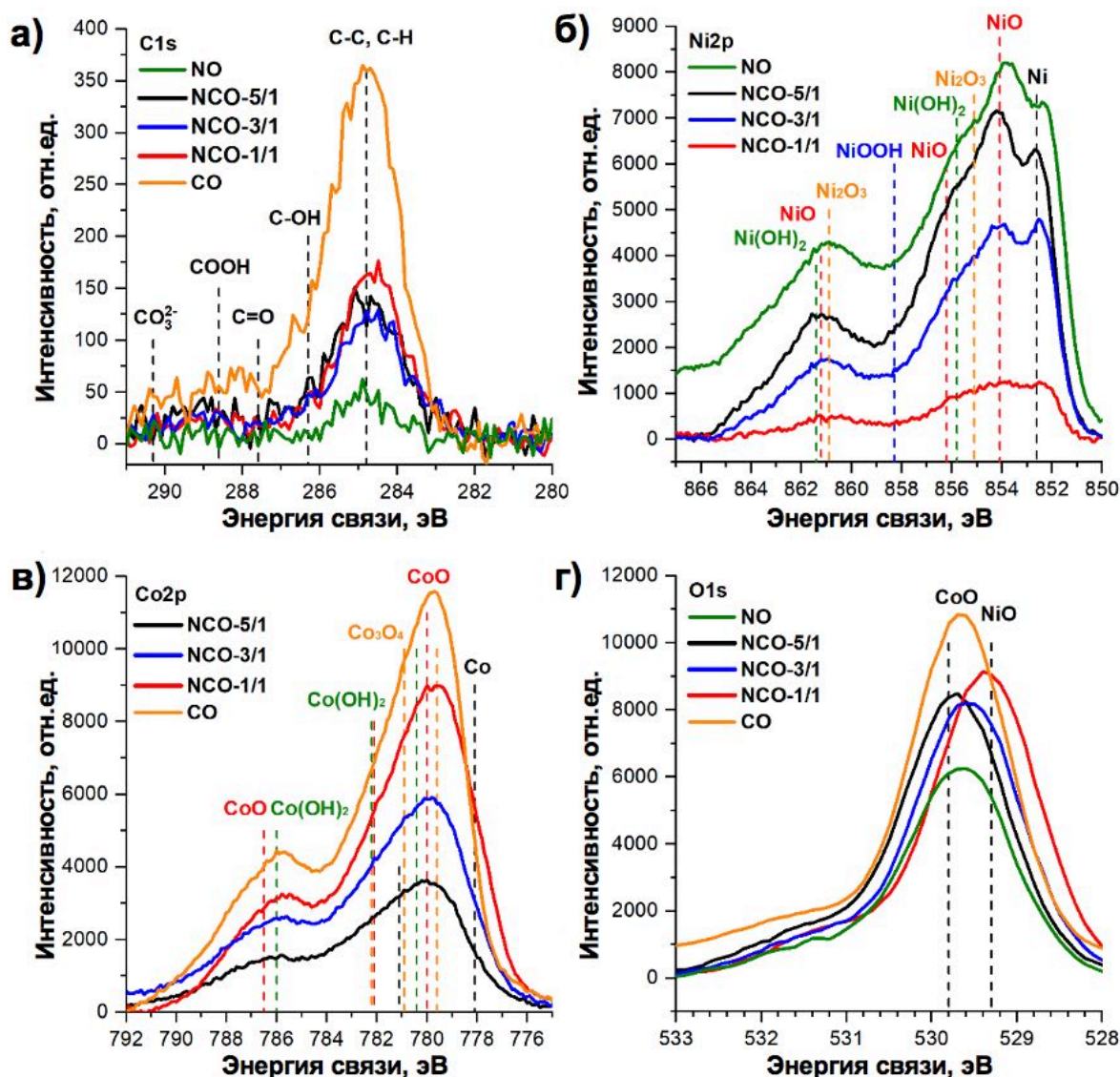


Рисунок 14 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры после травления в течение 90 с для серии образцов NO, NCO и 45 с для CO: (а) C1s, (б) O1s, (в) Ni2p, (г) Co2p

Спектр Co_{2p} по аналогии со спектром Ni_{2p} имеет сложную форму (рисунок 14в), обусловленную наличием многих компонентов, что затрудняет его разложение на отдельные компоненты с высокой точностью и надежностью. Анализ положения максимумов спектров Co_{2p} как для пленок смешанных оксидов, так и для монооксида кобальта свидетельствует о преимущественном наличии соединения CoO в покрытиях. Присутствие металлического кобальта и/или Co_3O_4 возможно в небольших количествах.

Содержание кислорода в пленках варьировалось в пределах 41–47 ат.% и было несколько меньше суммарного содержания кобальта и никеля, что может быть обусловлено присутствием металлического никеля и/или кобальта. Форма спектров O1s имела похожий вид для всех типов образцов (рисунок 14г). Положения максимумов для образцов NiO – 529,6 эВ, и CoO – 529,7 эВ, были практически одинаковыми, что согласуется с литературными данными [242, 276]. Однако при уменьшении концентрации никеля в пленках наблюдался небольшой сдвиг пиков в сторону меньших энергий: максимумы всех пиков находились в диапазоне значений 529,4–529,7 эВ. Такие небольшие смещения могут быть вызваны неточностями компенсации заряда при нормировке спектров на линию C1s из-за наличия шумов (рисунок 14а).

Следует отметить, что содержание элементов и форма спектров C1s, O1s, Ni2p, Co2p для разных времен травления существенно не отличались, что свидетельствует об однородности состава по глубине пленки.

3.3.3 Фазовый состав пленок системы Ni-Co-O

Дифрактограммы образцов пленок оксидов никеля и кобальта различного химического состава представлены на рисунке 15. Широкие дифракционные пики в области 37° , 43° и 63° обусловлены кубической структурой пленок с пространственной группой Fm-3m. Узкие пики на 33° и в диапазоне 54 – 62° характерны для кристаллической структуры кремниевой подложки. Отсутствие пиков на 31° и 56° свидетельствует о постепенном замещении атомов никеля атомами кобальта без образования промежуточных оксидных форм шпинели $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_4$ (PDF 00-042-1467), которые наблюдались в работе [226], таким образом, фазовый состав образцов характеризовался однофазной системой $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ с кубической гранецентрированной решеткой. Параметр элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда для всех типов образцов, представлены в таблице 13.

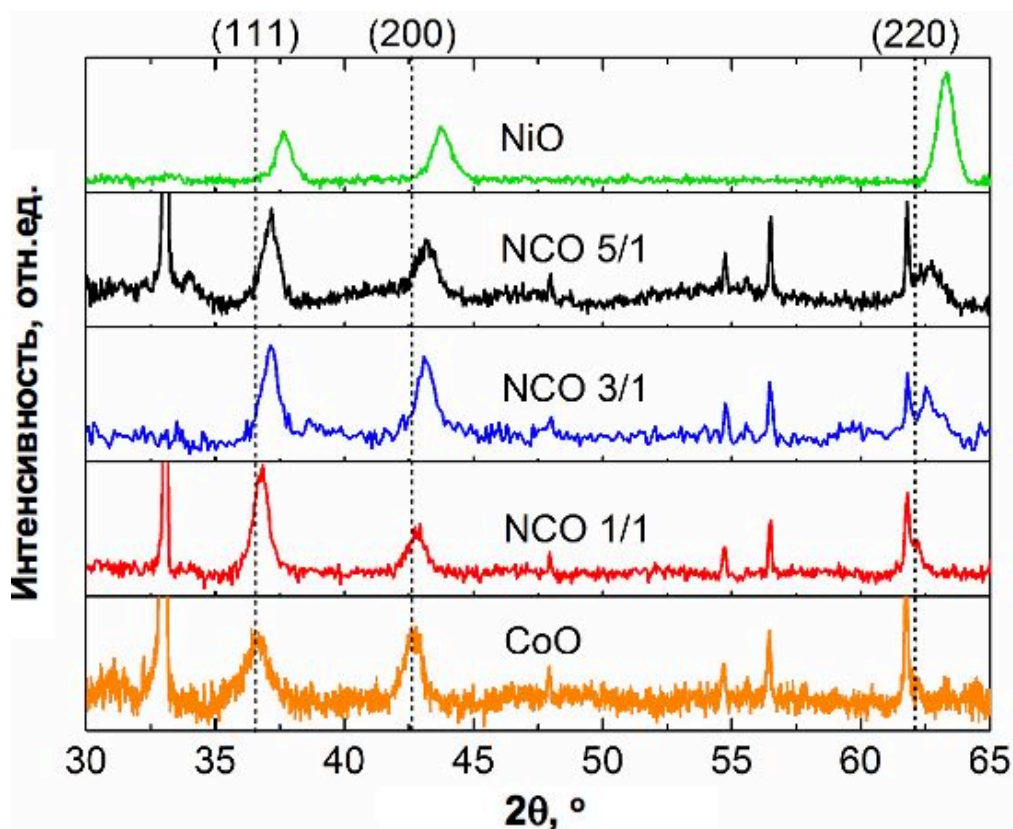


Рисунок 15 – Рентгеновские дифрактограммы пленок CoO, NCO-1/1, NCO-3/1, NCO-5/1, NiO на кремнии. Пунктирной линией показаны положения пиков CoO

Таблица 13 – Параметры элементарной ячейки, плотность и шероховатость пленок оксидов переходных металлов

Покрытие	a , Å	Плотность, г/см ³	Шероховатость, нм
NO	4,161	6,60	0,63
NCO-5/1	4,196	6,40	1,78
NCO-3/1	4,198	6,32	2,38
NCO-1/1	4,232	6,19	3,23
CO	4,245	6,31	1,12

Анализ результатов РФА показал, что с увеличением содержания Ni в пленках $Ni_xCo_{1-x}O$, параметр элементарной ячейки a уменьшается с 4,244 до 4,161 Å, что отражается в плавном смещении положений пиков (111), (200) и (220) (на рентгенограммах штриховыми линиями показаны положения пиков CoO). Параметры элементарных ячеек для пленок NiO и CoO хорошо согласуются с данными для компактных материалов оксида никеля (4,16 Å) и оксида кобальта (4,24 Å). Параметр решетки увеличивается с увеличением

содержания CoO . Анализ соотношения интенсивностей пиков показал наличие текстурированности пленок в направлении (111), характерной для структур с кубической решеткой. Отсутствие рефлексов металлического никеля, наличие которого наблюдалось на спектрах РФЭС, может свидетельствовать о его малой доле в объеме пленки или о малом размере присутствующих кристаллитов.

По данным РР (таблица 13) все образцы представляли собой однородный по плотности слой с шероховатостью от 0,63 до 3,23 нм. По мере уменьшения содержания никеля в пленках плотность покрытий также уменьшалась с 6,60 до 6,31 г/см³, за исключением образца NCO-1/1, что может быть вызвано увеличением содержания в пленке менее плотного оксида кобальта (6,72 г/см³ для NiO и 6,44 г/см³ для CoO). Меньшая плотность пленок по сравнению с компактными образцами оксидов металлов связана с влиянием поверхностных эффектов и наноразмерностью объекта исследований [267].

3.3.4 Морфология поверхности пленок системы Ni-Co-O на кремнии и стали

Микрофотографии поверхности покрытий NiO , NCO-5/1, NCO-3/1, NCO-1/1 и CoO на кремниевой подложке, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлены на рисунке 16. У пленок NiO и CoO поверхности были однородными и без включений, в то время как, на образцах пленок смешанных оксидов никеля и кобальта были видны включения (пятна яркого контраста). Размер поверхностных включений увеличивается по мере увеличения шероховатости пленок в серии NCO-5/1–NCO-3/1–NCO-1/1 от 10–13 нм (NCO-5/1 и NCO-3/1) до 25–30 нм для NCO-1/1, что хорошо согласуется с результатами РР (таблица 13). При детальном рассмотрении поверхности, было определено, что поверхностными включениями образца NCO-1/1 являлись разнонаправленные нитевидные структуры (нанопроволоки), особенности роста которых будут рассмотрены позже.

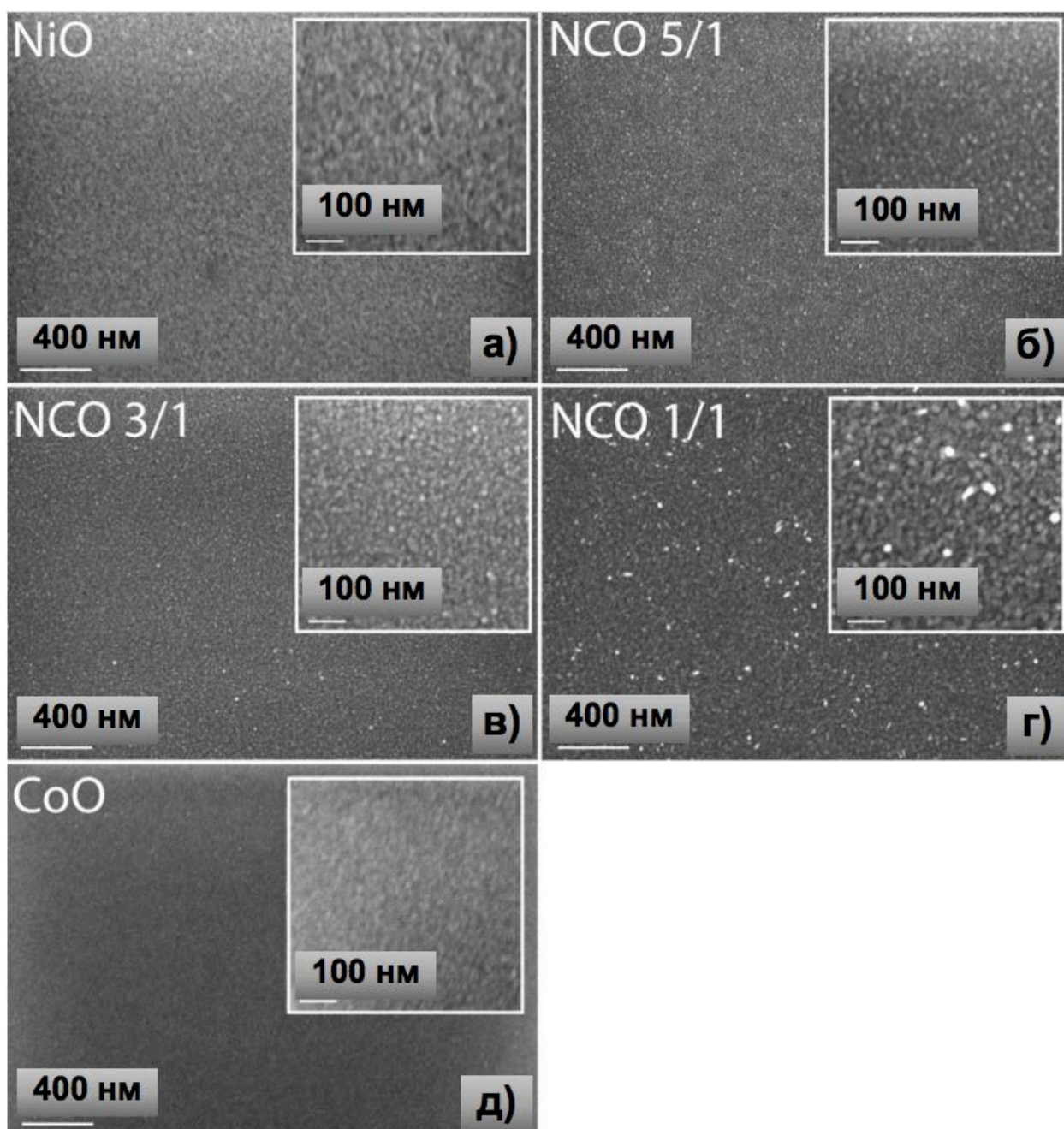


Рисунок 16 – Микрофотографии СЭМ пленок на кремнии (а) NiO, (б) NCO-5/1, (в) NCO-3/1, (г) NCO-1/1 и (д) CoO

В связи с присутствием на спектрах РФЭС металлического никеля/кобальта можно предположить, что яркие включения представляют собой металлические частицы, более высокая плотность которых, дает повышенный выход вторичных электронов и тем самым увеличивает их контраст по сравнению с самой пленкой.

Морфология поверхности и изображения поперечных сечений исследуемых пленок на подложке из нержавеющей стали представлены на

рисунке 17. Морфология пленок на кремниевой подложке и стали имеет схожий внешний вид. Как и в случае покрытий на кремнии, средний прирост толщины за цикл, оцененный по микрофотографиям, увеличивался с увеличением содержания кобальта. Стоит отметить, что толщина пленок на стали была больше, чем на кремнии при одновременной загрузке подложек (таблица 14), что свидетельствует о повышенном СПЦ покрытий на стальной подложке. В таблице 14 также представлены характерные размеры поверхностных включений, наблюдаемых на пленках NCO для кремния и стали.

Таблица 14 – Толщина пленок на кремниевых и стальных подложках, соотношение и размер включений

Покрyтия	Толщина покрытий на кремнии, нм (эллипсометрия)	Толщина покрытий на стали, нм, (СЭМ)	Соотношение толщин покрытий на стали и кремнии	Размер включений на кремнии, нм	Размер включений на стали, нм
NO	27	28–30	1,1	-	15–20
NCO-5/1	28	33–37	1,2	10–13	10–15
NCO-3/1	34	42–47	1,2	10–13	10–15
NCO-1/1	35	56–60	1,8	25–30	20–30
CO	11	32	2,9	-	25–35

Следует отметить, что, как и в случае с пленкой NCO-1/1 на кремнии, пленка на стали была покрыта разнонаправленными нитевидными структурами (нанопроволоками), но их количество было заметно больше, что, скорее всего, связано с большей шероховатостью поверхности стальной подложки. На поперечном сечении образца NCO-1/1 (нижняя часть рисунок 17d) видны кристаллы нанопроволок, достигающие в длину до 40 нм. В литературе представлены несколько механизмов роста нанопроволок/вискероv, описывающих морфологию образца NCO-1/1 [277–279], в том числе рост металлооксидных вискероv [280–282]. При формировании нанопроволок оксидов переходных металлов отмечалась

важность химического состава и условий роста [280–282]. Вероятнее всего, в случае образца NCO-1/1 эти два условия выполнялись, стимулируя рост кристаллов нанопроволок на поверхности. Более подробное обсуждение представлено в подразделе 3.3.4.

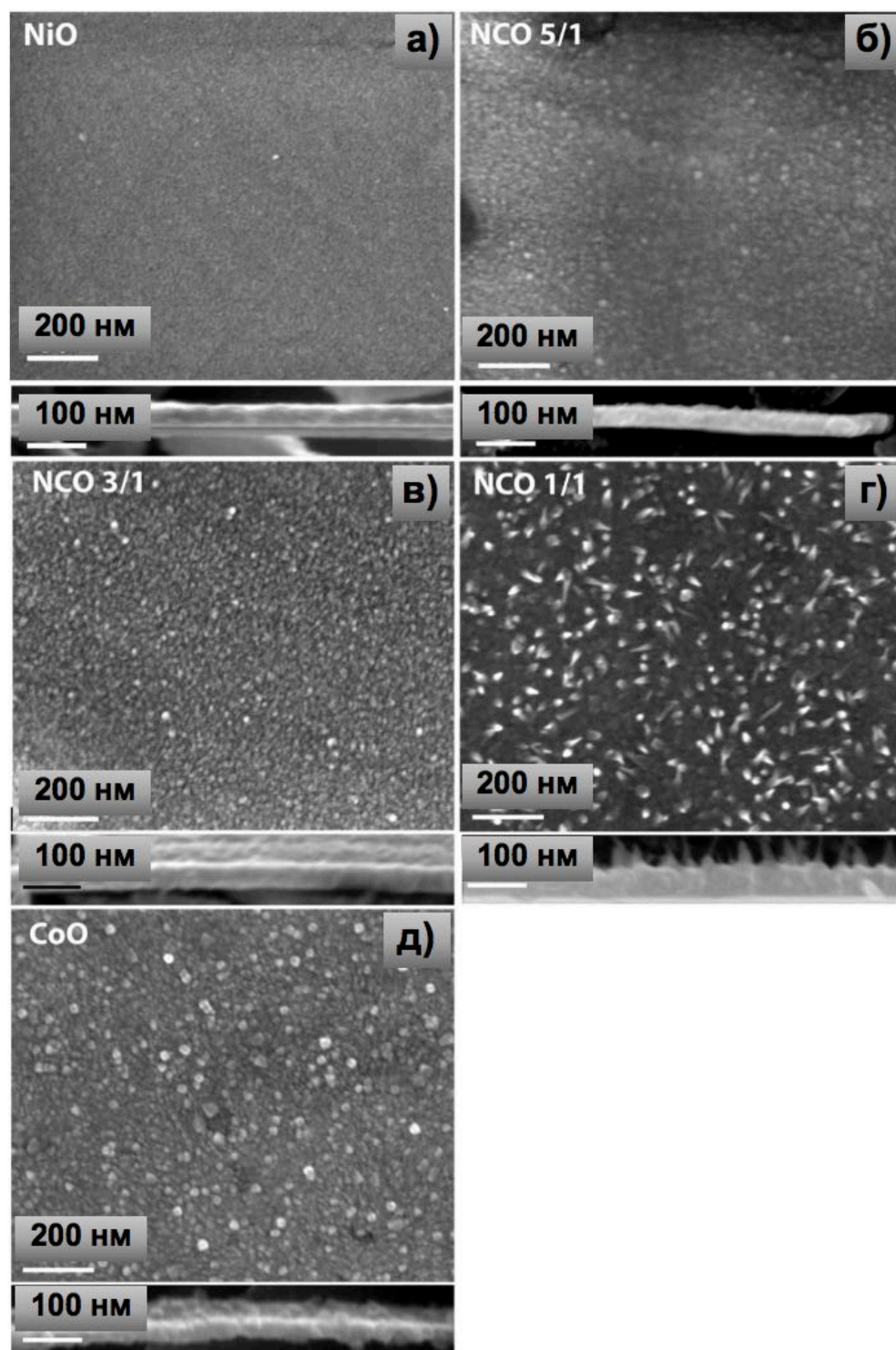


Рисунок 17 – Микрофотографии СЭМ пленок на стали (а) NiO, (б) NCO-5/1, (в) NCO-3/1, (г) NCO-1/1 и (д) CoO

На поверхности пленки CoO на стальной подложке присутствовали крупные кристаллиты диаметром 25–35 нм и мелкие кристаллиты диаметром 10–15 нм (рисунок 17е), похожие особенности морфологии поверхности были замечены и на серии образцов NCO-5/1 и NCO-3/1, таблица 14.

3.3.5 Механизм образования нитевидных кристаллов на поверхности образцов NCO-1/1

В литературе встречается несколько механизмов роста нитевидных кристаллов, которые подходят для описания морфологии образца NCO-1/1. Одним из широко используемых на данный момент методов формирования нитевидных кристаллов является метод “пар-жидкость-твердое тело” (vapour-liquid-solid) с помощью нанокатализаторов на поверхности подложки [277–279], в том числе и для роста метал-оксидных нитевидных [280]. Другим способом получения нитевидных нанокристаллов оксидов переходных металлов является термическое оксидирование [281, 282]. Так в работе [281] подчеркивается важность состава биметалла NiCr для формирования условий роста нитевидных кристаллов NiO при окислении, а в работе [282] подчеркивается температурный интервал, определяющий механизм роста нитевидных кристаллов оксида меди.

Рассмотрим возможную модель образования нитевидных нанокристаллов на поверхности образца NCO-1/1, а также влияние никеля и кобальта на процесс роста плёнки. Плотность расположения нитевидных кристаллитов на образцах NCO-1/1 преимущественно совпадает с плотностью расположения крупных кристаллитов на поверхности CoO (таблица 14, рисунок 16). Можно предположить, что кристаллиты CoO на поверхности плёнки могут выступать в роли нанокатализаторов для роста нитевидных нанокристаллов NiO. Однако, мало вероятно, что в данном случае реализуется механизм по методу “пар-жидкость-твердое тело”, так как температура подложки для него достаточно низкая и составляет порядка 300 °С, этого может быть недостаточно для формирования жидкого раствора на

поверхности нанокатализаторов. Из результатов РФЭС известно, что в образце NCO-1/1 атомарное соотношение никеля к кобальту составляет 1/6, в то время как для образцов NCO-3/1 и NCO-5/1 содержание атомов никеля относительно кобальта составляет порядка 2/3 и 3/2, соответственно. По-видимому, определяющим фактором является наличие свободной поверхности с заданным составом, способствующему росту нитевидного кристалла. Выравнивание соотношения атомов никеля и кобальта в плёнке изменяет условия необходимые для формирования одномерного роста, что приводит к более равномерному росту плёнки Ni-Co-O без образования нитевидных/игольчатых кристаллов на поверхности.

Что касается применения состава NCO-1/1 в литий-ионных аккумуляторах, то стоит отметить, что высота вискерсов близка к толщине осаждаемой пленки, но недостаточна для возникновения коротких замыканий при циклировании, так как толщина сепаратора значительно больше высоты нитевидных кристаллов. Однако, в случае использования жидкого электролита вискеры могут служить центрами осаждения переходных металлов, а их высота может увеличиваться при циклировании и вызывать внутреннее короткое замыкание. У полностью твердотельных тонкопленочных аккумуляторов толщина слоя твердого электролита значительно меньше, чем у сепаратора ЛИА с жидким электролитом, то есть, наличие подобных вискерсов на аноде приводит к необходимости формирования более толстого слоя твердого электролита для уменьшения вероятности его разрушения и короткого замыкания, что может влиять на мощностные характеристики конечного химического источника тока.

3.3.6 Электрохимические исследования пленок Ni-Co-O на стали

Электрохимические исследования пленок оксидов переходных металлов на стальных подложках проводились относительно литиевого противоиэлектрода в жидком электролите. Плотность тока разряда при циклировании варьировалась от 10 мкА/см² (~0,3С) до 800 мкА/см² (~33С)

(рисунок 18). В результате исследований установлено, что емкостные характеристики исследуемых образцов стабильны при циклировании в указанном диапазоне плотностей тока. На вставке рисунка 18 показаны зарядно-разрядные кривые при плотности тока 40 мкА/см^2 ($\sim 1\text{C}$) в диапазоне потенциалов от 0 до 3 В. Электрохимическая активность наблюдается в диапазоне потенциалов заряда 1,5–2,2 В и разряда – 1,5–0,75 В.

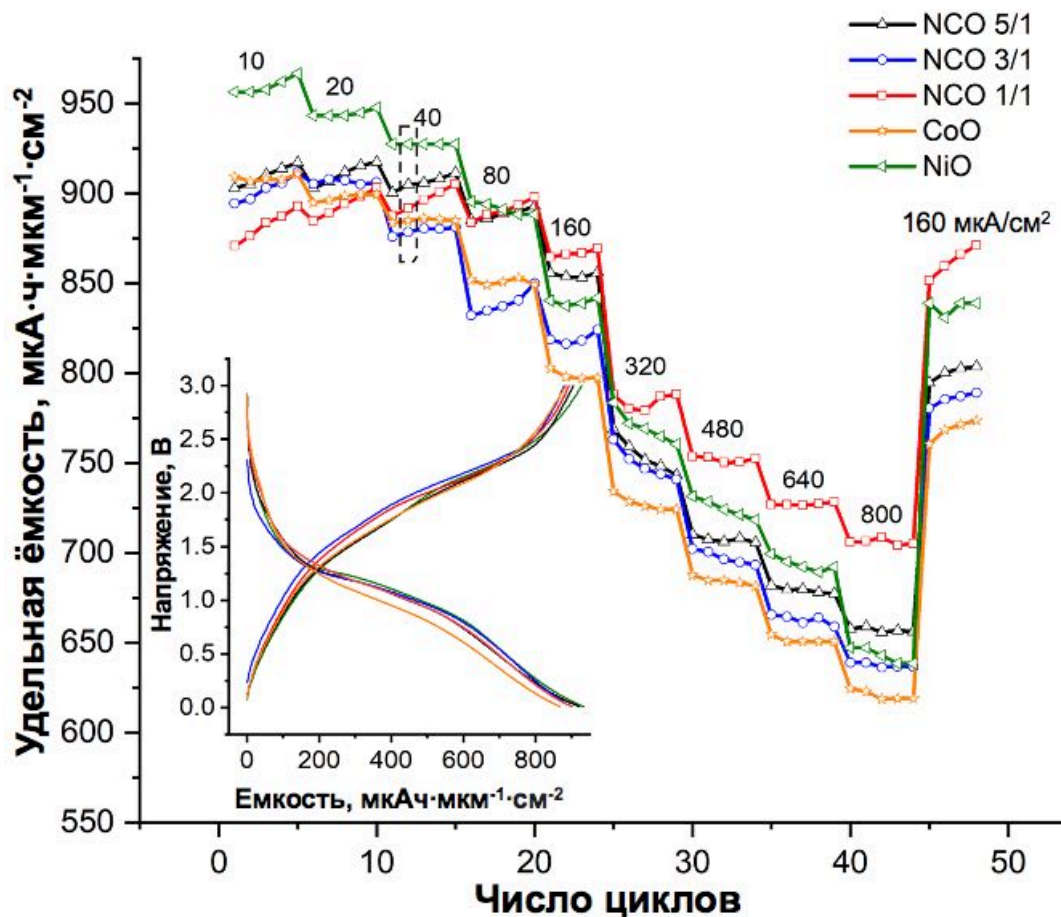


Рисунок 18 – Зависимость удельной разрядной емкости электродов оксидов переходных металлов от числа циклов заряд-разряд при повышении тока разряда и зарядно-разрядные кривые для выделенной области

При увеличении тока разряда с 10 мкА/см^2 до 800 мкА/см^2 удельная емкость электродов снизилась с $909\text{--}967 \text{ мкАч/см}^2/\text{мм}$ ($1441\text{--}1460 \text{ мАч/г}$) до $625\text{--}706 \text{ мкАч/см}^2/\text{мм}$ ($990\text{--}1140 \text{ мАч/г}$). Умеренное уменьшение емкости, порядка 21–33%, при увеличении тока разряда в 80 раз может быть обусловлено форм фактором электродов и наноразмерной толщиной покрытий оксидов переходных металлов. Анализ удельных разрядных емкостей при плотности тока 160 мкА/см^2 ($\sim 5\text{C}$) и выше показал их увеличение

для каждой плотности тока с повышением содержания никеля в покрытиях, за исключением состава NCO-1/1, который показал наибольшую удельную емкость: 870–706 мкАч/см²/мкм при плотностях тока 160–800 мкА/см². Наибольшая удельная емкость образца NCO-1/1, вероятно, связана с морфологией поверхности покрытий данного состава: наибольшая шероховатость поверхности (таблица 13) и как следствие большая площадь поверхности; наличие на поверхности наноразмерных нитевидных кристаллов, что может быть условием для формирования более плотного/толстого ПКС.

Исследования с использованием РФЭС и РФА показали присутствие кубической структуры Fm-3m с составом CoO, NiO и NiCoO₂, шпинельной фазы типа Ni_xCo_(1-x)3O₄ не обнаружено. Полученные значения емкостей электродов были приведены к удельным значениям на единицу массы и единицу объема на основании предполагаемых электрохимических процессов (уравнения (9)-(11)) и с учетом физико-химических характеристик полученных покрытий: химический состав, толщина покрытия, площадь электрода, плотность покрытия (таблицы 12–14) [283, 284]. Результаты расчета представлены в таблице 15 и сопоставлены с литературными данными.

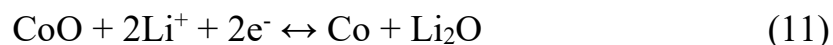
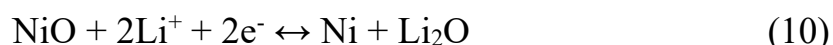
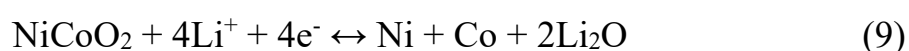


Таблица 15 – Удельные емкости оксидов переходных металлов

Электродный материал	Плотность, г/см ³	Удельная емкость, мАч/г	Удельная объемная емкость, мкАч/см ² /мкм	Плотность тока, мА/г мкА/см ² С	Источник данных
NiO	6,72	718	482,2	-	Расчет по закону Фарадея
CoO	6,44	715	460,7	-	
NiCoO ₂	6,58*	717	471,4	-	
NiO покрытие	6,6	1460 981	967 647	32 20 0,3 2550 800 33	Результаты данного исследования
NCO-5/1 покрытие	6,40	1430 1028	917 658	32 20 0,3 2550 800 33	
NCO-3/1 покрытие	6,32	1442 1010	912 639	32 20 0,3 2550 800 33	
NCO-1/1 покрытие	6,19	1440 1140,4	893 706	32 20 0,3 2550 800 33	
CoO покрытие	6,31	1441,0 990	909 625	32 20 0,3 2550 800 33	
NiCoO ₂ Иерархические мезопористые микросферы	6,58*	845 397	555,7 261,0	90 - - 4000 - -	[35]
NiCoO ₂ нанотрубки с нанолитами	6,58*	1130 300	743,5 197,4	200 - - 800 - -	[284]
NiCoO ₂ @CNT композит	6,58*	1150 920	756,7 605,4	200 - - 800 - -	[284]
NiCoO ₂ нанощетки из углеродного волокна	6,58*	1250 300	822,5 197,4	200 - - 2000 - -	[283]
NiO–CoO наносферы	6,58*	1100	723,8	200 - -	[283]
Мезопористые CoNiO ₂ иерархические микроцветы	6,58*	600 200	394,8 131,6	100 - - 1000 - -	[285]

Примечание: CNT – углеродные нанотрубки; NCO – NiCoO₂, * плотность NiCoO₂ рассчитана на основе плотностей NiO и CoO.

Полученные удельные емкости тонкопленочных электродов выше теоретических значений (таблица 15). Более высокие удельные емкости по сравнению с теоретическими значениями для образцов с аналогичным химическим составом также наблюдались ранее в литературе [283, 285], но детально не были исследованы. Отличия между измеренной и теоретической емкостями, вероятно, связаны с дополнительной обратимой емкостью (псевдоемкостью) пленки, появляющейся в результате электрохимических процессов на границе раздела электрод-электролит проходящих между покрытием оксидов переходных металлов и электролитом с образованием ПКС [92].

Циклические зарядно-разрядные испытания при постоянной плотности тока синтезированных покрытий оксидов переходных металлов приводили к постепенному увеличению разрядной емкости от цикла к циклу, что также наблюдалось в работе [183] для электродов NiO-CoO/(углеродное волокно) без обсуждения данного явления. Увеличение емкости во время циклирования, вероятно, напрямую связано с ростом ПКС на границе раздела электрод-электролит и может зависеть от природы материала анода и используемого электролита. При исследовании электрохимических характеристик тонких пленок нельзя пренебрегать вкладом данного явления, в отличие от компактных материалов анода. Принимая во внимание результаты исследований для пленок NiO (раздел 3.1), циклическая вольтамперометрия была выбрана для идентификации электрохимических процессов, происходящих во время зарядно-разрядных процессов пленок смешанных оксидов никеля и кобальта (рисунок 19).

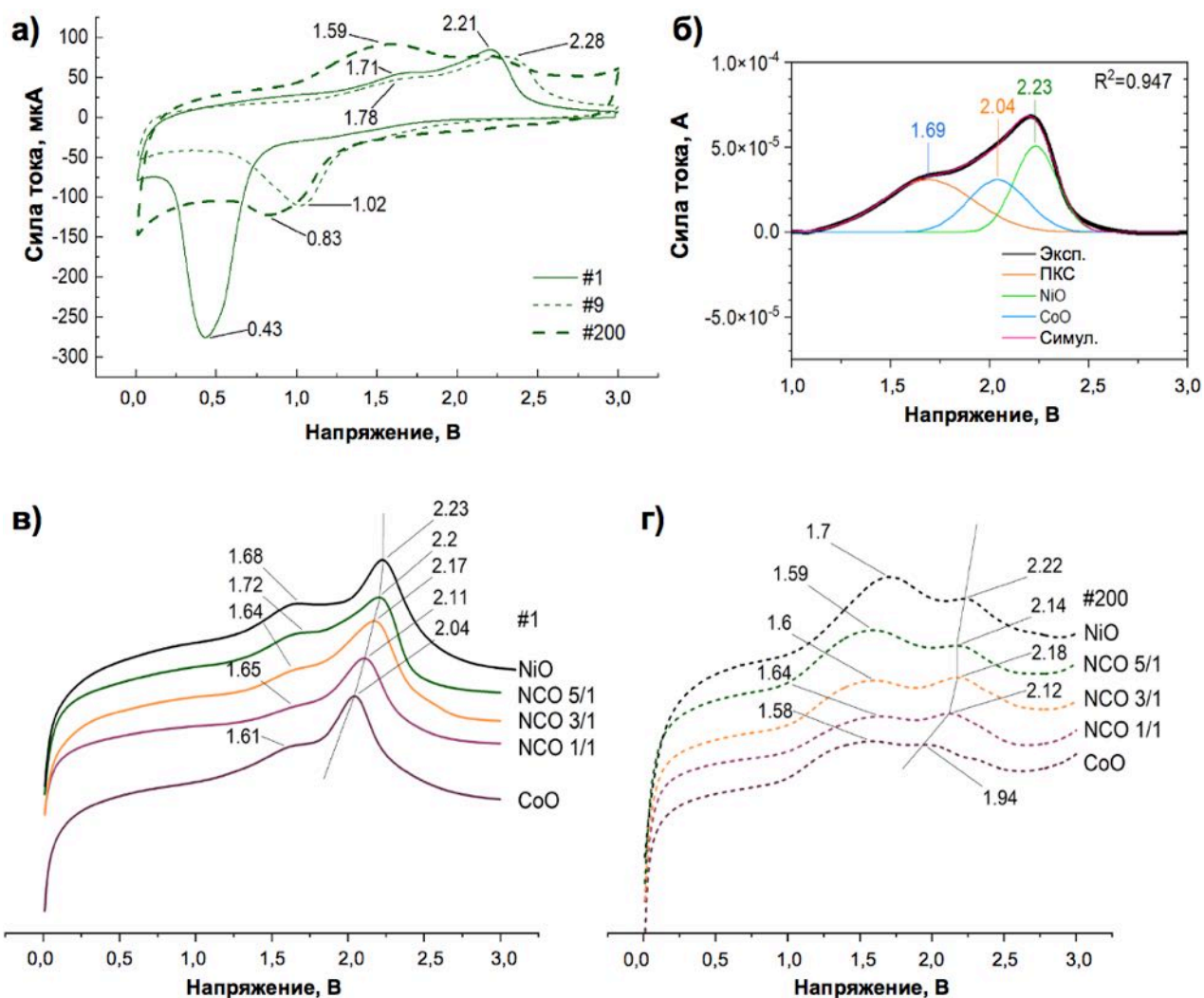


Рисунок 19 – Кривые циклической вольтамперометрии образца NCO-5/1 для 1, 9 и 200 циклов – (а); пример деконволюции кривой анодного полуцикла для образца NCO-5/1 – (б); кривые анодного полуцикла до (в) и после 200 циклов заряд-разряд – (г) для полученных пленок анодных материалов

Перед проведением ЦВА измеряли напряжение разомкнутой цепи, которое для всех образцов составляло порядка 3 В. Наиболее вероятный механизм протекания электрохимических процессов соответствует конверсионным реакциям (уравнения (9)-(11)). Стоит отметить, что на первом ЦВА цикле для всех материалов на катодном полуцикле в диапазоне потенциалов 0,1–0,8 В наблюдалось резкое увеличение тока при напряжении порядка 0,43 В. Подобный рост тока наблюдается при исследовании анодных материалов, в том числе и углеродных, и связан с необратимыми процессами формирования пассивационного слоя ИПС с участием компонентов жидкого электролита и материала электрода (анода). На последующих ЦВА циклах в

диапазоне напряжений от 0 до 3 В на анодном полуцикле наблюдались пики при следующих потенциалах – 1,6–1,7 В и 2,0–2,3 В, характеризующие процессы формирование слоя с побочной емкостью (ПКС) и электрохимическую активность оксидов переходных металлов никеля и кобальта, соответственно (рисунок 19 а,в).

Для лучшего понимания процессов, протекающих в диапазоне потенциалов 1,6–1,7 В на образцах NCO-5/1, были получены циклические вольтамперограммы при 0,8–3,0 В. Данный диапазон напряжений был выбран с целью исключения потенциалов образования пленки ИПС (кривая катодного полуцикла, 0,2–0,8 В, рисунок 19а). Кривые трех циклов ЦВА имеют одинаковый характер (накладываются друг на друга), при этом значительного увеличения тока в диапазоне потенциалов 1,6–1,7 В на кривых катодного полуцикла не наблюдалось (рисунок 20). Увеличение тока в областях потенциалов 0,1–0,8 В катодного полуцикла и 1,6–1,7 В анодного полуцикла может быть связано с образованием пленки ПКС, которая имеет обратимую емкость и вносит значительный вклад в электрохимическую емкость электродов с покрытием оксидов переходных металлов. Исследования с использованием циклической вольтамперометрии от 0,01 В до 3,0 В для девяти ЦВА циклов показало смещение максимума усиления тока для катодного полуцикла с 0,43 В (первый ЦВА цикл) до 1,0 В (девятый ЦВА цикл) (рисунок 19а), что может свидетельствовать об изменении механизма(-ов) протекания электрохимических процессов, связанных с формированием ПКС на границе электрод-электролит.

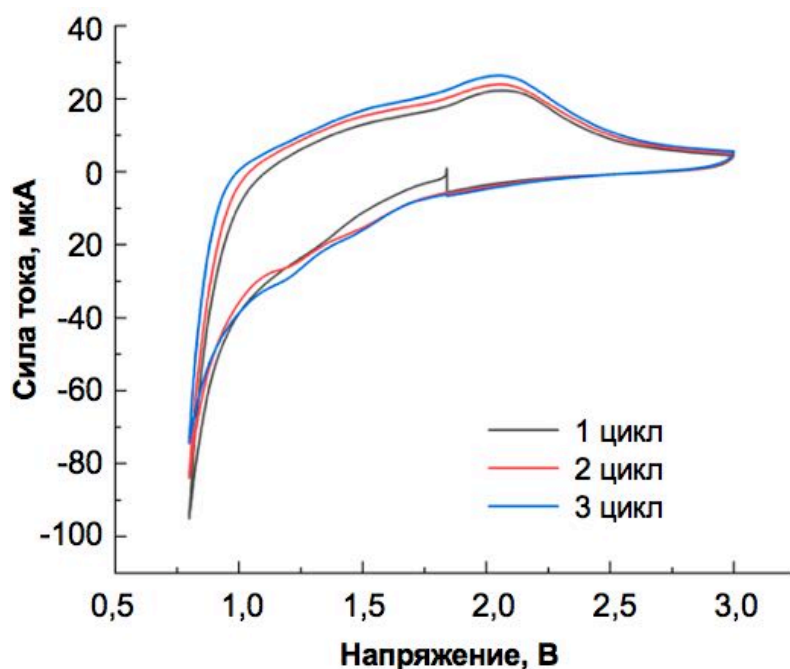


Рисунок 20 – Кривые ЦВА образца NCO-5/1 в диапазоне потенциалов 0,8–3,0 В

После проведения циклических зарядно-разрядных испытаний (200 циклов, рисунок 19) в диапазоне потенциалов 0,01–3,0 В, были получены вольтамперограммы электродов. Рассмотрев изменение формы кривых, можно сделать вывод, что произошло смещение максимума усиления тока для анодного полуцикла, находившегося в диапазоне 1,6–1,7 В в сторону более низких потенциалов с увеличением его интенсивности. При этом удельная емкость увеличилась с 768 (25 цикл) до 833 мкАч/см²/мкм (200 цикл), измерено при плотности тока 320 мкА/см² для покрытий типа NCO-5/1 (рисунок 19в и 19г).

После 200 зарядно-разрядных циклов электроды состава NCO-5/1 были извлечены из ячеек и тщательно промыты в органическом растворителе – диметилкарбонате (DMC). Микрофотографии поверхности представлены на рисунке 21. На микрофотографиях поверхности видно, что морфология электродов отличается до и после циклирования, данное отличие связано с образованием ПКС из продуктов взаимодействия электролита и покрытия электродов. Видно, что при взаимодействии с электронным лучом, пленка деградирует (рисунок 21б), что может свидетельствовать о наличии

органической составляющей на поверхности образца. Рост пленки на границе электрод-электролит хорошо коррелирует с ЦВА исследованиями и, скорее всего, связан с усилениями тока в области 1,6–1,7 В для анодного полуцикла.

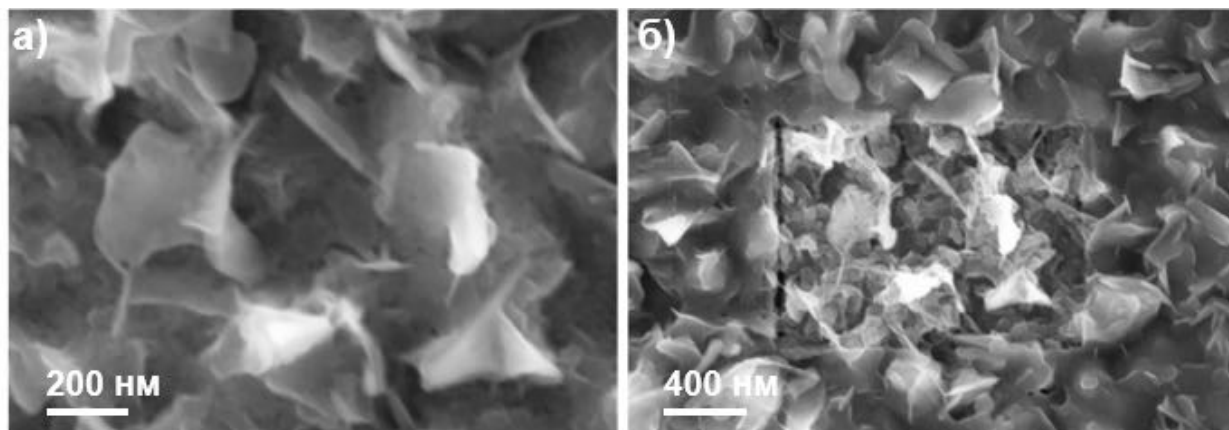


Рисунок 21 – СЭМ-изображения поверхности электрода типа NCO-5/1 при различном увеличении после 200 зарядно-разрядных циклов. Увеличение прямоугольной области на рисунке (б) представлено на (а)

Для определения влияния химического состава электродов на электрохимическую активность покрытий, была проанализирована форма ЦВА кривых для анодного полуцикла (рисунки 19в и 19г). Кривые были нормированы на толщину пленки для возможности проведения сравнительного анализа. С увеличением содержания никеля в составе пленок происходит постепенное смещение максимумов усиления тока характерного для электрохимической активности переходных металлов от 2,04 В (CoO) до 2,23 В (NiO), а также изменение положений максимумов характерных для образования пленки на границе электрод-электролит от 1,6 до 1,7 В (рисунок 19в). Тенденция смещения максимумов в зависимости от состава электрода сохранилась и после 200 зарядно-разрядных циклов (рисунок 19г). Стоит отметить, что после циклических испытаний интенсивность максимумов, характеризующих электрохимическую активность пленки на границе электрод-электролит, увеличилась и стала больше, чем интенсивность максимумов оксидов никеля и кобальта (рисунки 19в и 19г).

Предполагая, что усиление тока, наблюдаемое на кривых ЦВА для анодного полуцикла, пропорционально электрохимической емкости (интегральной площади под кривой) и может быть использовано для определения вклада отдельных компонентов электрода в электрохимическую емкость, была проведена деконволюция характерных кривых с вычетом базовой линии (рисунок 19б). Кривые анодного полуцикла описывались с использованием кривых Гаусса с фиксированными максимумами 2,04 В (CoO) и 2,23 В (NiO). Положения максимумов пиков определялись на основе вольтамперограмм чистых оксидов никеля и кобальта при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с и были зафиксированы во время моделирования кривых анодного полуцикла для смешанных оксидов никеля и кобальта (NCO). Стоит отметить, что положения максимумов оксидов переходных металлов (CoO и NiO) сохранялись после циклирования в течение 200 циклов (рисунки 19в и 19г). Положения максимумов электрохимической активности пленки, образующейся на границе электрод-электролит, при деконволюции не фиксировались из-за изменения положения в процессе циклирования. Пример деконволюции для образца NCO-5/1 показан на рисунке 19б.

Изменение площадей под смоделированными кривыми (рисунок 19б) отражает интенсивность электрохимических процессов для оксида никеля, оксида кобальта и пленки ПКС, образующейся на границе электрод-электролит, имеющей обратимую электрохимическую емкость, и характеризует вклад отдельных компонентов в общую электрохимическую активность (рисунок 22).

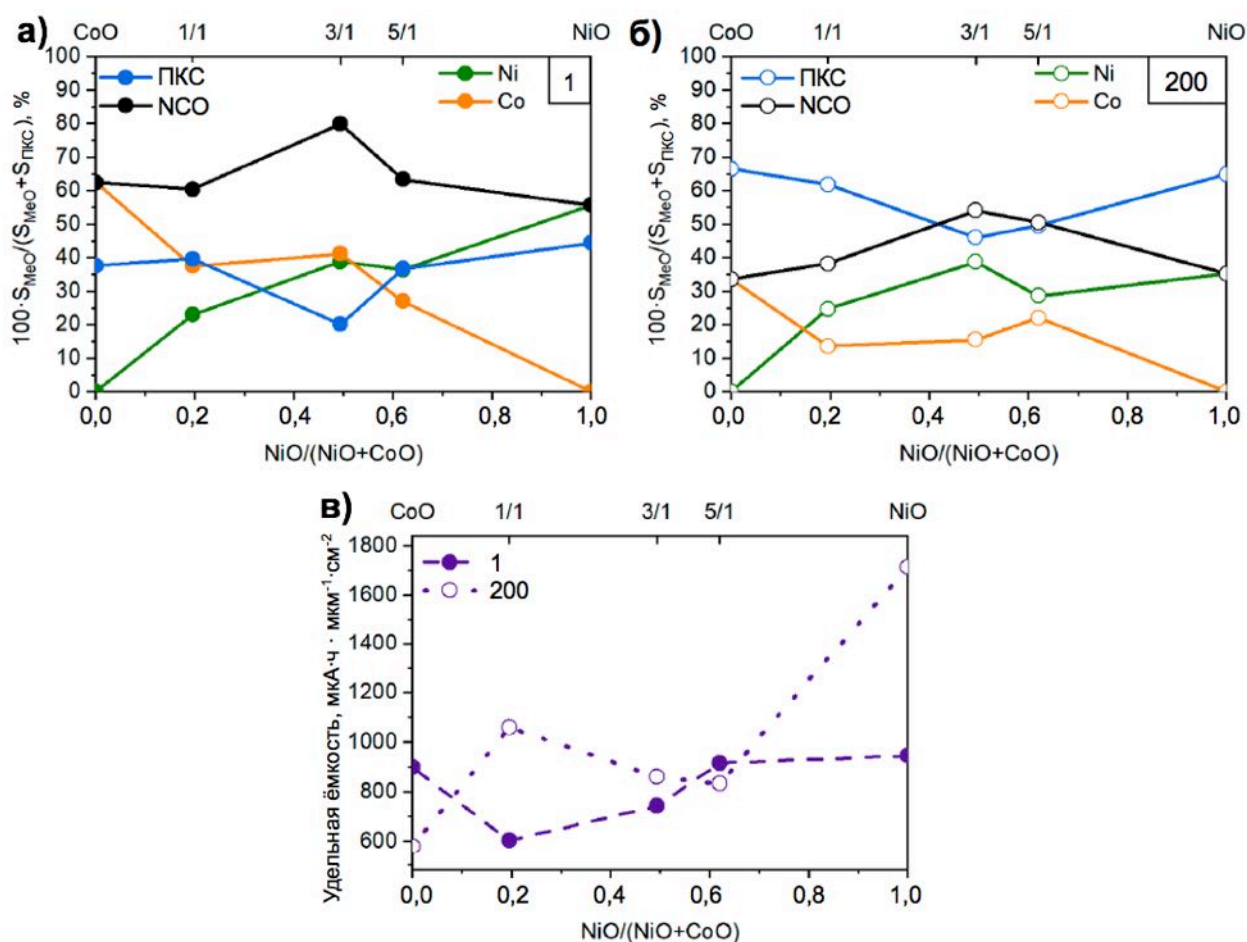


Рисунок 22 – Вклад отдельных компонентов электродов в общую электрохимическую емкость системы: (а) – на первом цикле, (б) – после 200 циклов, (в) – соотношение удельных емкостей электродов на 1 и 200 циклах

Удельная емкость на начальных циклах, в основном, определяется емкостью оксидов переходных металлов, наименьший вклад ПКС на границе электрод-электролит в электрохимическую емкость наблюдался для покрытий состава NCO-3/1, где порядка 80 % емкости приходилось на электрохимические процессы с участием оксидов никеля и кобальта. Для других составов этот показатель был ближе к 60 % (рисунок 22а).

После вычитания вклада ПКС из общей емкости были получены следующие значения удельных объемных емкостей для оксидов переходных металлов: NiO – 538 мкАч/см²/мкм; NCO-5/1 – 581 мкАч/см²/мкм; NCO-3/1 – 729 мкАч/см²/мкм; NCO-1/1 – 539 мкАч/см²/мкм; CoO – 568 мкАч/см²/мкм. Рассчитанные значения для первых циклов приблизились к теоретическим значениям (таблица 15).

После 200 циклов заряд/разряд можно заметить, что электрохимическая активность оксида никеля уменьшилась, но более сильное снижение электрохимической активности наблюдается для оксида кобальта на протяжении всех составов покрытий. Доля обратимой pseudocapacitance значительно увеличилась для всех составов, и стала сопоставима с электрохимической активностью оксидов переходных металлов (рисунок 22б). Для электродов CoO и NiO после 200 циклов было зафиксировано наибольшее увеличение емкости ПКС. Стоит отметить, что для электродов NCO-1/1 также наблюдалось значительное увеличение pseudocapacitance, что предположительно связано с морфологией поверхности пленок, а именно наличием нитевидных нанокристаллов. Из всех серий образцов у электродов NCO-3/1 и NCO-5/1 наблюдался наименьший вклад pseudocapacitance в общую электрохимическую емкость.

На рисунке 22в показаны удельные разрядные емкости для всех составов электродов на первом и после 200 циклов. Хотя вклад pseudocapacitance увеличился, общая емкость электродов CoO снизилась, что скорее всего связано с деградацией оксида кобальта и последующего его перехода в раствор электролита и ПКС (рисунки 22а и 22б). Электроды с составами NCO-3/1 и NCO-5/1 показали схожие значения емкости до и после 200 зарядно-разрядных циклов, рост побочной емкости компенсировал потерю емкости переходных металлов в следствии их деградации (рисунки 22а и 22б). Увеличение общей емкости электродов NCO-1/1 и NiO в 1,5–1,8 раза связано с наибольшим увеличением обратимой емкости ПКС, образующейся на границе электрод-электролит.

3.4 Влияние параметров синтеза на состав, структуру и морфологию пленок Ni-Al-O, исследование электрохимических характеристик

3.4.1 Исследование процесса получения пленок Ni-Al-O

Для получения смешанных оксидов никеля и алюминия использовали подход суперциклов. Параметры синтеза покрытий оксидных систем Ni-Al-O

(NAO) [285] были выбраны на основании параметров роста отдельных оксидных систем никеля и алюминия и приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры синтеза покрытий систем Ni-Al-O

Число напусков в суперцикле		Число циклов/ суперциклов	Время	Осаждаемое покрытие	Т _{исп.} , °С	Т _{реакт.} , °С
Ni-O	Al-O		напуска/ продувки, с t ₁ /t ₂ /t ₃ /t ₄			
0	1	400/-	0,1/4/15/5	Al ₂ O ₃	25	300
1	0	2308/-	1/10/15/5	NiO	110	
25	1	546/21		NAO-25/1		
50	1	1071/21		NAO-50/1		
75	1	1596/21		NAO-75/1		

Примечание: t_1 – длительность напуска первого реагента; t_2 , t_4 – время продувки; t_3 – время напуска второго реагента.

Исследование толщин полученных пленок проведены с использованием спектральной эллипсометрии (СЭ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)Р и рентгеновской рефлектометрии (РР), таблица 17.

Таблица 17 – Толщины пленок, измеренные методами СЭ, СЭМ, РР

Образец	СЭ, нм/цикл			РР, нм/цикл			СЭМ, нм/цикл		
	h	СПСЦ	СПЦ	h	СПСЦ	СПЦ	h	СПСЦ	СПЦ
Ni-O	27,2	0,012	0,012	28	-	0,012	27	-	0,012
Al-O	35,6	0,089	0,089	30	-	0,075	32	-	0,08
NAO-25/1	16,5	0,79	0,030	-	-	-	18,6	0,89	0,034
NAO-50/1	27,4	1,3	0,026	-	-	-	25,8	1,23	0,024
NAO-75/1	28	1,33	0,018	25,1	1,19	0,016	26	1,24	0,016

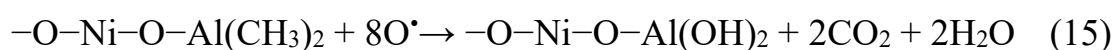
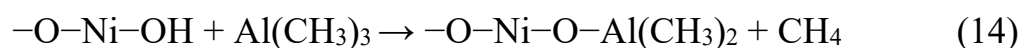
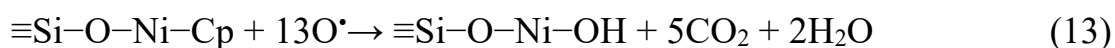
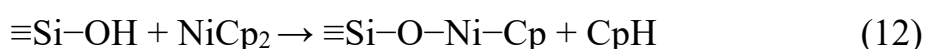
Примечание: h – толщина пленки; СПСЦ – средний прирост толщины пленки за суперцикл; СПЦ – средний прирост толщины пленки за цикл.

Из таблицы 17 видно, что СПЦ для оксида алюминия составил 0,089 нм/цикл (данные эллипсометрии), в сравнении с литературными данными полученное значение ниже и в большей мере соответствует СПЦ для системы ТМА и воды: ТМА и вода – 0,09 нм/цикл; ТМА и удаленная кислородная плазма – 0,1 нм/цикл [286]. Небольшое расхождение в СПЦ может быть связано, например, с отличающейся конструкцией реактора или с различным давлением внутри реактора. Стоит отметить, что при уменьшении количества напусков никелоцена средний прирост пленки за цикл

увеличивается с 0,018 до 0,030 нм/цикл (по данным эллипсометрии), что может быть связано с большим фактическим СПЦ для системы Al-O. Измерение толщин покрытий различными методами показало соответствие данных между собой.

Расчет теоретических значений СПЦ покрытий системы Ni-Al-O был произведен на основе данных СПЦ для оксидов металлов (таблица 17). Расчетные значения СПЦ покрытий системы Ni-Al-O за цикл были получены при условии постоянства СПЦ пленок монооксидов металлов и составили 0,015, 0,014 и 0,013 нм/цикл для пленок NAO-25/1, NAO-50/1 и NAO-75/1 соответственно (таблица 17).

Предположительный механизм наслаивания оксидов никеля и алюминия по методу МН на поверхности кремниевой подложки с использованием суперциклов включает четыре стадии, которые можно представить в виде реакций (12)-(15):



Расчетные значения СПЦ оказались меньше экспериментальных на 50, 46 и 28% для NAO-25/1, NAO-50/1 и NAO-75/1 соответственно (рисунок 23). Увеличение среднего прироста за цикл для пленок NAO может быть связано с разложением никелоцена [275] или с ускоренными нуклеационными процессами [287]. Так в работе, Бейкер и др. наблюдали значительное увеличение СПЦ для первого цикла системы ТМА-Н₂О на свежесажженных пленках NiO. Для второго и последующих циклов ТМА-Н₂О значения СПЦ возвращались к исходным значениям от 0,5 до 0,115 нм/цикл. Далее будут обсуждены возможные причины повышенного роста.

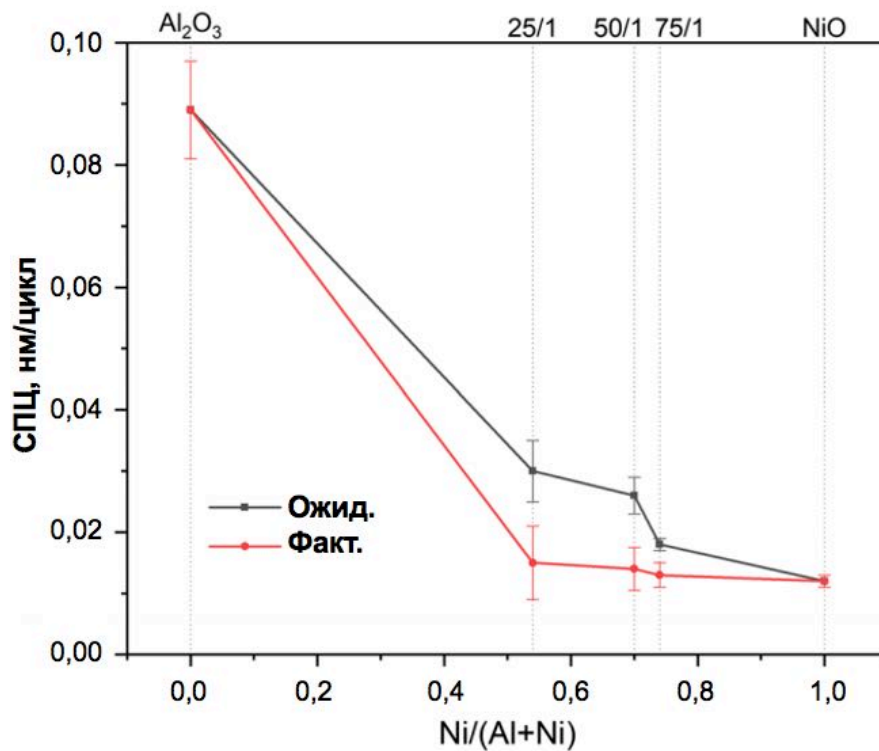


Рисунок 23 – Экспериментальные и рассчитанные СПЦ системы NAO

3.4.2 Химический состав пленок системы Ni-Al-O

Для определения химического состава пленок NAO был использован метод энергодисперсионной спектроскопии, результаты которого приведены в таблице 18. Исходя из предположения об образовании соединений NiO и Al_2O_3 в процессе синтеза, было выявлено, что содержание кислорода в пленках превышает расчетное. Возможно, это связано со вкладом слоя естественного оксида кремния на поверхности подложки [288].

Таблица 18 – Экспериментальные и расчетные значения химического состава пленок NAO

Образец	Концентрация, ат.%			Ni/Al	Расчетное Ni/Al	Ni/(Ni+Al)	Расчетное Ni/(Ni+Al)
	O	Al	Ni				
NAO-75/1	55,1	11,7	33,2	2,84	13,32	0,74	0,82
NAO-50/1	58,6	12,4	29,9	2,33	8,88	0,7	0,90
NAO-25/1	61,6	17,6	20,8	1,19	4,44	0,54	0,93

Расчеты фактического химического состава базировались на системе уравнений (16):

$$\begin{cases} \frac{\text{СПЦ}_{\text{NiO}}}{\text{СПЦ}_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{\text{Ni}}{\text{Al}} \cdot \frac{2}{1} \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{NiO}}} \cdot \frac{M_{\text{NiO}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \\ \text{СПЦ}_{\text{NiO}} \cdot a + \text{СПЦ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot b = \text{СПЦ}_{\text{SE}} \end{cases} \quad (16)$$

где a и b – число напусков NiCr_2 и ТМА соответственно; ρ_{NiO} и $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – плотности пленок NiO и Al_2O_3 , измеренные рентгеновской рефлектометрией, г/см^3 ; M_{NiO} и $M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – молекулярные массы NiO и Al_2O_3 , г/моль .

Увеличение количества напусков никелоцена с 25 до 75 в суперцикле для пленок НАО увеличивает содержание никеля в пленках с 20,8 до 33,2 %, а содержание алюминия снижается с 17,6 до 11,7 % (таблица 18). Доля никеля, определенная экспериментально (таблица 18), оказалась значительно ниже рассчитанной по формуле (16), что может быть связано со снижением плотности осаждаемых пленок.

Оценка СПЦ слоев Ni-O и Al-O при формировании НАО базировалась на системе уравнений (16), данных химического анализа (ЭДС) в условиях постоянства плотности оксидов металлов. Согласно расчетам, наблюдается фактическое увеличение роста Al-O ($\text{СПЦ}_{\text{Al}_2\text{O}_3^*}$) в 4,7–5,3 раза по сравнению с предполагаемым $\text{СПЦ}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, что согласуется с результатами группы Бейкера [287], полученными для МН процесса $[\text{NiCr}_2\text{-O}_3 + \text{ТМА-H}_2\text{O}]$. Кроме того, наблюдается увеличение скоростей роста для Ni-O ($\text{СПЦ}_{\text{NiO}^*}$) в 1,2–1,4 раза по сравнению с предполагаемым СПЦ_{NiO} (таблица 19).

Таблица 19 – СПЦ компонентов пленок Ni-Al-O

Образец	СПЦ, нм/цикл	СПЦ $_{\text{NiO}^*}$, нм/цикл	СПЦ $_{\text{Al}_2\text{O}_3^*}$, нм/цикл	СПЦ $_{\text{NiO}^*}/$ СПЦ $_{\text{NiO}}$	СПЦ $_{\text{Al}_2\text{O}_3^*}/$ СПЦ $_{\text{Al}_2\text{O}_3}$
NAO-25/1	0,030	0,015	0,415	1,2	4,7
NAO-50/1	0,026	0,017	0,471	1,4	5,3
NAO-75/1	0,018	0,012	0,421	1,0	4,7

* – расчетные значения на основании экспериментальных данных

Ввиду того, что рост пленок по методу МН чувствителен к составу поверхности подложки, возможными причинами повышенных СПЦ Al-O

могут быть: разная плотность функциональных групп окислителя на поверхности Ni-O и Al-O; образование алюмината никеля; меньший размер молекулы ТМА по сравнению с NiCr₂; развитая поверхность в результате локального наслаивания Ni-O; каталитическое разложение ТМА на слое Ni-O и др.

Сочетание этих факторов может способствовать хемосорбции большего количества молекул ТМА, чем при стандартном росте слоя Al-O, и, как следствие, увеличению СПЦ_{Al-O} на начальных стадиях. Образовавшийся слой Al-O, отличающийся по химическому составу от ранее образовавшегося Ni-O, приводит к незначительному изменению СПЦ_{Ni-O}.

3.4.3 Рентгеновская дифракция и рефлектометрия пленок NAO

На рисунке 24 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок NAO. Пики образца NiO на 37°, 43° и 63° соответствуют кубической модификации оксида никеля ($a = 4,182 \text{ \AA}$) (Fm-3m, NiO PDF 01-071-1179). Высокая интенсивность пика (220) связана с наличием текстуры, перпендикулярной поверхности образца. Коэффициент Марча-Далласа составил 0,43, что соответствует высокой степени текстурированности.

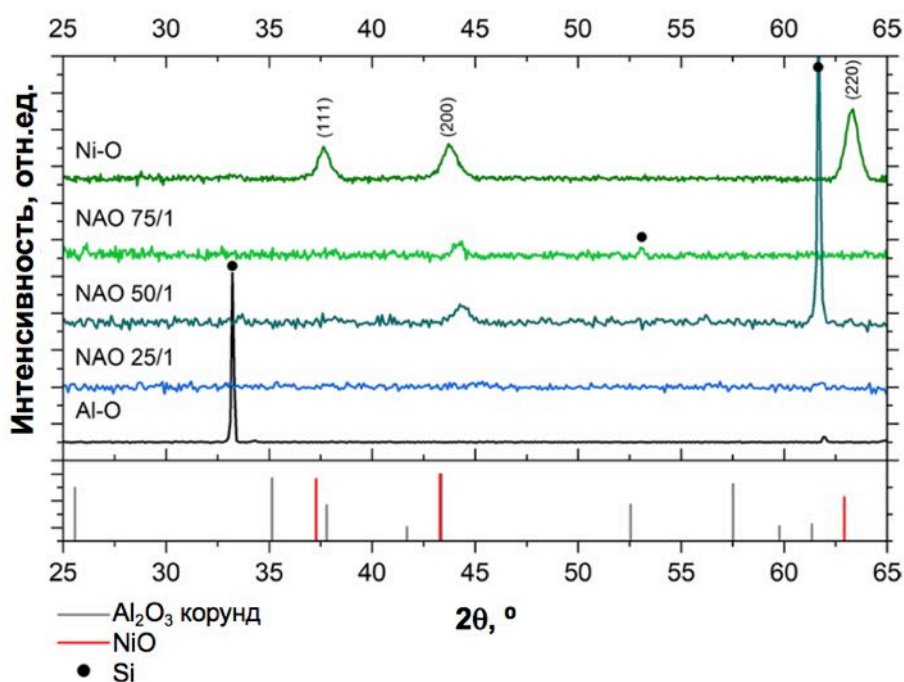


Рисунок 24 – Рентгеновские дифрактограммы пленок Ni-Al-O

На дифрактограммах образцов NAO-50/1 и NAO-75/1 пик 44° соответствует кубической (Fm-3m) модификации оксида никеля с параметром решетки $a = 4,089 \text{ \AA}$ и $4,101 \text{ \AA}$ соответственно. Уменьшение параметра кубической решетки связано с добавкой алюминия, что согласуется с законом Вегарда [289]. По результатам рентгенофазового анализа образцов NAO-25/1 и Al_2O_3 можно сделать вывод об аморфности покрытий. Узкие пики на 33° и 62° связаны с дефектами кристаллической структуры кремниевой подложки.

В таблице 20 представлены результаты обработки данных РР, полученных симплексным методом. Образец Ni-O имеет слой с однородной плотностью $6,6 \text{ г/см}^3$, которая сопоставима с плотностью компактного материала. Введение в состав покрытия алюминия (NAO-75/1) приводит к увеличению шероховатости и снижению плотности пленки до $5,12 \text{ г/см}^3$, изменение плотности может быть связано с образованием алюмината никеля ($\rho_{\text{Ni}(\text{AlO}_2)_2} = 4,50 \text{ г/см}^3$).

Таблица 20 – Рентгеновская рефлектометрия пленок

Образец	Плотность, г/см^3	Шероховатость, нм	Толщина, нм
Ni-O	6,6	0,63	28,0
NAO-75/1	5,12	1,70	25,1
Al-O	2,83-4,01	0,54	32,2

3.4.4 Морфология поверхности пленок системы Ni-Al-O

На рисунке 25 приведены микрофотографии поверхностей и сколов пленок системы Ni-Al-O. Поверхность пленки Ni-O однородная, с редкими включениями частиц фрагментарной формы радиусом от 10 до 24 нм (рисунок 25а), в то время как, поверхность Al-O (рисунок 25б) гладкая и однородная, с редкими округлыми ямками диаметром 80-120 нм, без частиц на поверхности. Образование подобных дефектов можно наблюдать при реализации процессов МН с использованием удаленной плазмы [290].

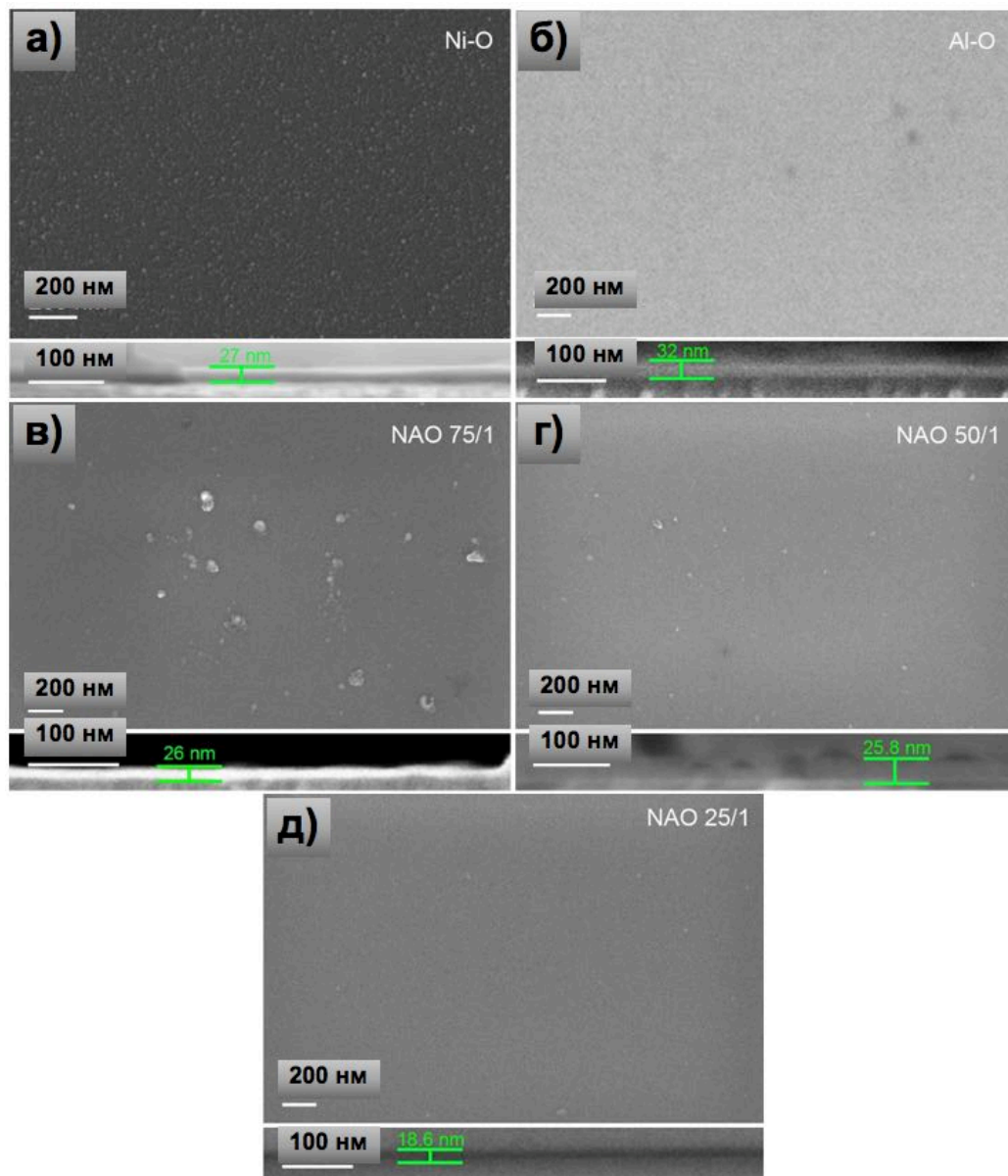


Рисунок 25 – Поверхностные и профильные снимки СЭМ образцов Ni-Al-O

Пленки смешанных оксидов никеля и алюминия (рисунки 25в-25д) имеют в целом однородную поверхность с частицами округлой формы на поверхности. Заметна тенденция к увеличению числа частиц и их размера с увеличением числа никелоценовых напусков в суперцикле. При проведении локального химического состава (ЭДС) на этих частицах, в них наблюдается повышенное содержание никеля на 3–10 ат.%. Вероятно, образование частиц с высоким содержанием никеля может быть обусловлено зарастанием точечных дефектов, образовавшихся на стадии плазменного воздействия при синтезе системы Al-O.

Для дальнейшего изучения рельефа поверхности был выбран образец NAO-75/1, так как на его поверхности наблюдалось наибольшее количество дефектов. АСМ поверхности образца NAO-75/1 показала, что на поверхности пленок присутствуют округлые и овальные частицы диаметром от 20 до 300 нм (рисунок 26). По размеру и распределению частиц на поверхности можно предположить, что рост пленки происходит по механизму островкового роста с замедленной диффузией [291]. Шероховатость пленок со среднеквадратичным значением шероховатости (RMS) 6,879 нм и 1,010 нм для сканов 3×3 мкм и $0,56 \times 0,56$ мкм (рисунки 26б и 26г) соответственно, что сопоставимо с данными РР (1,7 нм) (таблица 20).

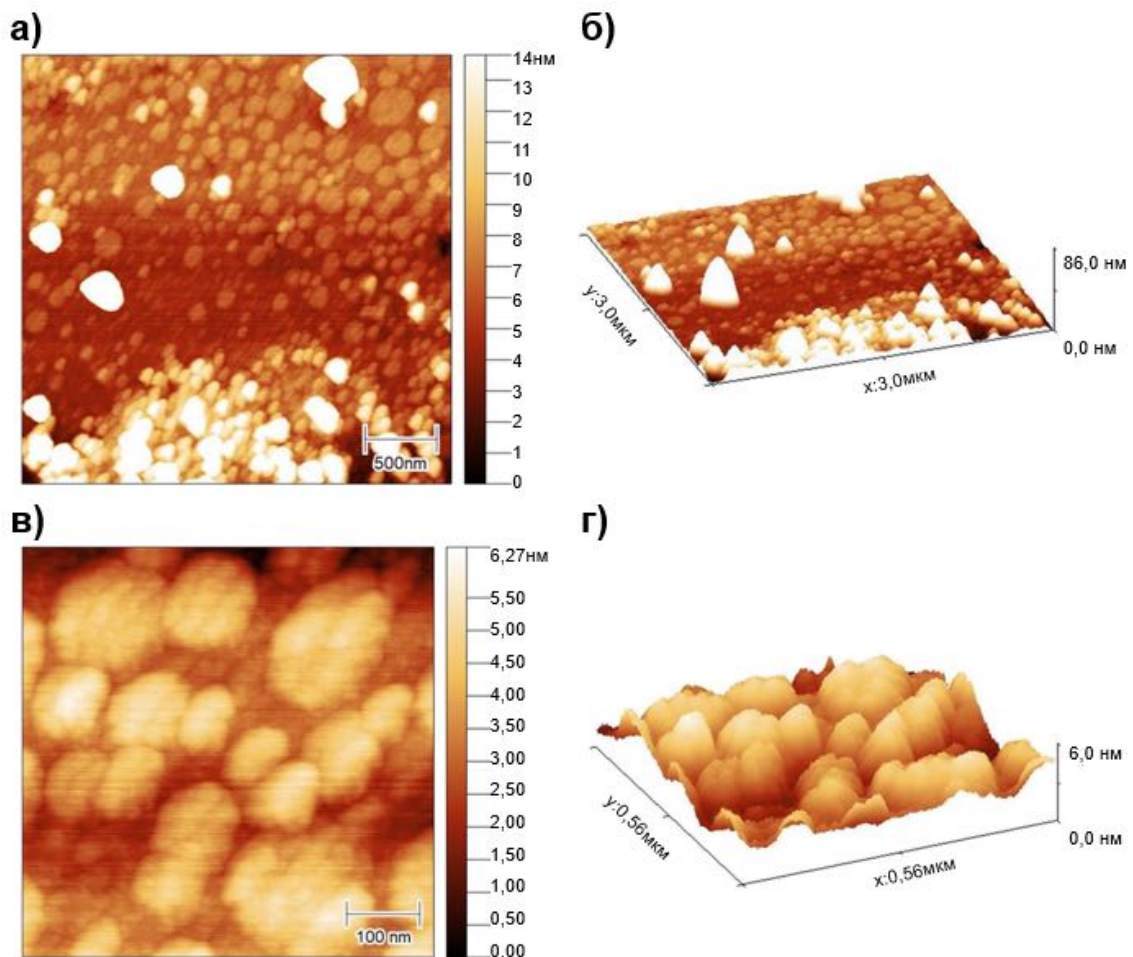


Рисунок 26 – АСМ образца NAO-75/1 на подложке кремния. а, б – топология образца с латеральными размерами снятия 3×3 мкм в, г – топология образца с латеральными размерами снятия $0,56 \times 0,56$ мкм

3.4.5 Химический состав пленок системы Ni-Al-O

Для оценки степени однородности химического состава по толщине пленки были проанализированы РФЭС-спектры после 30 и 120 секунд травления поверхности ионами аргона (3 кэВ). Количественный анализ спектров показал, что при травлении содержание углерода уменьшается с 5,3 до 4,25 % (таблица 21). Наличие углерода в объеме пленки может быть обусловлено разложением и неполным удалением исходных углеродсодержащих радикалов при взаимодействии с кислородной плазмой [265]. Также при травлении (углублении в объем пленки) наблюдается увеличение содержания алюминия, при том, что соотношение никеля к кислороду остается примерно постоянным.

Таблица 21 – Химический состав пленок NAO после травления

Время травления, с	Концентрация атомов, ат.%			
	O1s	Ni2p	Al2p	C1s
30	50,52	25,76	18,45	5,28
120	48,69	24,75	22,31	4,25

Спектры C1s (рисунок 27а) имеют не высокую интенсивность, которая снижается с увеличением времени травления. Энергии связи соответствуют углероду в состояниях С-С и С-Н (284,8 эВ), С-ОН (286,3 эВ) и CO^{3-} (290,3 эВ) [267].

Судя по спектрам Ni2p (рисунок 27б), пленка содержит несколько рефлексов, отвечающих за NiO (852,6, 856,3, 858,7, 866,3 эВ), $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (853,7, 855,7, 857,7, 860,5, 866,3 эВ), NiOOH (854,6, 855,3, 855,7, 856,5, 857,8, 861,0 эВ) и Ni^0 (852,6, 856,3, 858,7 эВ). Наличие множества компонентов затрудняет выбор истинного состава пленки и не позволяет точно определить соотношение различных компонентов пленки. Присутствие металлического никеля может быть обусловлено разложением никелоцена [275], а также восстановлением никеля при травлении ионами аргона [292].

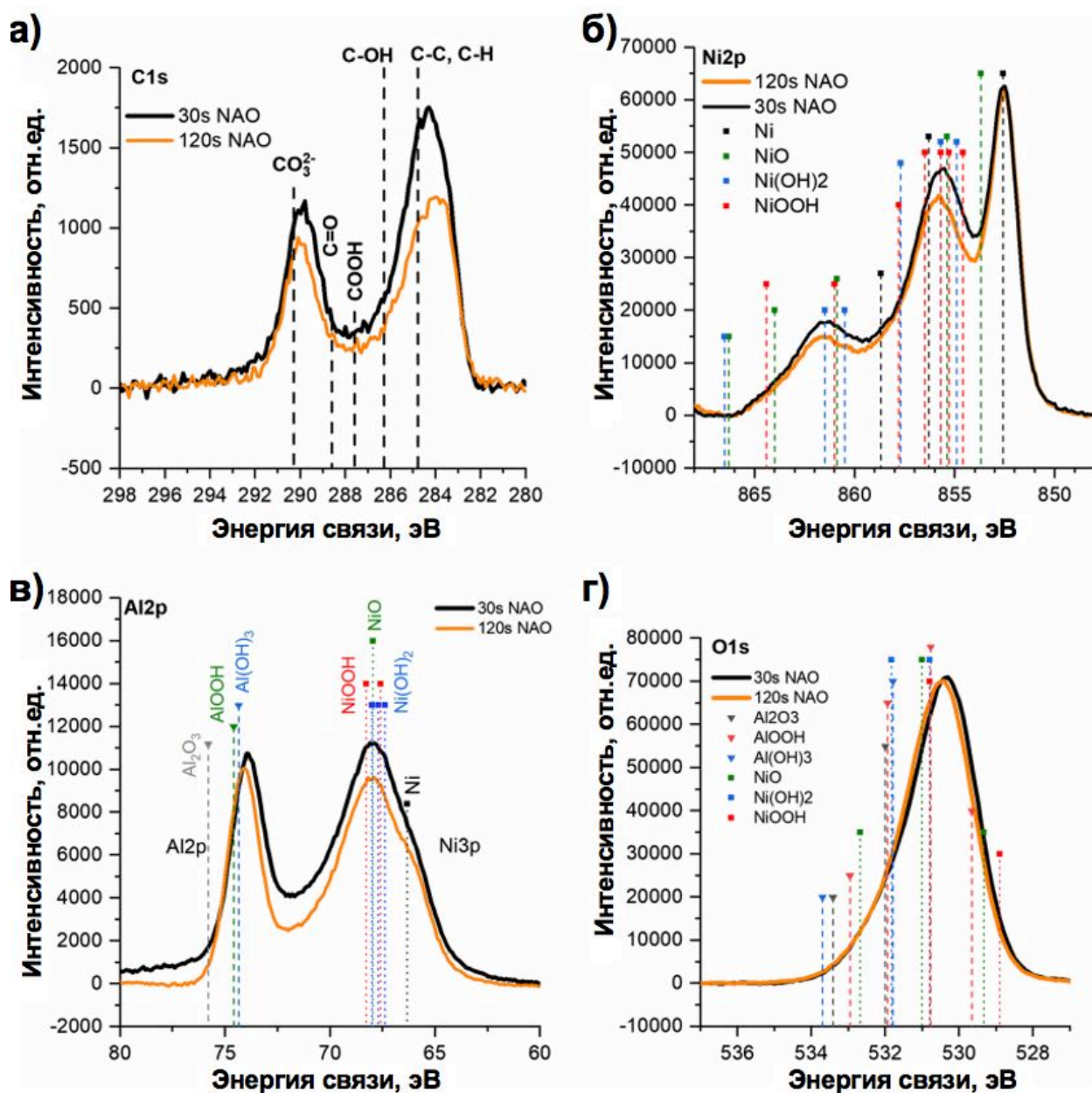


Рисунок 27 – РФЭС спектры образца Ni-Al-O после 30 и 120 с травления

В спектрах Al2p наблюдается два ярко выраженных рефлекса (рисунок 27в). Первый пик соответствует Al^{3+} в окружении кислорода O^{2-} , но из-за близких значений энергий связи $Al(OH)_3$ и $AlOOH$ (74,6 и 74,35 эВ [293]) точно определить химическое окружение алюминия не представляется возможным. Второй пик около 68 эВ частично перекрывается с пиком Al2p и соответствует Ni3p.

На спектрах O1s (рисунок 27г) наблюдается один асимметричный пик с максимумом 530,8 эВ, который соответствует кислороду в окружении Ni^{2+} и Al^{3+} . Небольшое плечо около 533 эВ, возможно, соответствует $Al(OH)_3$ или

AlOON. Количественный анализ с использованием РФЭС показывает недостаток кислорода для образования стехиометрических оксидов никеля и алюминия. Наблюдаемый дефицит, вероятно, связан с наличием в пленке металлического никеля.

3.4.6 Электрохимические исследования пленок системы Ni-Al-O

Тонкие пленки Ni-O, NAO (25/1, 50/1, 75/1) и Al-O, нанесенные на стальные подложки, исследовали методом ЦВА (рисунок 28). На катодной кривой пик около 1,0 В характеризует взаимодействие ионов лития с Ni-O и изолирующим полифункциональным слоем (ИПС) (рисунок 28а), что было показано ранее [294]. Анодная кривая для пленок Ni-O содержит пики около 1,6 В и 2,23 В. Наличие первого пика обусловлено появлением дополнительной емкости, возникающей в результате электрохимической активности электрода с электролитом с формированием ПКС. Второй пик соответствует электрохимической активности никеля (реакция 17):

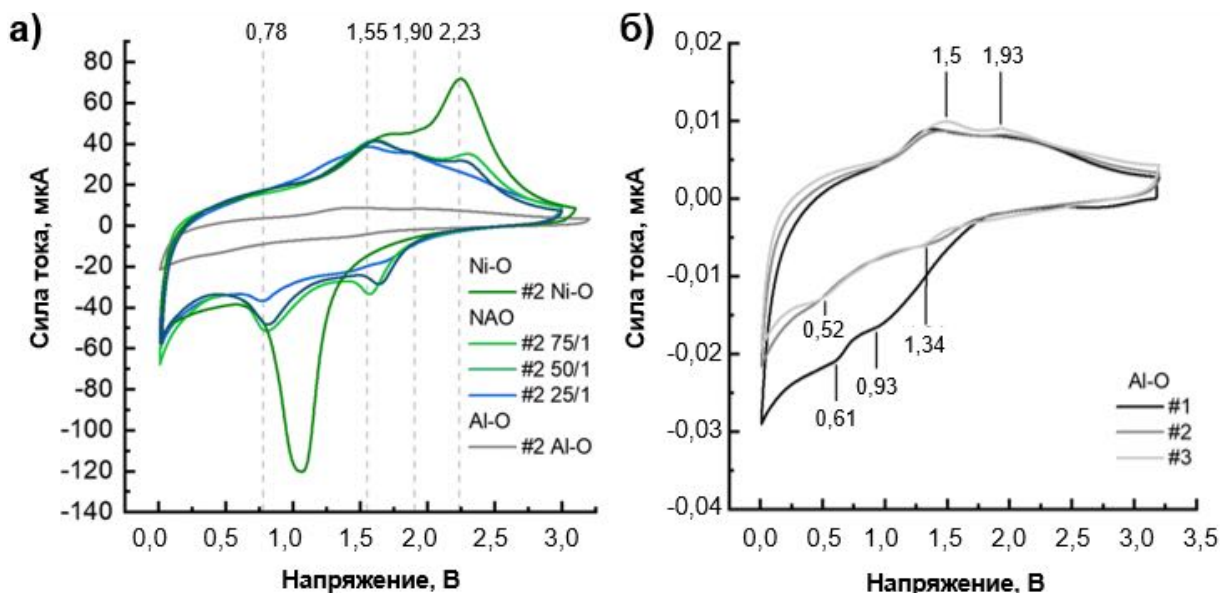
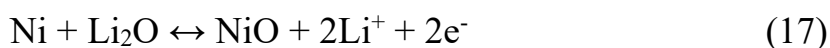


Рисунок 28 – ЦВА кривые образцов Ni-O, NAO и Al-O: а) – ЦВА пленок Ni-O и NAO; б) – ЦВА пленок Al-O

Для определения влияния алюминия в электрохимических процессах были проведены дополнительные исследования чистого оксида алюминия (рисунок 28б). Интенсивность обнаруженных пиков для пленок Al-O мала по сравнению с Ni-O и NAO (рисунок 28а). Предположительно, наличие пиков около 1,9 В на анодной и 1,34 В на катодной кривых связано с конверсионной емкостью алюминия, однако анализ литературных данных не позволил подтвердить эту гипотезу из-за отсутствия исследований, связанных с данным явлением. Также на ЦВА пленок Al-O присутствуют пики в диапазоне 0,52–0,61 В на катодной и 1,36–1,5 В на анодной кривых, аналогично образцам NAO, которые могут соответствовать реакции образования ПКС.

На ЦВА кривых катодного полуцикла NAO имеются два пика около 1,58 и 0,8 В (рисунок 28а), с увеличением доли никеля интенсивность тока увеличивается, а пики смещаются от 1,72 до 1,58 В, что, скорее всего, связано с электрохимической активностью соединений никеля [295–298]. Для катодного пика около 0,8 В, связанного с образованием ПКС [296], наблюдается усиление тока без смещения, это может быть вызвано увеличением доли никеля в электродном материале (таблица 18). Для образца NAO-25/1 можно наблюдать слабо выраженный пик около 1,44 В, что, вероятно, связано с электрохимической активностью Al-O. Увеличение содержания никеля в ряду NAO-25/1 $\Rightarrow$ NAO-50/1 $\Rightarrow$ NAO-75/1 смещает пик в сторону более высоких потенциалов около 1,58 В.

В анодной области ЦВА кривой Ni-Al-O наблюдается три пика 1,6, 1,9 и 2,23 В. Повышенные значения тока при 2,23 В (в области 2,23–2,29 В) могут быть связаны с ОВР оксида никеля и повышением концентрации никеля в пленке ПКС с 20,8 до 33,2 % (таблица 18). Интенсивность и расположение пика при 1,9 В остается без видимых изменений для всех образцов Ni-Al-O, скорее всего, данный пик может быть вызван непосредственным участием алюминия в электрохимическом процессе. Пик при 1,55 В смещается в область больших потенциалов при увеличении содержания никеля в пленке.

Пленки смешанных оксидов никеля и алюминия при плотности тока 10 мкА/см ($\approx 0,5C$) имеют сравнимую удельную емкость 850–950 мкАч/мкм/см² (рисунок 29а). С увеличением содержания никеля наблюдается рост удельной емкости пленок в ряду NAO-50/1, NAO-75/1 и NiO. При увеличении плотности тока в 60 раз ($\approx 50C$) емкость снижается на 30–43%, по сравнению с емкостью при 0,5C. Наименьшее снижение емкости проявляется у образцов серии NAO-75/1 (30%). Значения емкости, полученные при токе 160 мкА/см² после циклирования при 600 мкА/см², снижаются не более чем на 7,5% по сравнению с первой электрохимическими испытаниями при плотности тока 160 мкА/см². При этом кулоновская эффективность для всех образцов колеблется в пределах погрешности и в среднем превышает 100% (в диапазоне токов 10–600 мкА/см²). При плотностях тока менее 240 мкА/см², кулоновская эффективность уменьшается со значений 101,24–100,65 % до 99,98–100,44 % (для пленок NAO-25/1). Вероятно, с увеличением плотности тока окислительно-восстановительные процессы в образцах протекают гораздо быстрее, чем электрохимическая активность ПКС.

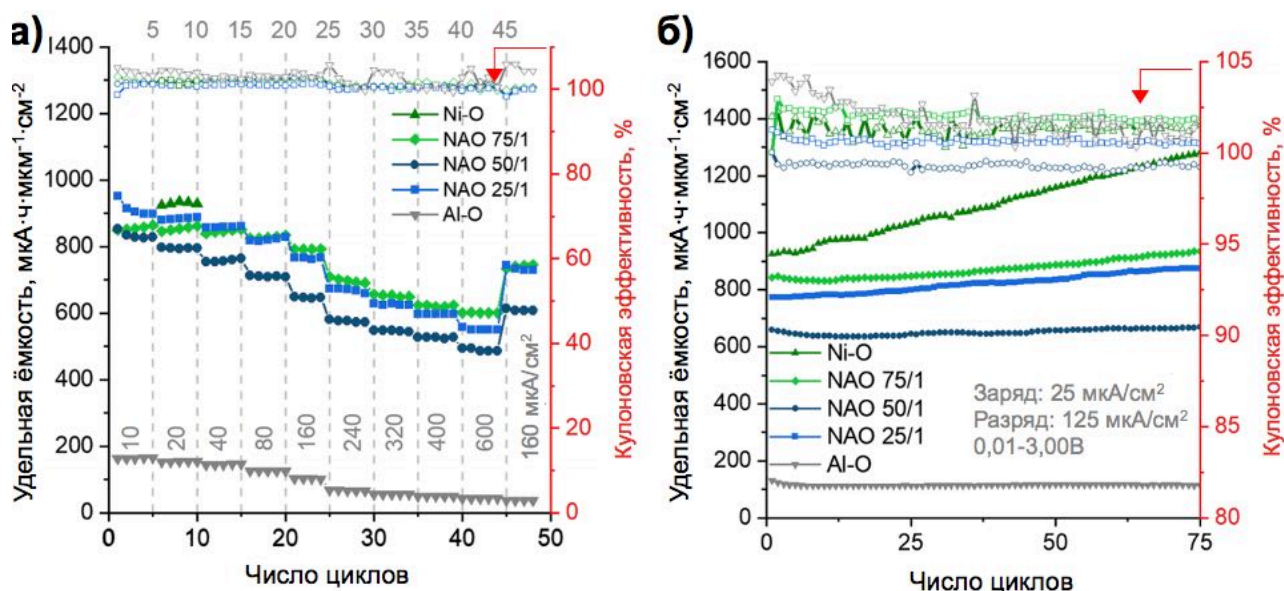


Рисунок 29 – Результаты исследования на зарядно-разрядных стендах: а) – удельная емкость и кулоновская эффективность ячеек при разных токах; б) – электрохимические исследования при одинаковой плотности тока разряда

Образец Al-O, в сравнении с серией образцов NAO, имеет довольно низкую удельную емкость во всем диапазоне разрядных плотностей тока (например, 160 мкАч/мкм/см² при плотности тока 10 мкА/см², рисунок 29а). С увеличением плотности тока в 60 раз удельная емкость значительно уменьшается (в 3,7 раз) и при последующем уменьшении плотности тока (до 160 мкА/см²) не увеличивается. Данное наблюдение может указывать на процесс разрушения пленки Al-O, при том, что увеличение плотностей тока приводит к разбросу значений кулоновской эффективности для образцов Al-O.

В процессе электрохимического циклирования при плотности тока 125 мкА/см² (рисунок 29б) после 75 зарядно-разрядных циклов пленки Ni-O показали увеличение удельной емкости на 30%, в то время как у пленок NAO-75/1 и NAO-25/1 рост удельной емкости составил порядка 10%, а у NAO-50/1 не более 2%. Можно предположить, что наличие в пленках оксида алюминия замедляет рост удельной емкости. Стоит отметить, что для системы NAO-50/1 наблюдается наименьший рост емкости, это может быть вызвано деградацией электрода, который частично компенсируется увеличением емкости за счет наличия псевдоемкости. Кулоновская эффективность данной системы превышает 100%, что может свидетельствовать о протекании побочных реакций с электролитом [174]. Пленки системы Al-O проявляют хорошие показатели сохранения емкости при плотности тока разряда 120 мкАч/мкм/см² даже после 75 циклов при этом кулоновская эффективность значительно выше, чем у системы Ni-O.

Вероятно, присутствие никеля в электродах стимулирует и усиливает электрохимическую активность алюминия. Для проверки данной гипотезы была построена зависимость удельной емкости образцов от концентрации никеля в системе при плотности тока 20 мкА/см², данная зависимость отражена на рисунке 30. Расчетные кривые, полученные на основании емкостей для пленок Ni-O и Al-O, пропорциональны содержанию никеля в образцах (согласно ЭДС) и рассчитывались по формуле (18):

$$C_x = \frac{1}{a} \cdot C_{Al_2O_3} \cdot \text{ЭДС}_{Al/(Ni+Al)} + C_{NiO} \cdot \text{ЭДС}_{Ni/(Ni+Al)} \quad (18)$$

где a – число атомов алюминия в молекуле химического соединения; C – удельная емкость отдельной системы; ЭДС – доля металла в составе пленки.

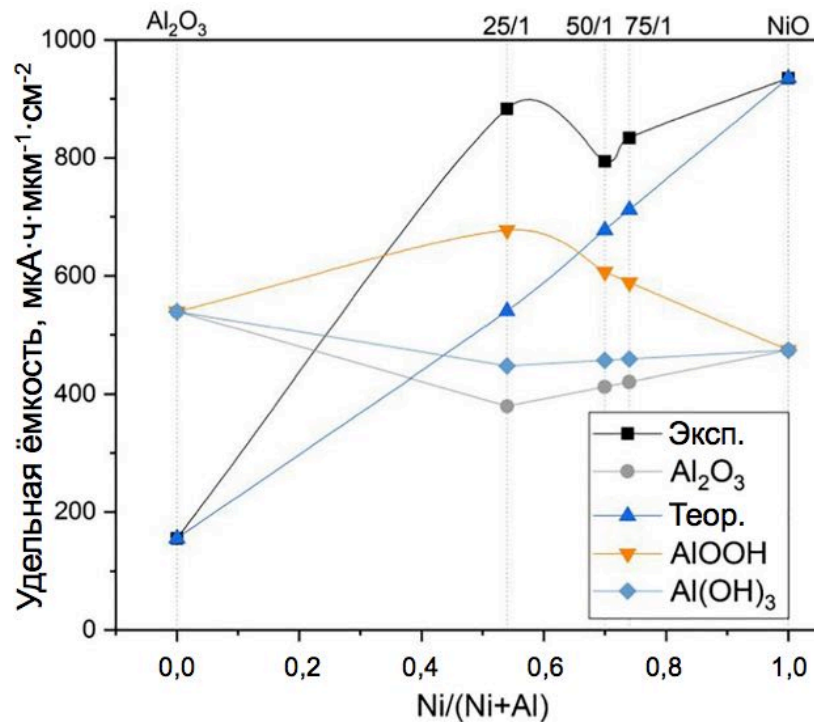


Рисунок 30 – Изменение удельных емкостей образцов в зависимости от концентрации никеля при токах в 20 мкА/см²

Если исходить из того, что у пленок Al-O удельная емкость меньше, чем у NiO, то у смеси этих оксидов емкость будет меньше, чем у чистого оксида никеля. Но экспериментальные значения емкостей смешанных оксидов (черная кривая на рисунке 30) оказались значительно выше расчетных (синяя кривая на рисунке 30). Можно сделать вывод, что дополнительный вклад в емкость вносит электрохимическая активность соединений алюминия.

Из спектров Al3р следует, что алюминий может быть представлен в виде гидроксида или метгидроксида (рисунок 27), следовательно, пики на ЦВА кривых (рисунок 28а) при потенциалах 1,9 В (анодная область) и 1,34 В (катодная область) могут относиться к конверсионной емкости с участием алюминия. По формулам (19) и (20) были рассчитаны теоретические удельные емкости для двух возможных гидроксидов алюминия. Полученные значения

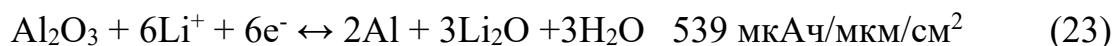
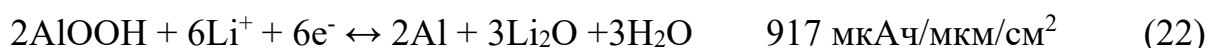
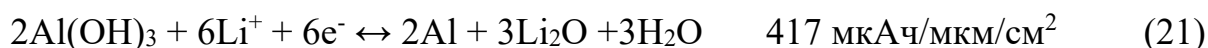
составляют 539,4 и 916,9 мкАч/мкм/см², соответственно, для гидроксида и метгидроксида.

$$C_f = \frac{n \cdot F}{M_w} \quad (19)$$

$$C_{fv} = \frac{C_f \cdot \rho}{10} \quad (20)$$

где C_f – теоретическая удельная емкость, мАч/г; C_{fv} – теоретическая удельная емкость (по объему), мкАч/мкм/см²; $F = 26,8$ – постоянная Фарадея, Ач; M_w – молекулярный вес; n – число электронов, участвующих в реакции; $\rho = 3,42$ – плотность пленки оксида алюминия, г/см³.

Полученное значение емкости для метгидроксида алюминия выше, чем у оксида никеля и оксида алюминия, ниже представлены электрохимические реакции с исследуемыми оксидами и гидроксидами (формулы 21-24):



Таким образом, можно заключить, что повышенная емкость NAO может быть вызвана электрохимической активностью AlOOH, который в составе пленок до циклирования, может присутствовать в виде алюмината никеля.

Заключение к ГЛАВЕ 3

1. В работе представлены результаты по получению *анодного материала* оксида никеля методом молекулярного наплаивания с использованием NiCr₂, Ni(MeCr)₂, и удаленной кислородной плазмы. Температурный диапазон МН с использованием NiCr₂ составил 200–300 °С, для Ni(MeCr)₂ окно МН составило 250–300 °С. СПЦ оксида никеля для обоих прекурсоров составлял 0,011–0,012 нм/цикл. Пленки оксида никеля имеют кубическую структуру Fm-3m, гладкие, с шероховатостью 0,3–0,63 нм, и плотность 6,6 г/см³, близкой к компактному NiO. Химический состав пленки

преимущественно состоит из Ni и O, однако наблюдаются небольшие включения углерода. Удельная емкость (1336–1379 мА·ч/г) пленок оксида никеля, нанесенных на стальные подложки, значительно превысила теоретическую емкость NiO (718 мА·ч/г). При испытаниях в течении более 200 зарядно-разрядных циклов ёмкость увеличивалась. Увеличение емкости происходит за счет образования ПКС, который обладает обратимой емкостью.

2. Тонкие пленки *анодного материала* твердого раствора оксида никель-кобальта были получены методом МН с использованием бисциклопентадиенилов никеля и кобальта и кислородной плазмы. Формирование пленок с различным соотношением Ni и Co обеспечивалось использованием подхода суперциклов. На основании анализа химического состава был сделан вывод, что СПЦ слоя оксида никеля при получении твердого раствора оксида никель-кобальта ниже, чем для пленок оксида никеля. СПЦ для слоя оксида кобальта превышает СПЦ для пленок оксида кобальта. Таким образом, происходит стимулирование роста слоя CoO на поверхности NiO. Полученные пленки имели однородный химический состав переходных металлов по толщине с примесью углерода около 2 ат.%. Образцы характеризовались фазой с кубической гранецентрированной решеткой. Поверхность пленок с увеличением содержания кобальта изменялась от гладкой с редкими включениями зерен до шероховатой, содержащей разнонаправленные нанопроволоки. Применение метода деконволюции для обработки кривых циклической вольтамперометрии позволило выявить влияние отдельных компонентов (оксида никеля, оксида кобальта и ПКС) на электрохимическую емкость. Большее увеличение емкости пленок при электрохимических испытаниях происходит с увеличением содержания никеля в составе пленок.

3. Тонкие пленки *анодного материала* системы элементов Ni-Al-O были получены с использованием никелоцена, триметилалюминия и удаленной кислородной плазмы методом МН с использованием подхода суперциклов. СПЦ системы Ni-Al-O оказался значительно выше, чем для

чистых оксидов при тех же условиях наслаивания. Увеличение СПЦ, предположительно, связано со стимулированием наращивания оксида алюминия на оксиде никеля с образованием алюмината никеля. Пленки содержат кубическую фазу оксида никеля, при увеличении содержания алюминия до 45 ат.% становятся аморфными; имеют однородный химический состав металлов по глубине. Поверхность пленок преимущественно гладкая. Кривые ЦВА показали электрохимическую активность с участием металлов и ПКС. Емкость системы Ni-Al-O составляет $850\text{--}950 \text{ мкА}\cdot\text{ч}\cdot\text{мкм}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$. Присутствие алюминия замедляет рост ПКС, в целом не меняя общую емкость. Электроды показывают высокую обратимость электрохимических процессов при высоких плотностях тока (до 50С). При циклической нагрузке пленки системы Ni-Al-O деградируют существенно меньше по сравнению с чистым оксидом никеля при незначительном уменьшении емкости анодных материалов.

ГЛАВА 4. Разработка подходов по получению тонкопленочных катодных материалов на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов

4.1 Разработка подходов по получению тонкопленочных катодных материалов системы Li-Ni-O с использованием LiHMDS

4.1.1 Обзор металлоорганических соединений лития

Среди реагентов для получения литийсодержащих тонких пленок по методу молекулярного наслаивания (МН) в настоящее время активно используются следующие соединения: 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионатолитий (Li(thd)), трет-бутоксид лития (LiO^tBu) и бис(триметилсилил)амид лития (LiHMDS) [254, 299] (таблица 22).

Отличительной чертой перечисленных металлоорганических реагентов лития является низкое давление насыщенного пара, в результате чего их использование на большинстве установок МН (атомно-слоевого осаждения, ACO, ALD) затруднено. LiHMDS обладает наибольшим давлением насыщенного пара из вышеописанных реагентов [300], кроме того, для LiHMDS по сравнению с буюксидом лития (часто применяемый реагент) возможно проведение наслаивания в более мягких условиях из-за особенностей связи лития в органическом лиганде. Использование H₂O в качестве сореагента может вызвать образование LiOH, а не LiO_x [254] из-за чего кислородная плазма и озон являются более предпочтительными для синтеза пленок системы Li-O. Как уже отмечалось выше, на данный момент, LiHMDS – наиболее легколетучий реагент, необходимое давление паров может обеспечить нагрев контейнера до температур 150-170 °C (данные для установки Picosun R-150 с типом испарителя «stainless-steel bottles»).

Таблица 22 – Молекулярное наслаивание Li-O с использованием различных реагентов

Реагент Li (Cas №)	T _{исп} , °C	Окислитель	Синтезируемое Соединение	Реагент В	T _{реакт} , °C	Подложка	СПЦ, нм/цикл	Ссылка
LiHMDS (4039-32-1)	185	O ₃	Li ₂ SiO ₃	-	200, 250, 300	Si(100)	0,08	[301]
		O ₃	Li ₂ SiO ₃	-	250	Si	0,07	[300]
		O ₃	Li ₂ SiO ₃	-	150-400	Si (111), Нагр. стекло	0,03-0,17	[300]
		H ₂ O	Li ₂ CO ₃	CO ₂	375	Нагр. стекло, титан, Si(100)	-	[302]
		H ₂ O	LiNbO ₃	Nb(OEt) ₅ + H ₂ O	235	Si(100)	0,5	[302]
Li(thd)/ Li(TMHD) (22441-13-0)	283	O ₃	Li ₂ CO ₃	-	185-300	Si(111)	0,03	[303]
		O ₃	LiMn ₂ O ₄	Mn(thd) ₃ + O ₃	225	316 сталь	0,05	[254]
LiO ^t Bu (1907-33-1)	233	O ₂ -плазма	LiCoO ₂	CoCp ₂ + O ₂ - плазма	325	Si	0,06	[87]
		H ₂ O	Li ₂ CO ₃	-	225	TiO ₂	0,08	
		H ₂ O	LiAlO ₂	TMA+ O ₃	225	Pt	0,28	[57]
LiCp (16733-97-4)	-	H ₂ O	-	-	300	Si(111)	-	[303]
n-BuLi (109-72-8)	-	H ₂ O	-	-	160	Si(111)	-	[303]
Lithium dicyclohexylamide (4111-55-1)	-	H ₂ O	-	-	250	Si(111)	-	[303]

Стоит отметить, что температура нагрева реагента зависит от конструкционных особенностей испарителя и установок АСО. Из литературных данных известны следующие основные конструкции испарителей «open source boats» (открытая лодочка) [192, 304], «stainless-steel bottles» (стальная ёмкость) [232], «stainless-steel bubblers» (барботёр) [189]. Как правило, для «open source boats» необходимы более низкие температуры нагрева реагента, так как реагент располагается в низкотемпературной части внутри реактора. Технические возможности установки Picosun R-150 обеспечивают нагрев порядка 170-190 °С, поэтому использование бутоксида лития, для которого, в наших условиях, требуется температура более 200 °С, затруднено. В связи с вышеизложенным LiHMDS был выбран в качестве источника лития для изучения оптимальных параметров роста плёнок системы Li-O, в качестве.

4.1.2 Исследование получения системы Li-O с использованием LiHMDS

Тонкие плёнки системы Li-O были синтезированы методом молекулярного напыления с использованием бис(триметилсилил)амида лития (LiHMDS) и двух различных кислород содержащих реагентов: озона и кислородной плазмы (таблица 23), [305].

Таблица 23 – Исследуемые параметры для синтеза Li-O методом МН

Название образца	Сореагент	Температура осаждения, °С	Количество циклов	СПЦ, нм/цикл
Li-O ₃ -250	Озон	250	500	0,099±0,003
Li-O ₃ -300	Озон	300	500	0,056±0,002
Li-O ₃ -350	Озон	350	500	0,052±0,002
Li-O ₂ -200	O ₂ плазма	200	500	0,560±0,020
Li-O ₂ -250	O ₂ плазма	250	500	0,420±0,020
Li-O ₂ -325	O ₂ плазма	325	500	0,178±0,042

По данным таблицы 23 можно сделать несколько выводов: СПЦ плёнок, полученных с использованием озона, значительно меньше, чем при использовании удаленной кислородной плазмы и СПЦ снижается при

увеличении температуры синтеза. При температурах осаждения 200 °С и 250 °С и использовании кислородной плазмы СПЦ превышает толщину мономолекулярного слоя (около 0,2-0,3 нм) и составляет $0,56 \pm 0,02$ нм/цикл и $0,42 \pm 0,02$ нм/цикл соответственно, по-видимому, в данных условиях часть покрытия наращивается по механизму осаждения из газовой фазы, вследствие конденсации реагентов при относительно низких температурах осаждения [306].

4.1.3 Химический состав пленок системы Li-O, полученных с LiHMDS

Покрытия, полученные с использованием озона, исследовались методом РФЭС (рисунок 31). На обзорных спектрах были обнаружены Li, O и C. Так как не было обнаружено ни Si, ни N (они входят в состав LiHMDS), можно предположить, что присутствующий на поверхности углерод вызван загрязнением органическими молекулами из воздуха. Соотношение Li/O меньше 1 (таблица 24), малое количество лития и повышенное количество кислорода может быть обусловлено как загрязнением поверхности органическими молекулами, содержащими кислород, так и большим количеством гидроксида лития (LiOH, где Li/O=1) и/или карбоната лития (Li₂CO₃, где Li/O=0,66), по сравнению с оксидом (Li₂O, где Li/O=2).

Ввиду того, что энергии связи лития в соединениях LiOH, Li₂CO₃, Li₂O близки (55, 55,2 и 55,5 эВ, соответственно [274]), то на основании полученных РФЭС спектров уровней Li1s (рисунок 31a) затруднительно однозначно установить химический состав литийсодержащего поверхностного слоя. В этой связи оценку состава проводили по спектрам O1s и C1s.

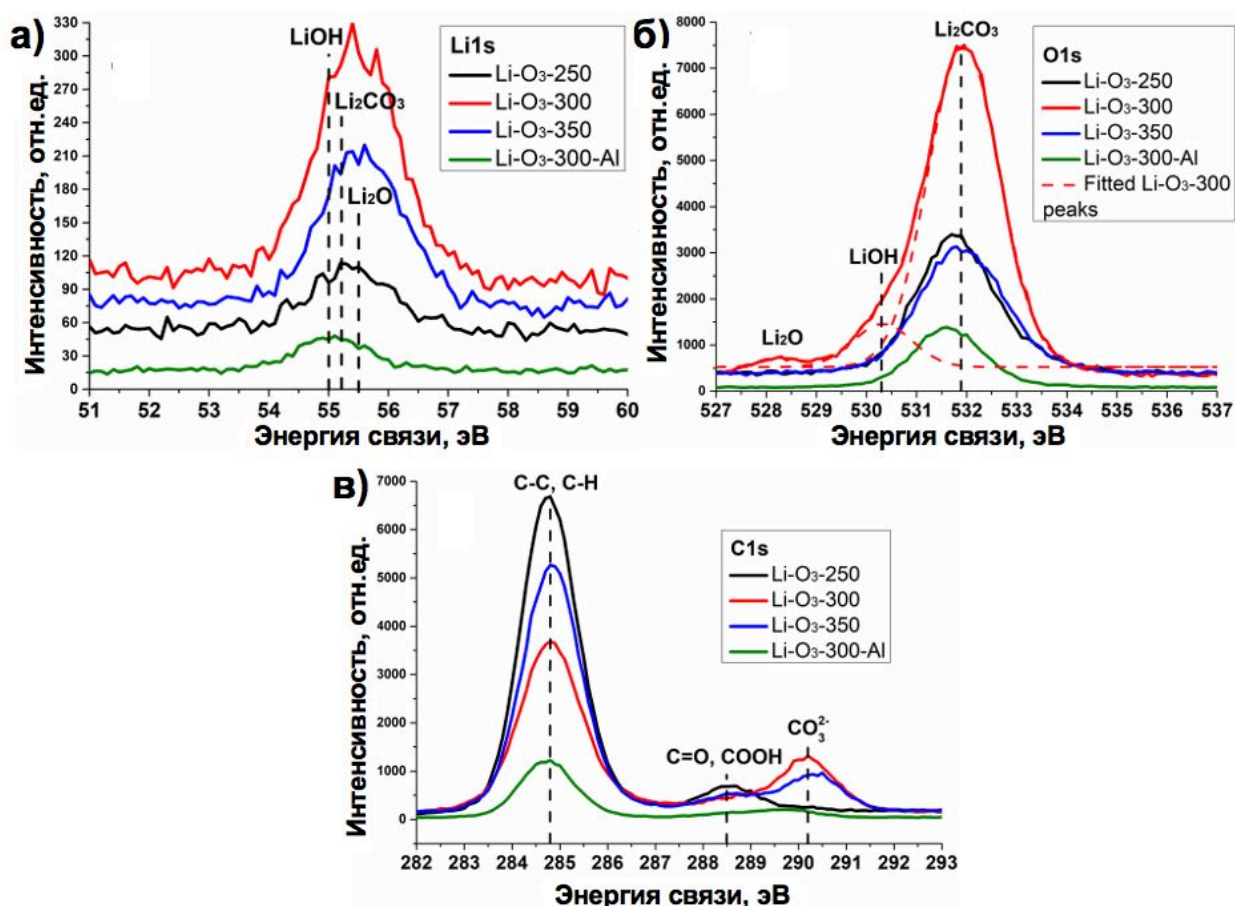


Рисунок 31 – Спектры высокого разрешения РФЭС Li1s - а), O1s - б) и C1s - в) для образцов, нанесенных с использованием LiHMDS и озона с алюминиевыми защитными покрытиями (в легенде отмечены “Al”) и без них

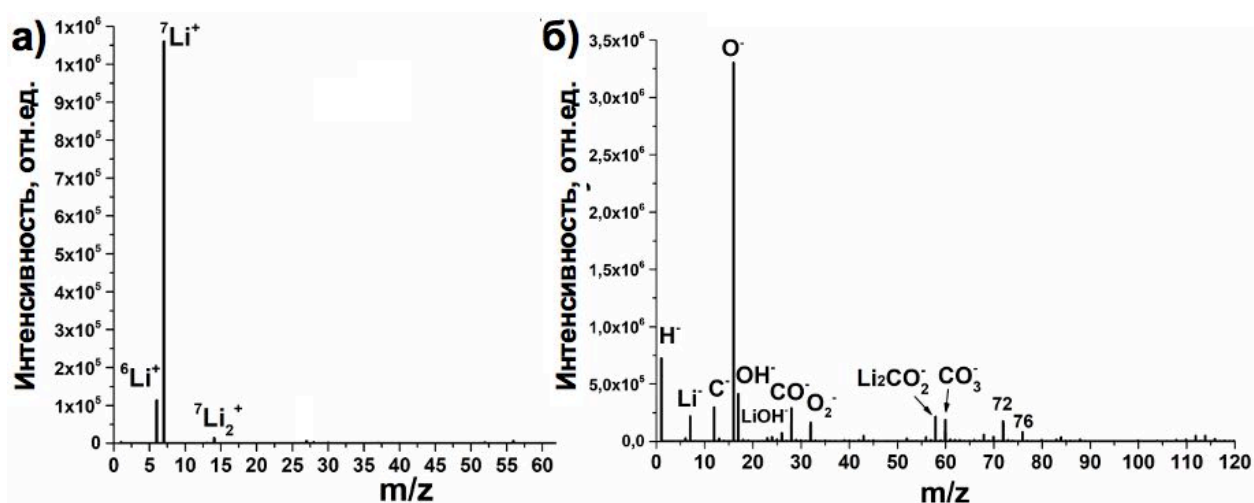
Таблица 24 – Данные эллипсометрии и РФЭС для образцов, полученных с использованием LiHMDS и O₃

Название образца	Температура осаждения, °C	Количество циклов	Толщина, нм	C, %(ат.)	Li, %(ат.)	O, %(ат.)	Li/O
Li-O ₃ -250	250	500	49,5±1,3	73,3	12,2	14,5	0,84
Li-O ₃ -300	300	500	28,0±0,8	40,4	29,4	30,2	0,97
Li-O ₃ -350	350	500	26,2±1,0	63,1	17,8	19,1	0,93

Спектр O1s для образца Li-O₃-300 (рисунок 31б): главный пик можно разложить на две компоненты (Li₂CO₃ – 531,5 эВ и LiOH – 531,2 эВ [307]), в то время как для других образцов пик симметричен (одна явная компонента – Li₂CO₃). Кроме того, для образца Li-O₃-300 заметен широкий слабоинтенсивный пик в районе 528 эВ, который может относиться к Li₂O (528,6 эВ [307]).

Для всех образцов на спектре C1s (рисунок 31в) отчетливо видны три пика: наиболее интенсивный – 284,8 эВ (связь С-С и С-Н) и два менее интенсивных при 288,5 эВ для образца Li-O3-250 (карбоксилы –COOH – 289-289,5 или С=О – 287,8-288,3) и 290,2 эВ для образцов Li-O3-300 и Li-O3-350 ($-\text{CO}_3^{2-}$).

Образец Li-O3-350 был изучен с помощью метода времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (TOF-SIMS) (рисунок 32). На масс-спектре положительных ионов заметны только ионы лития Li^+ и Li_2^+ (рисунок 32а). Масс-спектр отрицательных частиц содержит большее количество ионов (Рисунок 32б): наряду с анионами O^- (наибольшая интенсивность), присутствуют анионы OH^- , Li^- , C^- , CO^- , O_2^- . Также были обнаружены относительно интенсивные пики с m/z (масса/заряд) равными 58, 60, 72 и 76, предположительно, пики при m/z 60 и 58 могут соответствовать CO_3^- и Li_2CO_2^- (рисунок 32б). Максимумы с m/z равными 60, 72 и 76 могут свидетельствовать о присутствии в анализируемом потоке анионов SiO_2^- , SiCO_2^- и SiO_3^- .



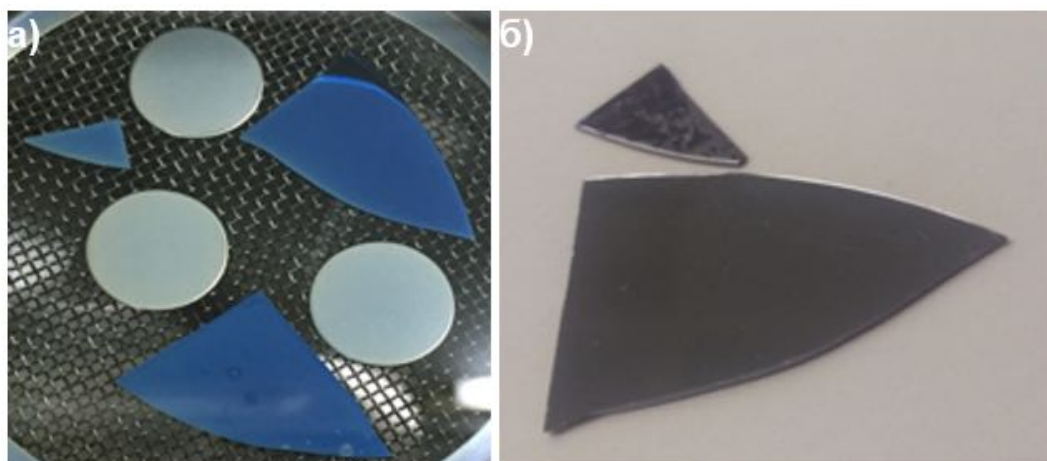
а – спектр положительных ионов; б – спектр отрицательных ионов

Рисунок 32 – Масс-спектрометрические сканы поверхности Li-O3-350

При увеличении времени травления происходит снижение концентрации ионов Li^+ , Li^- , O^- , OH^- , LiOH^- , LiO^- , наиболее интенсивное снижение характерно для OH^- и LiOH^- . Можно предположить, что приповерхностный слой обогащен или преимущественно состоит из гидроксида.

4.1.4 Определение устойчивости пленок Li-O на воздухе

На рисунке 33а представлены фотографии образцов после синтеза (LiHDMS-Плазма O_2) при хранении в атмосфере азота. При хранении на воздухе интерференционный цвет плёнок изменялся и после нескольких часов покрытия приобретали белый цвет и начинали отслаиваться от подложки. После 12 часов нахождения на воздухе покрытия чернели (рисунок 33б).



а – фото образцов до взаимодействия с воздушной средой; б – фото образцов после взаимодействия с воздушной средой

Рисунок 33 – Фото образцов тонких пленок нестабилизированного оксида лития до и после взаимодействия с воздушной атмосферой

При изучении «отслоившейся» пленки на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), было выявлено, что покрытие представляют собой чешуйки размером порядка 50-100 мкм (рисунок 34а). На микроснимках, полученных при больших увеличениях (рисунки 34б и 34в) видно, что покрытие состоит из остро-ограниченных кристаллитов, которые являются составными частями пленки. На поверхности имеются частицы округлой формы, которые также состоят из остро-ограниченных кристаллов.

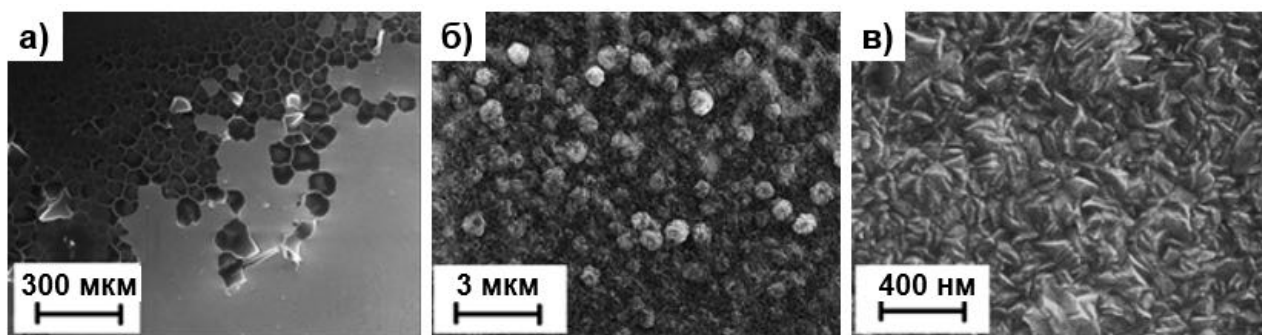


Рисунок 34 – Микрофотографии СЭМ образцов нестабилизированного оксида лития после нахождения на воздухе около 12 часов при различном увеличении: а – 64 X; б – 25 000X and с – 50 000X

На основании результатов исследований (рисунки 31-34) можно заключить, что покрытия взаимодействуют с компонентами атмосферы воздуха, предположительно, с образованием карбоната и/или гидроксида лития. Для снижения интенсивности неконтролируемых побочных реакций на воздухе, образцы после синтеза помещались в перчаточный бокс (Glove Box VGB-6) в атмосферу аргона с низким содержанием воды и кислорода.

4.1.5 Пассивация пленок Li-O покрытием Al_2O_3

Для защиты поверхности пленок системы литий-кислород проводили нанесение пассивационной пленки оксида алюминия. Оксид алюминия был выбран в качестве стабилизирующего соединения из-за инертности и простоты получения методом МН с использованием триметилалюминия в широком диапазоне условий синтеза.

Была проведена серия экспериментов при различных температурах для пар триметилалюминий (ТМА)- O_3 и ТМА- H_2O . В случае использования триметилалюминия и озона СПЦ оксида алюминия составляет $0,0071 \pm 0,0003$ нм/цикл при 300°C , в свою очередь СПЦ оксида алюминия с использованием триметилалюминия и воды составила $0,179 \pm 0,009$ нм/цикл при 250°C , что довольно близко к литературным значениям [308]. В связи с этим для дальнейшей работы было принято решение синтезировать защитные покрытия оксида алюминия с использованием пары реагентов ТМА- H_2O .

Нанесение покрытий оксида лития проводили с применением LiHMDS и трех различных сореагентов (H_2O , O_3 , O_2 удаленная плазма) при различных температурах. Для пассивации поверхности наносили покрытие оксида алюминия с применением ТМА и H_2O . Перечень полученных образцов с указанием условий осаждения и толщинами пленок приведен в таблице 25. Принимая во внимание, что СПЦ зависит от химии поверхности и структуры подложки (может сильно отличаться [306]), было принято решение оценивать средний прирост за цикл (СПЦ) делением толщины, наращиваемой плёнки (Li-O и Al_2O_3), на число проведенных циклов.

Таблица 25 – Параметры синтеза образцов тонких пленок системы Li-O с покрытиями оксида алюминия

Название образца	O – реагент	Температура реактора, °C	Li-O циклов	ТМА- H_2O циклов	СПЦ, нм/цикл
Li- H_2O -200-Al	H_2O	200	500	100	$0,271 \pm 0,026$
Li- H_2O -250-Al	H_2O	250	500	100	$0,285 \pm 0,069$
Li- H_2O -300-Al	H_2O	300	500	100	$0,199 \pm 0,063$
Li- O_2 -200-Al	Плазма O_2	200	400	50	$0,284 \pm 0,027$
Li- O_2 -250-Al	Плазма O_2	250	400	50	$0,364 \pm 0,058$
Li- O_2 -300-Al	Плазма O_2	300	400	50	$0,156 \pm 0,049$
Li- O_2 -325-Al	Плазма O_2	325	400	50	$0,107 \pm 0,004$
Li- O_3 -300-Al	Озон	300	500	50	$0,053 \pm 0,002$

На рисунке 35 отображены данные СПЦ в зависимости от температуры реакторы и выбранной пары реагентов. СПЦ пленок, полученных с использованием H_2O и удаленной кислородной плазмы, близки. Однако, при исследовании толщин пленок, полученных с применением пары реагентов LiHMDS и H_2O , наблюдался большой разброс по толщинам, по-видимому, в следствие неконтролируемого роста пленки из-за гидролиза (рисунок 35б). Максимальные значения СПЦ наблюдаются при 250 °C для обеих пар реагентов, значения среднего прироста за цикл для образцов, полученных при 200, 250 °C велики (средние значения варьируются в пределах 0,271-0,364 нм/цикл) и близки к максимально возможной в МН – толщине монослоя. Такие высокие значения свидетельствуют о том, что происходит

неконтролируемый рост пленок [308], который может быть вызван конденсацией литиевого реагента (2012), также возможно взаимодействие полученных пленок (Li-O) с водой на стадии нанесения покрытий Al_2O_3 . На основе полученных данных можно предположить, что температурный интервал 200-250 °С не оптимален. При 300 °С СПЦ значительно снижается и, по всей видимости, данная температура больше подходит для проведения синтеза пленок системы Li-O.

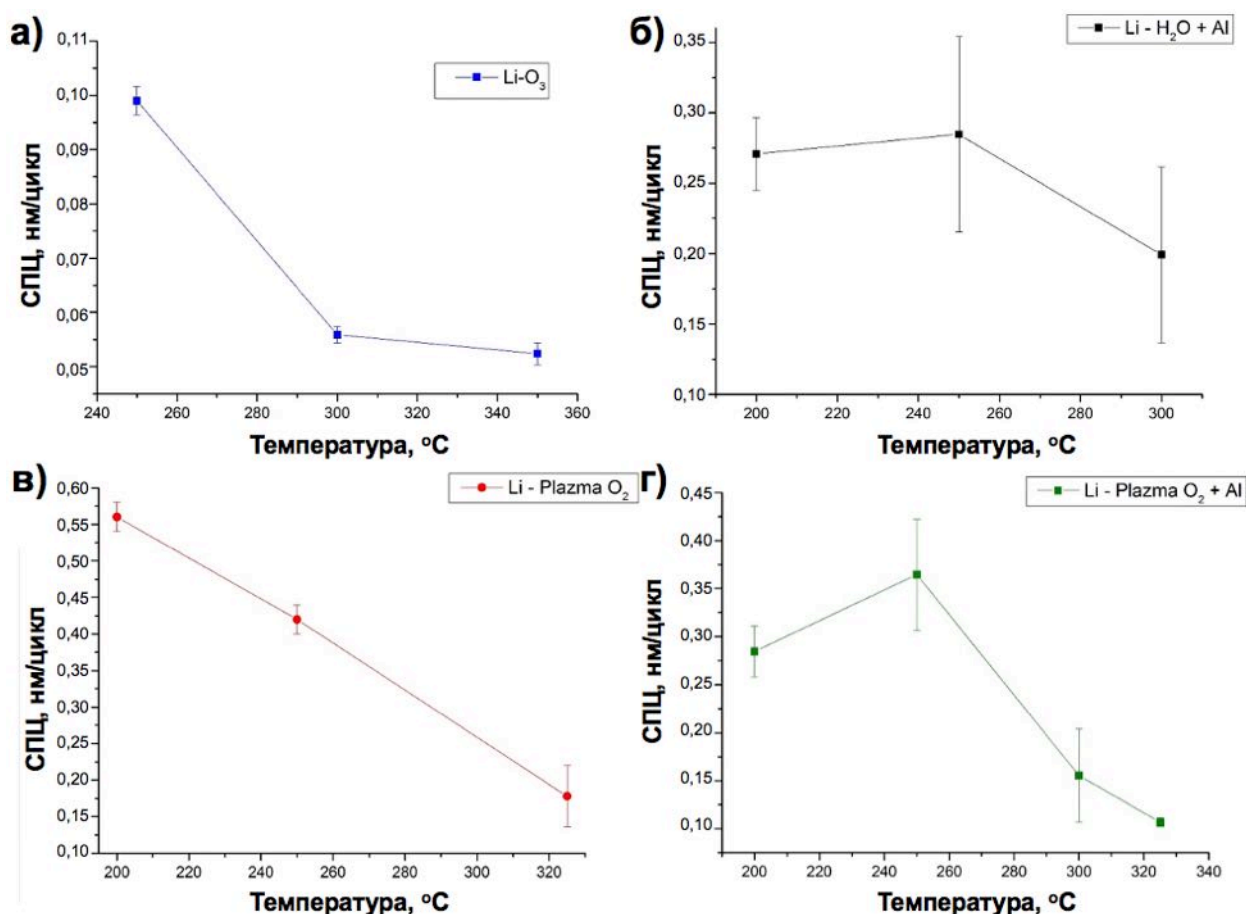


Рисунок 35 – Зависимость СПЦ от температуры для различных комбинаций реагентов: а) – LiHMDS-Озон; б) – LiHMDS-H₂O с Al-O; в) – LiHMDS-Плазма O₂; г) – LiHMDS-Плазма O₂ с Al-O

СПЦ, определенные из толщин плёнок с нанесенным слоем оксида алюминия, приблизительно в 1,5 раза меньше в сравнении с СПЦ для пленок без покрытия Al_2O_3 . В этой связи можно предположить, что при взаимодействии с атмосферой воздуха происходит увеличение толщины пленки вследствие реакции с углекислым газом из атмосферы и образования углерод содержащих соединений лития.

4.1.6 Морфология пленок Li-O с покрытием Al_2O_3

Полученные пленки Li-O с Al_2O_3 исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 36 представлена морфология покрытий Li-O₂-300-Al и Li-H₂O-300-Al. Для определения толщин пленок с использованием СЭМ, измерения проводили на сколе. Плёнка, полученная с использованием удаленной кислородной плазмы, является сплошной (толщина около 81 нм), на поверхности видны «наросты» (рисунок 36а). На поверхности пленки, синтезированной с применением паров воды, присутствуют округлые частицы, имеющие острые грани (рисунок 36б). Толщина покрытия, определенная из микроснимков скола поверхности, составляет порядка 770 нм и значительно превышает толщину пленки Li-O₂-300-Al, полученной в результате того же числа циклов синтеза (400+50).

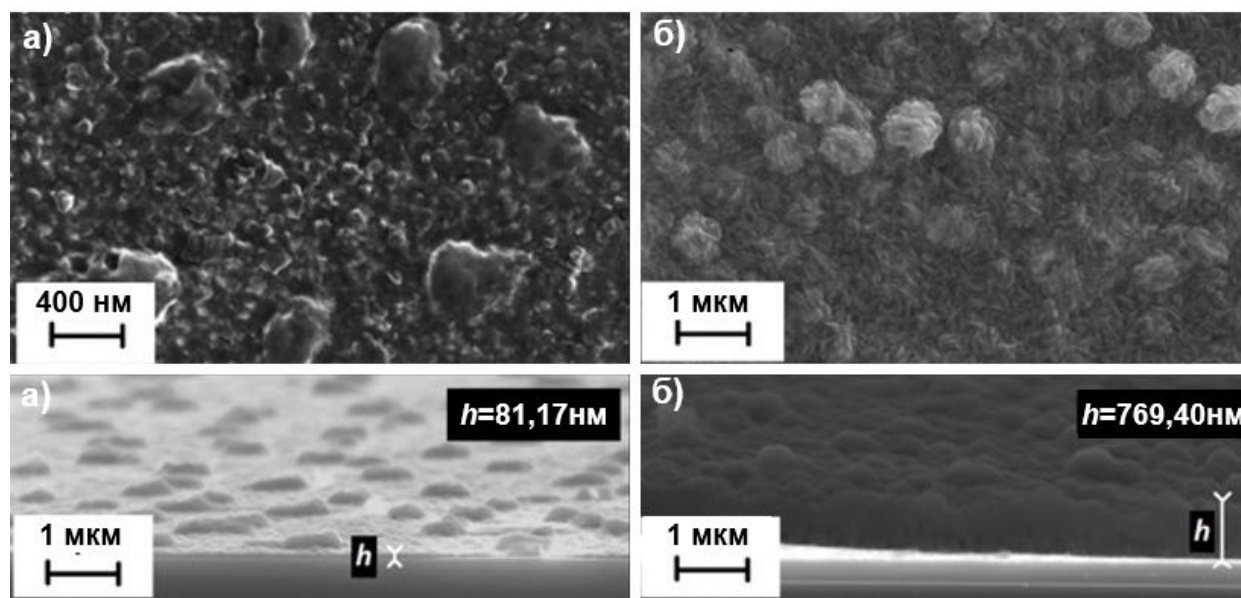
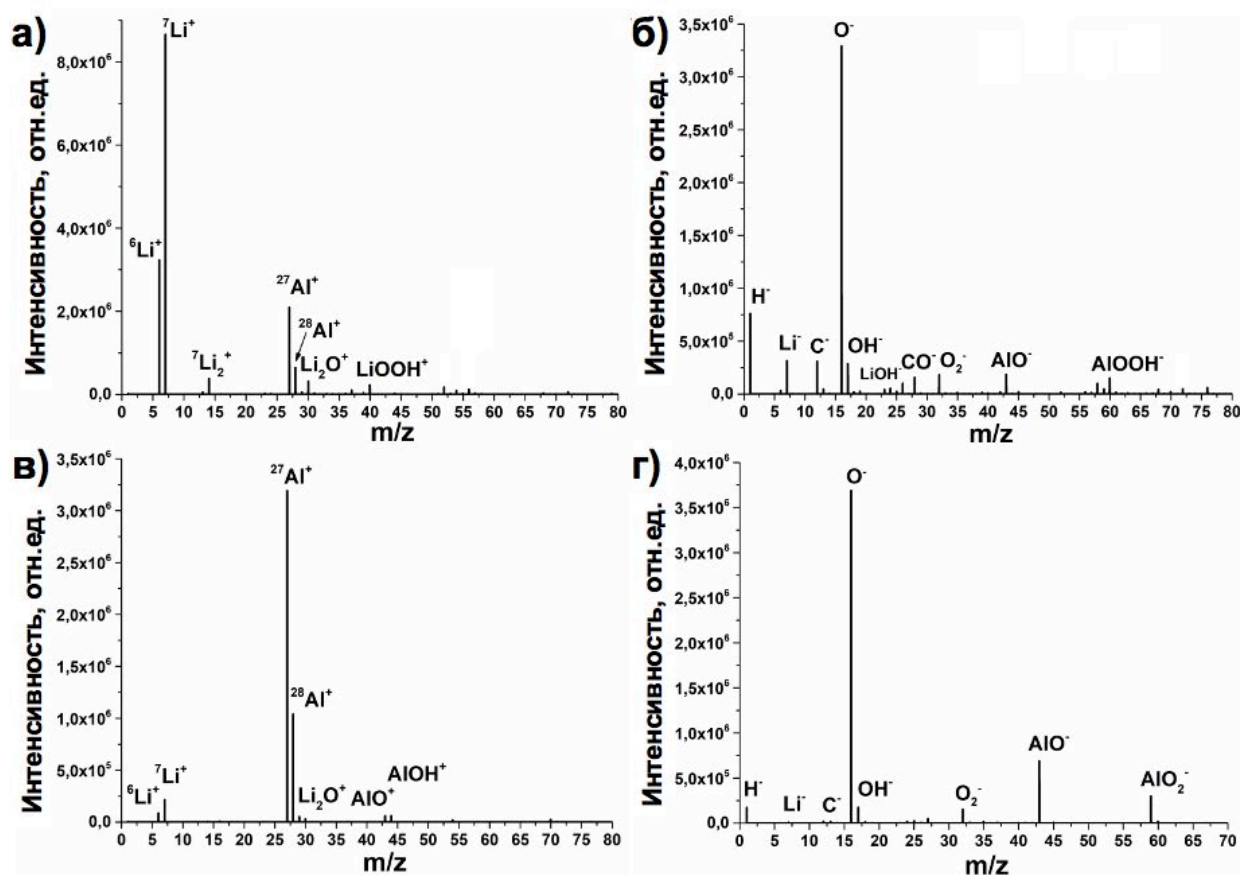


Рисунок 36 – Морфология поверхности и срезов тонких пленок: а) – Li-O₂-300-Al; б) – Li-H₂O-300-Al

4.1.7 Химический состав пленок Li-O с покрытием Al_2O_3

С целью определения распределения элементов по глубине покрытия были проведены исследования с использованием времяпролетной масс-спектрометрии (TOF SIMS). Спектры образцов, полученных с использованием

озона и кислородной плазмы при температуре 300 °С, представлены на рисунке 37.



а – спектр положительных ионов пленок, полученных с применением озона; б – спектр отрицательных ионов пленок, полученных с применением озона; в – спектр положительных ионов пленок, полученных с применением кислородной; г – спектр отрицательных ионов для пленок, полученных с применением кислородной плазмы

Рисунок 37 – Масс-спектры ионов, полученных при распылении образцов тонких пленок системы Li-O с покрытиями оксида алюминия, синтезированных с использованием озона (Li-O₃-300-Al) и кислородной плазмы (Li-O₂-300-Al)

Спектр положительных ионов обоих образцов содержат Li⁺, Al⁺ и Li₂O⁺ (рисунки 37а и 37в). В спектре образца Li-O₂-300-Al (рисунок 37в), дополнительно присутствуют ионы AlO⁺ и AlOH⁺, в то время как, в спектре Li-O₃-300-Al (рисунок 37а) наблюдается Li₂⁺, а также не расшифрованные линии слабой интенсивности при параметре m/z равным 37, 52, 56. В спектре образца Li-O₂-300-Al наибольшую интенсивность имеют линии,

характеризующие присутствие атомов алюминия, тогда как в спектре Li-O₃-300-Al линии ионов, содержащие литий, преобладают.

Спектр отрицательных ионов обоих образцов содержит O⁻, OH⁻, Li⁻, C⁻, O²⁻ и AlO⁻ (рисунки 37б и 37г). Спектр образца Li-O₃-300-Al (рисунок 37б) дополнительно включает линии CO⁻, LiOH⁻, AlOOH и нерасшифрованную линию при параметре m/z равным 72. В спектре образца Li-O₂-300-Al (рисунок 37г) дополнительно присутствует линия AlO²⁻.

В спектрах обоих образцов отсутствуют линии, характеризующие присутствие азота и/или кремния для процессов наращивания пленок при температуре 300 °С.

Для оценки состава пленок по толщине проводили травление ионизированным лучом, результаты представлены на рисунке 38. Максимальная концентрация литийсодержащих ионов (Li⁺, Li₂⁺, LiOH⁻) наблюдается в начале травления и резко снижается в первые 25 секунд, в то время как концентрация анионов, включающих Al (AlO⁻), в первые 25 секунд резко увеличивается. В этой связи можно заключить, что покрытие оксида алюминия не полностью защищает литий-кислородную пленку от воздействия атмосферы. Изменение форм кривых Li⁺, Li₂⁺, OH⁻ и LiOH⁻ во времени одинаковы, очевидно, часть лития в составе пленки присутствует в виде гидроксида. Ввиду того, что для данных образцов в качестве подложки использовали сталь, в масс-спектрах присутствуют ионы железа, концентрация которых растёт с увеличением времени травления. После проведения травления в течение 250 секунд и более число ионов железа (Fe⁺, Fe⁻) в масс-спектрах выходит на постоянное значение, что, по-видимому, свидетельствует о полном стравливании покрытия.

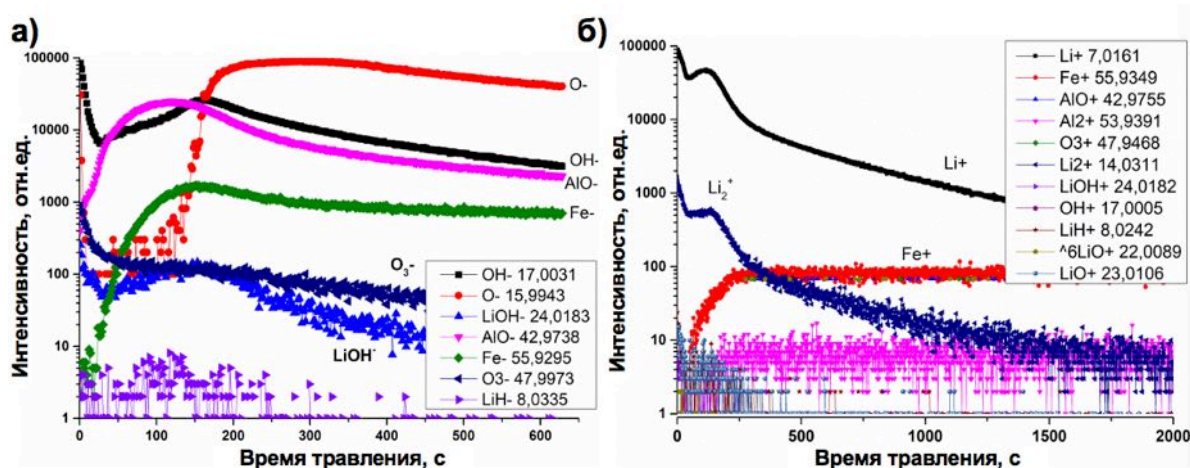
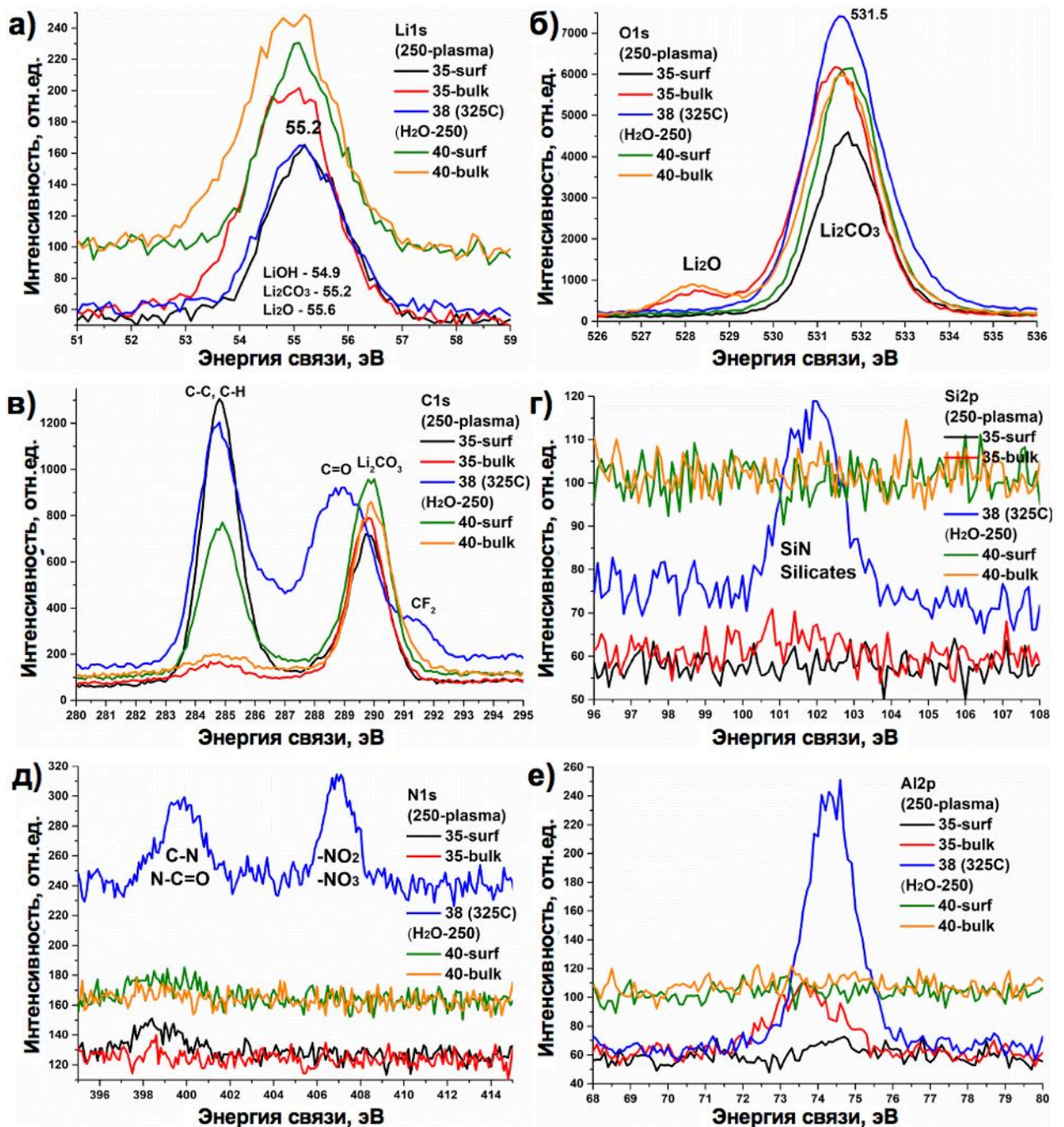


Рисунок 38 – Содержание отрицательных (а) и положительных (б) ионов, обнаруживаемых в масс-спектре в зависимости от времени травления пленки Li-O₃-300-Al

Предполагая, что СПЦ пленки оксида алюминия на поверхности кремния и оксида лития близки, можно ожидать, что приблизительное значение толщины покрытия оксида алюминия, полученного в результате проведения 50-100 циклов синтеза, на оксиде лития составит 9-18 нм. РФЭС является поверхностно-чувствительным методом, позволяющим получить информацию о химическом состоянии атомов, находящихся на глубине не более 4-6 нм. Поскольку оценочное значение толщины защитной пленки оксида алюминия превышает глубину анализа РФЭС, и в спектрах, полученных до травления поверхности образцов (Li-H₂O-250-Al, Li-O₂-250-Al, Li-O₂-325-Al, рисунок 39), было обнаружено присутствие атомов лития (Li1s, O1s), входящего в состав Li₂CO₃, то можно заключить, что оксид алюминия не полностью защищает поверхность литий-кислородной пленки от атмосферы. При анализе образцов Li-H₂O-250-Al, Li-O₂-250-Al присутствие алюминия на поверхности не было обнаружено. После травления поверхности ионами Ar, в спектре образца Li-O₂-250-Al появился максимум, свидетельствующий о присутствии алюминия (Al2p). Можно предположить, что происходит перераспределение атомов лития и оксида алюминия в объеме наращиваемой пленки.

В результате травления поверхности также меняется форма спектров O1s и C1s. На спектрах O1s (Li-H₂O-250-Al, Li-O₂-250-Al, рисунок 39б),

помимо максимума, характеризующего состояние кислорода в составе Li_2CO_3 , появляется слабый максимум, свидетельствующий о присутствии в объеме Li_2O . Интенсивность максимума на спектре C1s свидетельствует об удалении углеродных загрязнений с поверхности исследуемых образцов после проведения травления. Интенсивность пика в области 288-291 эВ (Li_2CO_3 , рисунок 39в), практически не изменяется, то есть, Li_2CO_3 присутствует не только на внешней поверхности, но и в объеме образца.



surf – поверхность; bulk – объем (после травления)

Рисунок 39 – РФЭС спектры тонких пленок системы Li-O с покрытиями оксида алюминия, полученные на поверхности и после травления

На спектрах Si2p и N1s (рисунки 39г и 39д), полученных до и после травления образцов Li-H₂O-250-Al и Li-O₂-250-Al отсутствовали максимумы, характеризующие присутствие атомов азота и кремния, но при исследовании поверхности Li-O₂-325-Al было зафиксировано присутствие атомов азота связанных с углеродом (397-402 эВ) и кислородом (405-408,5 эВ), а также наличие атомов кремния, связанных с азотом или находящихся в составе силикатов (100-104 эВ). По-видимому, на поверхности образца Li-O₂-325-Al присутствуют продукты частичного разложения LiHMDS.

Учитывая результаты исследований образцов Li-H₂O-250-Al, Li-O₂-250-Al и Li-O₂-325-Al с помощью РФЭС и образцов Li-O₂-300-Al, Li-O₃-300-Al с использованием времяпролетной масс-спектрометрии, можно заключить, что при температуре 250-300 °С покрытия не загрязнены атомами кремния и азота (отсутствуют полосы кремний- и азотсодержащих ионов). При повышении температуры до 325 °С на поверхности подложки может протекать разложение LiHMDS с загрязнением наращиваемой пленки атомами кремния и азота.

Учитывая меньшую интенсивность максимумов в области 288-291 эВ и 530-535 эВ (рисунок 31б, 31в) для образцов с нанесенным покрытием оксида алюминия (Li-O₃-300-Al); наличие Li₂CO₃ в объеме образцов Li-O₂-300-Al (рисунок 40); более медленное изменение цвета образцов с нанесенным покрытием оксида алюминия; присутствие в спектрах образцов (без проведения травления) максимумов, характерных для атомов лития. Можно заключить, что наращивание покрытие оксида алюминия не предотвращает, а лишь замедляет взаимодействие пленки Li-O с атмосферой.

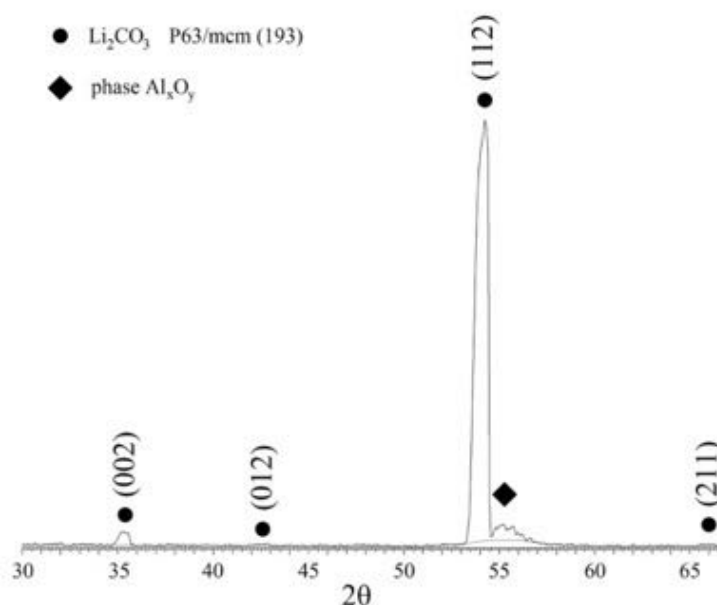


Рисунок 40 – Дифрактограмма тонких пленок системы Li-O с покрытиями оксида алюминия (Li-O₂-300-Al)

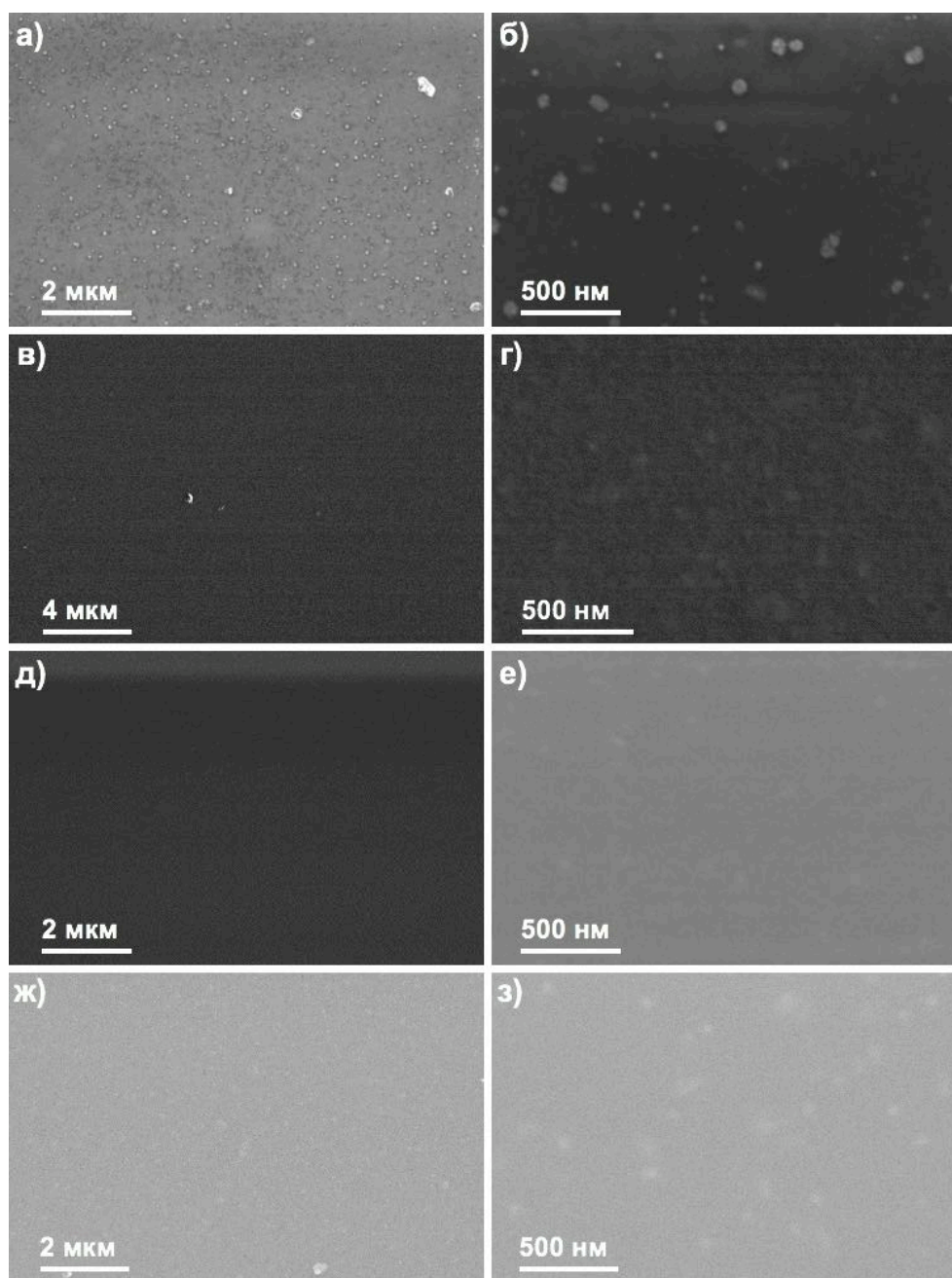
4.2 Разработка подходов по получению катодных материалов на базе никелата лития с использованием метода молекулярного наслаивания для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов

4.2.1 Влияние условий синтеза на параметры роста, состав, структуру, морфологию пленок системы Li-Ni-O

В данном разделе исследован процесс синтеза системы Li-Ni-O с использованием подхода суперциклов. Параметры конечной системы контролировались за счет варьирования числа циклов систем оксидов лития (LO) и никеля (NO) внутри одного суперцикла. Программы получения системы LNO, а также толщина пленки, определенная методом эллипсометрии, приведены в таблице 26. Для некоторых отобранных образцов толщина пленки была измерена методами рентгеновской рефлектометрии (РР) и СЭМ. Различия между толщинами пленок, определенными с помощью эллипсометрии, СЭМ и РР, не превышали нескольких процентов. Согласно изображениям со СЭМ, нанесенные пленки были конформными и однородными, за исключением образца LNO-1/10, на поверхности которого наблюдались частицы размером 10-100 нм (рисунок 41), [309–312].

Таблица 26 – Параметры, задаваемые при синтезе пленок Li-Ni-O с различным числом отдельных циклов Li-O и Ni-O, и соответствующие им толщины, измеренные с помощью эллипсометрии

Название образца	Соотношение Li-O к Ni-O в суперцикле (Li/Ni)	Количество суперциклов	Количество циклов	Толщина пленок, нм
NO	0/1	-	2300	27,2±2,3
LO	1/0	-	600	73,5±0,5
LNO-1/1	1/1	600	1200	87,9±0,5
LNO-1/2	1/2	600	1800	87,7±0,6
LNO-1/3	1/3	600	2400	98,1±5,9
LNO-1/10	1/10	250	2750	58,2±1,3

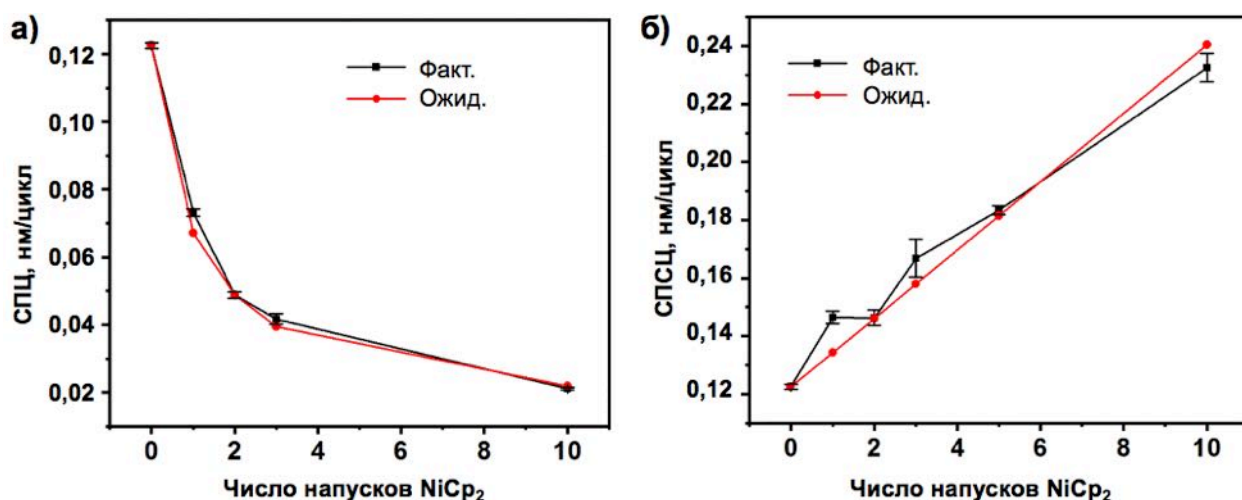


а, б – LNO-1/10; в, г – LNO-1/3; д, е – LNO-1/2; ж, з – LNO-1/1

Рисунок 41 – Микрофотографии поверхностей образцов LNO

В связи с тем, что средний прирост за цикл у оксида никеля ($0,012 \pm 0,001$ нм) значительно меньше, чем у оксида лития ($0,123 \pm 0,001$ нм), то средний СПЦ для LNO соответствующим образом уменьшается с увеличением числа напусков NiCr_2 (рисунок 42а). Полученные экспериментальные значения СПЦ очень близки к значениям, рассчитанным на основании СПЦ отдельных оксида никеля и оксида лития [75].

Средний прирост за суперцикл (СПСЦ) увеличивается с увеличением числа напусков NiCr_2 (рисунок 42б), поскольку в этом случае увеличивается общее количество напусков реагентов в суперцикле. Полученные экспериментальные значения близки к расчетным.



а – зависимость СПЦ; б – зависимость среднего прироста за суперцикл
Рисунок 42 – Средний прирост за цикл и средний прирост за суперцикл пленки LNO в зависимости от количества пульсов $\text{Ni}(\text{Cr})_2$ в одном суперцикле

4.2.2 Химический состав пленок системы Li-Ni-O

Химический состав поверхностей пленок был изучен методом РФЭС. Поверхность пленок преимущественно состоит из лития, кислорода и углерода (таблица 27). Следует отметить, что образцы LNO характеризуются большой концентрацией углерода на поверхности (выше 50 ат.%), эти значения значительно превышает концентрацию углерода для образцов LO (~31 ат.%). Концентрация лития варьировалась в пределах 20-30 ат.%, никель был обнаружен только в образцах LNO-1/3 и LNO-1/10, его содержание не

превышало одного процента. Также было обнаружено небольшое количество кремния (1-2 ат.%) и азота (<0,5 ат.%), что указывает на присутствие примесей из реагента LiHMDS.

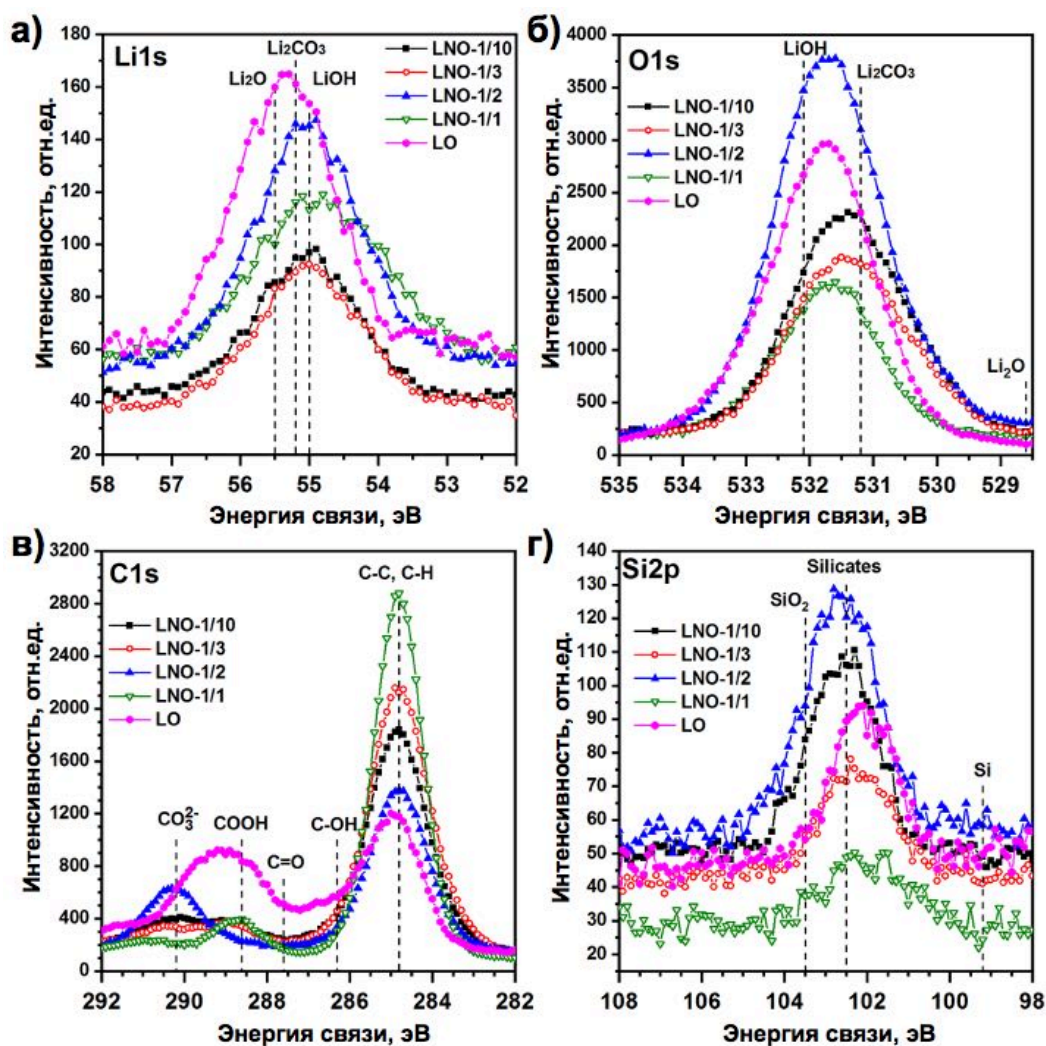
Таблица 27 – Химический состав поверхностей образцов LNO, полученных на стальной подложке

Образцы	C, ат.%	O, ат.%	Li, ат.%	Si, ат.%	Ni, ат.%	N, ат.%
LO	31,47	42,68	23,11	0,91	0	1,83
NO	12,44	40,97	0	0	46,59	0
LNO-1/10	50,08	26,17	21,45	1,94	0,21	0,16
LNO-1/3	55,23	21,34	22,01	0,94	0,38	0,09
LNO-1/2	33,42	33,96	30,29	1,91	0	0,42
LNO-1/1	54,67	14,28	29,82	0,80	0	0,40

На рисунке 43 представлены спектры РФЭС, полученные для поверхностей образцов LNO. Спектр Li1s (рисунок 43а) имеет один широкий пик с низкой интенсивностью, а по литературным данным, положения максимумов Li₂O, Li₂CO₃ и LiOH находятся очень близко друг к другу [276], в совокупности это означает, что проведение процедуры разложения основного рефлекса Li1s на отдельные составляющие для определения химического состояния лития затруднительно. Однако расположение максимумов позволяет предположить, что с меньшей вероятностью литий находится в состоянии Li₂O (55,5 эВ), и с большей – в состоянии LiOH (55,0 эВ) и/или Li₂CO₃ (55,2 эВ).

Максимум спектра O1s расположен в диапазоне 531-532 эВ (рисунок 43б), данный рефлекс может включать в себя максимумы, соответствующие соединениям Li₂CO₃ (532,1 эВ) и LiOH (531,2 эВ), при этом наличие Li₂O (528,6 эВ) в составе исследуемых образцов маловероятно [307]. Исходя из данных спектров Li1s и O1s, можно заключить, что атомы лития, скорее всего, входят в состав соединений Li₂CO₃ и LiOH.

Согласно спектру C1s (рисунок 43в), большая часть углерода (284,8 эВ) образует связи типа C–C и C–H, т.е. углерод в составе образцов образует алифатические углеводороды [276]. Также, спектры углерода включают пики кислородсодержащих компонентов: карбоната (290,2 эВ), альдегида и/или карбоксила (288,5 эВ) [276, 307]. Присутствие углерода обусловлено не только углеводородами из воздушной среды [276], но и умеренным содержанием остатков лиганда LiHMDS, неполное удаление которых в ходе синтеза подтверждается небольшими количествами кремния и азота также обнаруженных в пленках. Согласно максимуму и форме спектра Si2p (рисунок 43г), кремний в составе пленок преимущественно находится в силикатной форме, но небольшое его количество может присутствовать в виде диоксида кремния.

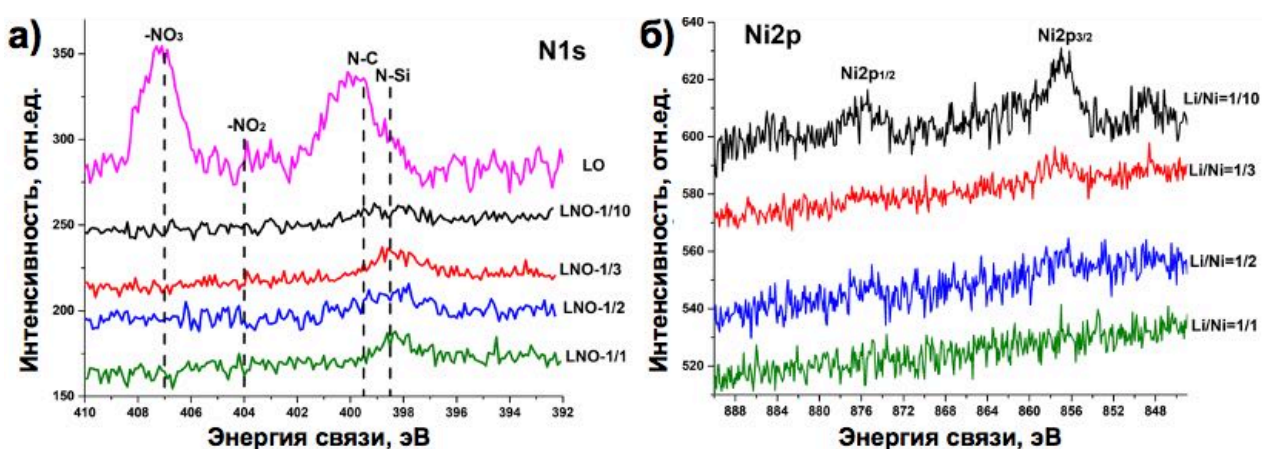


а – спектр Li1s; б – спектр O1s; в – спектр C1s; г – спектр Si2p

Рисунок 43 – Спектры РФЭС образцов LNO на поверхности стальной подложки

Рефлексы спектра N1s (рисунок 44а) широкие и имеют низкую интенсивность, это не позволяет однозначно определить химическое состояние азота, который может быть связан как с углеродом (399 эВ) [276], так и с кремнием (398,5 эВ) [313], при этом достоверно известно, что азот в составе пленок LNO не образует нитритов или нитратнокислых соединений.

К сожалению, рефлексы спектров Ni2p (рисунок 44б) недостаточно интенсивны и не подходят для каких-либо выводов о состоянии никеля в пленках LNO-1/3 и LNO-1/10.



а – спектр N1s; б – спектр Ni2p

Рисунок 44 – Дополнительные РФЭС спектры образцов LNO, полученных на поверхности стальной подложки

В связи с тем, что РФЭС исследования проводятся для определения химического состава малых толщин, а также из-за отсутствия на спектрах соединений никеля, было предложено изучить состав покрытий в объеме образцов, синтезированных на кремниевой подложке, с использованием ЭДС (рисунок 45). Энергию электронного пучка подбирали таким образом, чтобы глубина проникновения составляла порядка 250 нм, в результате чего на спектре присутствует высокоинтенсивный сигнал от кремниевой подложки. В ходе исследования ЭДС спектров в объеме образцов LNO-1/1 и LNO-1/2 не было обнаружено сигналов никеля, в то время как составы LNO-1/3 и LNO-1/10 содержат небольшое количество никеля. Однако интенсивность пиков, характеризующих содержание никеля, для образцов LNO-1/3 и LNO-1/10 на несколько порядков ниже, чем наблюдаемая для многослойного образца LNO-

М (будут описаны ниже), которые имеют в составе слой оксида никеля толщиной порядка 23 нм. Вероятно, низкое содержание никеля в составах покрытий вызвано трудностями хемосорбции NiCr_2 на поверхности, функционалы которых образованы взаимодействием LiHDMS и кислородной плазмой. Действительно, ряд работ указывает на то, что реагенты, имеющие цикlopentадиенильные кольца (Cr) часто имеют длительные времена нуклеации [77]. Вероятно, кинетика процесса не позволяет образовывать связи Ni-O в достаточном количестве, при воздействии на поверхность 1-2 напусков NiCr_2/O_2 в одном суперцикле, при этом, начиная с 3-10 циклов воздействия NiCr_2/O_2 , получается образовывать соединения никеля, но содержание его в пленке все еще достаточно низкое.

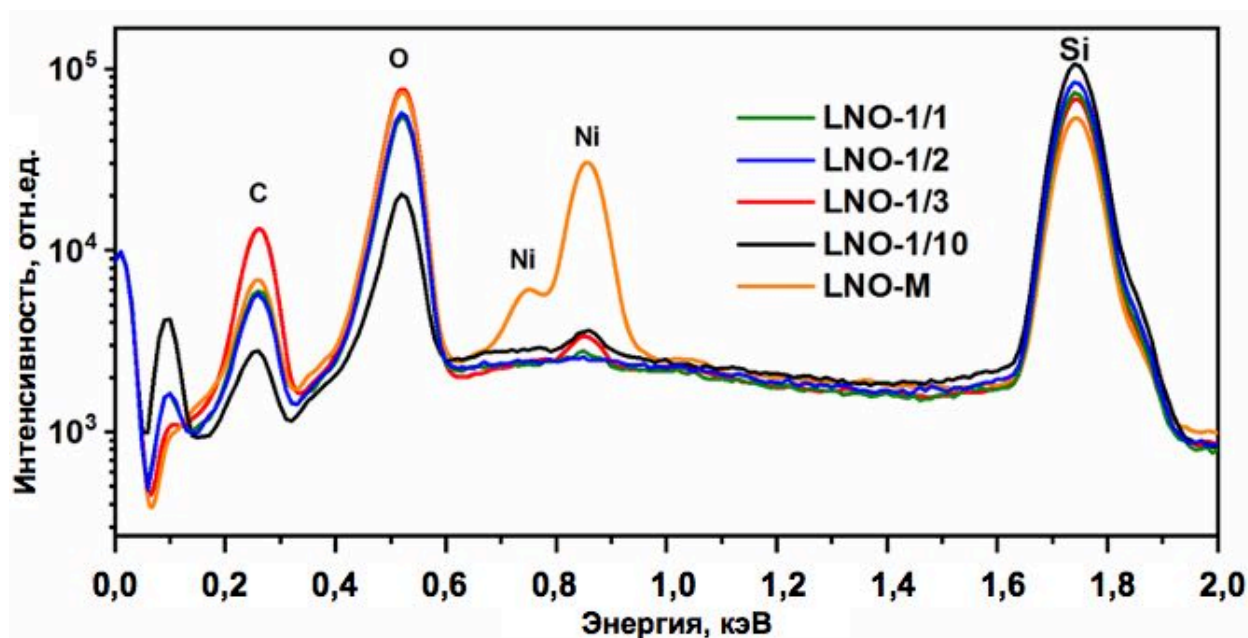
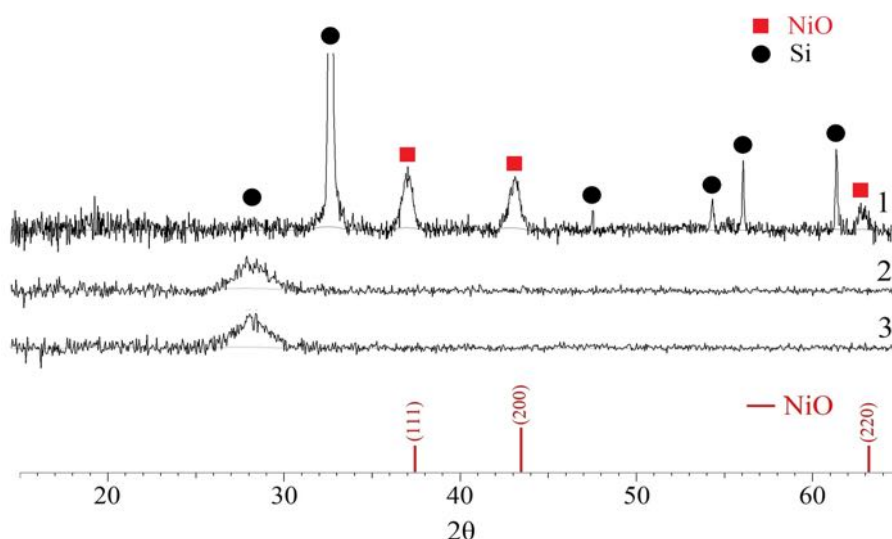


Рисунок 45 – ЭДС спектры образцов LNO, полученных на кремниевой подложке

4.2.3 Структурные особенности пленок системы Li-Ni-O

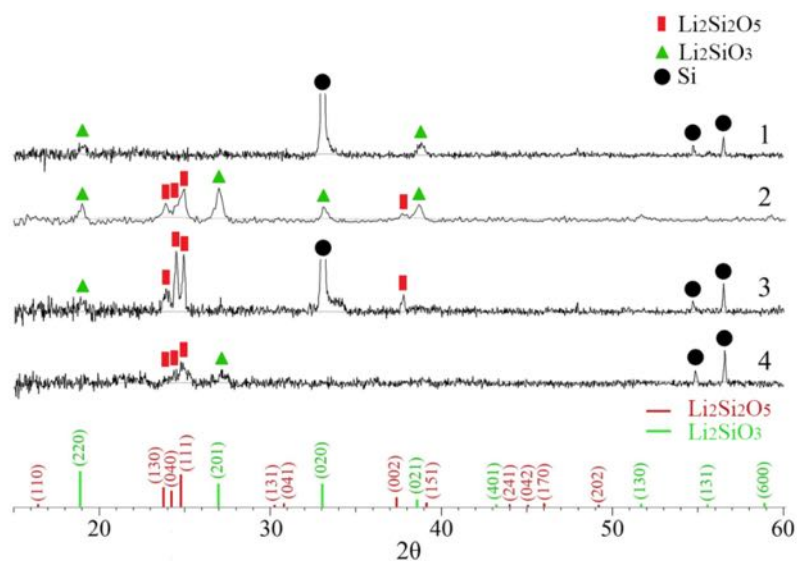
Образцы оксида никеля и никельсодержащие пленки LNO (LNO-1/3 и LNO-1/10) исследовали методом РФА. На спектрах оксида никеля (рисунок 46) наблюдаются рефлексы (111), (200) и (220), соответствующие кубической модификации NiO Fm-3m, в то время как, образцы системы LNO не содержат кристаллических структур (рефлексы возможных никель содержащих фаз NiO , Ni_2O_3 , Ni_3O_4 и LiNiO_2 не наблюдались).



1 – образец NO; 2 – образец LNO-1/10; 3 – образец LNO-1/3

Рисунок 46 – Результаты РФА необработанных пленок NO и LNO

РФА исследование также проводилось после отжига образцов в воздушной среде в течение 15 мин при 800 °С. На рисунке 47 представлены данные отожженных образцов, на них наблюдаются рефлексы, соответствующие силикатам лития: Li_2SiO_3 (рефлексы (220), (201), (020) и (021)) и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (рефлексы (130), (040), (111), и (002)). Наличие пиков в области 26–30°, 33°, 48°, 55°, 57° и 62° связаны с дефектами структуры кремния. В образцах LNO концентрация никельсодержащих фаз недостаточна для обнаружения или отсутствует.



1 – LNO-1/10; 2 – LNO-1/3; 3 – LNO-1/2; 4 – LNO-1/1

Рисунок 47 – Результаты РФА пленок LNO после проведения отжига в течение 15 мин при температуре 800 °С

Параметр ячейки кубической структуры для пленки оксида никеля, рассчитанный по методу Ритвельда, составил 0,4168 нм, данный размер близок к значению компактного NiO: 0,418 нм (карточка ICSD № 61324).

Результаты измерения и моделирования кривых рентгеновской рефлектометрии для образцов LNO-1/3 и LNO-1/10 (рисунки 48 и 49) показали в обоих случаях наличие двух слоев разной толщины и плотности (таблица 28).

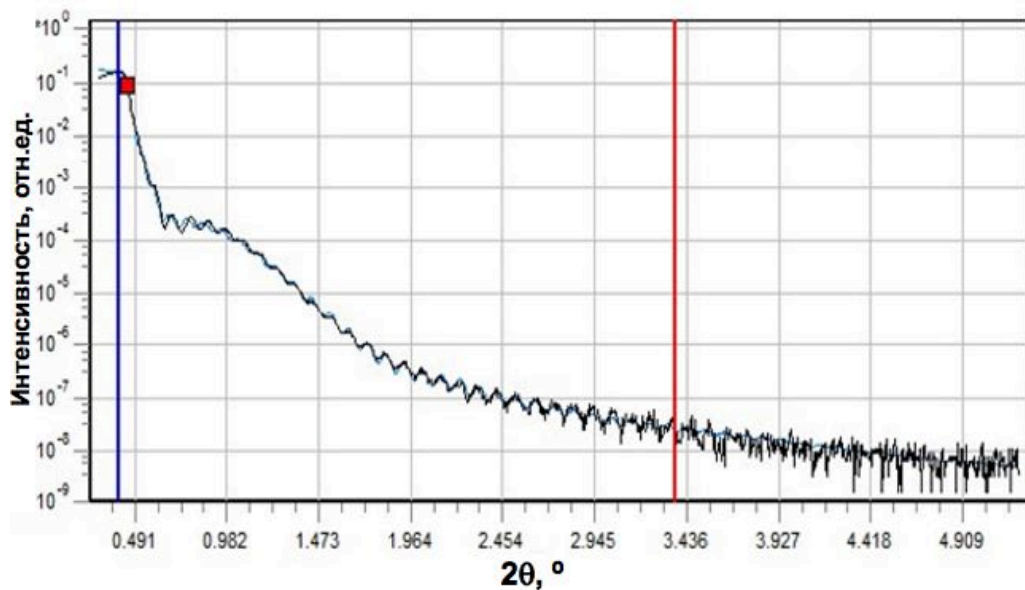


Рисунок 48 – Измеренная и смоделированная кривые рентгеновской рефлектометрии образца LNO-1/3

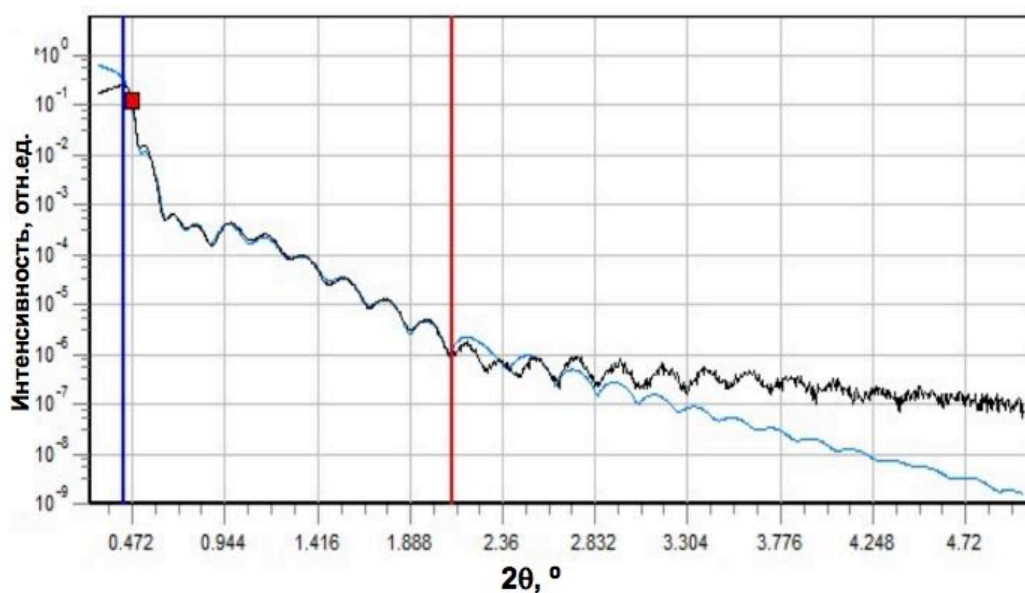


Рисунок 49 – Измеренная и смоделированная кривые рентгеновской рефлектометрии образца LNO-1/10

Таблица 28 – Результаты моделирования РР кривых для образцов LNO

Образец	Слой	Толщина,	Шероховатость,	Плотность, г/см ³	
		нм	нм	от	до
LNO-1/3	Слой 2	6,40	1,35	1,67	0,53
	Слой 1	79,9	2,28	2,49	2,46
	Кремниевая подложка	—	—	2,33	2,33
LNO-1/10	Слой 2	5,19	2,39	2,26	1,20
	Слой 1	38,5	1,19	2,58	2,96
	Кремниевая подложка	—	—	2,33	2,33

Для двух образцов (LNO-1/3 и LNO-1/10) оба моделированных слоя имеют низкую шероховатость (1,2–2,4 нм) (таблица 28). Верхние слои (слой 2) имеют небольшую толщину (5–6 нм) и значительный градиент плотности (верхнее значение: 1,7–2,3 г/см³, нижнее значение: 0,5–1,2 г/см³). Нижние слои (слой 1) толще (39 и 80 нм) и более плотный (2,5–3 г/см³). Плотность внутренних слоев выше плотностей чистых Li₂O (2,01 г/см³), Li₂CO₃ (2,11 г/см³) и LiOH (1,45 г/см³), и в то же время значительно меньше плотностей NiO (6,67 г/см³), Ni₂O₃ (5,18 г/см³) и LiNiO₂ (4,81 г/см³), полученная в ходе моделирования плотность больше всего соответствует соединению Li₂SiO₃ (2,52 г/см³). Вероятнее всего, верхние слои представляют собой смесь карбонатов лития, а нижние — смесь оксида и силикатов лития и следового количества оксидов никеля и/или никелатов лития.

После отжига при 800 °С образцы имеют один однородный слой без существенного градиента плотности, для LNO-1/3 плотность увеличилась с 2,46–2,49 до 2,57–2,78 г/см³, из чего можно сделать вывод, что при отжиге происходит разложение верхнего слоя карбонатов с образованием силикатов лития.

4.2.4 Программа синтеза многослойных тонких пленок Li-Ni-O

Поскольку использование подхода суперциклов для получения никелата лития оказалось безрезультативным, был применен подход по получению

многослойных структур из оксидов никеля и лития (таблица 26) с последующим отжигом. Для этого была реализована схема синтеза, представленная на рисунке 50

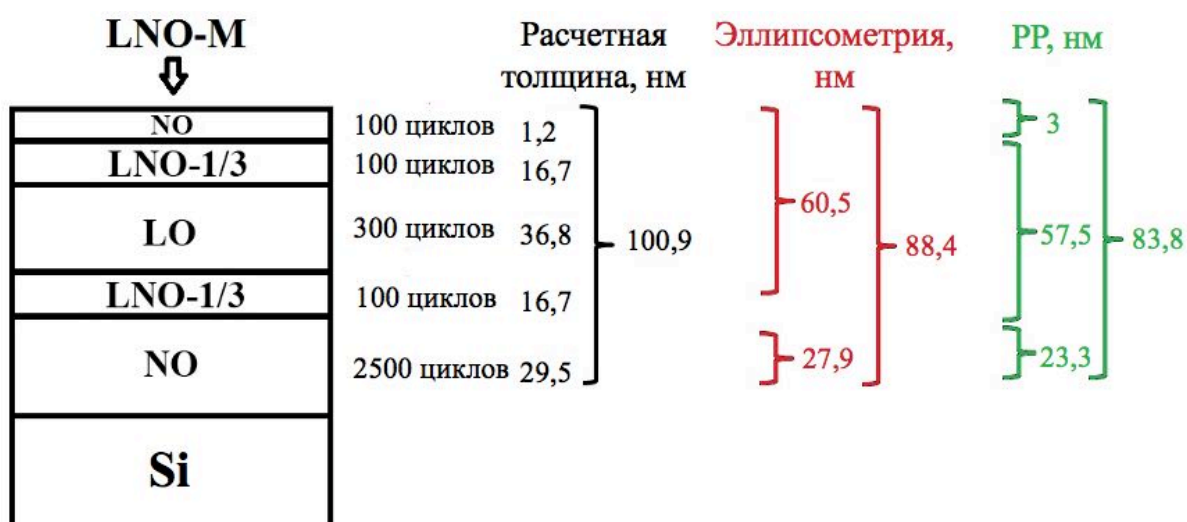
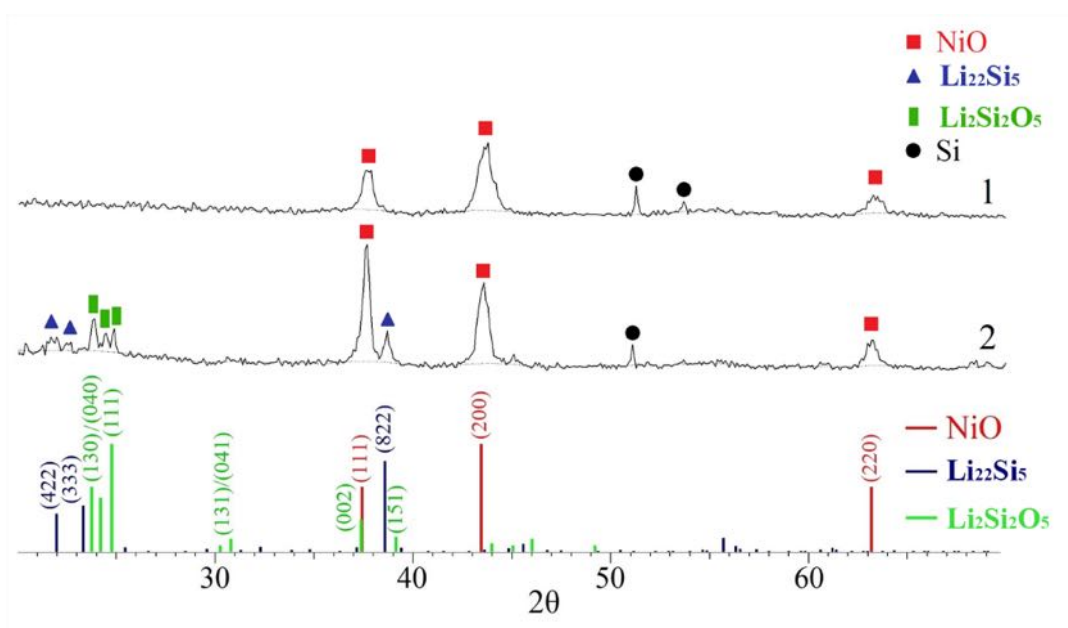


Рисунок 50 – Программа синтеза LNO-M и его толщина, определенная методами эллипсометрии и рентгеновской рефлектометрии

4.2.5 Рентгенофазовый анализ многослойных пленок LNO-M

На рисунке 51 представлены дифрактограммы образцов LNO-M до и после термообработки (ТО) при 800 °С (LNO-M-800). Обе дифрактограммы имеют пики на 37°, 43° и 63°, соответствующие наиболее интенсивным рефлексам фазы NiO: (111), (200) и (220).



1 – образец LNO-M; 2 – образец LNO-M-800

Рисунок 51 – Дифрактограммы образцов LNO-M и LNO-M-800

Параметры кубической решетки, рассчитанные по методу Ритвельда, составили 0,4174 и 0,4185 нм для LNO-M и LNO-M-800, соответственно, данные значения близки к параметру решетки для образца NO (0,4168 нм). На дифрактограммах образца без ТО наблюдаются рефлексы при 51° и 53° , пик на 51° , а также пик на 38° , могут соответствовать Ni_2O_3 , но другие интенсивные пики данной фазы (32° , 45° и 57°) не были обнаружены. Исходя из этого, более вероятно, что рефлексы на 51° и 53° соответствуют дефектам кремниевой подложки. После отжига интенсивность пика (111) (характерного для NiO) увеличилась, и на дифрактограмме появилось несколько новых рефлексов. Небольшие пики в районе $22\text{--}23^\circ$ и пик при 38° , вероятно, соответствуют силициду лития ($\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). Три пика, расположенные в области $23\text{--}25^\circ$, относятся к наиболее интенсивным рефлексам фазы $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$: (130), (040) и (111).

4.2.6 Спектральная эллипсометрия и рентгеновская рефлектометрия многослойных пленок Li-Ni-O

На основании СПЦ образцов LO, NO и LNO-1/3 была рассчитана ориентировочная толщина получаемого LNO-M, которая составляла примерно 101 нм (расчетная толщина на рисунке 50). Однако суммарная толщина пленки, полученная методом спектральной эллипсометрии, составила 88,4 нм (рисунок 50, СЭ). Согласно данным рефлектометрии (рисунок 52, таблица 29), толщина пленки составляет примерно 83,8 нм (рисунок 50, РР), данные РР хорошо коррелируют с результатами эллипсометрии.

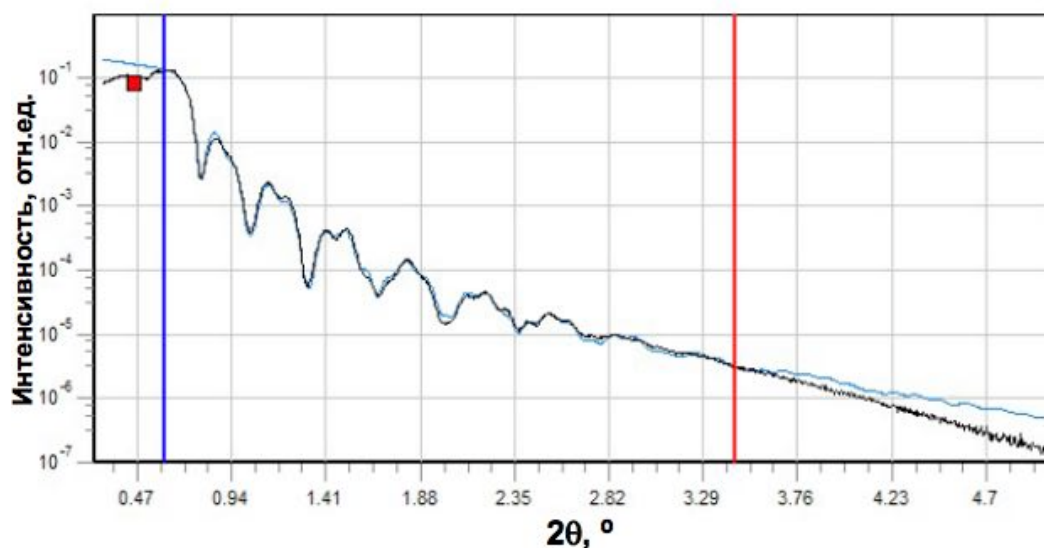


Рисунок 52 – Экспериментальная и смоделированная кривые рентгеновской рефлектометрии образца LNO-M

Таблица 29 – Результаты моделирования кривой рентгеновской рефлектометрии для образца LNO-M

Слой	Толщина, нм	Шероховатость, нм	Плотность, г/см ³	
			Верхнее значение	Нижнее значение
Слой 3	2,96	1,14	2,55	2,55
Слой 2	57,5	0,19	2,31	1,86
Слой 1	23,3	0,97	6,6	6,0
Кремниевая подложка	—	—	2,32	2,32

Оба измерения (эллипсометрия и рентгеновская рефлектометрия) по определению толщины образца показали значения значительно меньше ожидаемого (101 нм). Это несоответствие можно объяснить отличием в способе пленкообразования на подложках с различающимися функциональными группами, например: СПЦ слоев LO и LNO-1/3 на поверхности оксида никеля ниже, чем на поверхности кремния; рост верхнего слоя NO на поверхности LNO-1/3 также может быть замедлен из-за физико-химических особенностей поверхности. Данное предположение подтверждается результатами спектральной эллипсометрии подложек-свидетелей (дополнительные к основной подложки, необходимые для уточнения параметров и результатов синтеза, рисунок 53), которые были

использованы при МН LNO-M. Толщина пленки без нижнего (толстого) слоя оксида никеля составила 72 нм, в то время как толщина толстой пленки оксида никеля составляла 33,3 нм. Эти значения превышают толщины слоев, определенные для образца LNO-M методом эллипсометрии – 60,5 и 27,9 нм, соответственно (рисунок 53, СЭ).

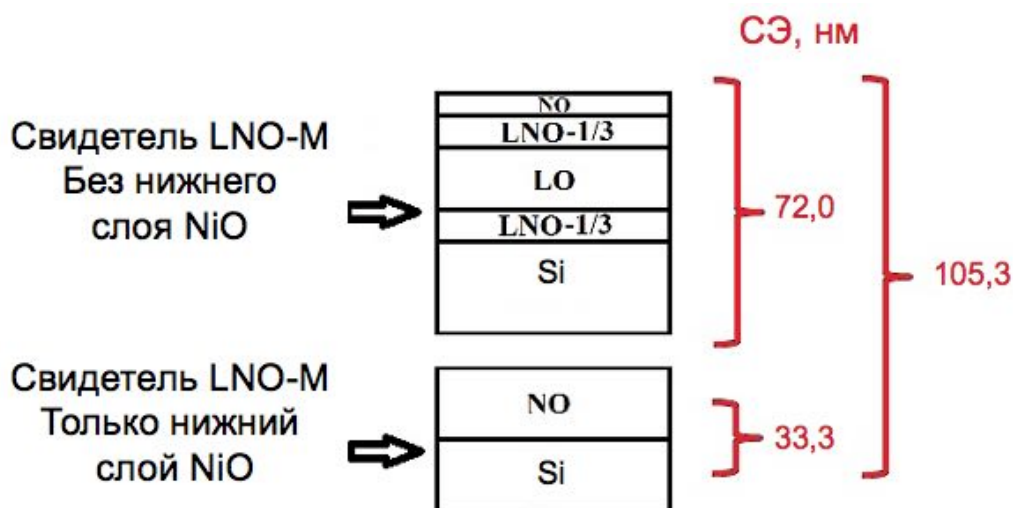


Рисунок 53 – Результаты эллипсометрии подложек-свидетелей LNO-M

Четких границ между слоями LO и LNO-1/3, по данным эллипсометрии и РР, не обнаружено (рисунок 52), в объеме пленки обнаружено три слоя (хотя технологически их пять) с отличающейся плотностью (таблица 29). Нижний слой (слой 1) имеет плотность 6,0–6,6 г/см³, которая близка к плотности NiO (6,67 г/см³). Средний слой (слой 2), плотность которого составляет 1,86–2,31 г/см³, предположительно содержит оксиды, гидроксиды и силикаты лития, и небольшое количество никеля. Третий (внешний) слой (слой 3) имеет плотность 2,55 г/см³ и, на основании знаний из предыдущих исследований, состоит из карбоната лития.

4.2.7 Химический состав многослойных пленок Li-Ni-O

Согласно данным ЭДС (рисунок 45), образец LNO-M содержит никель, концентрация которого значительно выше, чем в образцах серии LNO. Для более детального изучения химического состава поверхности и объема

образцов LNO-M были применены методы РФЭС (рисунок 54) и времяпролетной масс-спектрометрии (TOF-SIMS) (рисунок 55).

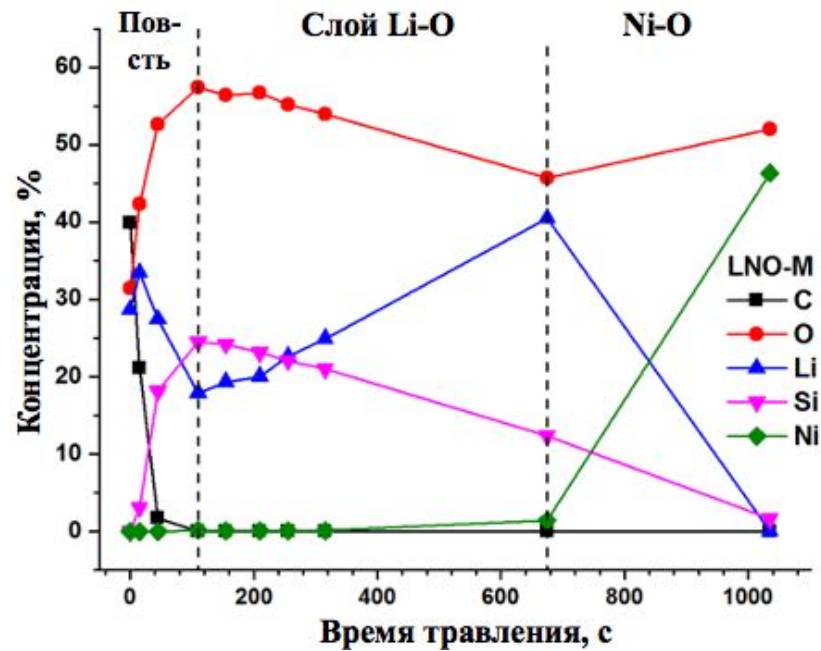
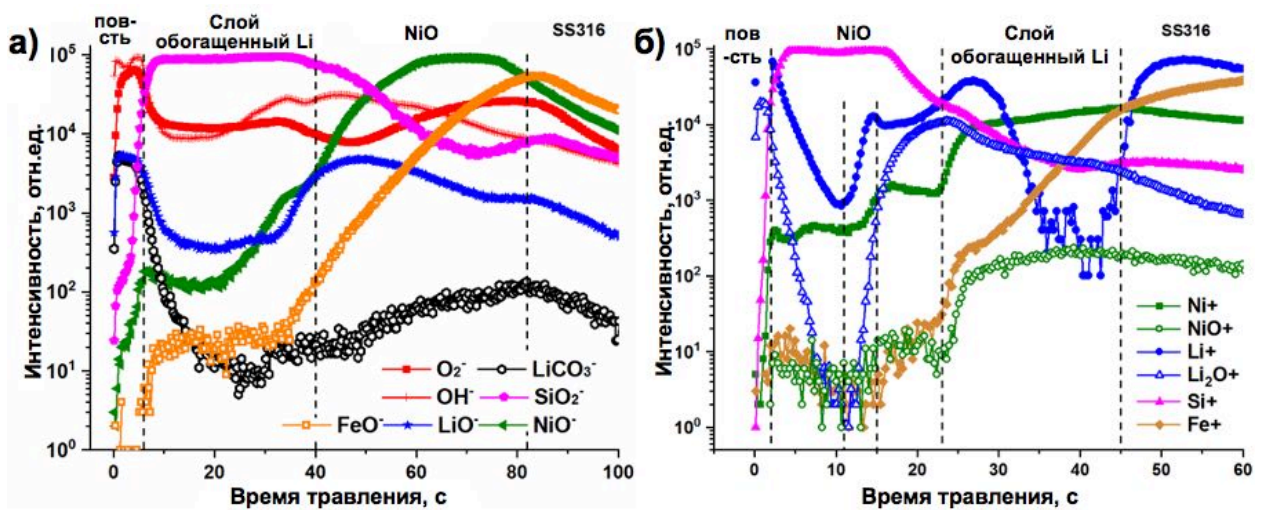


Рисунок 54 – РФЭС образца LNO-M



а – спектр отрицательных ионов; б – спектр положительных ионов

Рисунок 55 – Время пролетная масс-спектрометрия образца LNO-M

По химическому составу слоев в мультислойной пленки результаты исследований TOF-SIMS хорошо согласуются с результатами РФЭС, однако, стоит отметить, что результаты TOF-SIMS не дают возможность определения четких границ между слоями, а качественный и количественный составы регистрируемых частиц сильно зависят от природы элемента и от типа иона

распылителя (бомбардировщика), что в совокупности усложняет количественный анализ.

По РФЭС был проведен количественный элементный анализ по глубине необработанного и термообработанного при 800 °С образцов LNO-M (таблицы 30 и 31, соответственно).

Таблица 30 – Результаты РФЭС образца LNO-M

Время распыления, с	C, %(ат.)	O, %(ат.)	Li, %(ат.)	Si, %(ат.)	Ni, %(ат.)
0	39,91	31,45	28,64	-	-
15	21,15	42,30	33,44	3,11	-
45	1,76	52,65	27,45	18,14	-
110	-	57,46	17,89	24,51	0,13
155	-	56,36	19,31	24,22	0,11
210	-	56,73	20,02	23,14	0,11
255	-	55,15	22,64	22,09	0,12
315	-	53,95	24,95	21,01	0,09
675	-	45,74	40,50	12,35	1,41
1035	-	52,05	-	1,63	46,32

Таблица 31 – Результаты РФЭС образца LNO-M-800

Время распыления, с	C, %(ат.)	O, %(ат.)	Li, %(ат.)	Si, %(ат.)	Ni, %(ат.)	F, %(ат.)	Cr, %(ат.)	Fe, %(ат.)
0	40,57	12,88	35,20	1,67	1,20	6,85	0,56	1,06
30	3,57	11,73	68,84	0,55	3,67	3,50	0,92	7,22
150	1,94	11,66	72,62	0,26	3,88	0,63	1,35	7,67
300	1,20	12,22	72,95	0,38	3,38	0,21	1,83	7,84
450	1,15	12,33	73,38	0,41	2,80	0,16	2,32	7,46
600	1,11	12,99	72,76	0,75	2,37	0,12	2,81	7,09

В соответствии с программой синтеза, внешним (поверхностным) слоем образца LNO-M является оксид никеля (рисунок 50), однако, исходя из полученных данных РФЭС, оксида никеля на поверхности образцов не обнаружено (таблица 30, рисунок 54). На поверхности присутствует высокая концентрация углерода, которая резко уменьшается с увеличением времени

травления, после 110 секунд травления спектр углерода полностью пропадает, что говорит об отсутствии углеродсодержащих примесей в объеме пленки. Согласно данным TOF-SIMS, на поверхности покрытий наблюдается значительная концентрация карбонат ионов (рисунок 55а, LiCO^{3-} ионы – черные не закрашенные круги), очевидно, что углерод на поверхности пленки находится, в основном, в виде карбоната лития из-за взаимодействия последнего с воздушной атмосферой. Предположительно, карбонизация приводит к значительному снижению количества никеля на поверхности. Вероятно, верхний слой NO не был сплошным, в результате чего произошла карбонизация литий кислородных слоев. С увеличением времени травления содержание углерода уменьшается, как и концентрация лития, в то время как концентрации кислорода и кремния увеличиваются, можно заключить, что происходит переход от карбоната лития к силикату лития (от слоя 3 к слою 2, таблица 29).

По данным РФЭС, начиная со 110 с травления, слой 3 полностью исчезает и достигается слой 2 (таблица 29), так как при последующем увеличении времени травления наблюдается постепенное уменьшение количества кислорода и кремния, а содержание лития в оставшейся пленке начинает расти. Концентрация кремния во втором слое достаточно высокая, порядка 21-24 %, очевидно, что источником кремния являются непрореагировавшие лиганды LiHMDS , а именно их радикалы $-\text{Si}(\text{CH}_3)$. В работе [80] показано, что при использовании LiHMDS и озона в качестве реагентов AsO , возможно частичное образование SiO_2 , а в работе [81] были получены пленки Li_2SiO_3 с использованием LiHMDS в качестве основного реагента. Использование кремнийсодержащего реагента LiHMDS объясняет наличие большого количества кремния в объеме образцов LNO. Стоит отметить, что на поверхности его концентрация составляет примерно 1-2 ат.% (таблица 27). Присутствие кремния в объеме хорошо соотносится с фазовым составом образцов после отжига и объясняет наличие кристаллических фаз Li_2SiO_3 и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ в пленках LNO и LNO-M (рисунок 51).

После 675 секунд травления (РФЭС) зафиксировано резкое увеличение концентрации никеля, а содержание кремния и лития уменьшается практически до нулевых значений. Соотношение никеля к кислороду становится близким к 1, очевидно, что при данном времени травления обнаруживается слой оксида никеля (слой 1, таблица 29), поэтому дальнейшее травление не является целесообразным.

При определении химического состава в объеме пленки методом TOF-SIMS (рисунок 55) виден переход от слоя оксида никеля к подложке из нержавеющей стали, однозначной границы раздела не обнаружено, следовательно, границу между слоями на рисунке 55 можно рассматривать как приближенную. В переходной области от оксида никеля к SS316 (стали) наблюдается постепенное снижение концентраций ионов Ni^+ , NiO^+ , Li_2O^+ , NiO^- , SiO_2^- и LiO^- , в свою очередь, количество ионов FeO^- увеличивается и достигает максимума примерно на 80 с распыления, таким образом, был обнаружен слой оксида железа, который всегда присутствует на поверхности стали. Дальнейшее травление сопровождается уменьшением содержания FeO^- и увеличением содержания Fe^+ , что означает начало травления стальной подложки.

Примечательно, что в переходном слое наблюдается увеличение концентрации ионов Li^+ , этот эффект может быть вызван диффузией Li^+ в подложку через оксид никеля. Действительно, в работе [80] было показано, что в осажденных по методу МН пленках Li_2CO_3 литий может диффундировать через тонкие слои HfO_2 и ZrO_2 после отжига полученных систем. Более того, в ряде работ [73, 314] показано, что диффузия может происходить даже при относительно низких температурах (225 °C) непосредственно в процессе получения пленок методом АСО. В данных работах последовательный напуск реагентов $\text{Li}(\text{thd})$ и O_3 или LiOtBu и H_2O на ранее нанесенных пленках MnO_2 или V_2O_5 приводил к литированию пленок, а не к образованию слоя Li_2CO_3 .

Для образцов после ТО (LNO-M-800) состав практически не меняется вне зависимости от глубины исследования (рисунки 56 и 57). По данным

РФЭС и TOF-SIMS между слоями нет четких границ, так как при отжиге происходит взаимная диффузия элементов. Небольшие отличия наблюдаются только для поверхностного и объемного слоев. Кислород (11,7–13 %), литий (69–73,4 %), кремний (0,3–0,8 %), никель (2,4–3,9 %) и железо (7–7,8 %) равномерно распределены по всей толщине пленки (таблица 31). Концентрация хрома увеличивается с 0,9 до 2,8 % по мере увеличения времени травления. Углерод в основном присутствует на поверхности, но его концентрация ниже, чем до отжига. Присутствие железа и хрома в пленке, очевидно, вызвано диффузией этих элементов из стальной подложки. Зафиксировано завышенное количество лития вследствие перекрывания уровней $\text{Li}1s$ и $\text{Fe}3p$, достоверное разделение которых затруднено.

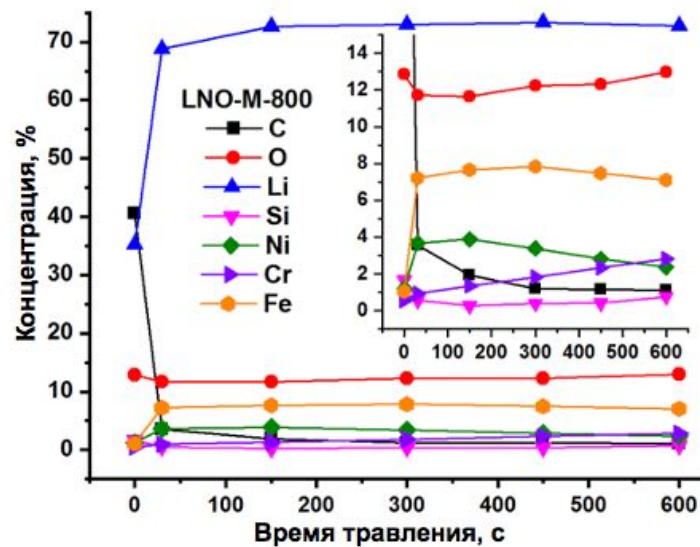
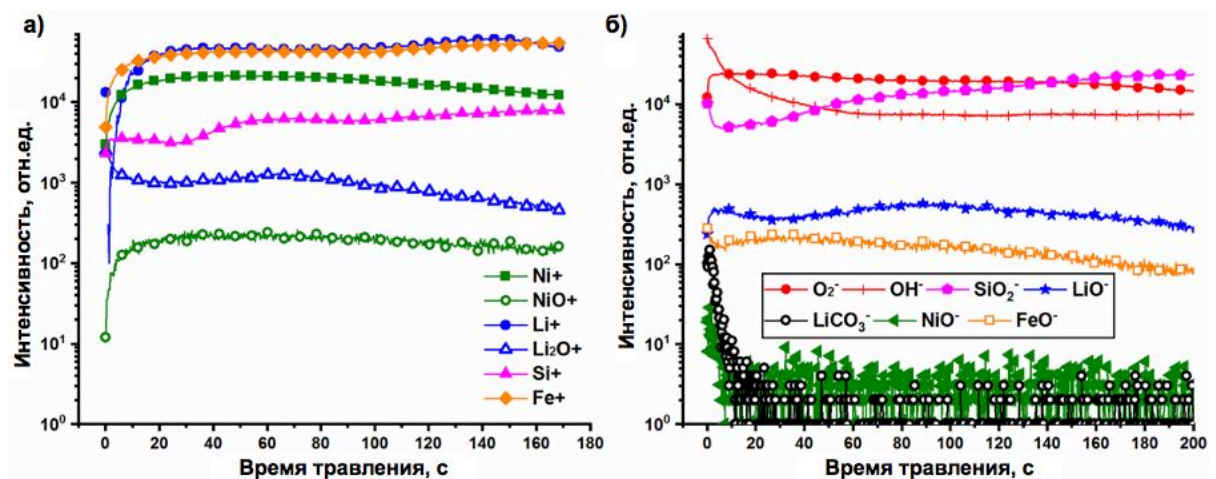


Рисунок 56 – РФЭС спектры по глубине образца LNO-M-800

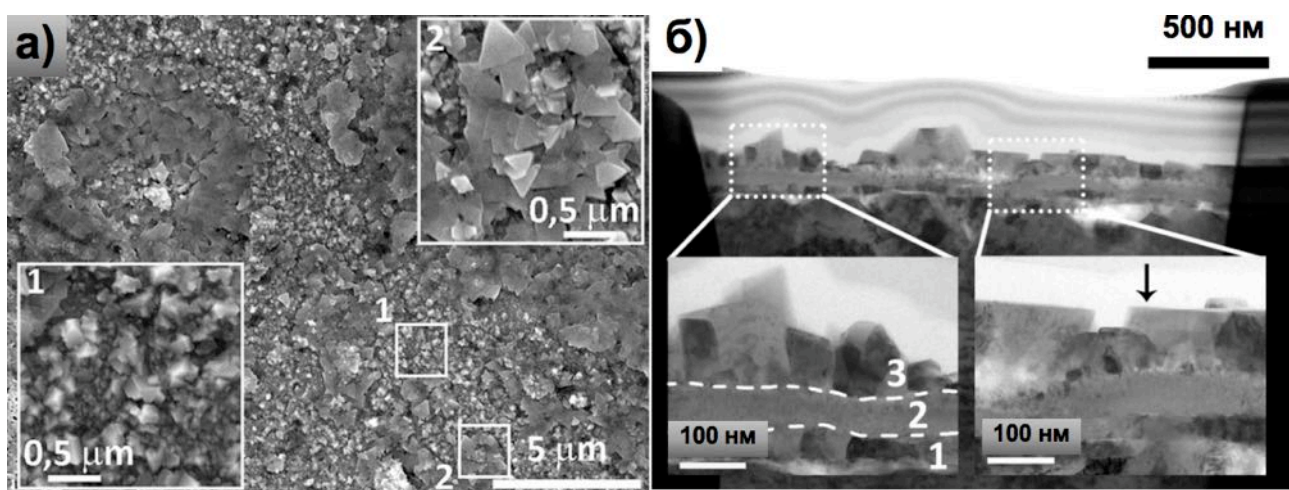


а – спектр положительных ионов; б – спектр отрицательных ионов

Рисунок 57 – Времяпролетная масс-спектрометрия по глубине LNO-M-800

4.2.8 Исследование морфологии, структуры и состава Li-Ni-O после термообработки

Серия образцов LNO-M-800 на подложке SS316 была исследована методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ). На микрофотографиях поверхности (рисунок 58а) наблюдается неоднородное покрытие из двух типов структур: (1) кристаллы размером 50-250 нм (см. вставку 1 на рисунке 58а), которые образуют рыхлую поверхность; (2) кристаллы треугольной формы, размер граней которых составляет 250-500 нм (см. вставку 2 на рисунке 58а). Кристаллы второго типа образуют «ступенчатую» поверхность, а их агломераты распространяются на несколько десятков микрон. Вероятной причиной присутствия двух типов кристаллов на поверхности может быть зернистая структура исходной стальной подложки, приводящая к локальной неоднородности покрытий [315]. «Ступенчатая» поверхность (вставка 2 на рисунке 58а) была выбрана для изготовления ламелл поскольку она содержит крупные кристаллиты с ровными гранями. Подробные СЭМ-изображения процесса подготовки ламелей, выполненные на двухлучевой станции Zeiss Auriga, представлены на рисунке 59.



а – СЭМ изображение морфологии образца; б – ПЭМ изображение поперечного скола образца в светлом поле

Рисунок 58 – СЭМ и ПЭМ поперечного скола образца LNO-M-800

ПЭМ использовали в двух режимах: стандартный режим для получения изображений с высоким разрешением и электронная дифракция выбранных

областей (ДЭ); сканирующей режим для получения карт элементного состава (ЭДС ПЭМ). Изображение, полученное с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в светлом поле, представлено на рисунке 58б, вставки на микрофотографии демонстрируют морфологию при большем увеличении. На левой вставке отмечены три вида слоев покрытия, аналогичные слои также хорошо видны и на правой вставке. Первый слой (черно-белый контраст) – подложка из нержавеющей стали, состоящая из поликристаллов на поверхности. Второй слой (однородный серый контраст) – аморфный слой толщиной 50-80 нм. Третий слой – это катодный кристаллический материал, полученный АСО с последующим отжигом, кристаллиты имеют высоту от 50 до 200 нм.

На рисунке 59а представлено изображение области, используемой для картирования ЭДС, карты распределения Ni, O, Fe, Cr и Si представлены на рисунках 59б-е, соответственно. Равномерное распределение Ni и O в объеме кристалла соответствует результатам РФЭС и TOF-SIMS, описанным ранее для образца LNO-M-800. Исходя из полученных карт распределения элементов, аморфный слой, отраженный на рисунке 58б (слой 2), преимущественно состоит из O, Si и Cr. Предположительно, высокие концентрации кислорода и хрома могут быть вызваны окислением или/и пассивацией нержавеющей стали, описанной в работе [316], а высокое содержание кремния, скорее всего, обусловлено его диффузией из пленки LNO-M при ТО. Данное перераспределение химических элементов по объему пленки объясняет значительное снижение содержания кремния после отжига LNO-M (данные РФЭС таблицы 30 и 31). Карты распределения Fe и Cr демонстрируют результат диффузии данных элементов из подложки в слои LNO-M во время отжига, в целом, это коррелирует с результатами РФЭС и TOF-SIMS.

Изображение с ПЭМ высокого разрешения, полученное из области, обозначенной черной стрелкой в правой врезке рисунка 58б, представлено на рисунке 60. Исходное изображение ПЭМ трудно поддается анализу из-за

неидеальной поверхности и большой толщины ламеллы, на нем наблюдаются только слабые диагональные периодические линии (атомарные плоскости). Для более детального анализа кристаллической структуры образца изображение было обработано с помощью преобразования Фурье, обрабатываемая область отмечена на исходном изображении, а результат обработки отражен на вставке рисунка 60а. После преобразования отчетливо наблюдаются периодическое повторение атомарных плоскостей, для точного расчета параметров решетки использовался ДЭ с диаметром апертуры 80 нм. Результаты ДЭ, полученные для области, показанной на вставке рисунка 60а, представлены на рисунке 60б.

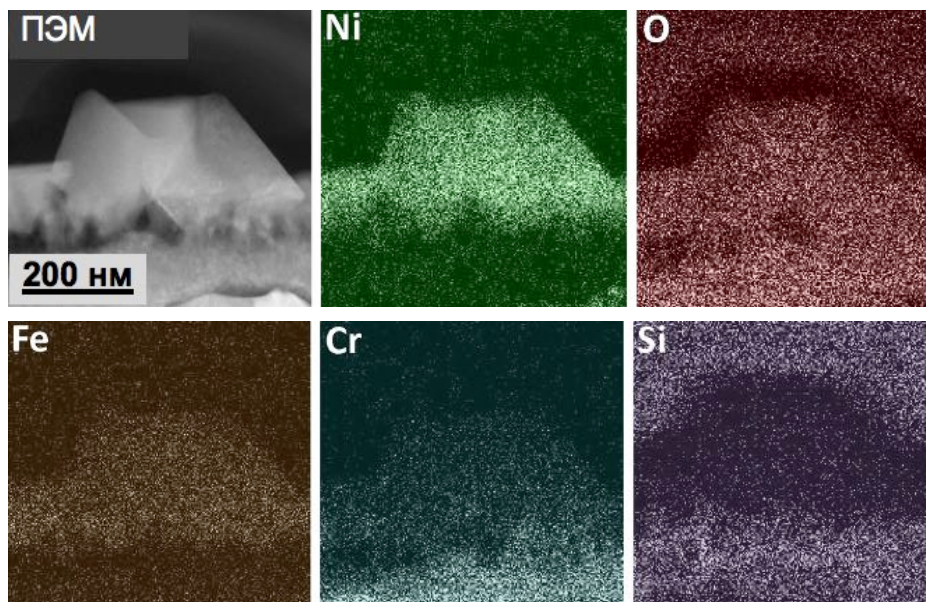
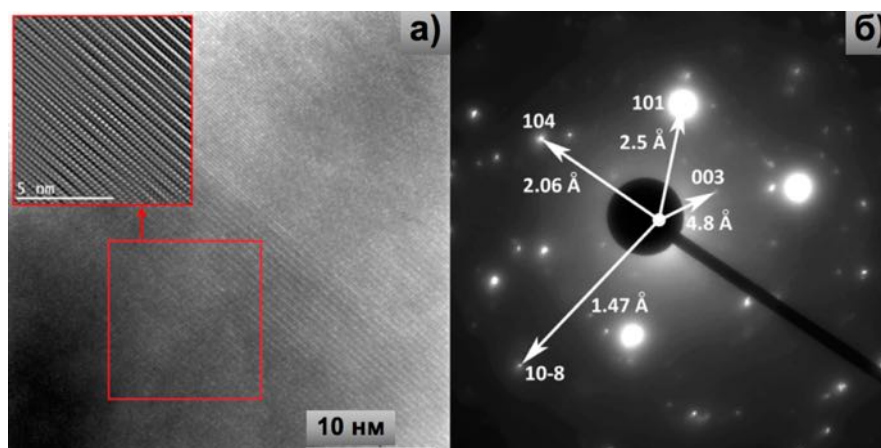


Рисунок 59 – ПЭМ изображение области образца LNO-M-800 и карты распределения элементов Ni, O, Fe, Cr, и Si в данной области



а – ПЭМ высокого разрешения и обработанная преобразованием Фурье область; б - ДЭ
Рисунок 60 – ПЭМ и ЭД образца LNO-M-800

Для трех наборов, отмеченных на рисунке 60б рефлексов, были рассчитаны межплоскостные расстояния, которые соответствуют структуре катодного материала LiNiO_2 с плоскостными направлениям (003), (101) и (104), равные 4,78, 2,47 и 2,06 Å, соответственно (таблица 32). Четвертое плоскостное направление также может быть связана с набором плоскостей LiNiO_2 : (10-8) или (2-10). Однако слоистые структуры наблюдались не на всех изображениях ПЭМ. К сожалению, метод ДЭ не помог идентифицировать примесные фазы, более того, присутствие Fe и Cr в слоях LNO-M-800 (см. рисунок 59г и 59д), скорее всего, искажает параметры решетки и усложняет процесс идентификации фазового состава. Учитывая результаты РФА (рисунок 51), по которым была выявлена фаза NiO в образце LNO-M, и межплоскостные расстояния, полученные по данным ДЭ, была составлена сравнительная таблица 32, которая отражает степень близости межплоскостных расстояний для оксида никеля и никелата лития.

Таблица 32 – параметры кристаллических решеток NiO и LiNiO_2

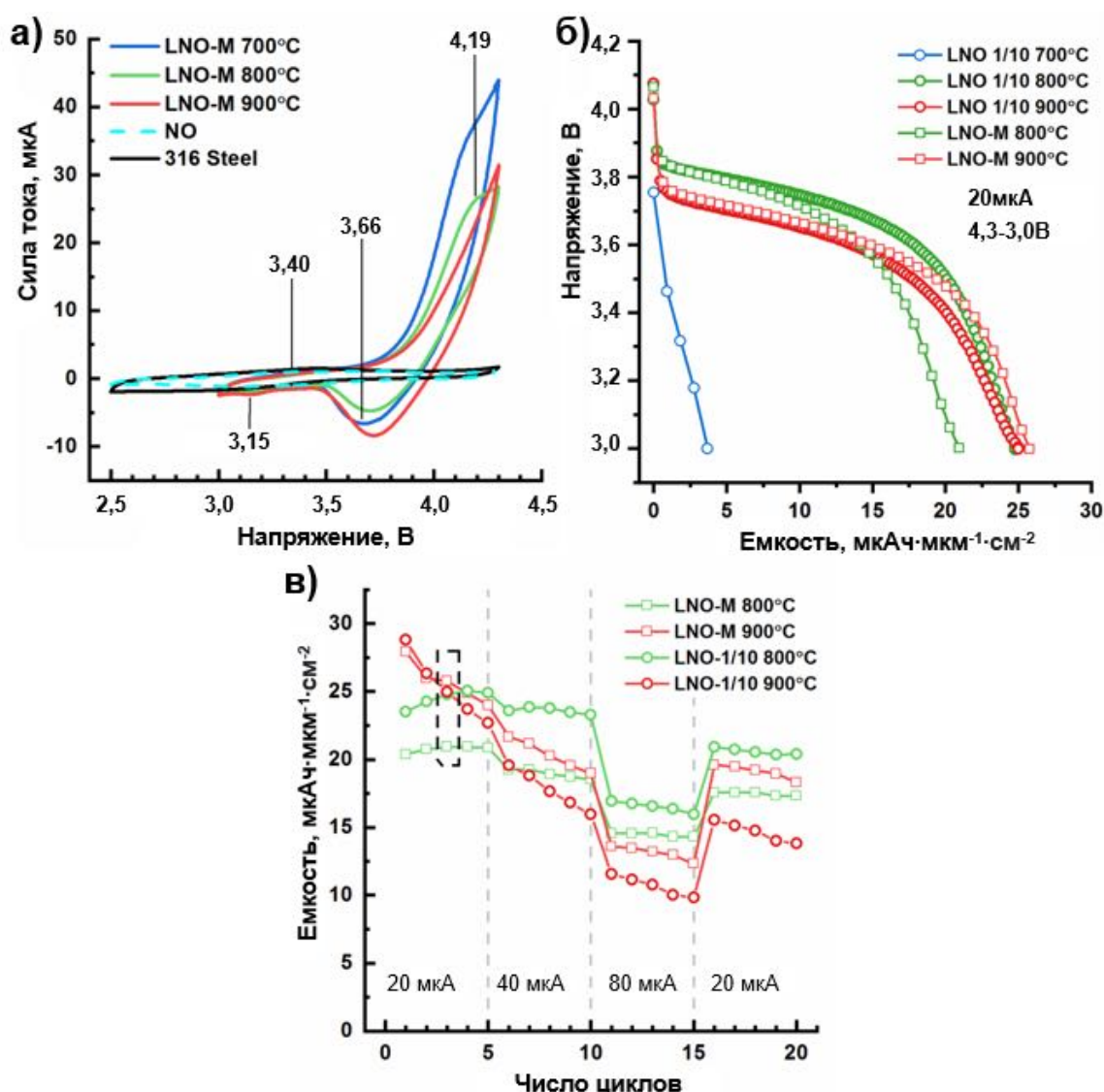
NiO			LiNiO_2		
hkl	d, Å	Интенсивность, %	hkl	d, Å	Интенсивность, %
(111)	2,43	65	(003)	4,78	100
(200)	2,1	100	(101)	2,47	37
(220)	1,48	48	(104)	2,06	70
			(107)	1,59	12
			(10-8)	1,46	16
			(2-10)	1,45	16

4.2.9 Электрохимические исследования тонкопленочных катодных материалов

Для изучения электрохимических характеристик были использованы пленки, полученные на стальной подложке, результаты всех электрохимических исследований отражены на рисунке 61.

Образцы LNO-M-700, LNO-M-800, LNO-M-900, Ni-O и стальная подложка (SS316) были исследованы с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рисунок 61а). Площади под кривыми анодного и

катодного полуциклов для образцов Ni-O и SS316 были сопоставимы между собой, что указывает на хорошую обратимость электрохимических процессов. Максимальные усиления тока, наблюдаемые катодной на и анодной кривых для SS316, составляют 1,5 мкА (3,5 В) и 2,0 мкА (3,0 В) соответственно. Образцы LNO-M-800 показали большие интегральные площади для анодного и катодного полуциклов по сравнению с исходной сталью и NiO, также по сравнению с данными образцами положения максимумов усиления тока на катодной и анодной кривых смещаются до 4,3 В (20-26 мкА) и 3,75 В (5-10 мкА), соответственно.



а – ЦВА; б – разрядные кривые; в – зависимость емкости от силы тока разряда
Рисунок 61 – Результаты электрохимических исследований

Если учитывать наличие в объеме синтезируемой пленке таких элементов, как литий, кремний, железо и никель (по данным РФЭС), то можно предположить, что в покрытии присутствует несколько электрохимически активных фаз. Наиболее вероятными фазами являются LiNiSiO_4 (усиление тока на анодной кривой (АК): 3,2 В, 3,4 В; усиление тока на катодной кривой (КК): 3,0 В, 2,6 В [317]) и LiFeSiO_4 (АК: 3,15–3,5 В, КК: 2,55–2,77 В [317]). Однако, усиления тока на кривых ЦВА при потенциалах, описанных в литературе, не наблюдались, что связано с отсутствием этих фаз в составе синтезированного катодного материала. Появление нескольких максимумов (АК: 3,53, 3,67, 4,0 и 4,2 В; КК: 4,1, 3,87 и 3,54 В [318]) на кривых ЦВА характерно для чистого LiNiO_2 . При наличии в структуре пленки примесных электрохимически активных элементов, окислительно-восстановительные процессы были бы заметны на ЦВА, например, при исследовании образцов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ усиление тока было обнаружено на АК: 4,3 В ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$); и КК: 4,2 В ($\text{Ni}^{4+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$), 3,75 В ($\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$) [319]. Положения усиления тока, наблюдаемые на кривых ЦВА (рисунок 61а), позволяют предположить, что полученная зарядная и разрядная емкости – результат электрохимической активности никелата лития, проявляющийся за счет обратимого изменения степени окисления никеля. NiO проявляет низкую электрохимическую активность при 2,5–4,3 В (о чем свидетельствует низкий прирост тока образца NO на кривых ЦВА, продемонстрированных на рисунке 61а) и не вносит существенного вклада в итоговую емкость покрытий.

С целью исключения влияния разницы толщин пленок на емкость покрытий при анализе нескольких видов образцов, все абсолютные значения разрядной емкости были нормированы на объем покрытия ($\text{мкм} \times \text{см}^2$). Образцы LNO-1/10, отожженные при температуре 400–600 °С, не показали значимой разрядной емкости, поэтому не отображены на графиках рисунков 61б и 61в, значительная разрядная емкость наблюдалась для образцов с термической обработкой при температурах 700 °С и более. Для образцов LNO-1/10 с ТО при 700 °С характерно квазилинейное падение напряжения с уменьшением емкости (синяя кривая, рисунок 61б), форма кривой похожа на

разрядную кривую конденсатора, для которого характерны физические процессы десорбции заряженных частиц в ходе разряда. Вероятно, наблюдаемый эффект может быть вызван недостаточной температурой ТО или низким содержанием никеля в покрытии типа LNO-1/10. Повышение температуры отжига образцов LNO-1/10 до 800 °С сопровождается изменением вида кривых разряда (анализ которых произведен ниже) и, как следствие, повышением разрядной емкости. Последующее повышение температуры ТО до 900 °С не привело к значительному увеличению разрядной емкости, из чего следует, что электрохимически активная фаза никелата лития, вероятно, образуется при температурах ТО около 800 °С.

На разрядных кривых образцов LNO-1/10-800, LNO-1/10-900, LNO-M-800 и LNO-M-900 (рисунок 61б) можно выделить два участка, которые отличаются углом наклона кривых при их аппроксимации на данных участках: в первой секции наблюдается постепенное снижение напряжения в процессе разряда (по мере увеличения емкости разряда); во второй секции происходит резкое снижение напряжения с минимальным изменением емкости. Подобная форма разрядных кривых является классической для литированных оксидов переходных металлов типа $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (где $a+b+c=1$), в том числе и для LiNiO_2 [249].

Результаты, описанные выше, показали, что образование электрохимически активной фазы в сериях образцов LNO-1/10 и LNO-M происходит в следствие их ТО. Для всех исследованных образцов с увеличением тока разряда наблюдалось снижение разрядной емкости (рисунок 61в), при максимальной силе тока разряда (80 мкА) разрядная емкость варьировалась в диапазоне 10-17 мкАч·мкм⁻¹·см⁻² (20-30С). Последующее уменьшение разрядного тока до 20 мкА приводило к увеличению разрядной емкости, хотя наблюдаемые значения были меньше, чем при соответствующем токе в начале циклирования. В целом, синтезированные с применением метода МН пленки демонстрируют хорошую циклическую активность даже при высоких плотностях тока разряда.

Для сравнения полученных результатов удельных электрохимических характеристик с уже имеющимися был проведен анализ литературных данных. В таблице 33 приведены значения абсолютной и удельной объемной (рассчитанной с учетом плотности объемного катодного материала и нормированной на толщину пленки – 1 мкм и площадь пленки – 1 см²) емкостей катодных материалов при их циклики в диапазоне от 2,8 до 4,2 В. Удельная емкость пленок, полученных в данной работе, варьировалась в диапазоне 20-26 мкАч·мкм⁻¹·см⁻² и соответствовала интервалу емкостей других катодных материалов, полученных с использованием МН.

Таблица 33 – Сравнение электрохимических характеристик электродов

Образцы	С _{абс} , мкАч	С _о , мкАч·мкм ⁻¹ ·см ⁻²	Толщина, нм	I _р , мкА//С _р
Порошки				
LiCoO ₂ [320]	15,30	78,3	100	-//0,2С при 3,0–4,3 V
LiFePO ₄ [321]	10,58	54		-//0,1С
LiMn ₂ O ₄ [322]	10,07	51,4		-//1,0С
LiNiO ₂ [323]	20,1	103		-//0,5С
Тонкие пленки				
LiCoO ₂ [87]	3,2	27	60	0,5 мкА//0,35С
LiFePO ₄ [324]	0,57	10,9	55	1 мкА//-
FePO ₄ [188]	9,35	47,7	46	181 мкА/г//1С
Li _x Mn ₂ O ₄ [86]	16,7(230 мкАч/г)	98,9	≥86	50 мкА//3С при 2,5–4,5 V
	9,06(125 мкАч/г)	53,75		200 мкА//14С при 2,2–4,5 V
LNO-1/10, 800 °С	2,8	24,3	58*	20 мкА//6,9С
LNO-1/10, 900 °С	3,0	26,3	58*	20 мкА//6,3С
LNO-M, 800 °С	3,6	20,7	88*	20 мкА//5,3С
LNO-M, 900 °С	4,5	26	88*	20 мкА//5,5С

Примечание: С_{абс} – абсолютное значение ёмкости; С_о – емкость пленки толщиной 1 мкм и площадью 1 см²; I_р – сила тока разряда; С_р – сила тока, необходимая для полного разряда аккумулятора за один час; С – удельная емкость, мкАч/г.

Для большинства работ по получению катодных материалов методом МН наблюдается заниженная удельная разрядная емкость в сравнении с модельными объемными катодными материалами того же состава (порошки в таблице 33). Меньшая емкость может быть обусловлена меньшей фактической плотностью пленки (по сравнению с объемным материалом), наличием

примесей, несовершенством структуры и применением высоких токов разряда, при которых удельные емкостные характеристики значительно снижаются.

Для расчета удельной объемной емкости катодов в таблице 33 были использованы следующие данные: LiNiO_2 – 215 мкАч/г [323], плотность – 4,77 г/см³; LiCoO_2 – 155 мкАч/г [320], плотность – 5,05 г/см³ [325], LiFePO_4 – 150 мкАч/г [321], плотность – 3,6 г/см³; LiMn_2O_4 – 120 мкАч/г [322], плотность – 4,28 г/см³).

4.2.10 Заключение по разделу 4.2

Исследование получения пленок *катодного материала* системы литий-никель-кислород с использованием метода молекулярного наслаивания и применением металлоорганических реагентов LiHMDS, NiCr₂ и удаленной кислородной плазмы. Использование суперциклов не позволяет получить никелат лития в следствии отсутствия наслаивания никельсодержащего слоя на поверхности литийсодержащего. Существенное количество кремния (порядка 20 ат.%), поступающего из литиевого реагента, в ходе отжига при температуре 800 °С появляется в виде кристаллических фаз силикатов лития (Li_2SiO_3 и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Использование многослойного подхода с последующим отжигом при 800 °С в течение 10 минут приводит к образованию фаз силикатов и силицидов лития с сохранением фазы оксида никеля. Методом электронной дифракции на стали показано присутствие кристаллитов LiNiO_2 . Химический состав до отжига соответствовал программе синтеза, после отжига состав стал однородным по все толщине пленки с появлением примесных элементов стальной подложки. Формы разрядных кривых и кривых ЦВА оказались характерными для электрохимической активности литированных оксидов переходных металлов, в частности, никелата лития. Значения удельной емкости для отожженных материалов находятся в диапазоне 20-26 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (при токах разряда 5-7С). В результате проведения исследований был разработан общий подход по получению катодных материалов на базе никелата лития: нанесение слоя переходных

металлов с контролируемым их соотношением, литийсодержащего слоя и с последующей термообработкой (ТО). Исследование показало необходимость использования диффузионного барьерного покрытия между материалами катода и подложки, в качестве которого хорошо проявил себя слой хрома.

4.3 Исследование процесса формирования системы Li-O с применением LiO^tBu

4.3.1 Анализ литературных данных по получению покрытий системы Li-O с LiO^tBu

Исследования химического состава положительных электродов, полученных с использованием LiHMDS, показали присутствие атомов кремния в объёме наращиваемого покрытия. С применением рентгенофазового анализа в составе электродов были обнаружены фазы силикатов лития (Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), таким образом при использовании LiHMDS и попытках получения никелата лития протекают процессы, ведущие к появлению кремния в электродах. Ввиду того, что кремний входит в состав LiHMDS и может снижать электрохимическую активность за счет образования примесных фаз, было принято решение рассмотреть возможность использования бутоксида лития (LiO^tBu) для получения тонкопленочных электродов.

Согласно проведенному анализу литературы (параметры синтеза приведены в таблице 34), в случае использования LiO^tBu в качестве литийсодержащего реагента для достижения достаточного давления его паров необходимо нагревать испаритель до более высоких температур, 140-180 °C. С целью увеличения концентрации паров литийсодержащего реагента создание пленок может проводиться при более высоких степенях откачки реактора ($2 \cdot 10^{-6}$ Торр или $2,7 \cdot 10^{-4}$ Па) [326]. Для получения пленок, включающих в свой состав литий и кислород, в качестве второго реагента может быть использована кислородная плазма или пары воды, при этом температура проведения синтеза варьируется в диапазоне 50-325 °C. При использовании кислородной плазмы в качестве второго реагента для температур синтеза ниже

250 °С средний прирост за цикл составляет 0,4-0,8 Å/цикл [326, 327], в интервале температур 250-300 °С средний прирост за цикл может достигать 1,7 Å/цикл [328]. В случае использования в качестве второго реагента паров воды было показано, что средний прирост за цикл находится в пределах 0,1-0,2 Å/цикл, и практически не изменяется в интервале температур 100-300 °С.

Таблица 34 – Реагенты и параметры синтеза литийсодержащих пленок

Второй реагент	Время, с t _A /t _p /t _B /t _p	T _{исп.А}	T _{реакт}	Подложка	СПЦ	Соединения	Ссылка
					Å/цикл		
O ₂ плазма	6/2/4,5(2,5)/2	140	50-250 250-300	TiN/Si	0,82 0,8-1,7	Li ₂ CO ₃ (LiOH)	[327]
O ₂ плазма	3/-/20/-	165	225-300	Si	0,4	Li ₂ O, LiOH, Li ₂ CO ₃	[325]
H ₂ O (CO ₂)	3/60/1/60 (1/60)	165	225	Кварц (QCM)		LiOH (Li ₂ CO ₃)	[95]
H ₂ O (TiCl ₄)	8/8/4/8	130*	225	Si, Pt/Si	0,5-2,0	LiOH (Li _x Ti _y O _z)	[329]
H ₂ O (Ti(O _i Pr) ₄)	8/12/1/8				0,4-0,8	LiOH (Li _x Ti _y O _z)	
H ₂ O	5/5/2/5	140	225	Кварц (QCM)	1,5	LiOH (LiAlO _x)	[329]
H ₂ O (CO ₂)	6/2/4/4,5(2/2)	140	50 100-300	TiN/Si	0,18 0,7-0,5	Li ₂ CO ₃	[327]
H ₂ O	3/-/0,06/-	165	225-300	Si	0,12	Li ₂ O, LiOH	[325]
H ₂ O (Nb(OEt) ₅)	1/15/1/15	170	235	Si, УНТ	1,7 0,5	Li/Nb (1/1) Nb ₂ O ₅	[84]
(CH ₃ O) ₃ PO	2/2/2/2 4/4/4/4	90-110*	225-300	Si (111) стекло	0,6-0,7 0,8-1,0	Li ₃ PO ₄	[330]
(CH ₃ O) ₃ PO	n/15/n/15, n=1, 2, 4	180	250-325	Si (100) стекло	0,57-0,74	Li ₃ PO ₄	[93]

Примечание: T_{исп.А} – температура нагрева бутоксида лития; УНТ – углеродные нанотрубки; QCM – кварцевые микровесы; * – тип испарителя «open boat».

Точное определение продуктов, полученных при наращивании покрытий с использованием только литийсодержащих и кислородсодержащих реагентов (пары воды, кислородная плазма) затруднено ввиду активного

взаимодействия Li_2O , LiOH с воздушной атмосферой. В работе [326] проводился анализ, полученных покрытий без контакта с воздухом, с применением РФЭС было установлено, что при использовании бутоксида лития и кислородной плазмы (температура 225°C) на поверхности покрытий элементы Li, O и C образуют Li_2CO_3 и Li_2O . При применении бутоксида лития и паров воды [330] и проведении наращивания при температуре меньше 240°C углерод на поверхности отсутствует, литий и кислород находятся в состояниях, характерных для LiOH . При температурах синтеза выше 240°C на поверхности покрытий преобладает Li_2O , но также присутствует LiOH . Также при проведении синтеза с использованием LiO^tBu и H_2O в работе [74] наблюдалось удержание физически адсорбированной воды на поверхности модифицированных литий-оксидными структурами подложек даже при повышенных температурах (225°C [74]). Данный эффект может приводить к неконтролируемому росту плёнок. Для улучшения контроля наращивания покрытий было принято решение использовать LiO^tBu и кислородную плазму.

4.3.2 Оценка СПЦ покрытий системы Li-O с LiO^tBu

Средний прирост за цикл (СПЦ) является важной величиной, на основании которой выбирают количество циклов, необходимых для получения пленки заданной толщины, также при синтезе многокомпонентных систем на основании СПЦ отдельных простых составов пленок выбирается их соотношение в суперцикле или в многостадийном синтезе. Одними из факторов, оказывающих влияние на средний прирост за цикл, являются стадия напуска паров реагента (контролируемый параметр – время напуска) и стадия удаления избытка физически адсорбированного реагента (контролируемый параметр – время продувки).

При фиксированном времени обработки плазмой (5 с – напуск, 10 с – продувка) было изучено влияние режима обработки парами LiO^tBu : время напуска в реактор и время удаления избытка реагента (рисунок 62). На графике видно, что при стандартной процедуре (открытие клапана на 3 секунды) СПЦ

выше, чем при использовании форсированного режима (Picohot™ Boosting). Полное время проведения стадии напуска паров при форсированном режиме равно или превышает время напуска при стандартной процедуре. Следовательно, для увеличения СПЦ пленки в данном случае лучше использовать стандартную процедуру. Абсолютное отклонение в значениях толщин (градиент толщины) было ниже в случае применения форсированного режима, однако, относительные значения были сопоставимы для точек при 10 и 15 секунд.

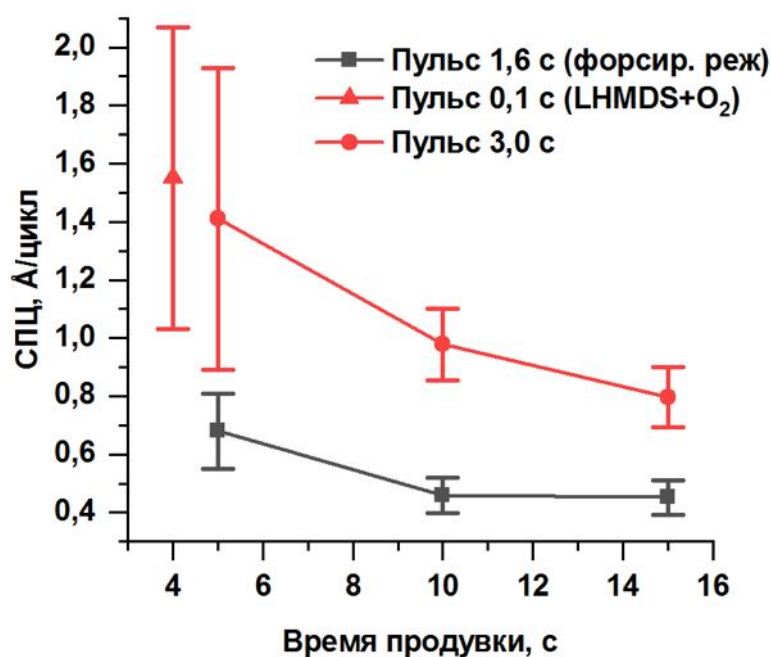


Рисунок 62 – Влияние режимов напуска паров буюксида лития (стандартный, форсированные) и времени продувки на СПЦ

Для оптимизации времени синтеза и для достижения удовлетворительной равномерности нанесения был выбран стандартный режим напуска паров в течение 3 секунд и время продувки 10 секунд. При данном режиме средний прирост за цикл составляет $1,1 \pm 0,15$ Å/цикл, что меньше, чем при получении пленок с использованием LiHMDS (режим: 0,1/4/15/5; при котором средний прирост за цикл составляет $1,56 \pm 0,49$ Å/цикл и обозначен красным треугольником на рисунке 62).

4.4 Исследование возможности получения покрытий Li-Ni-O с использованием LiO^tBu при применении подхода суперциклов

С целью удаления примеси кремния и получения более чистых пленок была получена и изучена серия образцов, в ходе получения которых вместо LiHMDS применяли LiO^tBu. Параметры отдельных циклов и программа проведения синтеза многокомпонентных пленок представлены в таблицах 35 и 36.

Таблица 35 – Условия проведения синтеза оксидов лития и никеля

Вещество	Прекурсор А	Прекурсор Б	Время t1/t2/t3/t4	T _{исп} , °C	T _{реакт} , °C	СПЦ, Å/цикл
NiO	NiCp ₂	O ₂ плазма	1/10/15/5	110	300	0,1-0,2
Li ₂ O	LiHMDS		0,1/6/15/5	160		1,56
	LiO ^t Bu		3/10/15/5	220		1,1

Средний прирост за суперцикл по данным эллипсометрии оказался ниже ожидаемого на основании числа циклов и среднего прироста (таблица 36). Следовательно, при использовании суперциклов наблюдается замедленный СПЦ. При применении бутоксида лития разница между ожидаемой величиной и фактической была больше, чем у пленок, полученных с использованием LiHMDS.

Таблица 36 – Программа синтеза системы Li-Ni-O

Образец	Реагент	Кол-во Ц		Число СЦ/ Ц	СПЦ, Å/цикл			
					Ожидаемый		Эллипсометрия	
		Li-O	Ni-O		СПСЦ	СПЦ	СПСЦ	СПЦ
LNO-1/10	LiHMDS	1	10	250/2772	2,56	0,23	2,32	0,21
LNO-1/30	LiHMDS	1	30	175/5250	4,56	0,14	3,06	0,1
L _b NO-1/10	LiO ^t Bu	1	10	320/3520	3,11	0,28	1,68	0,15
L _b NO-1/30	LiO ^t Bu	1	30	20/620	7,1	0,23	2,2	0,07
L _b NO-1/30	LiO ^t Bu	1	30	100/3100	7,1	0,23	0,63	0,02

Примечание: СЦ – суперцикл, Ц – цикл

Согласно результатам обработки РФЭС спектров, в составе покрытия L_bNO-1/10 присутствуют углерод, кислород, литий и небольшие количества никеля (таблица 37). На C1s спектре (рисунок 63) без травления присутствуют

два максимума, соответствующих углероду в составе групп с С-С и С-Н связями (284,8 эВ), а также углероду, образующему связь с кислородом (CO_3^{2-} , COOH – 289,5 эВ). По мере травления интенсивность максимума при 284,8 эВ снижается (рисунок 63 – 30 с, 500 В), а после травления в течение 30 с при ускоряющем напряжении 3 кВ он практически не проявляется. В ходе травления в течение 30 с при ускоряющих напряжениях 500 В и 3 кВ интенсивность максимума при 289,5 изменяется незначительно, но при дальнейшем травлении (рисунок 63 – 240 с, 3 кВ) доля углерода, образующего связи с кислородом, также снижается. Из-за отсутствия в анализируемом объеме углерода, образующего связь С-С (284,8 эВ, рисунок 63 – 240 с, 3 кВ), относительно которого производится калибровка положения максимумов на спектре могут смещаться.

Таблица 37 – Химический состав LbNO-1/10

Режим	C	O	Li	Ni	Li/O	Li/C
	ат. %					
0 с	23,9	28,4	47,7	–	1,7	2,0
30 с, 500 В	18,6	28,3	53,1	–	1,9	2,9
30 с, 3 кВ	11,3	33,3	55,4	–	1,7	4,9
240 с, 3 кВ	5,3	29,4	65,0	0,32	2,2	12,4

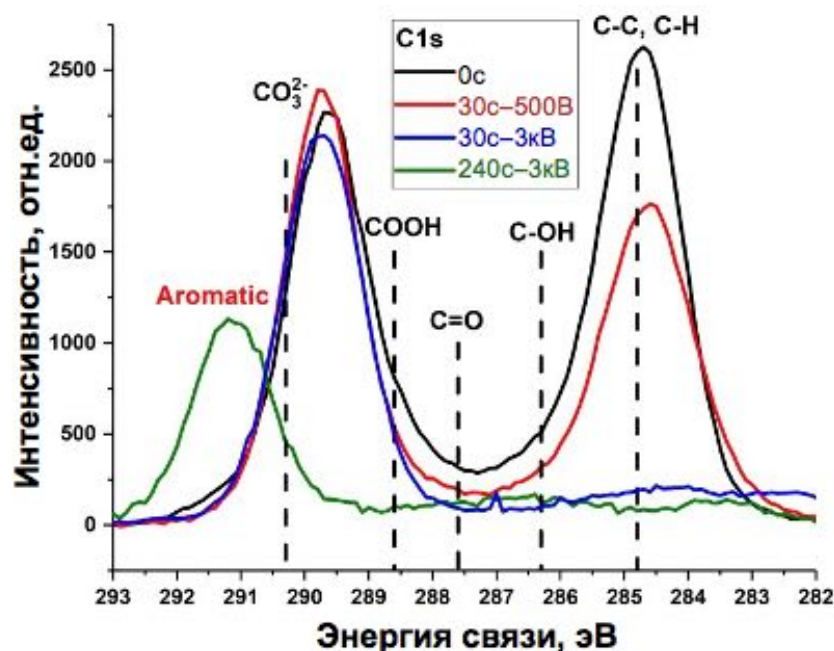
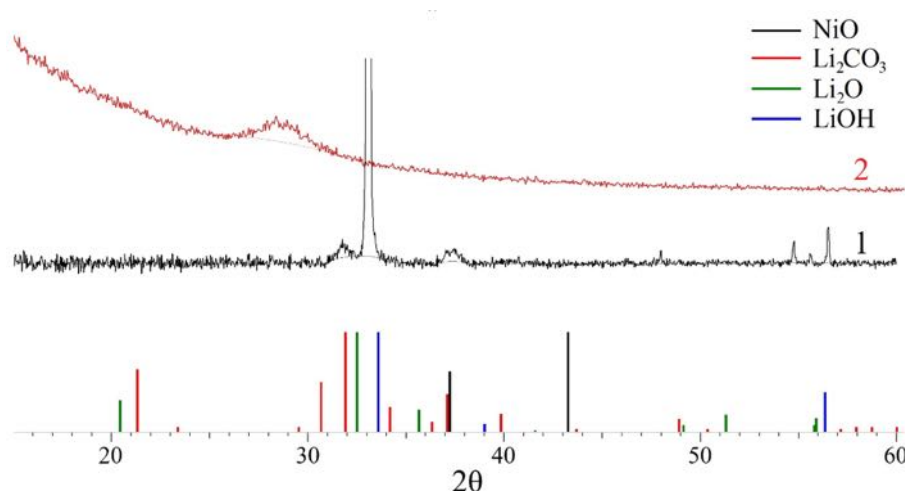


Рисунок 63 – C1s спектры РЭФС образца LbNO-1/10

По мере увеличения времени травления концентрация лития увеличивалась. Литий, преимущественно находящийся в составе Li_2O , Li_2CO_3 и LiOH . Аналогичная форма спектра наблюдалась при получении пленок с применением LiHMDS. Соотношение Li/O колеблется в диапазоне 1,7-2,2, в том время как соотношение Li/C увеличивается по мере травления пленки. Из этого следует, что в пленке присутствуют Li_2O (частично LiOH) и Li_2CO_3 , но по мере продвижения в глубину пленки доля карбоната снижается.

Проявление никеля наблюдается только после травления в течение 240 с, при этом концентрация его незначительна. Следовательно, как и при синтезе с использованием LiHMDS в качестве литийсодержащего реагента при использовании суперциклов, наращивание никельоксидных структур практически не происходит. Вероятно, существенное отклонение расчетных значений среднего прироста за цикл от измеренных эллипсометрией связано с практическим отсутствием роста никельоксидных структур.

На дифрактограмме для образца $\text{L}_\text{b}\text{NO}-1/10$ (рисунок 64, спектр 1) были обнаружены максимумы слабой интенсивности при 32° и $37,5^\circ$, которые, вероятно, свидетельствуют о присутствии кристаллической фазы карбоната лития. При использовании LiHMDS и аналогичной программе синтеза образующиеся пленки были преимущественно рентгеноаморфными (рисунок 64, спектр 2).



номера карточек: Li_2CO_3 – PDF 00-001-0996, Li_2O – PDF 00-012-0254, NiO – PDF 00-004-0779, LiOH – PDF 01-076-0911

Рисунок 64 – Рентгенограммы образцов (1) – $\text{L}_\text{b}\text{NO}-1/10$ и (2) – $\text{LNO}-1/10$

При синтезе с использованием подхода суперциклов, замена LiHMDS на LiO^tBu приводит к снижению СПЦ пленок, но при этом при применении обоих литийсодержащих реагентов характерно практически отсутствие роста никельоксидных структур.

4.5 Получение покрытий Li-Ni-Co-O при мультислойном подходе

Ранее было установлено, что при использовании повторения линейной комбинации циклов (суперциклов) синтезов оксида лития и оксида никеля, содержание никеля в синтезированных пленках существенно меньше ожидаемого. В этой связи для получения литированного смешенного оксида никеля-кобальта на образец смешанного оксида наносили оксид лития с использованием LiO^tBu в качестве литийсодержащего и пассивировали его слоем оксида кобальта (100 циклов), после чего полученную мультислойную пленку отжигали при температуре 800 °С.

Литий оксидные структуры получали в результате последовательной обработки подложки парами LiO^tBu и O₂ плазмы, при температуре 300 °С. Длительность стадий напуска и продувки составляла 3/10/15/5 секунд. Для пассивации поверхности по окончании нанесения оксида лития проводили наращивание оксида кобальта. В отличие от алюминия, кобальт способен образовывать электрохимически активное соединение и за счет изменения степени окисления при заряде/разряде данное соединение потенциально способно вносить вклад в общую электрохимическую ёмкость. Параметры напуска и продувки при синтезе оксида кобальта составляли 1/10/15/5 секунд. Режимы синтеза были выбраны на основании результатов исследований получения пленок оксида лития и оксида кобальта.

В соответствии с микрофотографиями СЭМ (рисунок 65) на поверхностях образцов прослеживается рельеф, однако, ввиду малой контрастности изображений, полученных в режиме вторичных электронов, участки с большим перепадом высот отсутствуют. Изображение того же

участка поверхности, полученное в режиме обратно отраженных электронов, равномерное. Исходя из данного анализа микрофотографий, можно заключить, что полученное покрытие является сплошным.

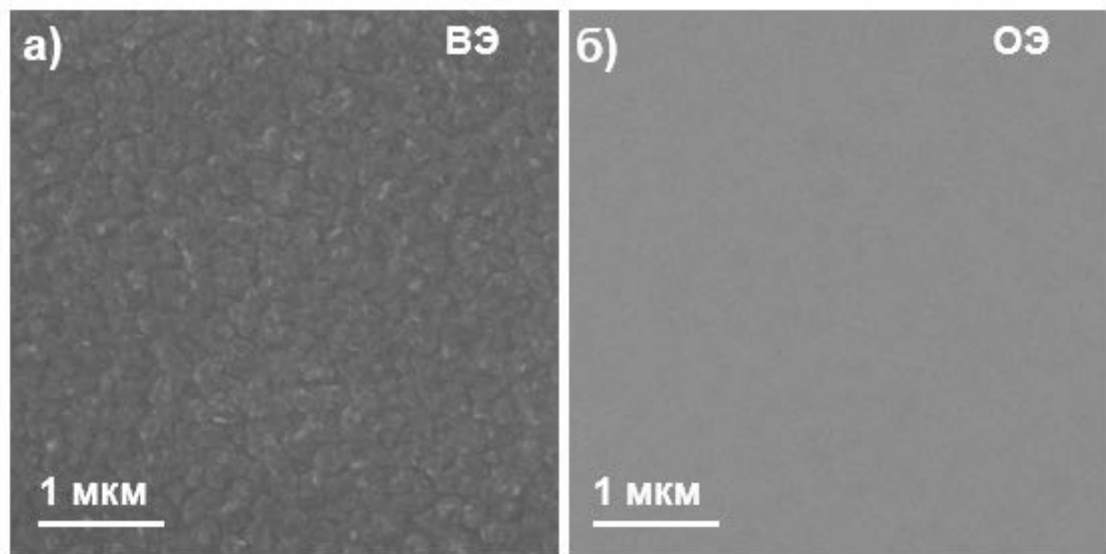


Рисунок 65 – Снимок поверхности образца LiNbO_3 -5/1 в режимах вторичных (а) и обратноотраженных (б) электронов

С целью определения распределения элементов по глубине пленки был проведен РФЭС анализ до и после травления ионами аргона (3 кэВ) через различные промежутки времени (рисунок 66). Параметры синтеза слоя оксидов переходных металлов характеризовались эквивалентными напусками никелоцена и кобальтоцена в составе суперцикла.

Спектр РФЭС до травления характеризует состав и строение внешних слоев пленки, включая углеводородные загрязнения и примесь карбоната лития, образующегося при взаимодействии оксида лития с атмосферой. Спектры, полученные в течение 30–210 секунд травления, характеризуют область оксида лития с примесью оксида кобальта. Кобальт проявляется явно на большей глубине, исходя из того, что ожидаемая толщина наращиваемой пленки оксида кобальта равна 2,5 нм и что содержание, выраженное в атомных процентах, ниже ожидаемого для пленки оксида кобальта толщиной 2,5 нм, нанесенной на литий-оксидные структуры. Можно предположить, что при осуществлении процесса наращивания покрытия, кобальт диффундирует в

глубину пленки, тогда как атомы лития, наоборот, перераспределяются в сторону поверхности. Отмеченная тенденция может быть обусловлена большей плотностью оксида кобальта по сравнению с плотностью оксида лития. Также, в связи с обнаружением оксида кобальта в верхних слоях пленки, можно сделать вывод о том, что оксид кобальта имеет лучшие параметры роста на поверхности литий-кислородных слоев по сравнению с оксидом никеля.

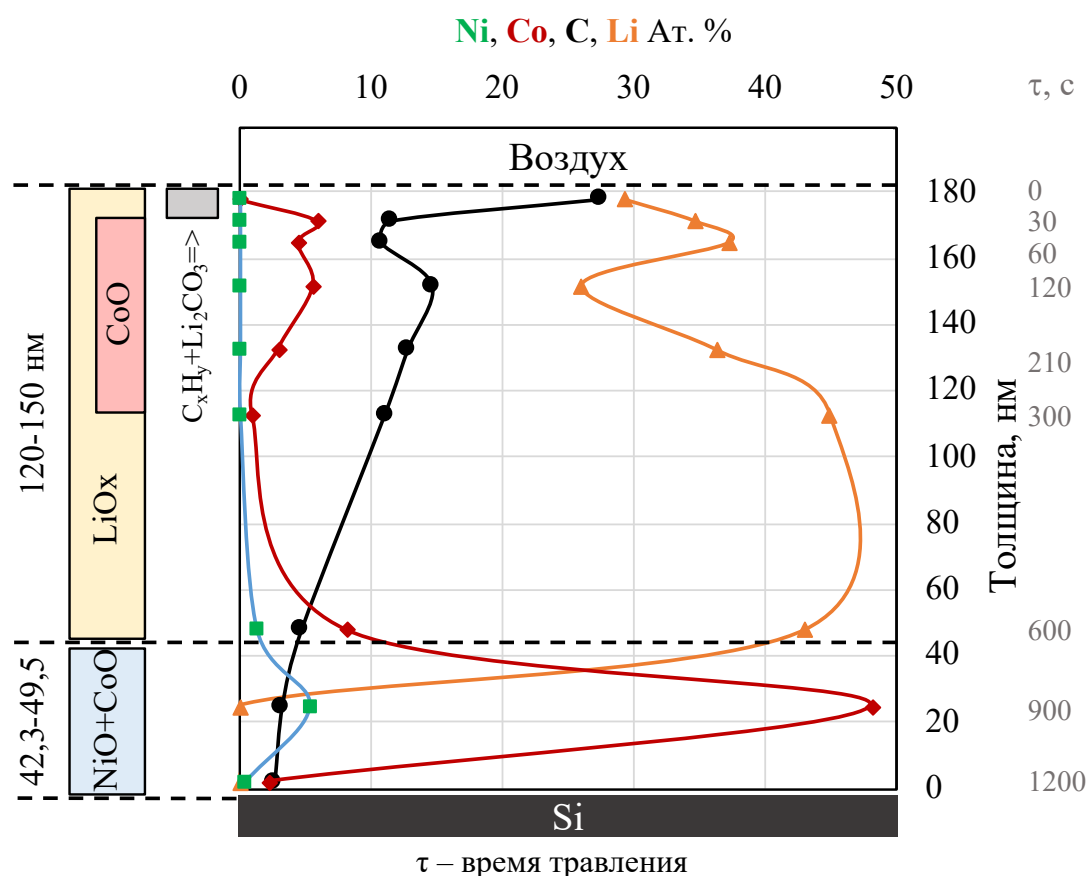


Рисунок 66 – Изменение элементного состава образца LNCO-1/1 при его травлении от 0 до 1200 секунд

После травления в течение 300 секунд концентрация кобальта снижается практически до нуля, но при последующем дополнительном травлении в течение 300 секунд (суммарно 600 секунд) рефлекс от атомов кобальта вновь обнаруживаются на спектрах. Поскольку на спектрах после травления в 600 секунд также проявляются максимумы от атомов никеля, а концентрация лития еще довольно высокая, можно предположить, что соединения кобальта и никеля располагаются под слоем литий-оксидных структур. Фактически спектр

получен вблизи границы между литий-оксидными и никель/кобальт-оксидными структурами. Среднее значение толщины, определенное с помощью эллипсометрии, покрытия оксида лития, нанесенного на смешанный оксид никеля/кобальта, равно 135 нм, следовательно, средняя скорость травления верхнего слоя составляет 0,225 нм/с.

На спектрах, полученных после 900 секунд травления, пики, характеризующие окружение атомов лития, отсутствуют, атомные концентрации кобальта и никеля равны 48 % и 5,3 %, соответственно. В этой связи можно заключить, что данный спектр характеризует состав пленки смешанного оксида никеля-кобальта, литирования пленки оксидов переходных металлов в процессе нанесения литий-оксидных структур не происходит. Полученные результаты отличаются от результатов работы [331], где было показано, что при росте литий-оксидных структур в объём матрицы из оксида переходного металла (слой MnO_2 частично преобразуется в фазу шпинели) в нее входят атомы лития.

На спектрах, полученных после травления в течение 1200 секунд, обнаружены максимумы, характеризующие присутствие атомов никеля, кобальта и кремния. Учитывая большую концентрацию кремния – 90 ат.% и малые концентрации никеля (0,44 %) и кобальта (2,18 %), можно предположить, что данные спектры характеризуют кремниевую подложку с тонким слоем смешанного оксида никеля-кобальта. Спектры, полученные после травления 1200 с, соответствуют нижнему краю пленки оксида никеля-кобальта. Средняя скорость травления, определённая из толщины покрытия образца NCO-1/1 (45,9 нм) и длительности травления (600 с) равна 0,0765 нм/с. Скорость травления пленки оксидов переходных металлов никеля и кобальта, примерно, в три раза ниже, чем скорость травления оксида лития, это обусловлено большей плотностью слоя оксидов переходных металлов.

На основании форм РФЭС спектров представлена характеристика окружения атомов по мере травления пленки (рисунок 67). Интенсивности окрасок клеток соответствуют относительной величине амплитуды,

соответствующих максимумов. Поскольку в ряде спектров, отсутствовали линии углерода C1s (C-C, C-H), по которым проводится калибровка, то химические сдвиги точно определить не удаётся.

Область плёнки	τ , с	C1s				Li1s	Co2p		Ni2p	
		Пик 1		Пик 2		Пик	Пики		Пики	
		CO ₃ ²⁻	COOH	C-C	C-H	Li ₂ CO ₃ Li ₂ O LiOH	CoO _x	BE<BEC _{CoO}	NiO	BE<BENiO
LiO _x + CoO	0									
	30									
	60									
	300									
	600									
Ni _x Co _y O	900									
	1200									

τ – время травления; BE – энергия связи; интенсивность цвета показывает увеличение содержания

Рисунок 67 – Интерпретация максимумов спектров РФЭС, полученных после разного времени травления образца LNCO-1/1

Содержание углерода, определенное при анализе внешней поверхности, составляет около 27 ат.%, при этом доля углерода, образующего связь C-O и C-C (C-H) примерно одинаковы. По-видимому, на поверхности присутствуют углеводородные загрязнения (C-C, C-H), карбонат лития и остатки прекурсора LiO^tBu. После травления в течение 30 секунд доля углерода, характеризующая углеводороды (C-C, C-H), резко снизилась и после травления в течение 60-300 секунд была примерно равна нулю (рисунок 68а), [332]. Содержание углерода, образующего связи с кислородом, варьировалось в пределах 10-15 ат.%, поскольку тенденция в изменении концентрации углерода отсутствует, можно предположить, что данный углерод не входит в состав Li₂CO₃, а является частью остатков прекурсора LiO^tBu, в противном случае концентрация углерода должна была бы уменьшаться. Идентифицировать окружение лития достоверно не удаётся поскольку пик, соответствующий литию широкий, и может характеризовать присутствие одного или нескольких соединений – LiOH, Li₂CO₃, Li₂O.

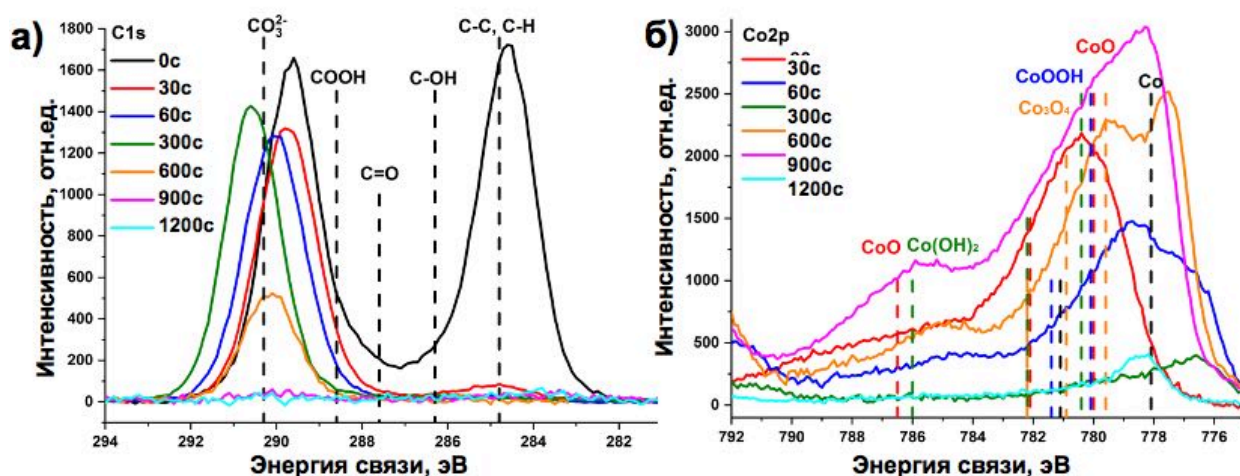


Рисунок 68 – РФЭС спектры (а) C1s и (б) Co2p образца LNCO-1/1

В составе пленки смешанного оксида никеля-кобальта содержание углерода меньше (около 4-5 ат.%), и он в основном характеризуется связью C-C или C-H. Наличие данных рефлексов, скорее всего, обусловлено присутствием остатков цикlopentаденилов (NiCr_2 и CoCr_2).

Форма спектра, характеризующего кобальт, достаточно сложная и подобна форме спектров образцов оксида кобальта (рисунок 68б). На некоторых спектрах был обнаружен дополнительный максимум с меньшим значением энергии связи, чем у CoO (порядка 778 эВ). Наличие данного максимума может быть вызвано присутствием оксидов кобальта CoO_x ($x < 1$) или металлическим кобальтом, образующимся в следствии разложения кобальтоцена. Никель находится в форме оксида никеля, пиков соответствующих металлическому никелю на спектрах не обнаружено.

4.6 Исследование влияния ТО мультислойных структур Li-Ni-Co-O на фазовый и химический составы тонкопленочных систем на кремнии

В разделе представлены результаты детального анализа наноструктурированных составляющих мультислойных покрытий до и после термической обработки.

Анализ микрофотографий, полученных методом СЭМ, поверхностей образцов показал, что до ТО присутствуют светлые включения двух типов: единичные с размерами 10–20 нм и агломераты (рисунок 69а). После ТО на

поверхности образца присутствуют равномерно распределенные кристаллиты округлой формы с линейными размерами 50–150 нм (рисунок 69б). Снимки поперечного разреза, полученные с применением СПЭМ в светлом поле, позволяют судить о неоднородной плотности верхнего литийсодержащего слоя образца до ТО (рисунок 69в) с перепадами по высоте до 20-30 нм. Нижний слой Ni-Co-O однороден и имеет толщину порядка 40 нм. Кроме того, видны тёмные нитевидные структуры в слое Li-O, идущие из слоя Ni-Co-O и пронизывающие верхний слой. По приведённым снимкам можно определить, что максимальная суммарная толщина пленки составляет 60 нм. На образце после ТО (рисунок 69г) в верхнем слое видны кристаллиты размером 50-150 нм. Толщина пленки после ТО также составляет порядка 60 нм. Ярко выраженный Z-контраст слоёв Li-O и Ni-Co-O, наблюдаемый в светлом поле до ТО, не наблюдается после ТО, однако, формируется явно выраженный светлый Z-контраст в слое со сферическими микрокристаллитами на поверхности (рисунок 69б), это свидетельствует о большей плотности и перестроении кристаллической структуры в целом. Помимо этого, граница между слоем Ni-Co-O и кремниевой подложкой становится «криволинейной», что свидетельствует о взаимном проникновении элементов исходной плёнки в Si подложку и наоборот.

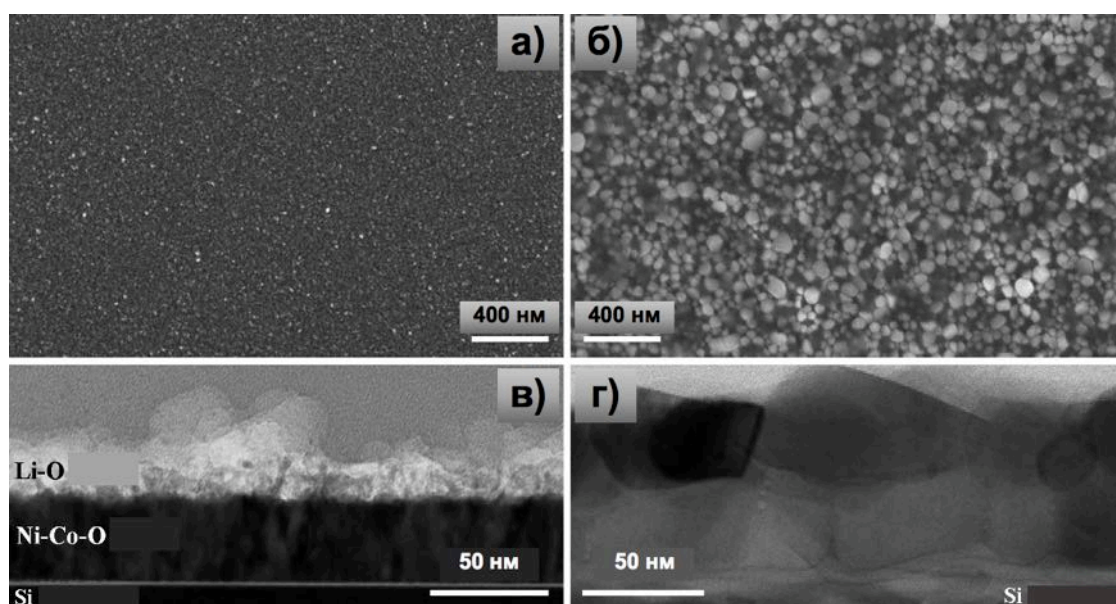


Рисунок 69 – а, б) – микрофотографии СЭМ во вторичных электронах образца до и после ТО, в, г) СПЭМ-микрофотографии поперечного среза

Карты распределения химических элементов по поперечному срезу плёнок до и после ТО, полученные с помощью ПЭМ ЭДС представлены на рисунке 70. В случае образца до ТО наблюдается равномерное распределение Ni и Co в слое оксидов переходных металлов с атомным соотношением Ni/Co равным 1,22 (рисунок 70а). Со стороны интерфейса Li-O граница кобальта более чёткая, по сравнению с никелем, который имеет слабые контрасты за пределами интерфейса, что коррелирует с наблюдаемыми нитевидными кристаллами, пронизывающими слой Li-O. Данные структуры, по-видимому, формируются во время роста плёнки Ni-Co-O, более подробно их формирование описано нами ранее [333]. По карте распределения кислорода можно судить о его высокой однородности в слое Ni-Co-O, однако, в слое Li-O присутствие кислорода наблюдается слабо, это может быть вызвано как низкой плотностью слоя Li-O, так и необходимостью большего времени накопления сигнала ЭДС для данной области. Полученная мультислойная пленка соответствует программе синтеза.

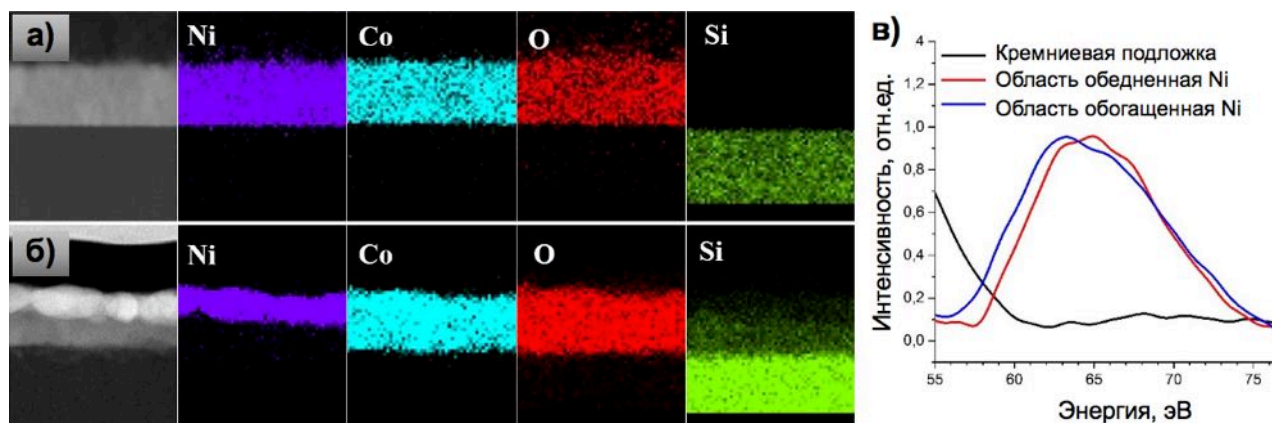


Рисунок 70 – ЭДС карты образца а) до и б) образца после ТО; в) СХПЭЭ спектр различных областей после ТО

После ТО наблюдается значительное перераспределение Ni по толщине пленки (рисунок 70б). Элементное картирование и количественный микроанализ свидетельствуют о том, что основная часть никеля перераспределилась в микрокристаллы ближе к поверхности, где его содержание составляет 21 ат.% (в обогащенной никелем области атомное

соотношение Ni/Co составляет 1,65). Незначительные количества никеля диффундировали в подложку кремния (светлые клиновидные включения в подложке кремния, рисунок 71). При этом распределение кобальта после отжига осталось равномерным по объёму пленки. Карта распределения кремния и количественный анализ образца после отжига (рисунок 70б) показывают, что кремний начинает диффундировать из подложки в объём плёнки, причём в областях с преобладанием кобальта его содержание составляет порядка 17 ат.%, а в микрокристаллах на поверхности – порядка 6 ат.%.

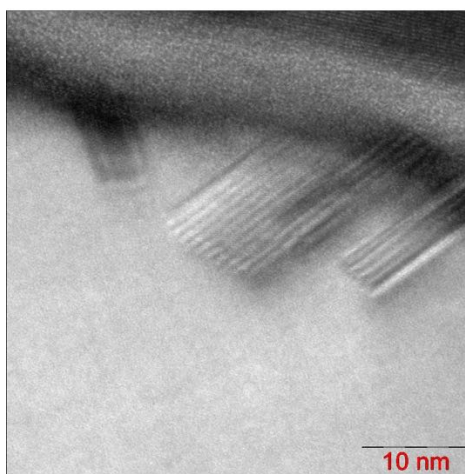


Рисунок 71 – Микрофотографии ПЭМ границы раздела слой оксидов переходных металлов и кремния после ТО

Для определения положения Li после отжига был проведен анализ данных спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) (рисунок 70в). Из-за наложения спектров трудно отделить линии Co-M_{2,3} от линий Li-K, однако, интерпретация СХПЭЭ спектров основана на увеличении низкоэнергетической пиковой составляющей в соответствии с результатами, представленными в работе [334]. В случае исходных слоистых структур картирование СХПЭЭ показывает четкую локализацию Li, и имеется возможность разделения сигналов Co и Li. Но после отжига интерпретация карт СХПЭЭ становится неоднозначной с точки зрения распределения атомов Li. Интерпретация спектров СХПЭЭ совместно с данными РФА и ПЭМ позволяет оценить присутствие Li в кристаллической структуре пленки: в

микрокристаллитах зафиксирован рост низкоэнергетического фронта пика при энергиях 57-62 эВ в сравнении с промежуточным слоем, что соответствует сигналу Li (рисунок 70в) [334]. Следовательно местом локализации лития poste ТО преимущественно являются микрокристаллиты округлой формы на поверхности и вблизи нее.

На рисунке 72а представлены результаты рентгенофазового анализа. Состав покрытия до отжига характеризуется фазой кубической фазой твердого раствора оксидов переходных металлов со структурой $Fm-3m$, которая проявляется в рефлексах при углах $37,2^\circ$ и $43,5^\circ$. Кристаллической структуры литийсодержащего слоя не наблюдается. Узкий пик в районе 33° связан с несовершенством строения монокристалла кремния.

После термообработки также наблюдается наличие фазы твердого раствора оксидов переходных металлов (рисунок 72а), а также присутствуют пики фазы Li_2NiO_3 с моноклинной структурой типа Li_2MnO_3 ($C2/m$). Сужение пика около 37° указывает на увеличение области когерентного рассеяния, вероятно, вызванное ростом ориентированных кристаллитов. Низкоинтенсивные пики на 39° и 60° указывают на присутствие слоистой структуры $LiNi_xCo_{1-x}O_2$ ($R3\bar{m}$), наличие моноклинной и слоистой структуры характерно для обогащенных литием катодов с высокой удельной емкостью [148]. Включения кубической структуры $NiCoO$ ($61,5^\circ$, $62,8^\circ$) подтверждаются отражениями низкой интенсивности. Слабые рефлексы в районе 27° , 29° и 38° могут свидетельствовать о наличии силицидов $CoSi_2/NiSi_2$ ($Fm-3m$), которые также наблюдаются по результатам ПЭМ (рисунок 71). Рентгенофазовым анализом силикатов металлов не обнаружено.

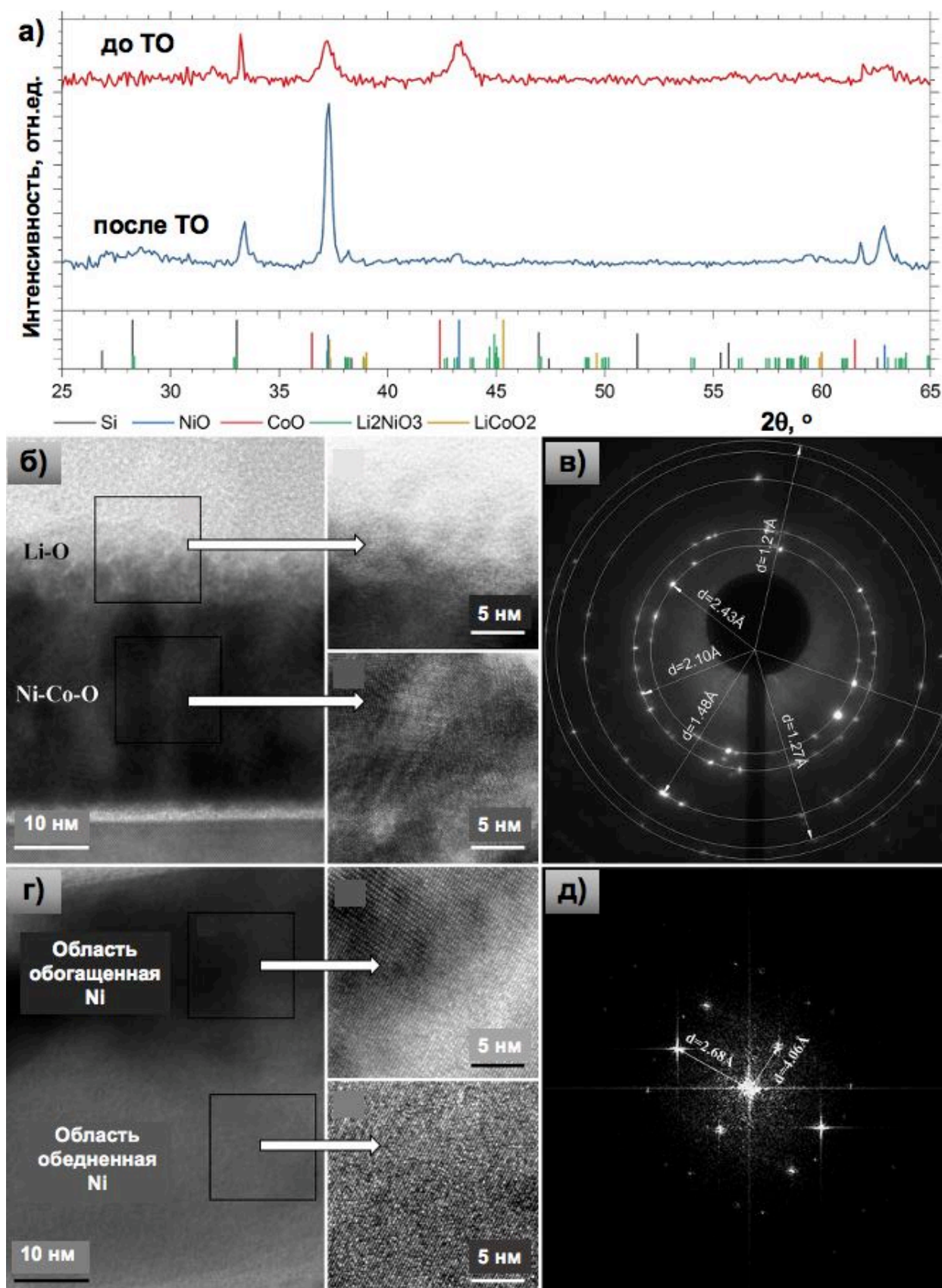


Рисунок 72 – а) рентгеновская дифрактограмма до и после ТО, микрофотографии ПЭМ б) до ТО, г) после ТО и электронная дифракция с ПЭМ в) до ТО, д) после ТО

На микрофотографиях ПЭМ до ТО видны области аморфноподобного контраста (рисунок 72б), соответствующие литийсодержащему слою. При детальном рассмотрении границы раздела слоев Li-O и Ni-Co-O видны нитевидные кристаллы, состоящие из кристаллических структур, а также области хорошо упорядоченного слоя Ni-Co-O. По всей видимости слой Ni-Co-O имеет большое количество мало угловых границ, о чем свидетельствует разнонаправленность атомных плоскостей, которая отражает поликристаллическую структуру без явного текстурирования. Электронная дифракция кристаллического слоя Ni-Co-O показала наличие кубической фазы оксидов переходных металлов со структурным типом Fm-3m (рисунок 72в) и межплоскостными расстояниями 2,43 Å и 2,10 Å, полученные результаты хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

На рисунке 72г представленный микрофотографии ПЭМ после термообработки. ПЭМ изображения высокого разрешения для слоев обогащенных Ni и Co показывают упорядоченный контраст атомных плоскостей. В объеме пленки после ТО не наблюдаются малоугловые границы, наоборот, присутствует преобладающая ориентация кристаллитов. Это коррелирует с обнаруженным узким пиком высокой интенсивности в районе 37° на рисунке 72а. Преобразование Фурье ПЭМ изображений области с повышенным содержанием Ni показывает наличие межплоскостных расстояний равных 4,02–4,08 Å и 2,65–2,71 Å, что хорошо соотносится с плоскостями (110) и (111) фазы Li_2NiO_3 (C2/m), рисунок 72д, которая также обнаружена по результатам дифракции рентгеновских лучей (рисунок 72а). Таким образом, термообработка многослойной системы, полученной методом МН, приводит к образованию твердых растворов Li_2NiO_3 (моноклинная структура) и $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (слоистая структура) с различным соотношением никеля и кобальта. Сформированные структуры катодных материалов аналогичны катодам с высоким содержанием лития.

4.7 Исследование влияния термообработки на состав и морфологию мультислойных пленок на стальной подложке

В рамках исследования режимов охлаждения термообработанных пленок использовали быстрый и медленный способы охлаждения. Термообработка с быстрым охлаждением осуществлялась в муфельной печи, после образец извлекался из печи и помещался в термостат (70 °С, отн. влажность 5 %) для охлаждения, после стабилизации температуры катод перемещался в перчаточный бокс с атмосферой осушенного аргона (99,995 %). Термообработка с медленным охлаждением осуществлялась в трубчатой печи, после отжига образец постепенно перемещался в направлении холодного конца трубки на протяжении 10 минут до полного охлаждения, а затем помещался в перчаточный бокс.

Анализ морфологии покрытий (по результатам СЭМ) при разных режимах охлаждения позволяет сделать вывод об однородности пленок после ТО при охлаждении без резких перепадов температур. При быстром охлаждении образцы имеют объёмные дефекты, такие как трещины и отслоение покрытия от подложки (рисунок 73а), которые связаны с неравномерным распределением внутренних напряжений, вызванных термическим сужением/расширением материала плёнок/подложек из-за разной скорости охлаждения пленки и подложки. Медленное охлаждение в трубчатой печи позволяет избежать отслоения (рисунок 73б).

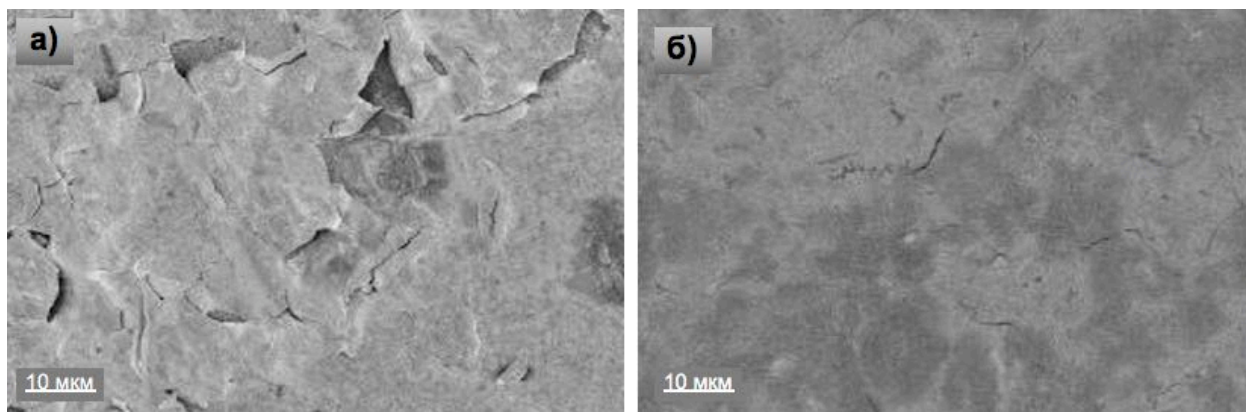


Рисунок 73 – СЭМ-микрофотографии образцов после ТО на стали. а) – быстрое охлаждение, б) – медленное охлаждение.

На просвечивающем электронном микроскопе в режиме сканирования были получены микрофотографии покрытий после ТО на стали (рисунок 74).

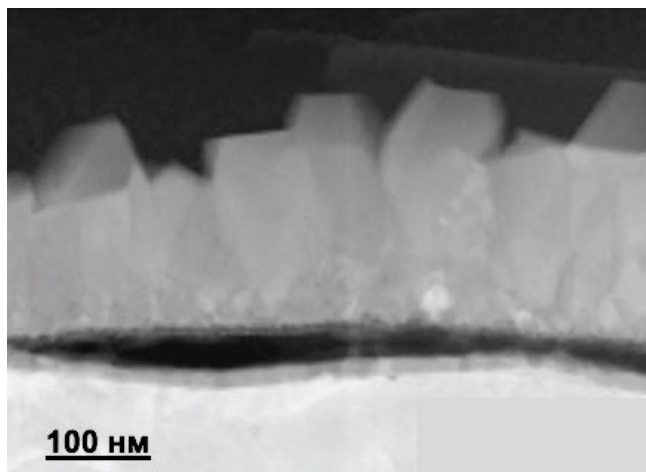


Рисунок 74 – Микрофотографии СПЭМ образцов на стали после ТО

На фотографиях образцов после ТО прослеживаются кристаллиты с перпендикулярно направленными кристаллитами относительно подложки и межкристаллитные границы (более темные полосы по сравнению с основной массой). По причине того, что границы раздела в первом приближении можно представить в виде линейного дефекта, то рассеивание электронов на них происходит больше, что проявляется в виде затемнения при съемке в светлом поле. Размеры кристаллитов на стальной подложке находятся в диапазоне от 50 нм (плоскость параллельная подложке) до 200 нм (плоскость перпендикулярная подложке). Оценочная неравномерность поверхности пленки составляет ~120 нм. Стоит отметить, что после ТО пропадает явная граница раздела между слоями Li-O и Ni-Co-O, что может свидетельствовать о термическом перемешивании химических элементов пленки в ее объеме.

При синтезе на стальной подложке наблюдается локальное расслоение между пленкой и подложкой. Расслоение, может быть вызвано: пробоподготовкой образца для просвечивающего микроскопа, разницей параметров атомных решеток пленки и подложки или «термическим ударом» при быстром охлаждении.

Результаты исследований химического состава (ЭДС картирование на ПЭМ) скола после ТО представлены на рисунке 75. Следует отметить, что

найденным ранее на микрофотографиях ПЭМ кристаллическим структурам с ровной огранкой соответствует элементный состав Ni, Co и O с примесью железа. Основная концентрация хрома приходится на границу подложка-кристаллиты, но он также равномерно распределен и в объеме стальной подложки. Определить наличие лития данным методом невозможно.

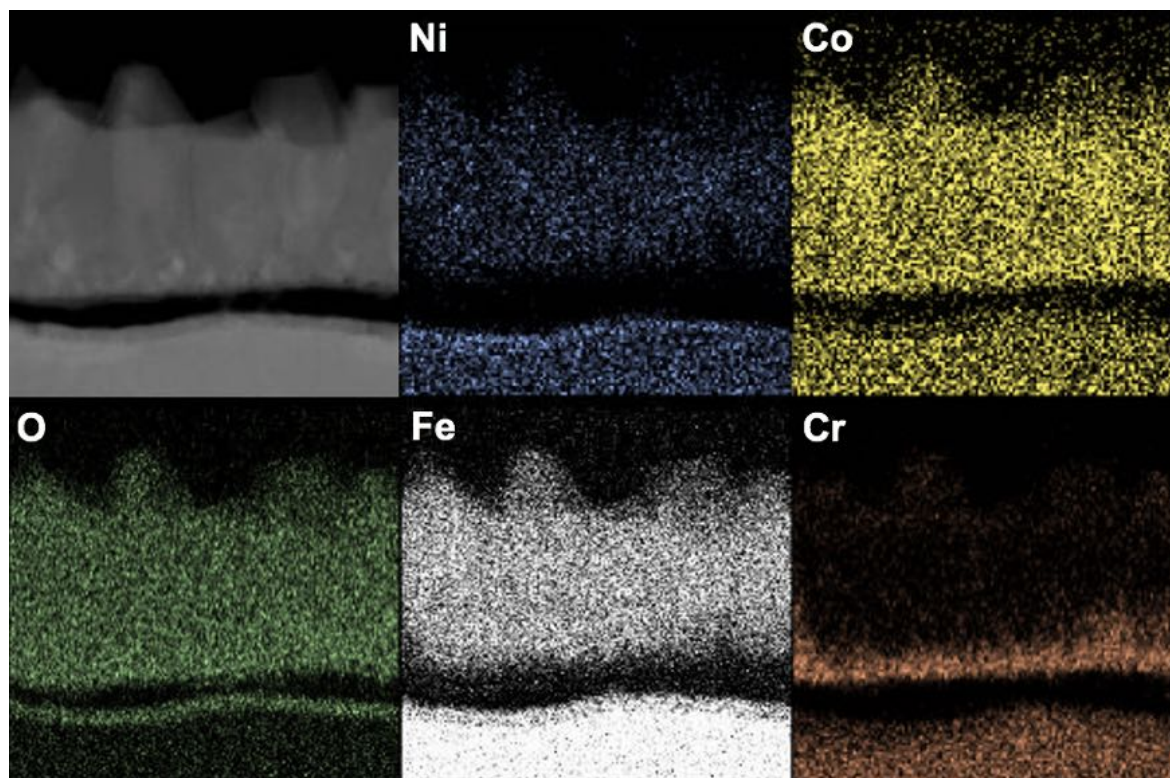
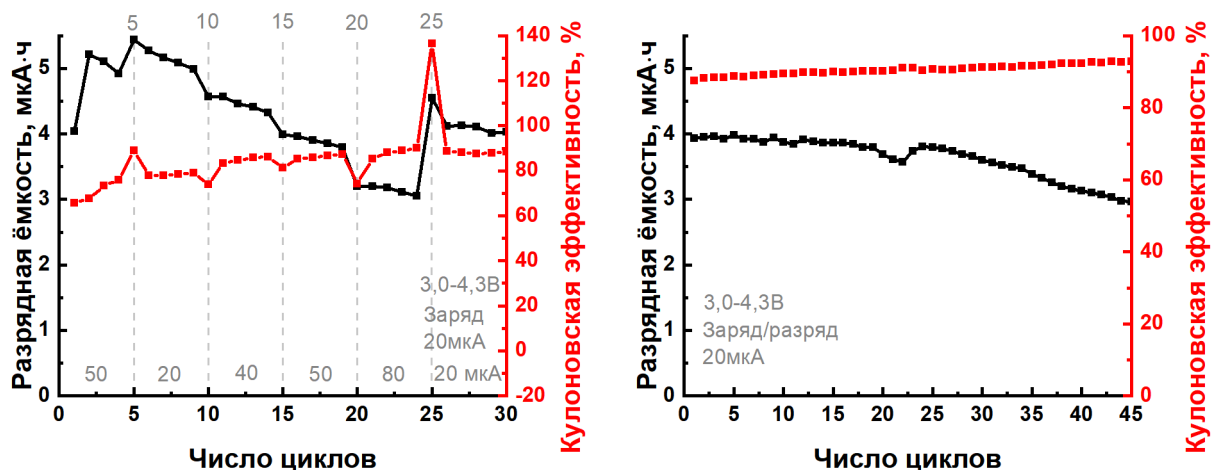


Рисунок 75 – Элементный анализ образца после отжига

Стоит отметить, что хром, в отличие от железа, слабо диффундирует в синтезируемый катодный материал, что может быть опробовано для исследования возможности использования слоя металлического хрома в качестве барьерного покрытия и предотвращения диффузии железа в синтезируемый катодный материал.

4.8 Исследование влияния времени термообработки на электрохимические характеристики положительных электродов

Для образцов после термообработки при 800 °C в течение 5 минут с плавным охлаждением проводились электрохимические исследования. Полученные результаты исследований представлены на рисунке 76.

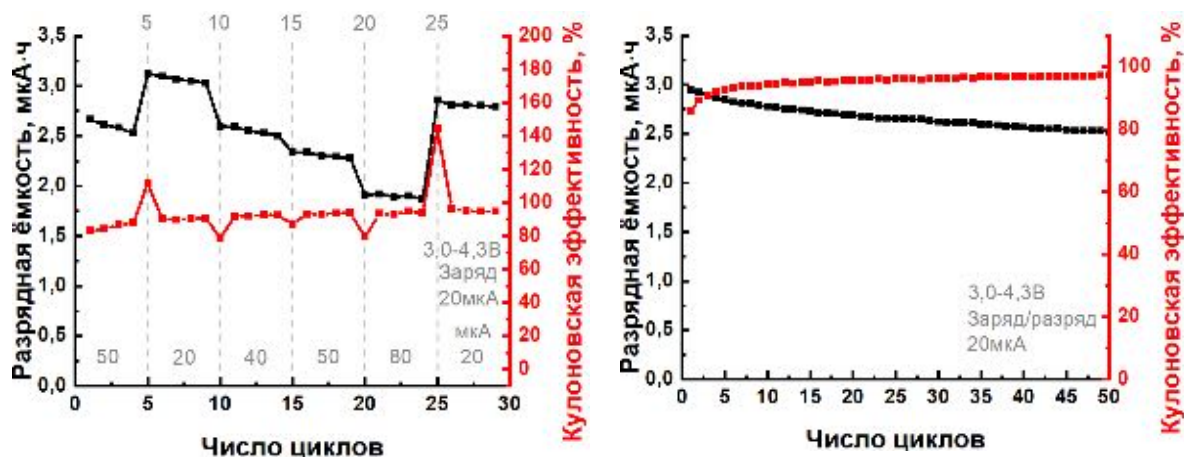


а – циклирование при разных токах, б – циклирование постоянным током 20 мкА
Рисунок 76 – Электрохимические исследования после ТО: 800 °С, 5 минут

Циклирование макетов при токах разряда от 20 до 80 мкА (рисунок 76а) показало изменение емкости от 5,2 до 3,0 мкА·ч. Однако на первых 5 циклах происходит резкое увеличение с последующим падением емкости в пределах 1,2 мкА·ч и 0,5 мкА·ч, соответственно, при постоянной силе тока 50 мкА, возможно, это связано с упорядочением электрохимически активной фазы катода. Кулоновская эффективность при данной силе тока монотонно увеличивается с 75 до 90 % по мере циклирования макета.

Циклические испытания в течение 50 циклов заряда/разряда током 20 мкА (рисунок 76б) для данной серии образцов демонстрируют плавное снижение емкости от 4,0 до 3,0 мкА·ч, при этом кулоновская эффективность увеличивается с 90 до 93 %. При циклических испытаниях катодный материал работал стабильно до 25 цикла после чего происходило заметное падение емкости на 1 мкА·ч.

Для образцов после термообработки при 800 °С в течение 1 минуты с плавным охлаждением электрохимические исследования представлены на рисунке 77.



а – циклирование при разных токах, в – циклирование постоянным током 20 мкА
Рисунок 77 – Электрохимические исследования после ТО – 800 °С, 1 минута

Циклирование макетов при токах разряда от 20 до 80 мкА (рисунок 77а) показало изменение емкости от 3,2 до 2,0 мкА·ч. Кулоновская эффективность на протяжении всего циклирования разными токами не менее 95 %.

Циклические испытания в течении 50 циклов заряда/разряда током 20 мкА (рисунок 77б) образцов демонстрируют плавное снижение емкости от 3,0 до 2,7 мкА·ч, при этом кулоновская эффективность более 95 %.

Исходя из полученных электрохимических данных ТО образцов, можно сделать вывод о возможности использования выдержки в течение 5-1 минут при температуре обработки 800 °С, так как в данном интервале времен получены высокие емкости (4 мкА·ч и 3 мкА·ч, соответственно) и приемлемые кулоновские эффективности (90 и 95 %, соответственно), что свидетельствует об обратимости зарядно-разрядных процессов.

Стоит отметить некоторые выявленные закономерности: при увеличении времени выдержки увеличивается удельная емкость тонкопленочного катодного материала, что, скорее всего, связано с более полным литированием слоя оксидов переходных металлов, но снижается обратимость зарядно-разрядных процессов (кулоновская эффективность) из-за диффузии примесных элементов из подложки в электрод; наибольшая обратимость электрохимических процессов наблюдается для образцов со временем термической обработки 1 минута (кулоновская эффективность более 95%).

ГЛАВА 5. Разработка подходов по получению тонкопленочной системы катод-твердый электролит

5.1 Разработка процесса получения системы Ta-O с использованием метода молекулярного наслаивания

5.1.1 Анализ металлоорганических соединений тантала

Для получения оксида тантала методом МН используют как неорганические (TaF_5), так и целый ряд металлоорганических прекурсоров (TBTEMTa , $\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Me}(\text{dmaema})_2$, TBTMET , TAIMATA , $\text{Ta}(\text{OEt})_5$), представленных в таблице 38. Среди них наиболее часто используемым является пентаэтилат тантала – $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ [341]. Пентаэтилат тантала представляет собой жидкость с давлением насыщенных паров 6,5 мм.рт.ст. при 190 °С. Реагент относительно безопасен при хранении и транспортировке, а также химически стабилен в условиях проведения процессов МН. К настоящему времени рядом исследований было показано, что в качестве сореагента для $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ может успешно использоваться как вода, так и кислородная плазма (таблица 38). В связи с представленными достоинствами $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, он был выбран в качестве прекурсора для получения сложных танталсодержащих оксидов.

Таблица 38 – Сравнительная характеристика процессов получения соединений тантала методом МН

Реагент А CAS номер	Реагент Б	Температура реагента А, °С	Температура реактора, °С	Подложка	СПЦ, нм/цикл	Синтезируемая пленка	Ссылка
Ta(OEt) ₅ 6074-84-6	O ₂ плазма	110	220	Si, TiN	0,09	Ta ₂ O ₅	[335]
	O ₂ плазма	-	260	Si	0,075	Ta ₂ O ₅	[336]
	H ₂ O ₂	185	300	Si	0,049	Ta ₂ O ₅	[337]
	H ₂ O	70	200–350	Si	0,040 ±0,001	Ta ₂ O ₅	[338]
	H ₂ O	190	225	Si	0,05	Ta ₂ O ₅	[69]
	O ₂ плазма, H ₂ O	-	300	SiO ₂ , Si	-	Ta ₂ O ₅	[339]
	H ₂ O	-	250	SiO ₂ , Si	-	Ta ₂ O ₅	[340]
	H ₂ , H ₂ O	-	300	Si, TiN	-	Ta ₂ O ₅	[342]
	H ₂	-	300	Si	0,052	Ta ₂ O ₅	[343]
	H ₂ O	-	250	Si	-	Ta ₂ O ₅	[344]
	O ₃	95	300	SiO ₂	0,035	Ta ₂ O ₅	[345]
	O ₃	160	100–400	TiN/SiO ₂	0,095– 0,113	Ta ₂ O ₅	[344]
TBTEMT (Ta[N(CH ₃)(C ₂ H ₅) ₃]=NC(CH ₃) ₃) 511292-99-2	H ₂ O	90	210	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	0,051	Ta ₂ O ₅	[346]
	H ₂ , Ar:H ₂	-	150–350	Si	-	TaN	[347]
TaF ₅ 7783-71-3	H ₂ , Ar плазма	70	350	-	0,035	TaN	[348]
	Смесь H ₂ + Ar + N ₂	70	350	SiO ₂ , Si	0,041	TaN	[349]
TBTMET, TBTDMT (Ta[N(CH ₃) ₂] ₃ =NC(CH ₃) ₃) 69039-11-8	O ₂ плазма	60	250	Si	0,01	Ta ₂ O ₅	[350]
	N ₂ :H ₂ , NH ₃ , O ₂	-	300–400	SiO ₂ , Si	-	Ta ₂ O ₅	[351]
	O ₂ плазма	55	300	Si	0,11	Ta ₂ O ₅	[352]
TBTDET (Ta[N(C ₂ H ₅) ₂] ₃ =NC(CH ₃) ₃) 169896-41-7	H ₂ O	100	150–350	Si	0,077	Ta ₂ O ₅	[353]
TAIMATA 629654-53-1	N ₂ +H ₂ плазма	60	230	SiO ₂ , Si(100)	0,13	TaN	[354]

	Ar + H ₂	-	300	SiO ₂ , Si(100), HfO ₂	-	TaC, TaN	[355]
	Ar+H ₂	70	350	SiO ₂ , Si	0,09–0,1	TaN	[356]
	H ₂	60	230	SiO ₂ , Si	0,13	TaN, TaC	[357]
	H ₂ O	-	200	Si	-	TaN	[358]
PDMAT (Ta[N(CH ₃) ₂] ₅) 19824-59-0	O ₂ плазма	65	100–225	Si(100)	0,08–0,087	Ta ₂ O ₅	[359]
(t-BuN)(Et ₂ N) ₂ CpTa 852212-55-6	H ₂ O	-	200	-	-	Ta ₂ O ₅	[360]
TaCl ₅ 7721-01-9	NH ₃ плазма	100–120	200–250	SiO ₂ , Si	0,062	TaN	[361]
	H ₂ O	90	250–450	Si	0,011– 0,065	Ta ₂ O ₅	[362]
	H ₂ :N ₂	90	300	Si(001), SiO ₂	0,024	TaN	[363]
	H ₂ :N ₂	-	300	Si	0,008–0,01	TaN	[364]
	H ₂ :N ₂	100	100–400	Si(001), SiO ₂	0,024	TaN	[364]
	H ₂ :N ₂	110	300	SiO ₂	-	TaN	[365]
	Атомарный Н	100	25–300	SiO ₂ , Si	0,008	Ta	[366]
	Атомарный Н	100–120	25–400	Si	0,016–0,16	Ta	[367]
	Атомарный Н	100	400	Si(001), SiO ₂	0,008	Ta	[368]

5.1.2 Исследование параметров роста пленок системы Ta-O

Для определения оптимальных условий роста оксида тантала было изучено влияние температуры испарителя $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, времен напуска и продувки и температуры реактора на СПЦ (рисунок 78). В качестве второго реагента использовали удаленную кислородную плазму [369].

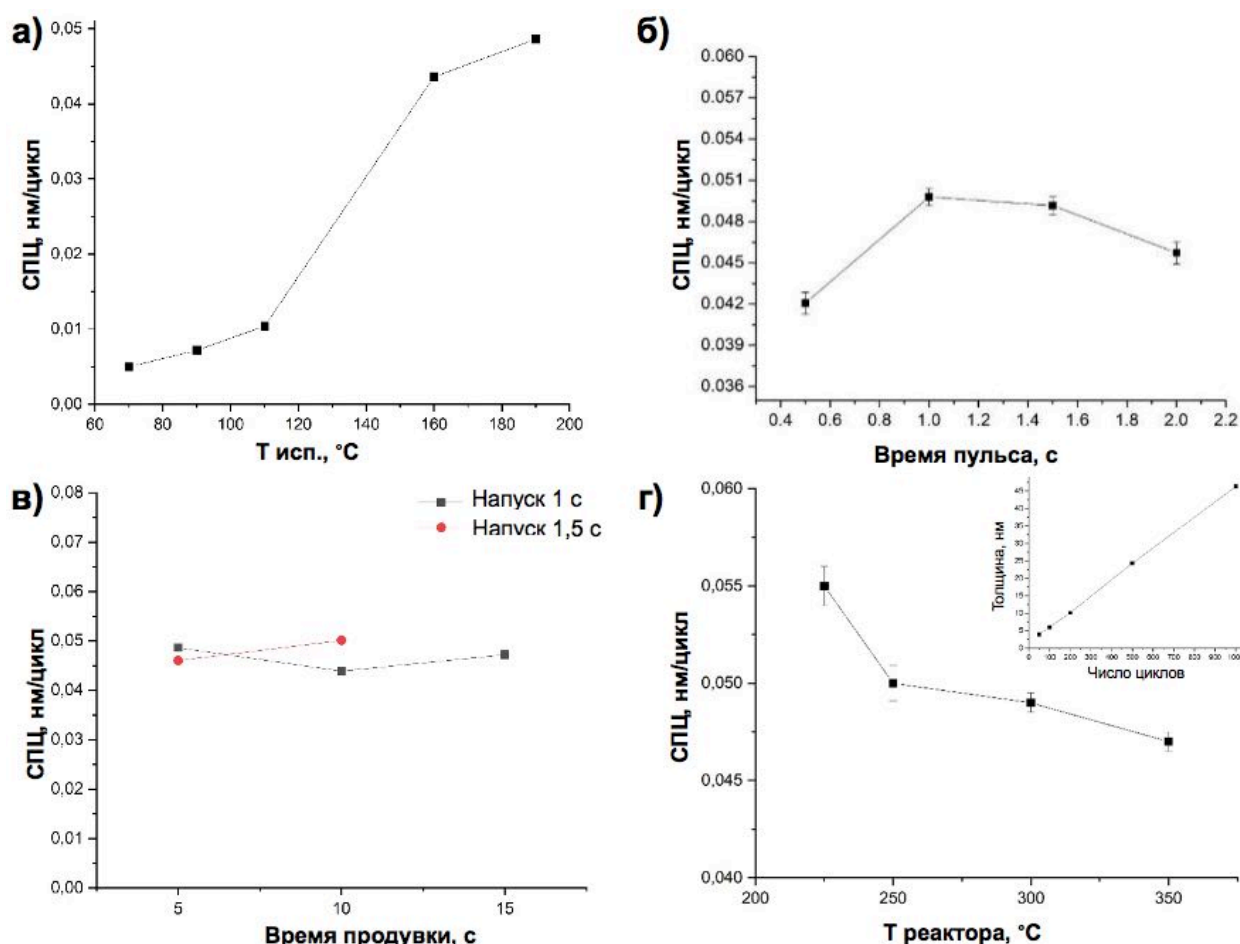


Рисунок 78 – Влияние температуры испарителя $\text{Ta}(\text{OEt})_5$, времен напуска и продувки и температуры реактора на СПЦ

При температурах испарителя от 70 °C до 110 °C наблюдался низкий СПЦ, менее 0,01 нм/цикл (рисунок 78а). При температурах испарителя 160 °C и 190 °C средний прирост за цикл возрастает до 0,043 и 0,049 нм/цикл, соответственно, и выходит на насыщение. Исходя из полученных результатов, для проведения синтеза оксида тантала была выбрана температура испарителя 190 °C.

Для определения оптимального времени напуска были изучены зависимости среднего прироста за цикл от времени напуска $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ (рисунок 78б). Эксперименты проводились при постоянной температуре реактора $300\text{ }^\circ\text{C}$ и временах продувки после напуска $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ – 5 секунд, после обработки плазмой – 15 секунд. При увеличении продолжительности пульса до 1,0 секунды значение среднего прироста за цикл возрастает до 0,049 нм/цикл (рисунок 78б), дальнейшее увеличение до 2 секунд приводило к небольшому снижению среднего прироста за цикл.

Для определения влияния времени продувки на средний прирост за цикл были изучены значения среднего прироста за цикл для времен напуска $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 1,0 и 1,5 секунд с различной продолжительностью продувки: 5, 10, 15 секунд (рисунок 78в). СПЦ практически не изменяется при увеличении времени продувки с 5 до 10 и 15 секунд. Можно заключить, что 5 секунд продувки достаточно для удаления избытка исходного реагента и продуктов реакции.

Для определения температурного окна МН были получены зависимости среднего прироста за цикл от температуры реактора (рисунок 78г). При повышении температуры реактора от $225\text{ }^\circ\text{C}$ до $350\text{ }^\circ\text{C}$ значение среднего прироста за цикл уменьшается с 0,055 до 0,047 нм/цикл. Было установлено, что наибольший прирост за цикл наблюдался при температуре $225\text{ }^\circ\text{C}$ и составляет 0,055 нм/цикл. Высокое значение СПЦ, вероятно, обусловлено частичной конденсацией прекурсора на поверхности подложки из-за относительно невысокой температуры реактора. В диапазоне температур $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ значения среднего прироста за цикл снижаются до постоянных значений 0,049–0,050 нм/цикл. При дальнейшем повышении температуры СПЦ снижается, что может быть вызвано снижением количества функциональных групп подложки.

С учетом того, что в диапазоне температур $250\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается постоянная роста (0,049–0,050 нм/цикл), можно рассматривать данный диапазон температур как «окно МН» для процесса с использованием $\text{Ta}(\text{OEt})_5$

и кислородной плазмы. Линейная зависимость толщины слоя оксида тантала от количества циклов МН свидетельствует об отсутствии нуклеационных эффектов роста и о возможности прецизионного контроля толщины пленки (вставка рисунка 78г). Полученные значения СПЦ меньше, чем в работе [368] (0,075 нм/цикл), где в качестве реагентов использовались $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ и кислородная плазма, однако, очень близки к значениям СПЦ (0,049 нм/цикл), полученным при использовании воды в качестве сореагента и температуре реактора 300 °С (таблица 38). Отклонение между экспериментальными и литературными данными, вероятно, обусловлено конструктивными различиями используемых установок и различных вариантов плазменной активации кислорода.

СЭМ изображения морфологии и поперечного скола пленки Ta-O на подложке Si представлены на рисунке 79. Полученные плёнки оксида тантала были гладкие и однородные, без видимых дефектов и включений.

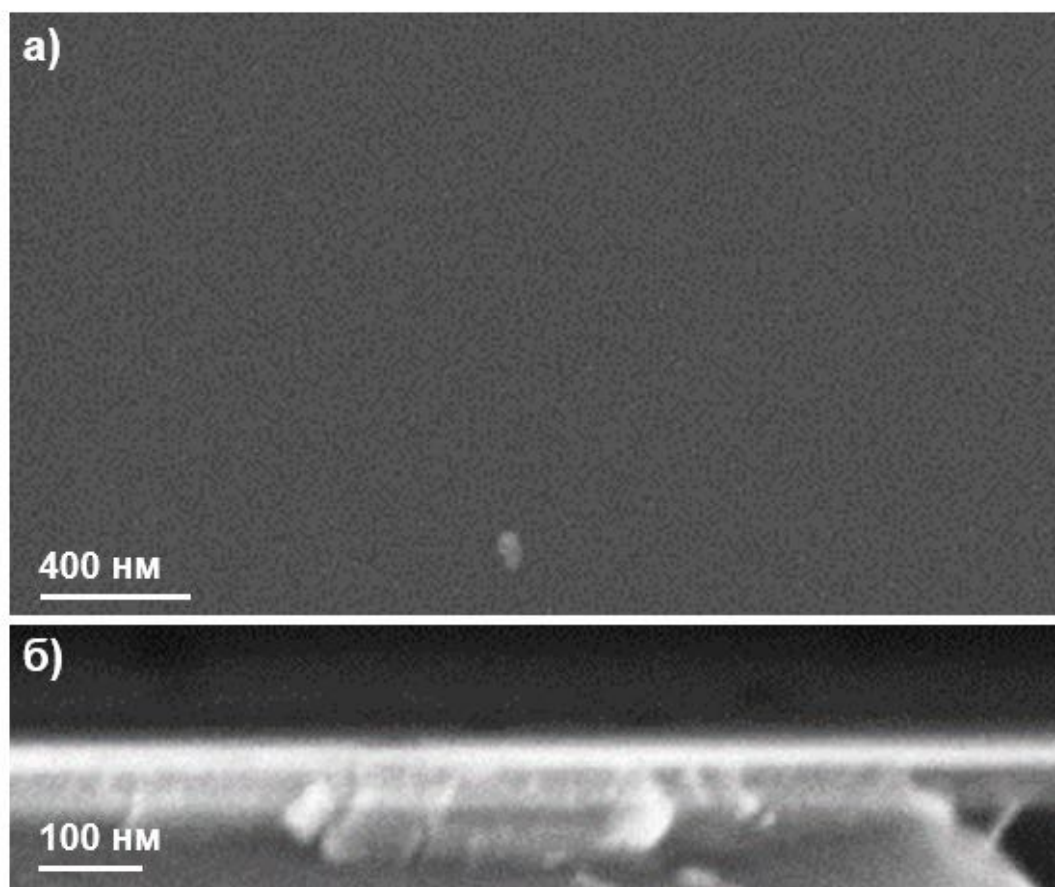


Рисунок 79 – СЭМ поверхности и скола образца Ta-O на кремниевой подложке

5.1.3 Исследование химического состава пленок системы Ta-O

Для определения химического состава был использован рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). Соотношение атомных концентраций Ta:O составляет примерно 1:2,7 для пленки толщиной 46,3 нм. Наблюдаемое соотношение свидетельствует об образовании в ходе синтеза оксида тантала (V). Небольшое превышение атомной концентрации кислорода может быть обусловлено присутствием естественного оксидного слоя на поверхности кремниевой подложки и погрешностью измерения кислорода.

Снижение энергии возбуждающего излучения при рентгеноспектральном микроанализе позволяет уменьшить глубину анализируемой области. С учетом малой толщины анализируемых покрытий (3,9–46,3 нм) для исследования образцов было выбрано минимальное ускоряющее напряжение, равное 3 кВ. Сигнал тантала виден даже на спектре образца с толщиной покрытия равной 3,9 нм (рисунок 80). По мере увеличения толщины плёнки основной пик тантала (M-серии) смещается в низкоэнергетическую сторону из-за уменьшения влияния кремниевой подложки, совместно с этим его интенсивность сигнала растет. Также растёт интенсивность пиков, проявляющихся в областях спектра при 1,335 и 1,96 кэВ, и снижается интенсивность максимумов, соответствующих атомам кремния.

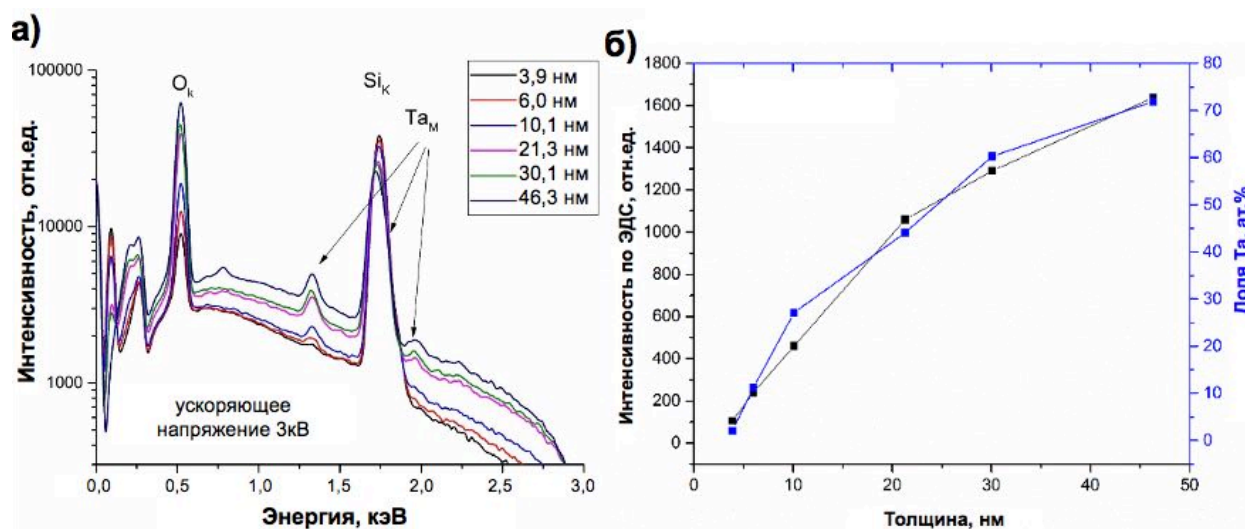


Рисунок 80 – Спектры РСМА покрытий оксида тантала различной толщины

Для детального изучения химического состава образец оксида тантала, полученный при температуре реактора 300 °С в ходе проведения 500 циклов МН, был исследован методом РФЭС (исследовались поверхность и состав в объеме покрытия). На поверхности образца были обнаружены тантал, кислород и углерод (таблица 39). После травления поверхностного слоя в течение 90 секунд пики углерода на спектре не наблюдались, что свидетельствует об отсутствии углерода в объеме покрытия. Источником обнаруженного на поверхности углерода является загрязнение поверхности органическими и неорганическими углеродными соединениями из воздуха.

Таблица 39 – Атомные соотношения элементов до и после травления по данным РФЭС

Спектр	Концентрация до травления, ат.%	Концентрация после травления, ат.%
O1s	52,46	48,89
Ta4f	20,64	51,11
C1s	26,90	0

Исходя из положения и формы пика уровня C1s, углерод на поверхности образца преимущественно образует связи С-С и С-Н (рисунок 81а). Кроме того, в небольшом количестве на поверхности содержится соединения С-ОН. Соединения со связями С=О, СООН и карбонаты на поверхности отсутствуют. В спектрах O1s (рисунок 81б) на поверхности наблюдается интенсивный пик, соответствующий Ta₂O₅, и небольшое плечо, соответствующее соединениям со связью С-О, которое смещается в сторону больших энергий в ходе травления. Исходя из того, что в образце после травления не обнаружен углерод, то в объеме не может содержаться кислородсодержащие соединения С-О и С=О, смещение вызвано восстановлением Ta₂O₅ до промежуточных состояний TaO_x.

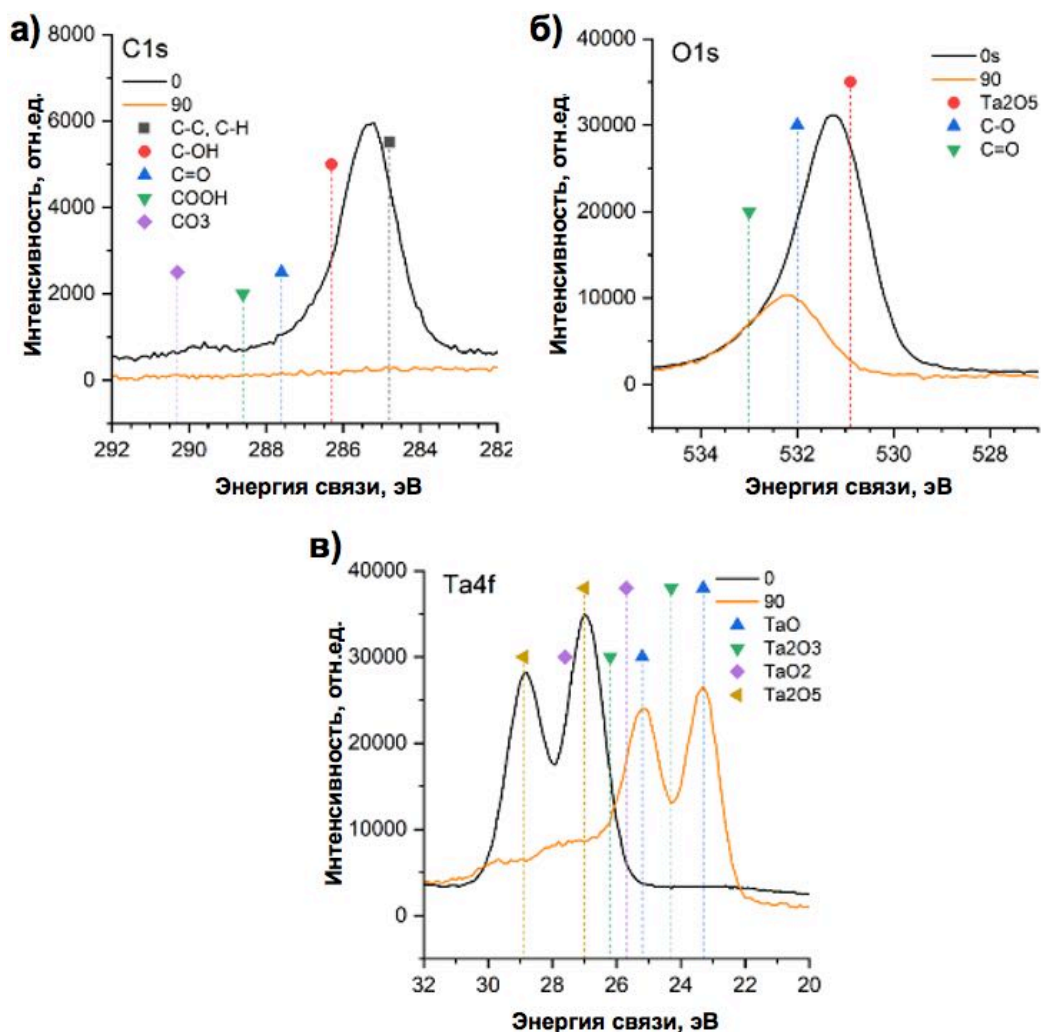


Рисунок 81 – РФЭС спектр пленок Ta-O до и после травления

Согласно РФЭС спектрам уровня Ta4f (рисунок 81в) на поверхности образца находится Ta₂O₅. Соотношение Ta:O, равное 2:5 (см. таблицу 39), также соответствует предполагаемому соединению и совпадает с данными полученными методом ЭДС. После травления пики смещаются в область меньших энергий, и их максимумы соответствуют соединению TaO, а соотношение Ta:O становится равным 1:1. Исходя из того, что по данным РСМА объем пленки состоит из Ta₂O₅, то, вероятно, TaO образовался в результате восстановления Ta⁵⁺ при бомбардировке ионами аргона.

5.1.4 Фазовый состав пленок системы Ta-O

Рентгенофазовый анализ образца показал, что полученные пленки рентгеноаморфны (рисунок 82). В области от 20 до 40° заметно диффузное

гало, которое является признаком начала кристаллизации фазы оксида тантала. Отсутствие пиков металлического тантала соотносится с данными, полученными методом РФЭС. После отжига при температуре 800 °С в течение 15 минут на дифрактограмме появились интенсивные пики на 23, 29, 37,5, 45, 47, 51 и 56°, соответствующие кристаллической фазе Ta_2O_5 (орторомбическая структура, Pmm2). По данным эллипсометрии толщина пленок до и после ТО не меняется в рамках погрешности метода измерения.

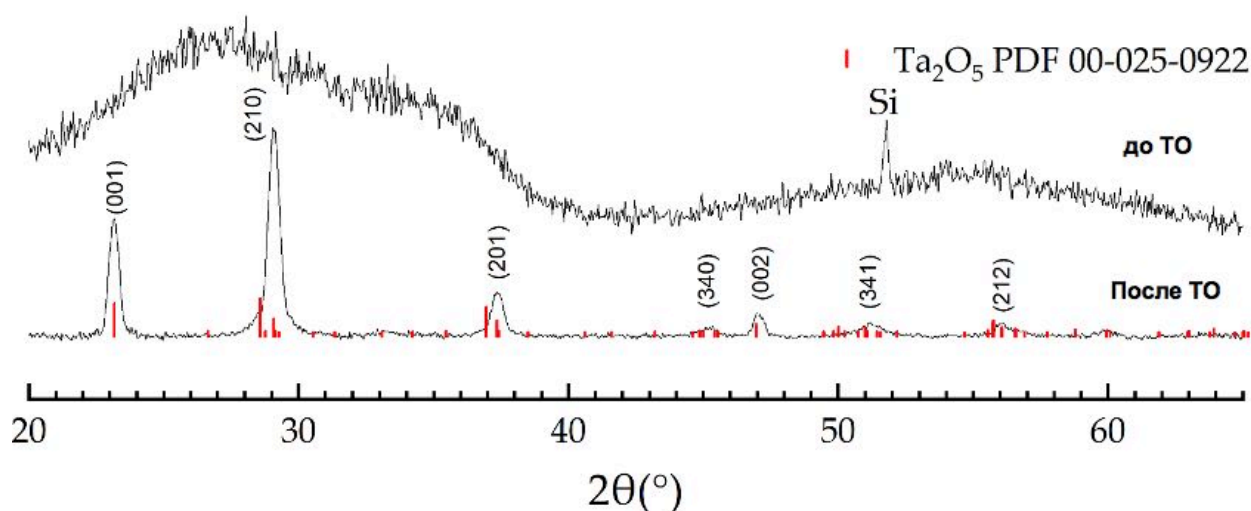


Рисунок 82 – Рентгенофазовый анализ пленок Та-О до и после ТО

Рентгеновская рефлектометрия образца до ТО (рисунок 83) показала, что плёнки обладают однородной плотностью равной 7,98 г/см³, данные значения соотносятся с теоретической плотности Ta_2O_5 8,18 г/см³. Более низкая плотность по сравнению с объемным материалом связана с аморфным состоянием оксида тантала. Согласно данным РР пленки обладают низкой шероховатостью, что также подтверждается микрофотографиями СЭМ. Толщина пленки по данным рефлектометрии составила 46,8 нм, что близко к данным полученным спектральной эллипсометрией – 46,3 нм.

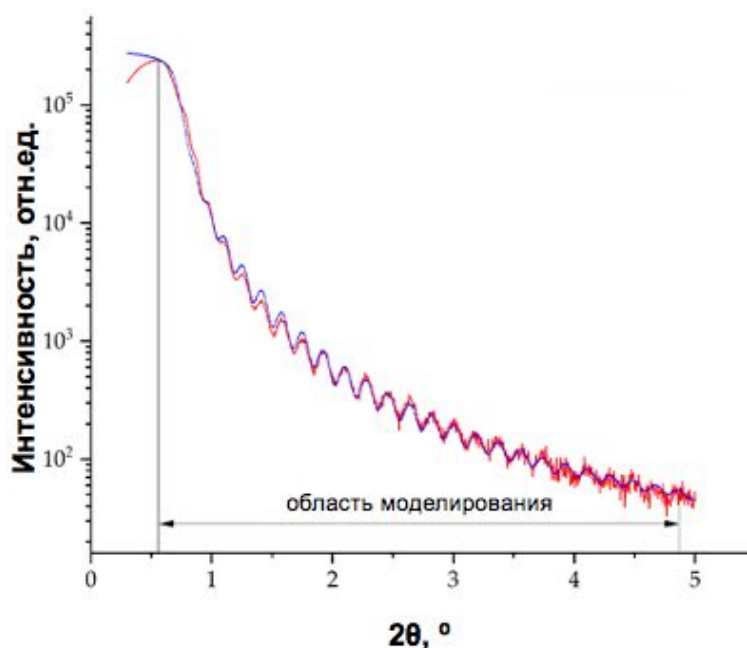
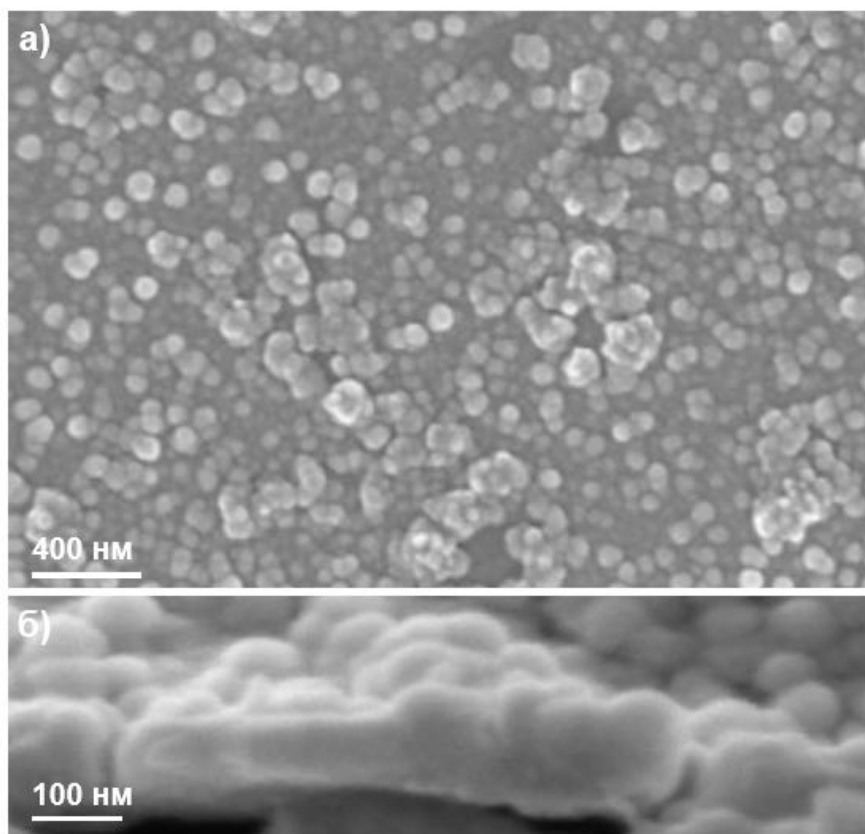


Рисунок 83 – Рентгеновская рефлектометрия образца Та-О до ТО

5.1.5 Электрохимические исследования покрытий Та-О

Поверхность покрытий Та-О, нанесенных на стальные подложки, характеризуется наличием плотно расположенных частиц размером от нескольких десятков до сотен нанометров (рисунок 84). Средняя толщина покрытия на стали составляет около 61,4 нм. Разница в морфологии покрытий на кремнии и стали (рисунки 79а и 84а) может быть обусловлена различиями в исходной шероховатости подложек и в качественном составе функциональных групп на их поверхностях. Средний прирост Та-О за цикл МН на стальной подложке составляет 0,0614 нм/цикл, что больше СПЦ на поверхности кремния (0,0463 нм/цикл).

Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) была проведена для образцов аморфного оксида тантала (V) на стальных подложках. Результаты 5 циклов ЦВА представлены на рисунке 85.



а – СЭМ поверхности, б – СЭМ скола

Рисунок 84 – СЭМ поверхности и скола образца Та-О на стальной подложке

На ЦВА кривых в диапазоне потенциалов 3,0–0,1 В имеются усиления тока, которые, скорее всего, связаны с электрохимическими процессами с участием оксида тантала (конверсионная емкость) и образованием пенки ИПС [265]. В области потенциалов 4,3–3,0 В усилений тока не наблюдается (вставка рисунка 85), следовательно, исследуемые покрытия не вносят вклад в электрохимическую емкость в катодной области потенциалов и могут применяться как в качестве защитных покрытий катодных материалов, так и в качестве твердых электролитов в литиевых источниках тока. В ряде работ уже была продемонстрирована стабилизация катодов с повышенным содержанием никеля как при их легировании танталом [370], так и при нанесении оксидных покрытий, содержащих тантал [71].

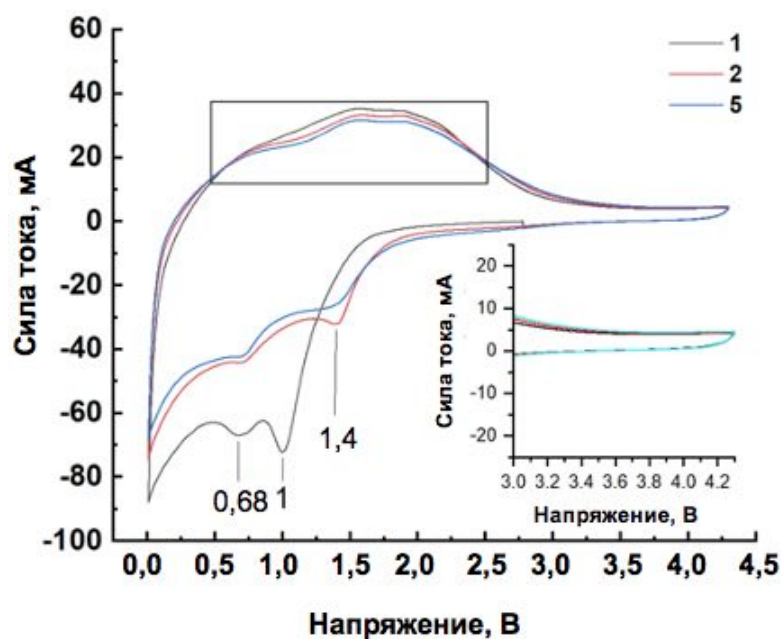


Рисунок 85 – ЦВА покрытий системы Ta-O в окне потенциалов 4,3–0,1 В

5.2 Разработка процесса получения твердого электролита на базе системы Li-Ta-O с использованием метода молекулярного наплаивания

Синтез пленок литированного оксида тантала с использованием метода МН проводили с применением этоксида тантала (V) ($\text{Ta}(\text{OEt})_5$) и трет-Бутилата лития (LiOtBu) [371, 372]. Удаленная кислородная плазма использовалась в качестве сореагента (окислителя). Для получения пленок твердого электролита были проведены серии экспериментов с соотношением количества напусков $\text{LiOtBu}:\text{Ta}(\text{OEt})_5$ в суперцикле 1:2 (LTO), параметры синтеза представлены в таблице 40. Соотношение количества напусков было выбрано в соответствии с литературными данными [373], где показано, что с увеличением содержания лития в Li_xTaO_y от $x = 0,32$ до $0,98$ происходит улучшение литий-ионной проводимости на два порядка, но более высокая концентрация лития ($x = 1,73$) приводит к снижению проводимости материала.

Таблица 40 – Параметры синтеза систем Li-Ta-O

Реагент	Температура испарителя, °C	Время напуск/продувки, с	Температура реактора, °C	СПЦ, нм/цикл
$\text{Ta}(\text{OEt})_5$	190	1,5/10	300	0,05
LiOtBu	220	3/10	300	0,11

Микрофотографии СЭМ поверхности образца на кремнии свидетельствуют об однородности покрытия без видимых дефектов (рисунок 86). Кристаллические структуры на поверхности и в объёме пленки не наблюдаются.

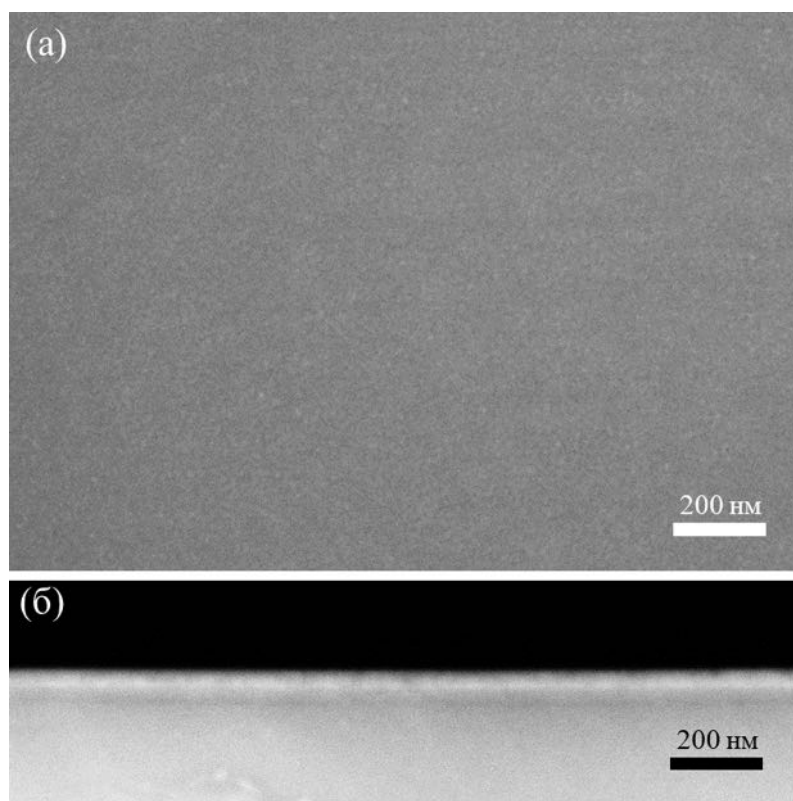


Рисунок 86 – Микрофотографии СЭМ: а) – поверхности и б) – скола образца

Параметры роста системы Li-Ta-O соответствуют расчётным данным, СПСЦ равен 0,21 нм/суперцикл (таблица 41). Стоит отметить, что плёнки имеют небольшую неравномерность по толщине, что скорее всего связано с особенностями роста литиевого реагента.

Таблица 41 – Параметры роста пленок Li-Ta-O.

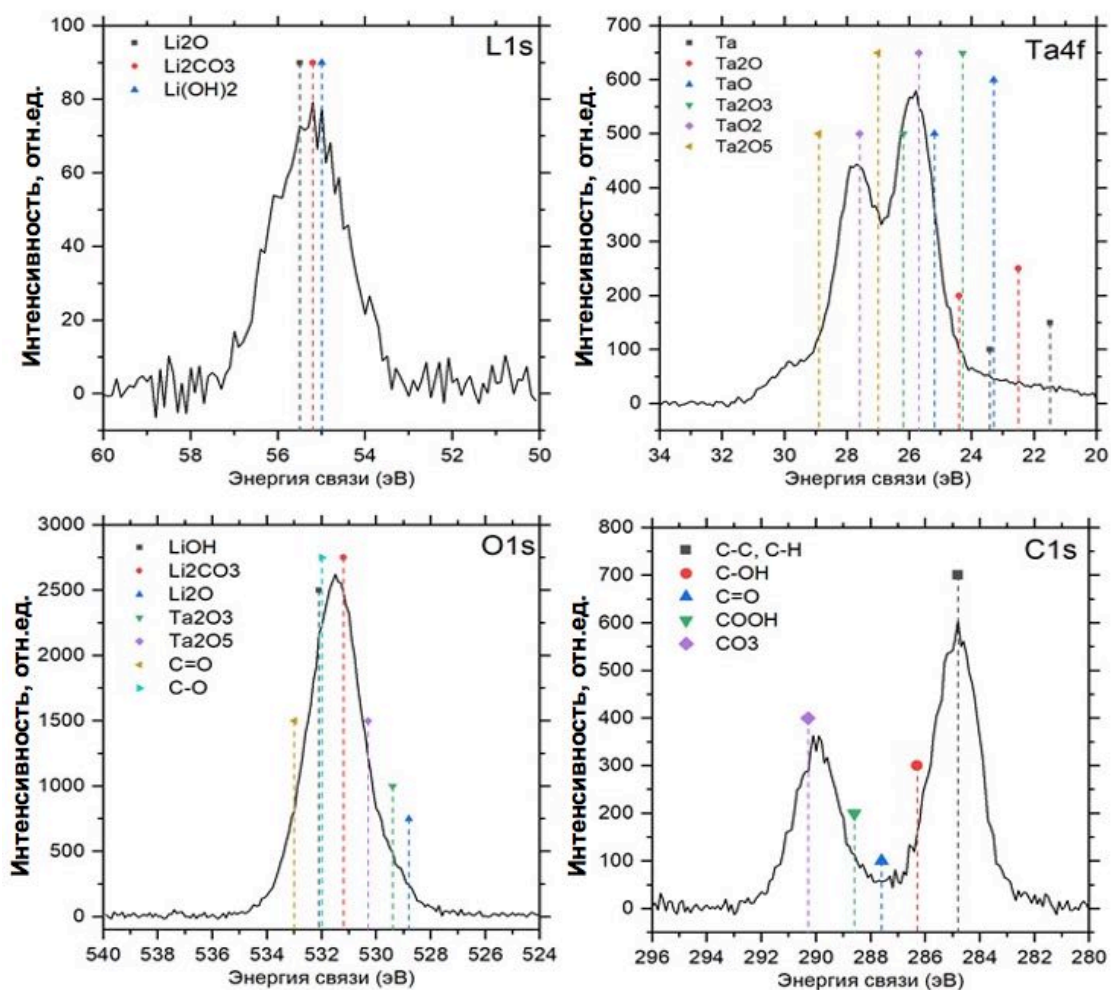
Соотношение Li:Ta в суперцикле	Количество суперциклов	СПЦ, нм/цикл	СПСЦ, нм/суперцикл	Расчетная СПСЦ, нм/суперцикл	Толщина по эллипсометрии, нм
1:2	150	0,069	0,21	0,21	30,9

После нахождения на воздухе цвет плёнки остался неизменным, внешних признаков гидролиза и/или карбонизации не наблюдалось, что говорит о химической стабильности покрытий при контакте с атмосферой. Данные соотносятся с ЭДС исследованием плёнок, находившихся в вакууме и на воздухе (таблица 42).

Таблица 42 – Химический состав покрытий LTO

Элемент	ЭДС		РФЭС
	ат.% (вакуум)	ат.% (воздух)	ат.% (поверхность)
Li	-	-	37,26
O	55,44	60,95	33,28
Si	32,3	26,44	-
Ta	12,26	12,61	2,65
C	-	-	26,80

Для более подробного изучения химического состава плёнки были получены РФЭС спектры поверхности без травления (рисунок 87). На поверхности образца были обнаружены следующие элементы: литий, тантал, кислород и углерод (таблица 42). Углерод присутствует в составе соединений, включающих группы C-OH, C-C, C-H, а также C=O (плечо пика 284,8 эВ, рисунок 87г). На 290 эВ имеется пик, соответствующий группе -CO₃. На спектре O1s (рисунок 87в) зарегистрирован один несимметричный максимум при 531,5 эВ, в который, вероятно, входит соединение Ta₂O₅ (530,3 эВ). Анализ спектров Ta4f (рисунок 87б) показал наличие двух интенсивных пиков, положения максимумов которых подтверждают наличие оксидов тантала. Неточность положения максимумов на спектре Ta4f может быть вызвана сложностями в калибровке положения пиков (компенсации заряда) и/или частичным восстановлением тантала, что уже наблюдалось ранее. На спектрах L1s (рисунок 87а) был обнаружен широкий максимум, характеризующий присутствие лития в различных соединениях: Li₂O, Li₂CO₃ и LiOH. Малая интенсивность и соотношение сигнал/шум спектров L1s не позволяют выявить его преимущественное состояние.



а – спектр L1s, б – спектр Ta4f, в – спектр O1s, г – спектр C1s
Рисунок 87 – РФЭС спектры поверхности пленки Li-Ta-O

Рентгенофазовый анализ показал (рисунок 88), что полученные пленки рентгеноаморфны. Пик в районе 27°, 33° и 62° связан с дефектами кремниевой подложки.

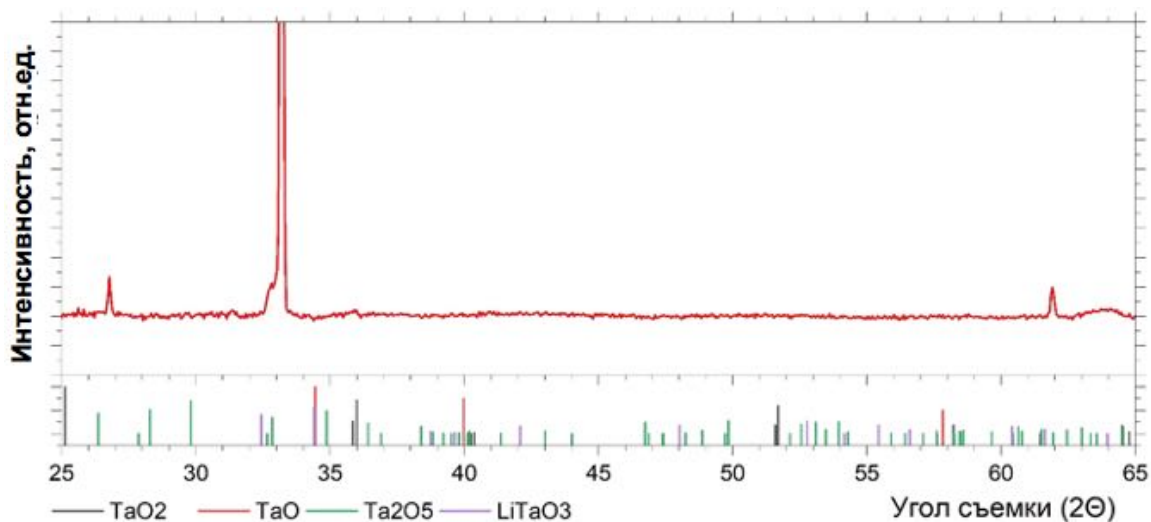


Рисунок 88 – Дифрактограмма LTO

Результаты циклической вольтамперометрии (ЦВА) и циклирования при различных токах разряда представлены на рисунке 89. ЦВА кривые покрытий системы Li-Ta-O (рисунок 89а) имеют общую тенденцию: в анодной области потенциалов (3,0-0,1 В) имеются усиления тока, которые, скорее всего, связаны с образованием пенки ПКС и электрохимической активностью тантала (конверсионная емкость) [267]; в катодной области потенциалов (4,3-3,0 В), усиления тока не наблюдается.

Дальнейшее циклирование при токах от 20 до 80 мкА в катодной области потенциалов (4,3–3,0 В) показало наличие минимальной емкости от 0,13 до 0,07 мкА·ч, соответственно, которая может быть связана с адсорбцией носителей заряда на поверхности Li-Ta-O и/или электрохимическими процессами на границе раздела фаз (рисунок 89в). Исследуемые покрытия системы Li-Ta-O не вносят значительного вклада в электрохимическую емкость в катодной области потенциалов, в которой в дальнейшем будут исследоваться тонкопленочные системы катод-твердый электролит.

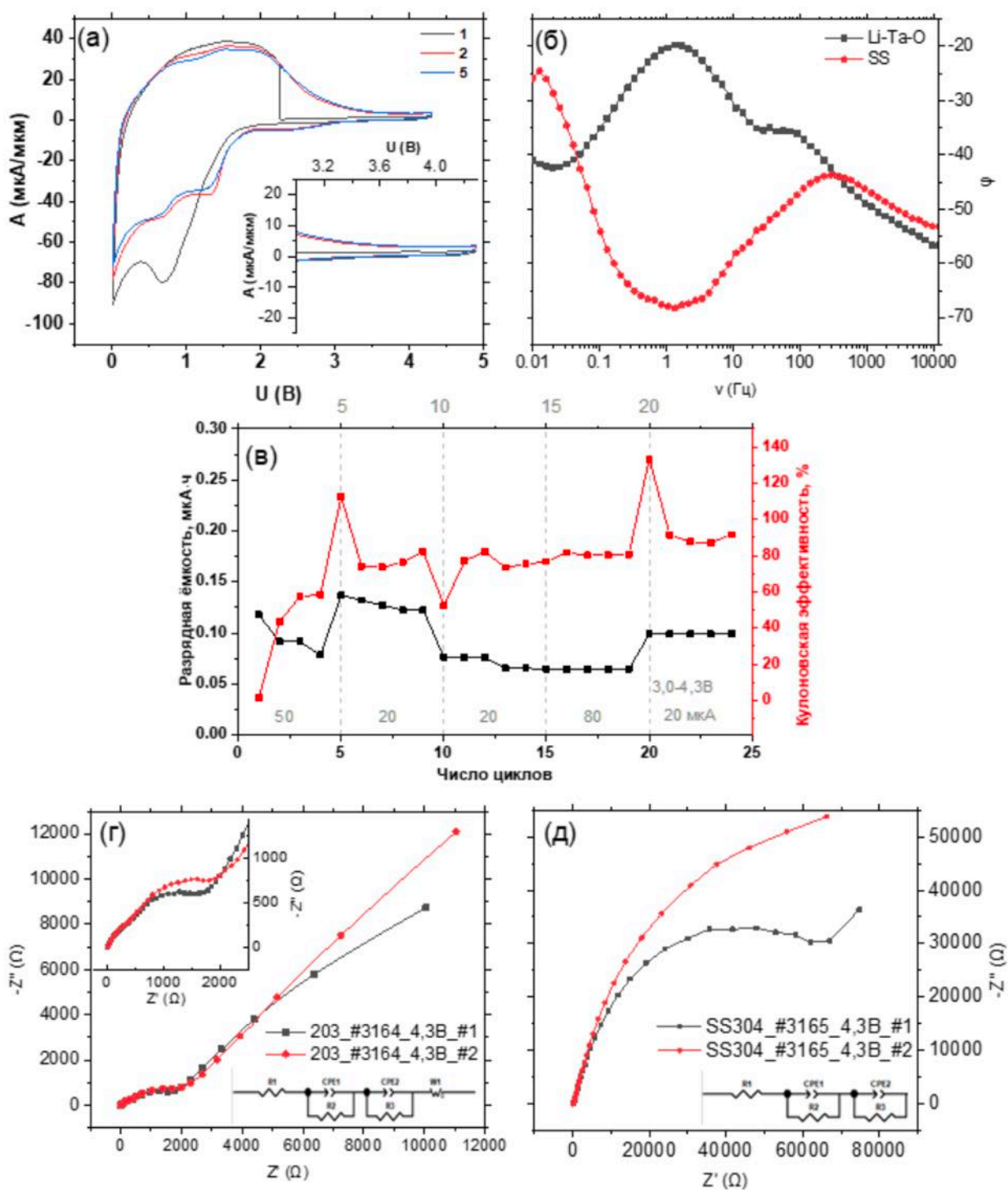


Рисунок 89 – а) ЦВА кривые; б) Кривые Боде; в) результаты циклических испытаний; г-д) диаграммы Найквиста и эквивалентные схемы для исследуемых образцов

Измерения импеданса стальной подложки (SS) и синтезированной пленки (SS+Li-Ta-O) проводились по двухэлектродной схеме в дисковых макетах CR2032 с литиевым противоэлектродом. Анализ кривых Боде (рисунок 88б) показал, что в высокочастотной области у обоих образцов есть

общий пик в диапазоне частот 10^4 - 10^5 Гц, который, скорее всего, относится к процессам, связанным с формированием пассивационного слоя (ПС) на границе раздела фаз. Для пленок Li-Ta-O характерны два пика в диапазонах 10–100 Гц и 0,01–0,1 Гц, которые соответствуют наличию для этих частот ёмкостно-резистивных откликов системы. Предполагается, что в исследуемых образцах нет индуктивных откликов (уравнение 25), это позволяет отобразить пики с использованием только резистивных (R) и ёмкостных элементов (CPE).

$$tg\varphi = -\frac{1}{\omega RC} \quad (25)$$

Для описания систем использовались параллельно соединённые CPE и R элементы. Элемент Варбурга (W) завершает эквивалентную схему образца SS+Li-Ta-O. Кроме того, в начале схем добавляется активное сопротивление R1, которое представляет собой сумму омических сопротивлений электродов, электролита, а также корпуса измерительной ячейки. Из кривых Боде можно заключить, что для моделирования SS целесообразно выбрать двухэлементную схему, а для SS+Li-Ta-O – 3-х элементную. Диаграммы Найквиста и эквивалентные схемы для исследуемых образцов представлены на рисунках 89г и 89д, параметры элементов эквивалентных схем исследуемых образцов приведены в таблице 43.

Таблица 43 – Параметры элементов эквивалентных схем

Образец	R1, Ом	R2, Ом	R3, Ом	CPE1	CPE2
SS+Li-Ta-O	6	400	900	3×10^{-6}	8×10^{-6}
SS	3	100	$0,15 \times 10^6$	2×10^{-5}	$7,2 \times 10^{-5}$

Колебания R1 не относятся к исследуемому материалу, поэтому не будут рассмотрены для анализа. Стоит отметить, что второй элемент эквивалентных схем (CPE1/R2) у каждого из образцов описывает разные процессы, так как пики на диаграмме Боде для них находятся в разных диапазонах частот. Для пленки твердого электролита второй элемент описывает сопротивление переноса заряда и ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС), тогда как на

SS подобные процессы идти не могут. Можно предположить, что на стали происходит медленное разложение электролита, и именно этот процесс соответствует второму элементу CPE1/R2. Сопротивление R3 для стальных электродов высокое, это говорит о том, что переноса заряда не происходит.

Сопротивление ПС (R2) для стали меньше, чем для Li-Ta-O. Это может быть связано с условиями её образования: в то время как Li из покрытия (твёрдого электролита) может довольно легко взаимодействовать с электролитом и образовывать ПС, поверхность стали покрыта плотным слоем Cr₂O₃, который, по-видимому, взаимодействует с электролитом по другому механизму. Более высокая ёмкость у образцов SS (ПС – CPE1 и ДЭС – CPE2) может быть связана с большей шероховатостью её поверхности. Поверхность осаждённой пленки литированного оксида тантала имеет меньшую шероховатость и может считаться гладкой по сравнению со стальной поверхностью. В таком случае более шероховатая поверхность будет иметь большую площадь, и, как следствие, большую адсорбционную ёмкость.

5.3 Разработка подхода по формированию системы катодный материал-твёрдый электролит на базе никелата лития и Li-Ta-O

При разработке экспериментальных образцов положительных электродов с покрытием твёрдого электролита использовали подложку из нержавеющей стали SS316 с покрытием металлического хрома (для предотвращения диффузии железа в катодный материал). Параметры синтеза приведена в таблице 44. Для синтеза катода была реализована многослойная программа с последовательным нанесением слоев необходимой толщины. Исходная структура представляла собой слой Ni-Co-O (NCO) толщиной 40 нм, на который наносили покрытие системы Li-Ni-O (15 нм сверху): синтез Li-O с небольшим напуском никелевого реагента по программе суперциклов. В качестве источников лития и никеля использовали LiO^tBu и Ni(Cp)₂, соответственно, условия нанесения которых были исследованы ранее. После многослойную систему отжигали при 800 °C в течение 1 мин в воздушной

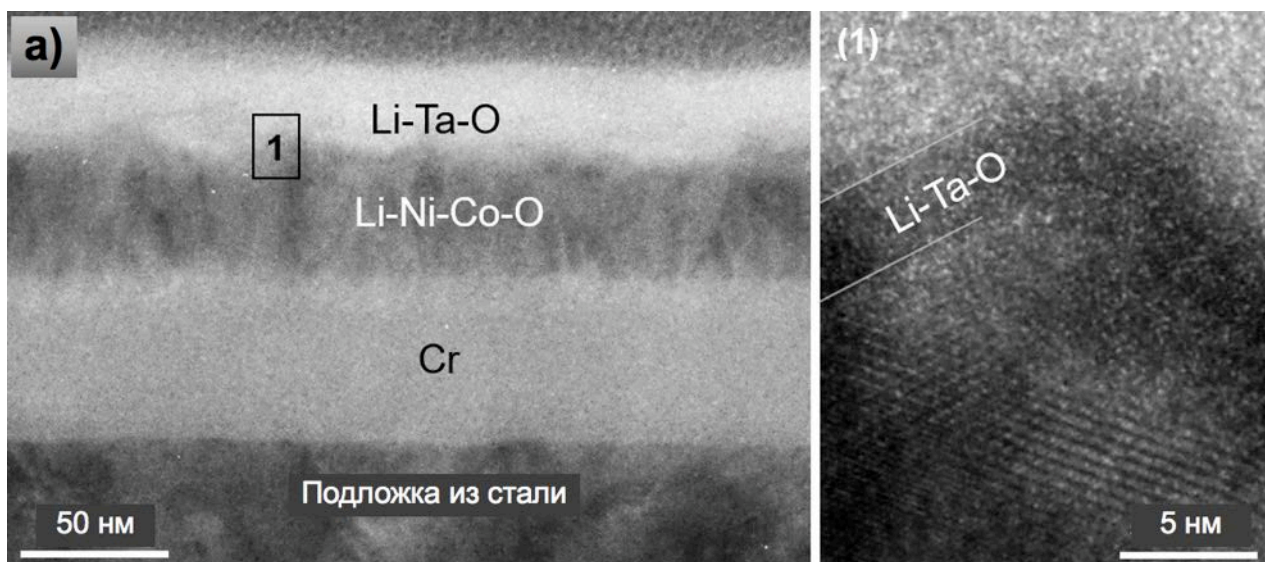
среде [374]. На поверхность полученной катодной структуры (LNCO) был нанесен функциональный слой твердого электролита системы Li-Ta-O (LTO), для синтеза которого использовали $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ и LiO^tBu [375].

Таблица 44 – параметры синтеза системы LTO/LNCO

Образец	Подложка	Реагент		Времена напуска и продувки $\tau_A/\tau_P/\tau_B/\tau_P$, с	Реагент		Времена напуска и продувки $\tau_C/\tau_P/\tau_D/\tau_P$, с	Программа синтеза	Толщина, нм	СПЦ, Å/цикл
		A	B		C	D				
NCO	SS/Cr	NiCp ₂	pO ₂	1/10/15/5	CoCp ₂	pO ₂	1/10/15/5	(5AB+1CD)*300	28	0,9
LNCO	NCO	LiO ^t Bu	pO ₂	3/10/15/5	NiCp ₂	pO ₂	1/10/15/5	(1AB+5CD)*220	38	0,5
LTO/LNCO	LNCO	LiO ^t Bu	pO ₂	3/10/15/5	Ta(OEt) ₅	pO ₂	1/5/15/5	(1AB+2CD)*26	42	1,5

Примечание: $\tau_{(A,B,C,D)}$ – длительность напуска реагента A, B, C и D, соответственно, с; τ_P – длительность продувки после напуска реагента A, B, C и D, с; pO₂ – кислородная плазма.

На рисунке 90 показано поперечное сечение пленки LTO/LNCO. Видно, что пленка катодного материала имеет ярко выраженную поликристаллическую столбчатую структуру, которая образуется на этапе термообработки. Согласно анализу ЭДС и РФЭС, элементы равномерно распределены по поперечному сечению пленки. Расслоения на зоны, обогащенные Ni и Co, не происходит, как в случае 5-минутного отжига на кремнии [376], соотношение переходных металлов Ni/Co составляет 7/3. Фазовый состав катодного слоя соответствует кристаллической структуре LiNiO₂/LiCoO₂ (R3m). Таким образом, катодный материал представляет собой слоистую структуру никелата лития со стехиометрическим составом близким к LiNi_{0,7}Co_{0,3}O₂. Необходимо отметить, что сокращение времени отжига и введение буферного слоя хрома положительно влияют на однородность конечной структуры катода.



1 – изображение выделенной соответствующей области на рисунке а
Рисунок 90 – ПЭМ изображение скола LTO/LNCO

Пленка LTO толщиной порядка 4 нм равномерно покрывает поверхность катода (зона 1 на рисунке 90). Отсутствие полос дифракционного контраста на ПЭМ снимках позволяет судить об аморфности покрытия, что согласуется с результатами, полученными на кремниевых подложках. Распределение элементов по толщине пленки было оценено методом РФЭС (на поверхности и после травления в 60 и 120 с при 500 эВ для снижения вероятности восстановления оксида тантала, рисунок 91).

На поверхности находится значительное количество углерода, преимущественно адсорбировавшегося из воздуха, после травления содержание углерода снижается до 14-15 %. Содержание Li уменьшается по мере травления пленки (рисунок 91): 25 % на поверхности, 20 % после 60 секунд травления и 0 % после 120 секунд травления. При этом наблюдается равномерный рост доли тантала с 8,5 до 19,9 % и кислорода с 33 до 60 %. Более резкое увеличение содержание кислорода может быть обусловлено увеличением доли Ta_2O_5 . Содержание никеля и кобальта в составе функционального слоя Li-Ta-O не превышает 1-2 %, что скорее всего связано с эффектом подложки слоя катода.

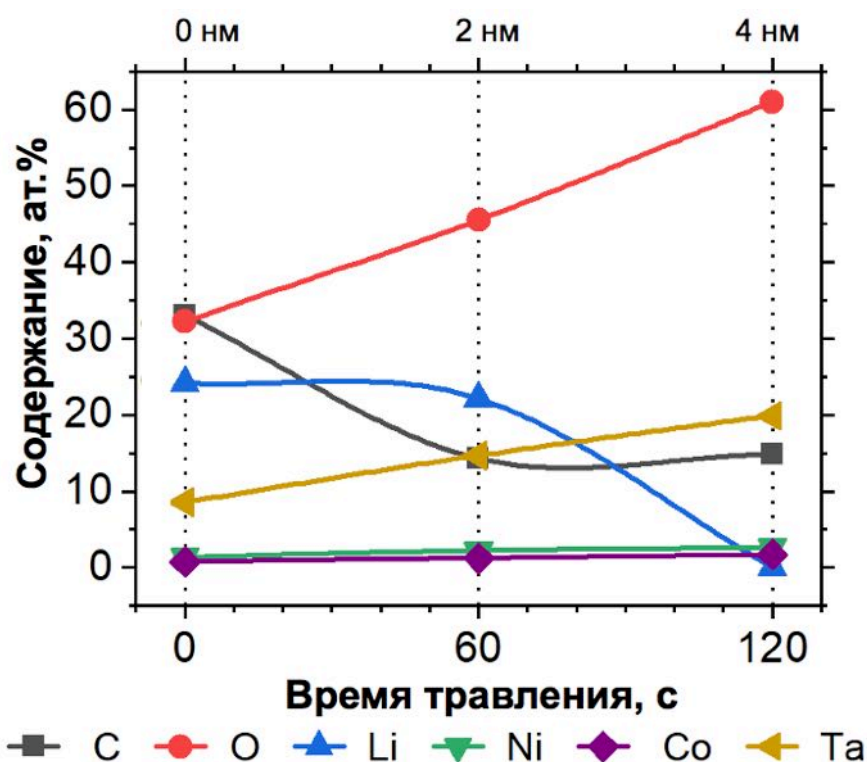
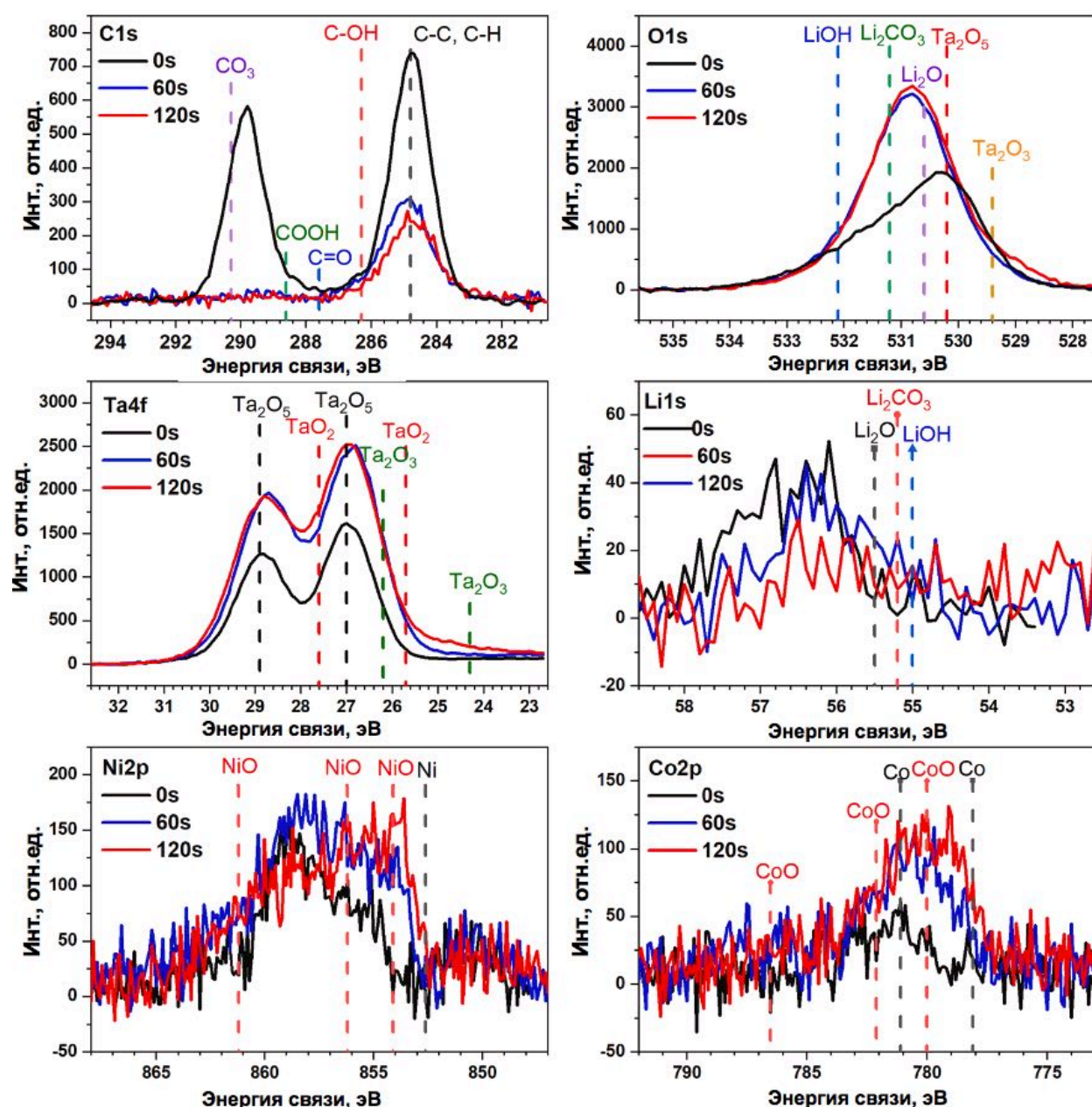


Рисунок 91 – РФЭС для LTO/LNCO в зависимости от времени травления

Детальное изучение спектров РФЭС высокого разрешения показало, что углерод на поверхности находится преимущественно в виде углеводородов и карбонатов, что может указывать на неполное удаление реагентов в процессе синтеза и частичное взаимодействие функционального слоя с воздухом (рисунок 92а) [377]. РФЭС спектры до травления демонстрируют асимметричный пик O1s с максимумом при 530,2 эВ, который соответствует энергии кислорода в соединении Ta₂O₅ (рисунок 92б), данный результат хорошо коррелирует с положениями максимумов Ta4f_{7/2} и Ta4f_{5/2} (рисунок 92в). После травления пик смещается к 530,7 эВ, что больше соответствует максимуму для Li₂O (рисунки 92б и 92г). Согласно рисунку 91, содержание Ni и Co в функциональном слое Li-Ta-O не превышает 1-2 ат.%, переходные металлы связаны с кислородом. Наличие спектров Ni и Co (рисунки 92д и 92е) вызвано эффектом подложки.

Для пленки функционального слоя (LTO) наблюдается градиент концентрации элементов Li, Ta и O. Резкое изменение концентрации лития после 60 с травления (рисунок 91), вероятно, вызвано его диффузией к

поверхности во время синтеза в виду высокой подвижности ионов лития. На поверхности соотношение элементов дает стехиометрию $\text{Li}_3\text{Ta}_{1,1}\text{O}_4$ (без учета C), которая близка к стабильному соединению Li_3TaO_4 . На границе с катодом соотношение элементов изменяется и становится $\text{Ta}_{1,7}\text{O}_5$, которое близко к стехиометрии стабильного соединения Ta_2O_5 , наблюдаемого на спектрах РФЭС.



а – спектры C1s, б – спектры O1s, в – спектры Ta4f, г – спектры Li1s, д – спектры Ni2p, е – спектры Co2p

Рисунок 92 – Спектры РФЭС высокого разрешения для LTO/LNCO до электрохимических исследований при разном времени травления

На рисунке 93 представлены снимки ПЭМ сечений пленок катода с покрытием Li-Ta-O и без после электрохимического циклирования. Согласно дифракции электронов фазовый состав плёнок соответствует исходной слоистой структуре катода (рисунки 93в и 93г), однако, для образца LNCO без покрытия наблюдается небольшое размытие межфазных границ (рисунок 93а), что говорит о возможных побочных реакциях на поверхности катода и/или об уменьшении содержания лития и переходных металлов в поверхностном слое. Для образца LTO/LNCO видно, что шероховатость поверхности увеличилась, а сам поверхностный слой стал толще на 3-4 нм (рисунок 93б). В свою очередь для образца LNCO наблюдается образование пассивационного слоя (ПС), в зарубежной литературе известного как «cathode electrolyte interphase» (CEI), неравномерно покрывающей поверхность катода. Толщина ПС варьируется в пределах 5-10 нм (рисунок 93а). Пленка представляет собой гетерогенную систему из элементов катода и электролита, образующих нерастворимые соединения типа: $\text{Ni}(\text{Co})\text{F}$, $\text{Ni}(\text{Co})\text{O}$, LiF , Li_2O и др. [378].

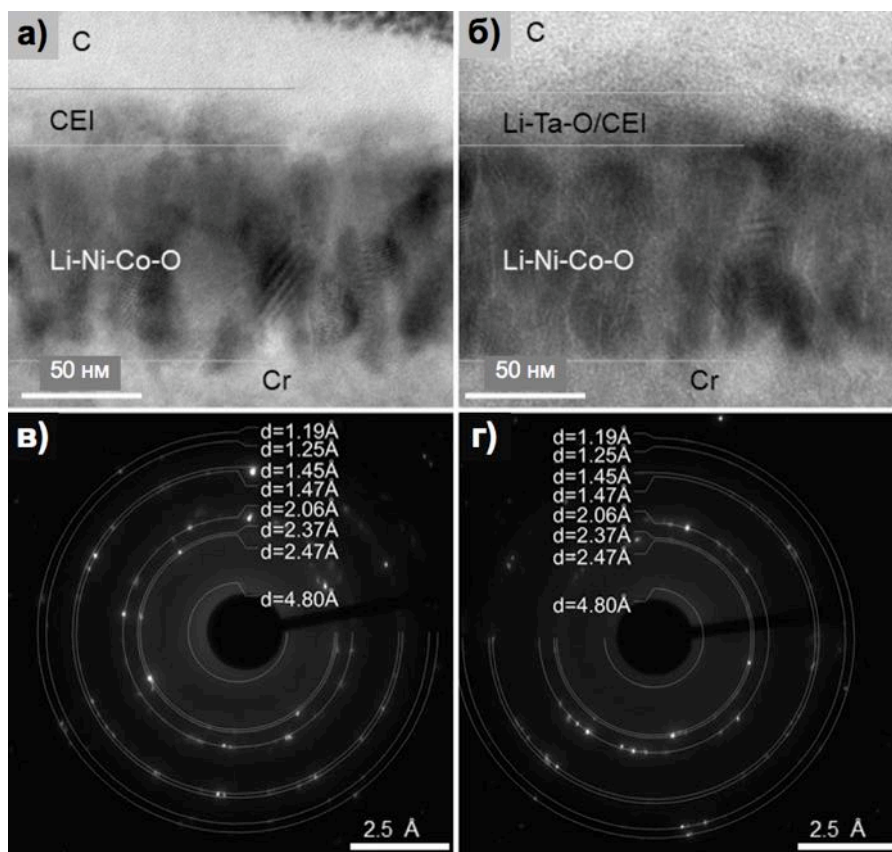


Рисунок 93 – Изображения ПЭМ и ДЭ для LNCO и LTO/LNCO после электрохимических исследований

Для оценки работоспособности пленки слоя твердого электролита LTO было исследовано изменение его химического состава после циклирования с использованием метода РФЭС (время и энергия травления составляли 60 с и 500 эВ, соответственно, рисунок 94). Из-за медленной скорости травления поверхностного слоя дополнительно производилось травление 60 с при 3000 эВ на рисунке 94 обозначено как 120 с.

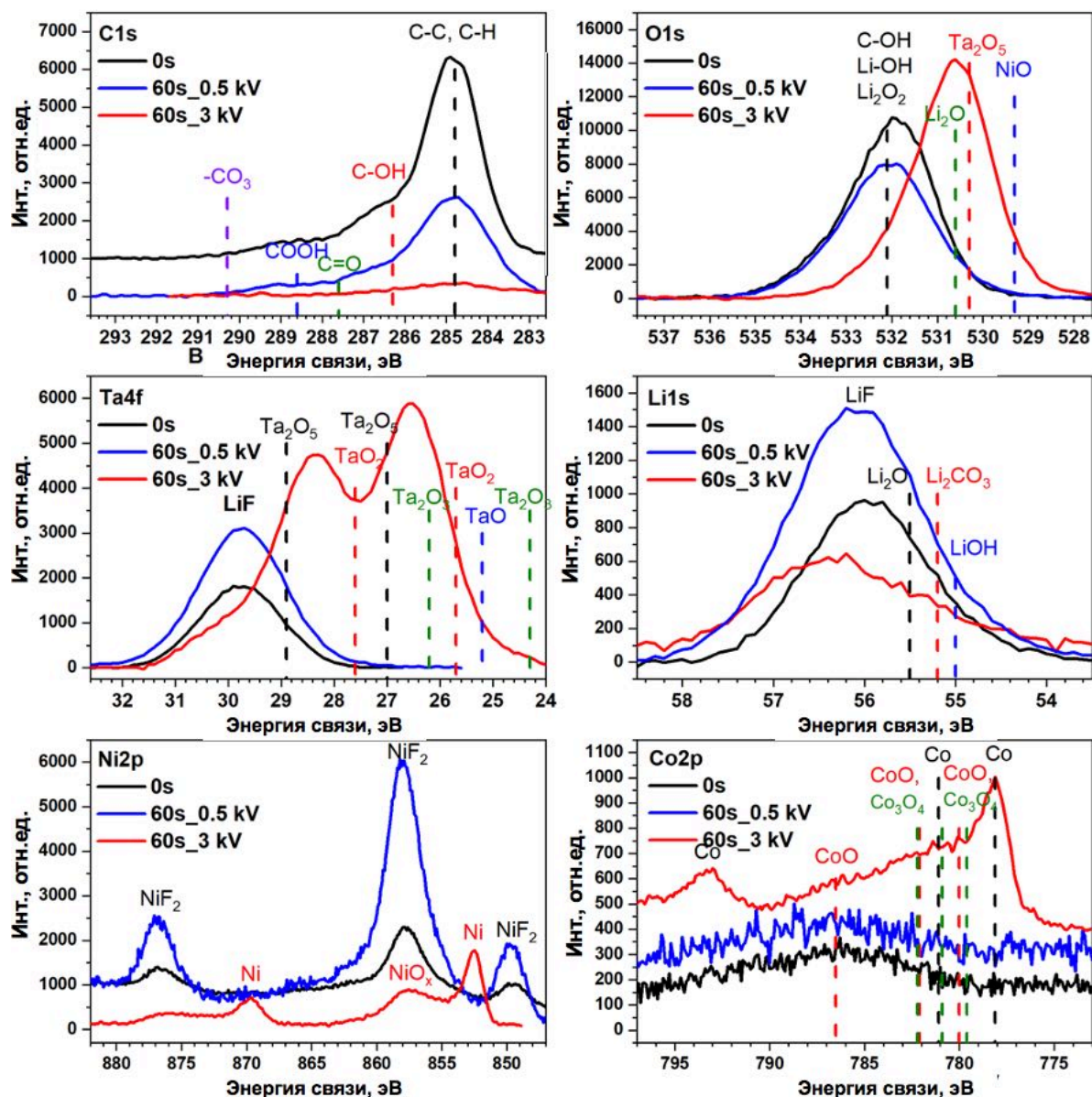


Рисунок 94 – Спектры РФЭС высокого разрешения для LTO/LNCO после электрохимических исследований при разном времени травления

Согласно полученным данным, в поверхностном слое (0 и 60 с) присутствуют следы углерода преимущественно в составе С-С, С-Н и С-О

(рисунок 94г). Тантал в поверхностном слое отсутствует, но хорошо заметен при длительном травлении (рисунок 94б). Полученные спектры Ta4f и O1s позволяют предположить, что тантал находится в смешанной степени окисления, преимущественно в виде оксидов Ta₂O₅ и TaO₂. Сравнительный анализ спектров O1s и Li1s (рисунки 94а и 94в) указывает, что литий в поверхностных слоях находится в виде фторида и, частично, в составе LiOH и/или Li₂O₂.

В поверхностном слое содержится значительное количество никеля в виде фторида (рисунок 94д), однако, после длительного травления поверхностного слоя ионами аргона хорошо видны металлический никель и смешанный оксид никеля (NiO_x). Заметное количество кобальта детектируется только после длительного травления поверхностного слоя (рисунок 94е), кобальт обнаруживается преимущественно в составе смешанной фазы Co/CoO_x. Наличие металлических Ni и Co на спектрах, как и изменение степени окисления тантала, может быть связано с восстановлением поверхностных слоев из-за воздействия с ионным лучом (3000 эВ). Присутствие элементов электролита (F и C) может быть следствием неполного удаления электролита с поверхности исследуемого материала.

Оценка электрохимической активности синтезированных тонкопленочных катодных материалов проводилась с применением циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рисунок 95). На первых двух циклах обе системы имеют схожий характер поведения анодного и катодного полуциклов. Для анодных полуциклов можно отметить усиления тока порядка 8 мкА при 3,8 В для LTO/LNCO и при 4 В для LNCO. При дальнейших исследованиях LNCO наблюдаемое на анодном полуцикле усиление тока монотонно снижается, также с ростом числа циклов зависимость становится менее симметричной, и площадь под анодным полуциклом уменьшается, суммарно это отражается в виде снижения емкости катода (будет показано ниже). Для системы LTO/LNCO после 3 цикла происходит расщепление анодного пика при 3,8 В на пики при 4,04 В и 3,63 В [379], вероятно, данное

явление связано с упорядочением структуры и появлением ступенчатого параллельного процесса окисления/восстановления Ni и Co. Вклад LTO заключается в стабилизации поверхностных процессов, так как пленка не вносит в систему дополнительную емкость, которую можно было бы выделить при заданном разрешении в рассматриваемом диапазоне потенциалов [372].

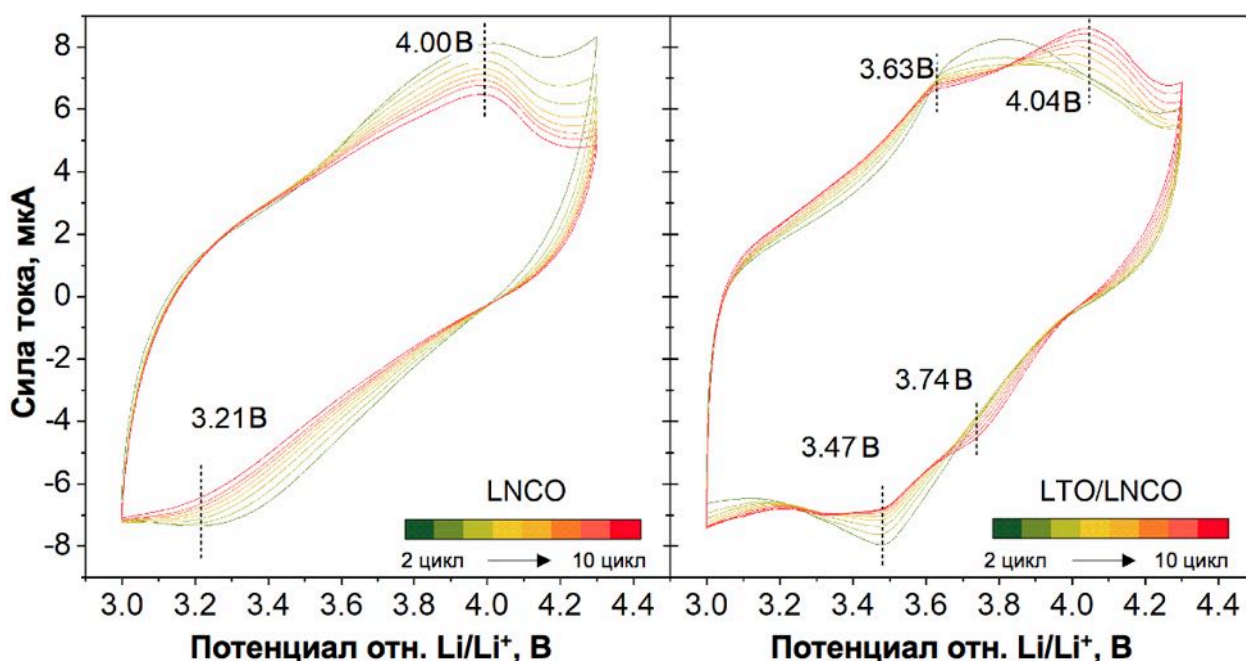


Рисунок 95 – ЦВА образцов LNCO и LTO/LNCO

Пиковое значение силы тока напрямую зависит от параметров границы раздела фаз (концентрации носителей заряда и коэффициент диффузии), поэтому можно предположить, что для серии образцов без покрытия снижения силы тока может быть обусловлено следствием роста ПС, который обладает пониженными коэффициентом диффузии и концентрацией носителей заряда, ввиду образования нерастворимых и непроводящих литий содержащих соединений. Для катода с покрытием снижения пикового значения силы тока не наблюдается, однако, происходит смещение пиков по оси абсцисс, которое, вероятно, вызвано изменением химического состава пленки функционального слоя, что согласуется с данными РФЭС. По характеру зависимостей катодного и анодного полуциклов для LTO/LNCO можно предположить, что

окислительно-восстановительные процессы, происходящие в ячейке, являются квазиобратимыми, так как максимумы тока анодной и катодной областей смещены друг относительно друга по оси абсцисс (рисунок 95).

Результаты импедансной спектроскопии в диапазоне частот от 10 мГц до 100 кГц представлены в диаграммах Найквиста (рисунок 96), параметры полученной эквивалентной схемы (рисунок 96) отражены в таблице 45. Схема была выбрана исходя из предположения, что сопротивления и механизмы работы одних и тех же слоев должны быть схожими, а различия проявляются только при наличии или отсутствии пленки LTO.

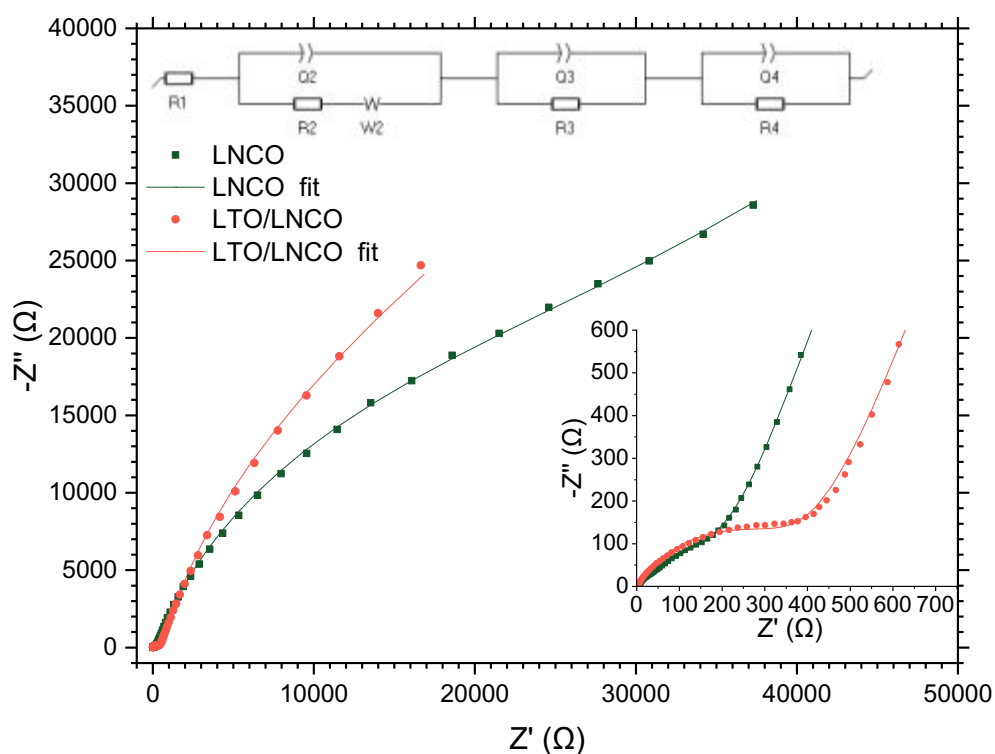


Рисунок 96 – Диаграммы Найквиста и эквивалентная схема для LNCO и LTO/LNCO

Таблица 45 – Параметры элементов эквивалентной схемы

Образец	R1, Ω	R2, Ω	α	$Q2, F \cdot s^{(\alpha-1)}$	W2	R3, Ω	α	$Q3, F \cdot s^{(\alpha-1)}$	R4, Ω	α	$Q4, F \cdot s^{(\alpha-1)}$
LNCO	1,9	35100	0,79	$16 \cdot 10^{-5}$	6700	230	0,56	$66 \cdot 10^{-6}$	17650	0,81	$13 \cdot 10^{-5}$
LTO/LNCO	1,8	28740	0,94	$33 \cdot 10^{-5}$	5400	350	0,67	$24 \cdot 10^{-6}$	4560	0,53	$82 \cdot 10^{-5}$

Эквивалентная схема (рисунок 96 и таблица 45) состоит из сопротивлений электродов и контактов (SS, Cr и Li) – R1; оба образца имеют одинаковое низкое значение данного сопротивления – порядка 1,8 Ом. Второе параллельное соединение элементов постоянной фазы (Q2), сопротивления (R2) и Варбурга (W2) отражает вклад катода в полное сопротивление системы. Для обоих образцов сопротивление (R2) и параметр, характеризующий диффузию (W2), имеют близкие значения, соответственно, отличие наблюдается в элементе постоянной фазы (Q2). Так для LTO/LNCO степенной параметр данного элемента близок к 0, это говорит о емкостной природе протекающих в элементе процессов. Для LNCO показатель степени принимает промежуточные значения, что говорит о наличии смешанных в элементе процессов. Параллельное соединение элементов постоянной фазы Q3 и сопротивления R3 определяет вклады жидкого электролита и сепаратора в общее сопротивление системы. Для обоих образцов параметры Q3 и R3 имеют близкие значения, соответственно. Для определения вклада пленки LTO и/или ПС в эквивалентную схему было введено четвертое параллельное соединение (состоящие из Q4 и R4). Можно заключить, что сопротивление по переносу заряда для пленки LTO меньше в следствии наличия механизма проводимости самой пленки ($\alpha \approx 0,5$) и наличия свободных ионов лития, что подтверждается данными ЦВА и РФЭС. Проводимость ПС на порядок ниже, кроме того прослеживается появление емкостной составляющей, которая повышает сопротивление переносу заряда.

Согласно проведенным исследованиям влияния силы тока на разрядную ёмкость и по сохранению разрядной ёмкости в процессе циклирования (рисунок 97) было показано, что покрытие твердого электролита Li-Ta-O способствует сохранению разрядной емкости катода. При том, что пленка LTO не вносит дополнительной емкости в систему в данном диапазоне потенциалов циклирования [372], она препятствует прямому взаимодействию катода и жидкого электролита и снижает скорость образования и изменяет состав ПС, тем самым выполняя защитные функции поверхности катода. Стабилизация

границы катод-электролит отражается и на кулоновской эффективности в виде повышения ее значения до 95 % и более (рисунок 97).

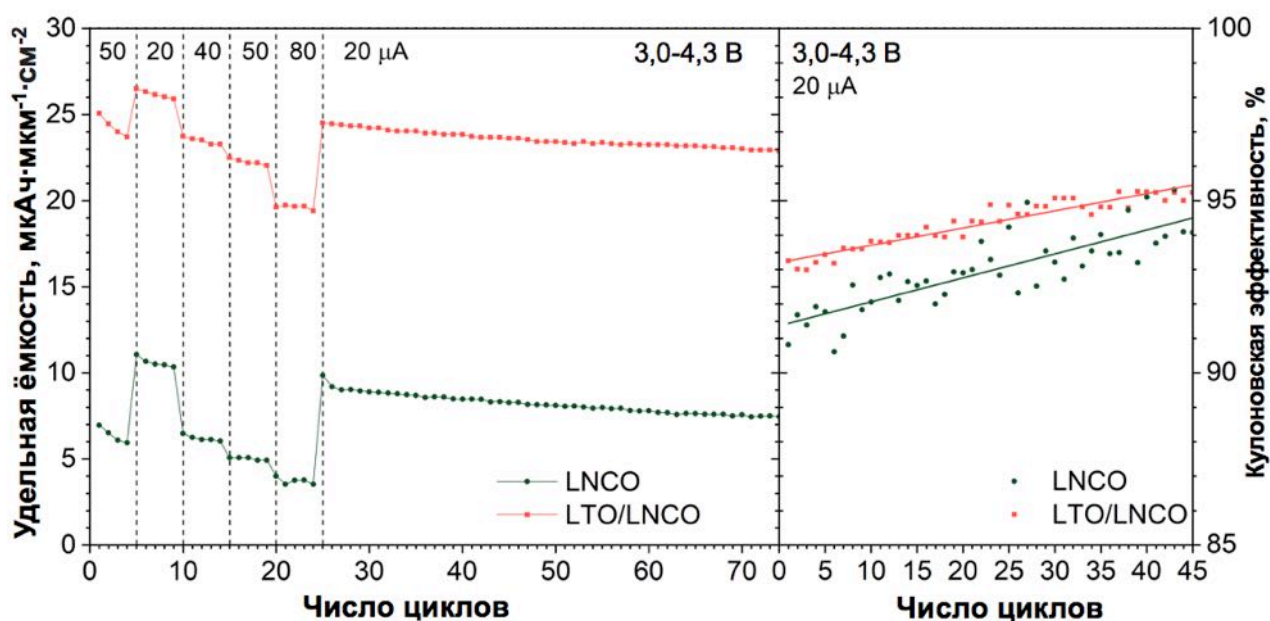


Рисунок 97 – Удельные разрядные емкости LNCO и LTO/LNCO и кулоновская эффективность

Заключение к ГЛАВЕ 5

Исследование получения функционального слоя *твердого электролита* и системы *катод-твердый электролит* с использованием МН и термообработки. Для получения катодного материала использовался мультислойный подход с реагентами: LiO^tBu , NiCr_2 , CoCr_2 и удаленная кислородная плазма. При получении твердого электролита использовали подход суперциклов и следующие реагенты: LiO^tBu , $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ и удаленная кислородная плазма. Использование танталат лития в качестве твердого электролита обусловлено его высокой литий-ионной проводимостью и возможностью получения методом МН. Термическая обработка при 800 °С в течение 1 мин при использовании буферного слоя хрома показало формирование слоистой структуры (R3m) катода $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ со столбчатой морфологией и отсутствие видимых загрязнений из подложки. Слой твердого электролита системы Li-Ta-O толщиной порядка 4 нм, полученный методом МН на пленке катодного материала, является аморфным с градиентном

состава от $\text{Li}_3\text{Ta}_{1,2}\text{O}_4$ (поверхность) до $\text{Ta}_{1,7}\text{O}_5$ (вблизи катодного материала). При изучении влияния слоя твердого электролита на электрохимические характеристики тонкопленочного катода стоит отметить, что предложенная концепция позволяет повысить стабильность работы: SEI образуется на твердом электролите в меньшем объеме, чем на чистом катодном материале, что позволяет снизить сопротивление тонкопленочной системы и повысить кулоновскую эффективность (до 95 %). Циклические электрохимические испытания выявили сохранение разрядной емкости ($32 \text{ мкАч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) и меньшую деградацию поверхности при использовании покрытия твердого электролита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научно-технологические подходы, заключающиеся в целенаправленном управлении составом и свойствами наноразмерных тонкопленочных *анодных материалов* на основе никельсодержащих оксидов металлов и тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелата лития для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, с использованием метода молекулярного наслаивания.

2. Установлены физико-химические закономерности по получению пленок оксида никеля методом молекулярного наслаивания с использованием NiCr_2 и удаленной кислородной плазмы: оптимальный температурный диапазон синтеза составил 200–300 °С со средним приростом толщины покрытия за технологических цикл (СПЦ) порядка 0,01 нм/цикл; пленки оксида никеля имеют кубическую структуру Fm-3m с плотностью близкой к компактному NiO и шероховатостью менее 1 нм; в составе оксида никеля присутствуют примеси углерода.

3. Тонкие пленки твердого раствора оксида никель-кобальта получены с использованием никелоцена, кобальтоцена и удаленной кислородной плазмы с применением метода молекулярного наслаивания. На основании анализа химического состава сделан вывод о стимулировании СПЦ слоя CoO на поверхности NiO. Полученные пленки имеют кубическую структуру Fm-3m и однородный химический состав по толщине. Шероховатость пленок с увеличением содержания кобальта увеличивается до единиц нм, на поверхности покрытий с наименьшим содержанием никеля наблюдаются разнонаправленные нанопроволоки.

4. При получении пленок системы Ni-Al-O установлено, что СПЦ системы Ni-Al-O значительно выше, чем для чистых оксидов металлов. Показано стимулирование наращивания слоя оксида алюминия на слое оксида никеля с образованием алюмината никеля. При увеличении содержания алюминия до 45 ат.% структура становится аморфной.

5. Показана электрохимическая активность тонкопленочных никельсодержащих оксидов металлов (*анодные материалы*), удельная емкость которых составила более 1400 мА·ч/г, что превышает известные из научной литературы значения (на ~20%). Продемонстрирована высокая обратимость электрохимических процессов, в том числе и при высоких плотностях тока (до 50С). Выявлена тенденция к увеличению емкости с увеличением числа зарядно-разрядных циклов, которая была связана с образованием побочного конверсионно-емкостного слоя (ПКС). На примере системы Ni-Co-O показано влияние отдельных компонентов (оксида никеля, оксида кобальта и ПКС) на электрохимическую емкость. Большее увеличение побочной емкости при электрохимических испытаниях происходит с увеличением содержания никеля в составе пленок. Для системы Ni-Al-O показано, что присутствие алюминия замедляет рост ПКС, в целом, не меняя общую емкость.

6. Для получения тонкопленочных *катодных материалов* никелатов лития с использованием метода молекулярного наслаивания обоснована необходимость применения мультислойного подхода с последующей термической обработкой (ТО) и использование диффузионного барьерного покрытия между материалами катода и подложки. В отсутствие диффузионного барьера в процессе ТО на кремнии формируются частицы округлой формы с линейными размерами 50–150 нм и наблюдается перераспределение Ni по толщине пленки, основная часть которого сосредотачивается в верхней части покрытия. При использовании стальной подложки без диффузионного барьера после ТО обнаружены значительные примеси железа.

7. Показана электрохимическая активность тонкопленочных *катодных материалов* на базе никелатов лития, полученных с использованием метода молекулярного наслаивания. Снижение количества примесей из реагентов и подложки, а также уменьшение времени термической обработки положительно влияют на обратимость электрохимических

процессов. Значения удельной емкости для катодных материалов соответствуют 20-26 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (при токах разряда 5-7С), что сопоставимо с промышленными порошковыми катодными материалами.

8. На примере тонкопленочного *катодного материала* никелата лития, допированного кобальтом (LiNi_{0,7}Co_{0,3}O₂) показано положительное влияние слоя *твердого электролита* системы Li-Ta-O на эффективность работы электрохимической системы: пассивирующая пленка образуется на твердом электролите в меньшем объеме, чем на чистом катодном материале, что позволяет снизить сопротивление тонкопленочной системы и повысить кулоновскую эффективность (до 95 %). Циклические электрохимические испытания выявили сохранение разрядной емкости (32 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻²) и меньшую деградацию поверхности при использовании покрытия твердого электролита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю искреннюю благодарность научному коллективу лаборатории «Функциональные материалы», в котором мне посчастливилось работать, и коллегам, принимавшим участие в работе на различных этапах ее реализации. В особенности хочется поблагодарить Коштыла Ю.М., Назарова Д.В. и Румянцева А.М. за совместно пройденный научный путь.

За интерес к работе, консультации и плодотворные дискуссии благодарю Кондратьева С.Ю. и Филатова Л.А. Выражаю отдельную благодарность Малыгину А.А. и Малкову А.А. за приобщение и более глубокое понимание Молекулярного Наслаивания как метода и Научной школы. Благодарен Поповичу А.А. за многолетнюю совместную работу и возможность реализации научных идей.

За терпение, поддержку и возможность благодарю Семью.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ	атомно-силовая микроскопия
АСО	атомно-слоевое осаждение
ДЭ	дифракция электронов
ДЭС	двойной электрической слой
ИПС	изолирующий полифункциональный слой
ЛИА	литий-ионный аккумулятор
МН	молекулярное наслаивание
ПКС	побочный конверсионно-емкостной слой
ПС	пассивационный слой
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РР	рентгеновская рефлектометрия
РСМА	рентгеноспектральный микроанализ
РФА	рентгенофазовый анализ
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СПСЦ	средний прирост за суперцикл
СПЦ	средний прирост за цикл
СХПЭЭ	спектроскопия характеристических потерь энергии электронами
СЭ	спектральная эллипсометрия
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТО	термическая обработка
ТТЛИА	твёрдотельный тонкопленочный литий-ионный аккумулятор
ЦВА	циклическая вольтамперометрия
ЭДС	энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ALD	atomic layer deposition
CEI	cathode electrolyte interphase
dQ/dV	differential capacity analysis (дифференциальный анализ емкости)

EIS	electrochemical impedance spectroscopy (спектроскопия электрохимического импеданса)
LCO	кобальтат лития
NCA	литированный оксид никеля-кобальта-алюминия
NCM	литированный оксид никеля-кобальта-марганца
SEI	solid electrolyte interface
SS	stainless steel (нержавеющая сталь)
TOF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добровольский, Ю.А. Литий-ионные аккумуляторы для электротранспорта / О. В. Добровольский, Ю.А. Бушкова, О.В. Астафьев, Е.А. Евщик, Е.Ю. Каюмов, Р.Р. Корчун, А.В. Дрожжин – г. Черноголовка, 2019. Вып. ИПХФ РАН– 110с.
2. De-leon S. Lithium Rechargeable Pouch Flexible Cells Market Flexible Batteries – The Need / De-leon S., Energy S.D. – 2018. – № October.
3. Campbell D. Advances and Remaining Challenges in Electrolytes for Solid-State Batteries , 2016.
4. Developed high capacity model of small all-solid-state SMD battery// FDK.
5. Reddy M. V. Brief history of early lithium-battery development / Reddy M. V., Mauger A., Julien C.M., Paoletta A., Zaghib K. // Materials – 2020. – Т. 13 – № 8.
6. Sun C. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries / Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. // Nano Energy – 2017. – Т. 33 – С.363–386.
7. Oudenhoven J.F.M. All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts / Oudenhoven J.F.M., Baggetto L., Notten P.H.L. // Advanced Energy Materials – 2011. – Т. 1 – № 1 – С.10–33.
8. Khan Y. Monitoring of Vital Signs with Flexible and Wearable Medical Devices / Khan Y., Ostfeld A.E., Lochner C.M., Pierre A., Arias A.C. // Advanced Materials – 2016. – Т. 28 – № 22 – С.4373–4395.
9. Salot R. Microbattery technology overview and associated multilayer encapsulation process / Salot R., Martin S., Oukassi S., Bedjaoui M., Ubrig J. // Applied Surface Science – 2009. – Т. 256 – № 3 SUPPL.
10. Wu Q. Dry Process for Fabricating Low Cost and High Performance Electrode for Energy Storage Devices / Wu Q., Zheng J.P., Hendrickson M., Plichta E.J. // MRS Advances – 2019. – Т. 4 – № 15 – С.857–863.
11. Home - Wyon AG Swiss Batteries [Электронный ресурс]. URL: <https://www.wyon.ch/en/home> (дата обращения: 12.11.2023).

12. De-leon S. Lithium Pouch Flexible Battery Market / De-leon S., Energy S.D. – 2019. – № October.
13. Кулова Л.Т. Тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы / Кулова Л.Т., Скундин М.А. // Электрохимическая энергетика – 2009. – Т. 9 – № 2.
14. Рудый А.С. Удельное сопротивление тонкопленочных электродов $\text{Si}_2\text{O}_2\text{Al}$ и LiCoO / Рудый А.С., Курбатов С.В., Мироненко А.А., Наумов В.В., Егорова Ю.С., Козлов Е.А. // Письма В Журнал Технической Физики – 2023. – Т. 49 – № 14 – С.8.
15. Voropaeva D.Y. Polymer electrolytes for metal-ion batteries / Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. – 2020. – Т. 89 – № 10 – С.1132–1155.
16. Moitzheim S. Advances in 3D Thin-Film Li-Ion Batteries / Moitzheim S., Put B., Vereecken P.M. // Advanced Materials Interfaces – 2019. – Т. 6 – № 15.
17. Pearse A. Three-Dimensional Solid-State Lithium-Ion Batteries Fabricated by Conformal Vapor-Phase Chemistry / Pearse A., Schmitt T., Sahadeo E., Stewart D.M., Kozen A., Gerasopoulos K., Talin A.A., Lee S.B., Rubloff G.W., Gregorczyk K.E. // ACS Nano – 2018. – Т. 12 – № 5 – С.4286–4294.
18. Попович А.А. Синтез и свойства катодного материала $\text{Li}_{1.17}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.58}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов / Попович А.А., Максимов М.Ю., Силин А.О., Новиков П.А., Коштыл Ю.М., Румянцев А.М. // Журнал прикладной химии – 2016. – С.1285–1289.
19. Косова Н.В. Механохимически стимулированный синтез наноструктурированных катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов: науч.дис. ... на соискание ученой степени доктора химических наук/ Н. В. Косова – , 2021.
20. Antypov E.V. Engendering High Energy Density LiFePO_4 Electrodes with Morphological and Compositional Tuning / Antypov E.V., Kubarkov A.V., Babkin A.V., Dojhjhin O.A. // Nanomaterials – 2023. – Т. 13 – № 11.
21. Park S.H. Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries / Park S.H., Kang S.H., Johnson C.S.,

- Amine K., Thackeray M.M. // *Electrochem. Commun.* – 2007. – T. 9 – № 2 – C.262.
22. Abakumov A.M. Decoupling the roles of Ni and Co in anionic redox activity of Li-rich NMC cathodes / Abakumov A.M., Li B., Zhuo Z., Zhang L., Iadecola A., Gao X., Guo J., Yang W., Morozov A. V., Tarascon J.M. // *Nature Materials* – 2023. – T. 22 – № November.
 23. Chernyavsky V. Structural features of complete and partial activation of Li-rich cathodes studied by in-situ XRD / Chernyavsky V., Kim A., Koshtyal Y., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M.Y. // *Electrochimica Acta* – 2022. – T. 414 – C.140237.
 24. Kolchanov D.S. Inkjet Printing of Li-Rich Cathode Material for Thin-Film Lithium-Ion Microbatteries / Kolchanov D.S., Mitrofanov I., Kim A., Koshtyal Y., Rumyantsev A., Sergeeva E., Vinogradov A., Popovich A., Maximov M.Y. // *Energy Technology* – 2020. – T. 8 – № 3 – C.1901086.
 25. Korobov D.D. Features of improved capacity at high discharge rate of K-doped Li-rich cathodes for LIBs / Korobov D.D., Mitrofanov I. V., Pushnitsa K.A., Kim A.E., Koshtyal Y.M., Pechen L.S., Popovich A.A., Maximov M.Y. // *Materials Today: Proceedings* – 2020. – T. 30 – C.778–783.
 26. Yuan X. A facile and novel organic coprecipitation strategy to prepare layered cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ with high capacity and excellent cycling stability / Yuan X., Xu Q.J., Wang C., Liu X., Liu H., Xia Y. // *Power Sources* – 2015. – T. 279 – C.157.
 27. Jarvis K.A. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution / Jarvis K.A., Deng Z., Allard L.F., Manthiram A., Ferreira P.J. // *Chem. Mater.* – 2011. – T. 23 – № 16 – C.3614–3621.
 28. Jin X. Excellent rate capability of Mg doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery / Jin X., Xu Q., Liu H., Yuan X., Xia Y. // *Electrochim. Acta* – 2014. – T. 136 – C.19.
 29. Pan C.C. Recent development of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$: Impact of micro/nano

- structures for imparting improvements in lithium batteries / Pan C.C., Banks C.E., Song W.X., Wang C.W., Chen Q.Y., Ji X.B. // Wei-xin^Song, et al., Trans. Nonferrous Met. Soc. China – 2013. – T. 23 – № 1 – C.108–119.
30. Bai Y. Lithium-Rich Nanoscale $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ Cathode Material Prepared by Co-Precipitation Combined Freeze Drying (CP-FD) for Lithium-Ion Batteries / Bai Y., Li Y., Wu C., Lu J., Li H., Liu Z., Zhong Y., Chen S., Zhang C., Amine K., Wu F. // Energy Technol. – 2015. – T. 3 – № 8 – C.843–850.
 31. Zheng J.M. A comparison of preparation method on the electrochemical performance of cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ for lithium ion battery / Zheng J.M., Wu X.B., Yang Y. // Electrochim. Acta – 2011. – T. 56 – № 8 – C.3071.
 32. Rempel J. High Energy High Power Battery Exceeding PHEV-40 Requirements / Rempel J. – 2014.
 33. Delmas C. An overview of the $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ systems: Syntheses structures and properties / Delmas C., Ménétrier M., Croguennec L., Saadoune I., Rougier A., Poullierie C., Prado G., Grune M., Fournes L. // Electrochimica Acta – 1999. – T. 45 – № 1–2.
 34. Reimers J.N. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ / Reimers J.N., Rossen E., Jones C.D., Dahn J.R. // Solid State Ionics – 1993. – T. 61 – № 4.
 35. Yamada K. Preparation of LiNiO_2 and $\text{LiMyNi}_{1-y}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$) films by electrostatic spray deposition / Yamada K., Sato N., Fujino T., Lee C.G., Uchida I., Selman J.R. // Journal of Solid State Electrochemistry – 1999. – T. 3 – № 3 – C.148–153.
 36. Kim J. The effect of tetravalent titanium substitution in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ ($0.025 \leq x \leq 0.2$) system / Kim J., Amine K. // Electrochemistry Communications – 2001. – T. 3 – № 2 – C.52–55.
 37. Новиков П.А. Исследование структурных изменений катодного материала $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов с помощью рентгеновской дифрактометрии в режиме in situ / Новиков П.А.,

- Ким А.Э., Пушница К.А., Циншэн В., Максимов М.Ю., Попович А.А. // Журнал прикладной химии – 2019. – Т. 7 – С.920–926.
38. Gao Y. Novel $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x/2\text{Mg}_x/2\text{O}_2$ compounds as cathode materials for safer lithium-ion batteries / Gao Y., Yakovleva M. V., Ebner W.B. // *Electrochemical and Solid-State Letters* – 1998. – Т. 1 – № 3 – С.117–119.
 39. Gaikwad A.M. Recent Progress on Printed Flexible Batteries: Mechanical Challenges, Printing Technologies, and Future Prospects / Gaikwad A.M., Arias A.C., Steingart D.A. // *Energy Technology* – 2015. – Т. 3 – № 4 – С.305–328.
 40. Zhang F. 3D printing technologies for electrochemical energy storage / Zhang F., Wei M., Viswanathan V. V, Swart B., Shao Y.Y., Wu G., Zhou C. // *Nano Energy* – 2017. – Т. 40 – С.418–431.
 41. Choi K.H. Current Status and Challenges in Printed Batteries: Toward Form Factor-Free, Monolithic Integrated Power Sources / Choi K.H., Ahn D.B., Lee S.Y. // *Acs Energy Letters* – 2018. – Т. 3 – № 1 – С.220–236.
 42. Hayashi A. Development of all-solid-state lithium batteries with sulfide solid electrolytes Barcelona, 2013. – 22с.
 43. Wang X.R. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition for advanced lithium ion batteries and supercapacitors / Wang X.R., Yushin G. // *Energy & Environmental Science* – 2015. – Т. 8 – № 7 – С.1889–1904.
 44. Chen C.G. Metal-organic chemical vapor deposition enabling all-solid-state Li-ion microbatteries: A short review / Chen C.G., Eichel R.A., Notten P.H.L. // *Journal of Electroceramics* – 2017. – Т. 38 – № 2–4 – С.230–247.
 45. Bates J.B. Thin-film rechargeable lithium batteries / Bates J.B., Dudney N.J., Lubben D.C., Gruzalski G.R., Kwak B.S., Yu X.H., Zuhr R.A. // *Journal of Power Sources* – 1995. – Т. 54 – № 1 – С.58–62.
 46. Bates J.B. Thin-film lithium and lithium-ion batteries / Bates J.B., Dudney N.J., Neudecker B., Ueda A., Evans C.D. // *Solid State Ionics* – 2000. – Т. 135 – № 1–4 – С.33–45.
 47. Lethien C. Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material

- deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery / Lethien C., Zegaoui M., Roussel P., Tilmant P., Rolland N., Rolland P.A. // *Microelectronic Engineering* – 2011. – T. 88 – № 10 – C.3172–3177.
48. Zhu R.J. Properties of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries deposited by RF magnetron sputtering / Zhu R.J., Ren Y., Geng L.Q., Chen T., Li L.X., Yuan C.R. // *Modern Physics Letters B* – 2013. – T. 27 – № 22 – C.5.
 49. Jimenez A.R. A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries / Jimenez A.R., Klopsch R., Wagner R., Rodehorst U.C., Kolek M., Nolle R., Winter M., Placke T. // *Acs Nano* – 2017. – T. 11 – № 5 – C.4731–4744.
 50. Knoop H.C.M. Atomic layer deposition for nanostructured Li-ion batteries / Knoop H.C.M., Donders M.E., Sanden M.C.M. van de, Notten P.H.L., Kessels W.M.M. // *Journal of Vacuum Science & Technology A* – 2012. – T. 30 – № 1 – C.10.
 51. Ma L. Atomic Layer Deposition for Lithium-Based Batteries / Ma L., Nuwayhid R.B., Wu T.P., Lei Y., Amine K., Lu J. // *Advanced Materials Interfaces* – 2016. – T. 3 – № 21 – C.15.
 52. Nazarov D. V. Atomic layer deposition of tin oxide using tetraethyltin to produce high-capacity Li-ion batteries / Nazarov D. V., Maximov M.Y., Novikov P.A., Popovich A.A., Silin A.O., Smirnov V.M., Bobrysheva N.P., Osmolovskaya O.M., Osmolovsky M.G., Rummyantsev A.M. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2017. – T. 35 – № 1.
 53. Maximov M.Y. Characterization and Electrochemical Performance at High Discharge Rates of Tin Dioxide Thin Films Synthesized by Atomic Layer Deposition / Maximov M.Y., Novikov P.A., Nazarov D. V., Rummyantsev A.M., Silin A.O., Zhang Y., Popovich A.A. // *Journal of Electronic Materials* – 2017. – T. 46 – № 11 – C.6571–6577.
 54. Malygin A.A. From V. B. Aleskovskii's «framework» Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition // *Chem. Vap. Depos.*

– 2015. – Т. 21. – № 10–12. – 216–240с.

55. Алесковский В.Б. Основная гипотеза и опыт приготовления некоторых активных катализаторов: автореф. дисс. на соиск-е уч. ст. д-ра хим. наук // – 1952.
56. Aleskovskii V.B. Chemistry and technology of solids// J.Appl. Chem. USSR. 1965
57. Кольцов С.И. Изучение взаимодействия трихлорсилана с силикагелем / Кольцов С.И. // Журнал Прикладной Химии – 1965. – Т. 6 – С.1384.
58. Малыгин А.А. Нанотехнология Молекулярного Наслаивания В Производстве Неорганических И Гибридных Материалов Различного Функционального Назначения (Обзор).I. История Создания И Развития Метода Молекулярного Наслаивания / Малыгин А.А. // Журнал Прикладной Химии – 2021. – Т. 94 – № 8.
59. Aaltonen T. Atomic layer deposition of Li₂O-Al₂O₃ thin films / Aaltonen T., Nilsen O., Magrasó A., Fjellvåg H. // Chemistry of Materials – 2011. – Т. 23 – № 21 – С.4669–4675.
60. Kazyak E. Atomic layer deposition and first principles modeling of glassy Li₃BO₃-Li₂CO₃ electrolytes for solid-state Li metal batteries / Kazyak E., Chen K.H., Davis A.L., Yu S., Sanchez A.J., Lasso J., Bielinski A.R., Thompson T., Sakamoto J., Siegel D.J., Dasgupta N.P. // Journal of Materials Chemistry A – 2018. – Т. 6 – № 40 – С.19425–19437.
61. Chernyaeva O.Y. The influence of process conditions on the phase composition of the LiFePO₄ film obtained by the atomic layer method / Chernyaeva O.Y., Kyashkin V.M., Ivleva A.Y., Yrova V.Y., Solovyova E.O. // Polyhedron – 2019. – Т. 157 – С.297–300.
62. Liu J. Rational Design of Atomic-Layer-Deposited LiFePO₄ as a High-Performance Cathode for Lithium-Ion Batteries / Liu J., Banis M.N., Sun Q., Lushington A., Li R., Sham T.K., Sun X. // Advanced Materials – 2014. – Т. 26 – № 37 – С.6472–6477.
63. Maximov M.Y. Application of atomic layer deposition in Li-ion batteries /

Maximov M.Y., Koshtyal Y.M., Nazarov D. – 2016.

64. Kozen A.C. Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON / Kozen A.C., Pearse A.J., Lin C.F., Noked M., Rubloff G.W. // Chemistry of Materials – 2015. – Т. 27 – № 15 – С.5324–5331.
65. Put B. Plasma-Assisted ALD of LiPO(N) for Solid State Batteries / Put B., Mees M.J., Hornsveld N., Hollevoet S., Sepúlveda A., Vereecken P.M., Kessels W.M.M., Creatore M. // Journal of The Electrochemical Society – 2019. – Т. 166 – № 6 – С.A1239–A1242.
66. Amirmaleki M. Nanomechanical elasticity and fracture studies of lithium phosphate (LPO) and lithium tantalate (LTO) solid-state electrolytes / Amirmaleki M., Cao C., Wang B., Zhao Y., Cui T., Tam J., Sun X., Sun Y., Filleter T. // Nanoscale – 2019. – Т. 11 – № 40 – С.18730–18738.
67. Попович А А Получение пленок оксида олова (IV) при низких температурах для тонкопленочных литиевых источников тока / Попович А А, Максимов М.Ю., Назаров Д.В., Новиков П.А., Силин А.О., Шамшурин А.И. // Журнал прикладной химии – 2016. – Т. 89 – № 5 – С.673–676.
68. Попович А.А. Циклическая стабильность анодного материала на основе оксида олова (IV) для тонкопленочных источников тока / Попович А.А., Максимов М.Ю., Новиков П.А., Силин А.О., Назаров Д.В., Румянцев А.М. // Журнал прикладной химии – 2016. – Т. 89 – № 4 – С.539–544.
69. Nazarov D. Atomic Layer Deposition of Lithium-Silicon-Tin Oxide Nanofilms for High Performance Thin Film Batteries Anodes // Solid State Phenom. – 2020. – Т. 299. – 1058–1063с.
70. Maximov M.Y. Atomic layer deposition of lithium oxide, tin oxide, and lithiated tin oxide nanofilms for high performance thin film batteries anodes / Maximov M.Y., Nazarov D., Mitrofanov I., Koshtyal Y.M. // NANOCON – 2019. – Т. 145734 – С.169–174.
71. Ezhov I. Application of manganese oxide thin-films obtained by ALD for Li-ion batteries anode / Ezhov I., Vishniakov P., Mitrofanov I., Koshtyal Y.,

- Nazarov D., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M. // *NANOCON* – 2021. – T. 168824 – C.231–236.
72. Liu J. Atomic layer deposition of lithium tantalate solid-state electrolytes / Liu J., Banis M.N., Li X., Lushington A., Cai M., Li R., Sham T.K., Sun X. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – T. 117 – № 39 – C.20260–20267.
 73. Li X. Atomic layer deposition of solid-state electrolyte coated cathode materials with superior high-voltage cycling behavior for lithium ion battery application / Li X., Liu J., Banis M.N., Lushington A., Li R., Cai M., Sun X. // *Energy and Environmental Science* – 2014. – T. 7 – № 2 – C.768–778.
 74. Comstock D.J. Mechanistic study of lithium aluminum oxide atomic layer deposition / Comstock D.J., Elam J.W. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – T. 117 – № 4 – C.1677–1683.
 75. Miikkulainen V. Atomic layer deposited lithium aluminum oxide: (In)dependency of film properties from pulsing sequence / Miikkulainen V., Nilsen O., Li H., King S.W., Laitinen M., Sajavaara T., Fjellvåg H. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2015. – T. 33 – № 1.
 76. Aaltonen T. Lanthanum titanate and lithium lanthanum titanate thin films grown by atomic layer deposition / Aaltonen T., Alnes M., Nilsen O., Costelle L., Fjellvåg H. // *Journal of Materials Chemistry* – 2010. – T. 20 – № 14 – C.2877–2881.
 77. Wang B. Atomic Layer Deposited Lithium Silicates as Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Batteries / Wang B., Liu J., Norouzi Banis M., Sun Q., Zhao Y., Li R., Sham T.K., Sun X. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2017. – T. 9 – № 37 – C.31786–31793.
 78. Liu J. Atomic layer deposition of amorphous iron phosphates on carbon nanotubes as cathode materials for lithium-ion batteries / Liu J., Xiao B., Banis M.N., Li R., Sham T.K., Sun X. // *Electrochimica Acta* – 2015. – T. 162 – C.275–281.
 79. Donders M.E. Remote Plasma Atomic Layer Deposition of Co₃O₄ Thin Films

- / Donders M.E., Knoops H.C.M., van M.C.M., Kessels W.M.M., Notten P.H.L.
 // Journal of The Electrochemical Society – 2011. – T. 158 – № 4 – C.G92.
80. Nieminen H.E. Intercalation of Lithium Ions from Gaseous Precursors into β -MnO₂ Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition / Nieminen H.E., Miikkulainen V., Settipani D., Simonelli L., Hönicke P., Zech C., Kayser Y., Beckhoff B., Honkanen A.P., Heikkilä M.J., Mizohata K., Meinander K., Ylivaara O.M.E., Huotari S., Ritala M. // Journal of Physical Chemistry C – 2019. – T. 123 – № 25 – C.15802–15814.
 81. Young M.J. Band Diagram and Rate Analysis of Thin Film Spinel LiMn₂O₄ Formed by Electrochemical Conversion of ALD-Grown MnO / Young M.J., Schnabel H.D., Holder A.M., George S.M., Musgrave C.B. // Advanced Functional Materials – 2016. – T. 26 – № 43 – C.7895–7907.
 82. Baddour-Hadjean R. A Raman study of the lithium insertion process in vanadium pentoxide thin films deposited by atomic layer deposition / Baddour-Hadjean R., Golabkan V., Pereira-Ramos J.P., Mantoux A., Lincot D. // Journal of Raman Spectroscopy – 2002. – T. 33 – № 8 – C.631–638.
 83. Badot J.C. Electrical properties of V₂O₅ thin films obtained by atomic layer deposition (ALD) / Badot J.C., Mantoux A., Baffier N., Dubrunfaut O., Lincot D. // Journal of Materials Chemistry – 2004. – T. 14 – № 23 – C.3411–3415.
 84. Badot J.C. Submicro- and nanostructural effects on electrical properties of Li_{0.2}V₂O₅ thin films obtained by atomic layer deposition (ALD) / Badot J.C., Mantoux A., Baffier N., Dubrunfaut O., Lincot D. // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2006. – T. 67 – № 5–6 – C.1270–1274.
 85. Prasadam V.P. Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review / Prasadam V.P., Bahlawane N., Mattelaer F., Rampelberg G., Detavernier C., Fang L., Jiang Y., Martens K., Parkin I.P., Papakonstantinou I. // Materials Today Chemistry – 2019. – T. 12 – C.396–423.
 86. Wang B. Atomic Layer Deposition of Lithium Niobium Oxides as Potential Solid-State Electrolytes for Lithium-Ion Batteries / Wang B., Zhao Y., Banis

- M.N., Sun Q., Adair K.R., Li R., Sham T.K., Sun X. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2018. – T. 10 – № 2 – C.1654–1661.
87. Atosuo E. Preparation of Lithium Containing Oxides by the Solid State Reaction of Atomic Layer Deposited Thin Films / Atosuo E., Mäntymäki M., Mizohata K., Heikkilä M.J., Räisänen J., Ritala M., Leskelä M. // *Chemistry of Materials* – 2017. – T. 29 – № 3 – C.998–1005.
 88. Donders M.E. Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries / Donders M.E., Arnoldbik W.M., Knoops H.C.M., Kessels W.M.M., Notten P.H.L. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2013. – T. 160 – № 5 – C.A3066–A3071.
 89. Miikkulainen V. Atomic layer deposition of spinel lithium manganese oxide by film-body-controlled lithium incorporation for thin-film lithium-ion batteries / Miikkulainen V., Ruud A., Østreng E., Nilsen O., Laitinen M., Sajavaara T., Fjellvåg H. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – T. 118 – № 2 – C.1258–1268.
 90. Gandrud K.B. High-performing iron phosphate for enhanced lithium ion solid state batteries as grown by atomic layer deposition / Gandrud K.B., Pettersen A., Nilsen O., Fjellvåg H. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2013. – T. 1 – № 32 – C.9054–9059.
 91. Mattelaer F. Atomic layer deposition of vanadium oxides for thin-film lithium-ion battery applications / Mattelaer F., Geryl K., Rampelberg G., Dobbelaere T., Dendooven J., Detavernier C. // *RSC Advances* – 2016. – T. 6 – № 115 – C.114658–114665.
 92. Liu J. Elegant design of electrode and electrode/electrolyte interface in lithium-ion batteries by atomic layer deposition / Liu J., Sun X. // *Nanotechnology* – 2015. – T. 26 – № 2.
 93. Riley L.A. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as a layered-cathode material / Riley L.A., Ana S. Van, Cavanagh A.S., Yan Y.F., George S.M., Liu P., Dillon A.C., Lee S.H. // *Journal of Power Sources* – 2011. – T. 196 – № 6 –

C.3317–3324.

94. Kim J.W. Unexpected high power performance of atomic layer deposition coated Li Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3} O-2 cathodes / Kim J.W., Travis J.J., Hu E.Y., Nam K.W., Kim S.C., Kang C.S., Woo J.H., Yang X.Q., George S.M., Oh K.H., Cho S.J., Lee S.H. // *Journal of Power Sources* – 2014. – Т. 254 – С.190–197.
95. Koshtyal Y. Applications and Advantages of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Batteries Cathodes: Review / Koshtyal Y., Olkhovskii D., Rumyantsev A., Maximov M. // *Batteries 2022*, Vol. 8, Page 184 – 2022. – Т. 8 – № 10 – С.184.
96. Попович А.А. Повышение циклического ресурса электродов на основе LiCoO₂, применяемых в литий-ионных аккумуляторах / Попович А.А., Максимов М.Ю., Румянцев А.М., Новиков П.А. // *Журнал прикладной химии* – 2015. – Т. 88 – № 5 – С.831–832.
97. Haridas A.K. ALD-Modified LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ Paired with Macroporous Silicon for Lithium-Ion Batteries: An Investigation on Lithium Trapping, Resistance Rise, and Cycle-Life Performance / Haridas A.K., Nguyen Q.A., Song B.F., Blaser R., Biswal S.L. // *ACS Applied Energy Materials* – 2020. – Т. 3 – № 1 – С.456–468.
98. Wang B. Atomic layer deposition of lithium phosphates as solid-state electrolytes for all-solid-state microbatteries / Wang B., Liu J., Sun Q., Li R., Sham T.K., Sun X. // *Nanotechnology* – 2014. – Т. 25 – № 50.
99. Wise A.M. Effect of Al₂O₃ Coating on Stabilizing LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂ Cathodes / Wise A.M., Ban C.M., Weker J.N., Misra S., Cavanagh A.S., Wu Z.C., Li Z., Whittingham M.S., Xu K., George S.M., Toney M.F. // *Chemistry of Materials* – 2015. – Т. 27 – № 17 – С.6146–6154.
100. Laskar M.R. Atomic Layer Deposited MgO: A Lower Overpotential Coating for Li Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2} O-2 Cathode / Laskar M.R., Jackson D.H.K., Xu S.Z., Hamers R.J., Morgan D., Kuech T.F. // *Acs Applied Materials & Interfaces* – 2017. – Т. 9 – № 12 – С.11231–11239.

101. Han B. Influence of Coating Protocols on Alumina-Coated Cathode Material: Atomic Layer Deposition versus Wet-Chemical Coating / Han B., Key B., Lipton A.S., Vaughey J.T., Hughes B., Trevey J., Dogan F. // Journal of The Electrochemical Society – 2019. – T. 166 – № 15 – C.A3679–A3684.
102. Jackson D.H.K. Electrochemical effects of annealing on atomic layer deposited Al₂O₃ coatings on LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ / Jackson D.H.K., Kuech T.F. // Journal of Power Sources – 2017. – T. 365 – C.61–67.
103. Laskar M.R. Atomic Layer Deposition of Al₂O₃-Ga₂O₃ Alloy Coatings for LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2} O-2 Cathode to Improve Rate Performance in Li-Ion Battery / Laskar M.R., Jackson D.H.K., Guan Y.X., Xu S.Z., Fang S.Y., Dreibelbis M., Mahanthappa M.K., Morgan D., Hamers R.J., Kuech T.F. // Acs Applied Materials & Interfaces – 2016. – T. 8 – № 16 – C.10572–10580.
104. Jackson D.H.K. Optimizing AlF₃ atomic layer deposition using trimethylaluminum and TaF₅: Application to high voltage Li-ion battery cathodes / Jackson D.H.K., Laskar M.R., Fang S.Y., Xu S.Z., Ellis R.G., Li X.Q., Dreibelbis M., Babcock S.E., Mahanthappa M.K., Morgan D., Hamers R.J., Kuech T.F. // Journal of Vacuum Science & Technology A – 2016. – T. 34 – № 3 – C.8.
105. Kong J.Z. Ultrathin ZnO coating for improved electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material / Kong J.Z., Ren C., Tai G.A., Zhang X., Li A.D., Wu D., Li H., Zhou F. // Journal of Power Sources – 2014. – T. 266 – C.433–439.
106. Kong J.Z. Enhanced electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material by ultrathin ZrO₂ coating / Kong J.Z., Wang S.S., Tai G.A., Zhu L., Wang L.G., Zhai H.F., Wu D., Li A.D., Li H. // Journal of Alloys and Compounds – 2016. – T. 657 – C.593–600.
107. Su Y.T. Enhancing the High-Voltage Cycling Performance of LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ by Retarding Its Interfacial Reaction with an Electrolyte by Atomic-Layer-Deposited Al₂O₃ / Su Y.T., Cui S.H., Zhuo Z.Q., Yang W.L., Wang X.W., Pan F. // Acs Applied Materials & Interfaces –

2015. – T. 7 – № 45 – C.25105–25112.

108. Shi Y. Ultrathin Al₂O₃ Coatings for Improved Cycling Performance and Thermal Stability of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material / Shi Y., Zhang M.H., Qian D.N., Meng Y.S. // *Electrochimica Acta* – 2016. – T. 203 – C.154–161.
109. Su Y. Improved electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ electrodes coated by atomic-layer-deposited Ta₂O₅ / Su Y., Gu D., Shao Y., Wang X., Pan F. // *Functional Materials Letters* – 2018. – T. 12 – № 01 – C.1850103.
110. Hsieh C.-T. Roll-To-Roll Atomic Layer Deposition of Titania Nanocoating on Thermally Stabilizing Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Cathodes for Lithium Ion Batteries / Hsieh C.-T., Chao C.-H., Ke W.-J., Lin Y.-F., Liu H.-W., Gandomi Y.A., Gu S., Su C.-Y., Chang J.-K., Li J., Fu C.-C., Chandra Mallick B., Juang R.-S. // *ACS Applied Energy Materials* – 2020. – T. 3 – № 11 – C.10619–10631.
111. Neudeck S. Effect of Low-Temperature Al₂O₃ ALD Coating on Ni-Rich Layered Oxide Composite Cathode on the Long-Term Cycling Performance of Lithium-Ion Batteries / Neudeck S., Mazilkin A., Reitz C., Hartmann P., Janek J., Brezesinski T. // *Scientific Reports* – 2019. – T. 9 – № 1 – C.5328.
112. Wang X. Atomic-scale Constituting Stable Interface for Improved LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ Cathodes of Lithium-ion Batteries / Wang X., Cai J., Liu Y., Han X., Ren Y., Li J., Liu Y., Meng X. // *Nanotechnology* – 2020. – T. 32.
113. Henderick L. Atomic Layer Deposition of Nitrogen-Doped Al Phosphate Coatings for Li-Ion Battery Applications / Henderick L., Hamed H., Mattelaer F., Minjauw M., Meersschaut J., Dendooven J., Safari M., Vereecken P., Detavernier C. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2020. – T. 12 – № 23 – C.25949–25960.
114. Qin C.C. Improvement of electrochemical performance of nickel rich LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode active material by ultrathin TiO₂ coating / Qin

- C.C., Cao J.L., Chen J., Dai G.L., Wu T.F., Chen Y.B., Tang Y.F., Li A.D., Chen Y.F. // Dalton Transactions – 2016. – T. 45 – № 23 – C.9669–9675.
115. Henderick L. Plasma enhanced atomic layer deposition of a (nitrogen doped) Ti phosphate coating for improved energy storage in Li-ion batteries / Henderick L., Hamed H., Mattelaer F., Minjauw M., Nisula M., Meersschart J., Dendooven J., Safari M., Vereecken P., Detavernier C. // Journal of Power Sources – 2021. – T. 497 – C.229866.
 116. Bao W. Simultaneous Enhancement of Interfacial Stability and Kinetics of Single-Crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ through Optimized Surface Coating and Doping / Bao W., Qian G., Zhao L., Yu Y., Su L., Cai X., Zhao H., Zuo Y., Zhang Y., Li H., Peng Z., Li L., Xie J. // Nano Letters – 2020. – T. 20 – № 12 – C.8832–8840.
 117. Negi R.S. Optimized atomic layer deposition of homogeneous, conductive Al_2O_3 coatings for high-nickel NCM containing ready-to-use electrodes / Negi R.S., Culver S.P., Wiche M., Ahmed S., Volz K., Elm M.T. // Physical Chemistry Chemical Physics – 2021. – T. 23 – № 11 – C.6725–6737.
 118. Ahaliabadeh Z. Understanding the Stabilizing Effects of Nanoscale Metal Oxide and Li – Metal Oxide Coatings on Lithium-Ion Battery Positive Electrode Materials / Ahaliabadeh Z., Miikkulainen V., Miia M., Mousavihashemi S., Lahtinen J., Lide Y., Jiang H., Mizohata K., Kankaanp T., Kallio T. – 2021.
 119. Liu Y. Atomic-scale tuned interface of nickel-rich cathode for enhanced electrochemical performance in lithium-ion batteries / Liu Y., Wang X., Cai J., Han X., Geng D., Li J., Meng X. // Journal of Materials Science & Technology – 2020. – T. 54 – C.77–86.
 120. Chen Y. Atomic layer deposition of Al_2O_3 on $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.22}\text{O}_2$ for enhanced electrochemical performance / Chen Y., Wang M., Chen J., Yang J., Li Z., Huang Y., Chen Z., Zou Y., Zheng J., Li X. // Materials Letters – 2020. – T. 271 – C.127771.
 121. Ramasamy H. Enhancement of Electrochemical Activity of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}$

- Mn 0.1 Co 0.1 O 2 by Precisely Controlled Al 2 O 3 Nanocoatings via Atomic Layer Deposition / Ramasamy H., Sinha S., Park J., Gong M., Aravindan V., Heo J., Lee Y.-S. – 2019. – C.196–205.
122. Zhu W. Ultrathin Al₂O₃ Coating on LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material for Enhanced Cycleability at Extended Voltage Ranges / Zhu W., Huang X., Liu T., Xie Z., Wang Y., Tian K., Bu L., Wang H., Gao L., Zhao J. // *Coatings* – 2019. – T. 9 – № 2.
 123. Kim D. Improving Electrochemical Performance of Ni-rich Cathode Using Atomic Layer Deposition with Particle by Particle Coating Method / Kim D., Park D., Ko C.H., Shin K., Lee Y.-S. // *Journal of Electrochemical Science and Technology* – 2021. – T. 12.
 124. David L. Unveiling the Role of Al₂O₃ in Preventing Surface Reconstruction During High-Voltage Cycling of Lithium-Ion Batteries / David L., Dahlberg K., Mohanty D., Ruther R.E., Huq A., Chi M., An S.J., Mao C., King D.M., Stevenson L., Wood D.L. // *ACS Applied Energy Materials* – 2019. – T. 2 – № 2 – C.1308–1313.
 125. Mohanty D. Modification of Ni-Rich FCG NMC and NCA Cathodes by Atomic Layer Deposition: Preventing Surface Phase Transitions for High-Voltage Lithium-Ion Batteries / Mohanty D., Dahlberg K., King D.M., David L.A., Sefat A.S., Wood D.L., Daniel C., Dhar S., Mahajan V., Lee M., Albano F. // *Scientific Reports* – 2016. – T. 6 – C.16.
 126. Shi Y. Communication—Reduction of DC Resistance of Ni-Rich Lithium Transition Metal Oxide Cathode by Atomic Layer Deposition / Shi Y., Xing Y., Kim K., Yu T., Lipson A.L., Dameron A., Connell J.G. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2021. – T. 168 – № 4 – C.40501.
 127. Kitsche D. High Performance All-Solid-State Batteries with a Ni-Rich NCM Cathode Coated by Atomic Layer Deposition and Lithium Thiophosphate Solid Electrolyte / Kitsche D., Tang Y., Ma Y., Goonetilleke D., Sann J., Walther F., Bianchini M., Janek J., Brezesinski T. // *ACS Applied Energy Materials* – 2021. – T. 4 – № 7 – C.7338–7345.

128. Park J.S. Ultrathin Lithium-Ion Conducting Coatings for Increased Interfacial Stability in High Voltage Lithium-Ion Batteries / Park J.S., Meng X.B., Elam J.W., Hao S.Q., Wolverton C., Kim C., Cabana J. // Chemistry of Materials – 2014. – T. 26 – № 10 – C.3128–3134.
129. Fang X. Ultrathin Surface Modification by Atomic Layer Deposition on High Voltage Cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Lithium Ion Batteries / Fang X., Ge M.Y., Rong J.P., Che Y.C., Aroonyadet N., Wang X.L., Liu Y.H., Zhang A.Y., Zhou C.W. // Energy Technology – 2014. – T. 2 – № 2 – C.159–165.
130. Jurng S. Minimized Metal Dissolution from High-Energy Nickel Cobalt Manganese Oxide Cathodes with Al_2O_3 Coating and Its Effects on Electrolyte Decomposition on Graphite Anodes / Jurng S., Heiskanen S.K., Chandrasiri K.W.D.K., Abeywardana M.Y., Lucht B.L. // Journal of The Electrochemical Society – 2019. – T. 166 – № 13 – C.A2721–A2726.
131. Shapira A. Robust AlF_3 Atomic Layer Deposition Protective Coating on $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Particles: An Advanced Li-Ion Battery Cathode Material Powder / Shapira A., Tiurin O., Solomatin N., Auinat M., Meitav A., Ein-Eli Y. // ACS Applied Energy Materials – 2018. – T. 1 – № 12 – C.6809–6823.
132. Zhang C. Significant Improvement on Electrochemical Performance of LiMn_2O_4 at Elevated Temperature by Atomic Layer Deposition of TiO_2 Nanocoating / Zhang C., Su J., Wang T., Yuan K., Chunguag C., Liu S., Huang T., Wu J.-H., Lu H., Yu A. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering – 2018. – T. 6.
133. Song J. Enhanced electrochemical stability of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode by surface modification using atomic layer deposition / Song J., Han X.G., Gaskell K.J., Xu K., Lee S.B., Hu L.B. // Journal of Nanoparticle Research – 2014. – T. 16 – № 11 – C.8.
134. Kim J.W. Surface chemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles coated by Al_2O_3 using atomic layer deposition for lithium-ion batteries / Kim J.W., Kim D.H., Oh D.Y., Lee H., Kim J.H., Lee J.H., Jung Y.S. // Journal of Power Sources – 2015. – T. 274 – C.1254–1262.

135. Bettge M. Improving high-capacity $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ -based lithium-ion cells by modifying the positive electrode with alumina / Bettge M., Li Y., Sankaran B., Rago N.D., Spila T., Haasch R.T., Petrov I., Abraham D.P. // *Journal of Power Sources* – 2013. – T. 233 – C.346–357.
136. Yan P.F. Atomic to Nanoscale Investigation of Functionalities of an Al_2O_3 Coating Layer on a Cathode for Enhanced Battery Performance / Yan P.F., Zheng J.M., Zhang X.F., Xu R., Amine K., Xiao J., Zhang J.G., Wang C.M. // *Chemistry of Materials* – 2016. – T. 28 – № 3 – C.857–863.
137. Wang C.-C. Nanolaminated ZnO-TiO_2 coated lithium-rich layered oxide cathodes by atomic layer deposition for enhanced electrochemical performances / Wang C.-C., Lin J.-W., Yu Y.-H., Lai K.-H., Lee S.-M., Chiu K.-F., Kei C.-C. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020. – T. 842 – C.155845.
138. Zhisen Z. Ultrathin interfacial modification of Li-rich layered oxide electrode/sulfide solid electrolyte via atomic layer deposition for high electrochemical performance battery / Zhisen Z., Gao D., Yang G., Wu Q., Ren X., Zhang P., Li Y. // *Nanotechnology* – 2020. – T. 31.
139. Hallot M. Atomic Layer Deposition of a Nanometer-Thick Li_3PO_4 Protective Layer on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Films: Dream or Reality for Long-Term Cycling? / Hallot M., Caja-Munoz B., Leviel C., Lebedev O.I., Retoux R., Avila J., Roussel P., Asensio M.C., Lethien C. // *ACS Applied Materials & Interfaces* – 2021. – T. 13 – № 13 – C.15761–15773.
140. Patel R.L. Employing Synergetic Effect of Doping and Thin Film Coating to Boost the Performance of Lithium-Ion Battery Cathode Particles / Patel R.L., Jiang Y.B., Choudhury A., Liang X.H. // *Scientific Reports* – 2016. – T. 6 – C.11.
141. Patel R.L. Ultrathin Conductive CeO_2 Coating for Significant Improvement in Electrochemical Performance of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Cathode Materials / Patel R.L., Palaparty S.A., Liang X.H. // *Journal of the Electrochemical Society* – 2017. – T. 164 – № 1 – C.A6236–A6243.

142. Zhao Y. Preparation of Sn-NiO films and all-solid-state devices with enhanced electrochromic properties by magnetron sputtering method / Zhao Y., Zhang X., Chen X., Li W., Wang L., Li Z., Zhao J., Endres F., Li Y. // *Electrochimica Acta* – 2021. – T. 367 – C.137457.
143. Kim C.A. Influence of surface modification on electrochemical performance of high voltage spinel ordered-LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ exposed to 5.3 V for 100 h before and after surface modification with ALD method / Kim C.A., Choi H.J., Lee J.H., Yoo S.Y., Kim J.W., Shim J.H., Kang B. // *Electrochimica Acta* – 2015. – T. 184 – C.134–142.
144. Østli E.R. Limitations of Ultrathin Al₂O₃ Coatings on LNMO Cathodes / Østli E.R., Tesfamhret Y., Wenner S., Lacey M.J., Brandell D., Svensson A.M., Selbach S.M., Wagner N.P. // *ACS Omega* – 2021. – T. 6 – № 45 – C.30644–30655.
145. Jung Y.S. Enhanced Stability of LiCoO₂ Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition / Jung Y.S., Cavanagh A.S., Dillon A.C., Groner M.D., George S.M., Lee S.H. // *Journal of the Electrochemical Society* – 2010. – T. 157 – № 1 – C.A75–A81.
146. Seid K.A. Multiscale electronic transport in Li_{1+x}Ni_{1/3-u}Co_{1/3-v}Mn_{1/3-w}O₂: a broadband dielectric study from 40 Hz to 10 GHz / Seid K.A., Badot J.C., Dubrunfaut O., Caldes M.T., Stephant N., Gautier L., Guyomard D., Lestriez B. // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2013. – T. 15 – № 45 – C.19790–19798.
147. Tatsuo N. 高速充放電リチウムイオン二次電池の開発 (Express Charging/Discharging Lithium Ion Secondary Batteries) / Tatsuo N. // *FB テクニカルニュース (Technical news)* – 2008. – T. 11 – № 64 – C.3–18.
148. Deng S. New insight into atomic-scale engineering of electrode surface for long-life and safe high voltage lithium ion cathodes / Deng S., Xiao B., Wang B., Li X., Kaliyappan K., Zhao Y., Lushington A., Li R., Sham T.-K., Wang H., Sun X. // *Nano Energy* – 2017. – T. 38 – C.19–27.
149. Lappalainen J. Electronic Conductivity and Dielectric Properties of

- Nanocrystalline CeO₂ Films / Lappalainen J., Tuller H.L., Lantto V. // Journal of Electroceramics – 2004. – T. 13 – № 1 – C.129–133.
150. Sarah M. Electrical conductivity characteristics of TiO₂ thin film / Sarah M., Musa M., Asiah M., Rusop M. // 2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications, ICEDSA 2010 - Proceedings – 2010.
 151. Caglar M. Electrical conductivity and optical properties of ZnO nanostructured thin film / Caglar M., Ilcan S., Caglar Y., Yakuphanoglu F. // Applied Surface Science – 2009. – T. 255 – № 8 – C.4491–4496.
 152. Kuo D.H. Zirconia and zirconia–silica thin films deposited by magnetron sputtering / Kuo D.H., Chien C.H., Huang C.H. // Thin Solid Films – 2002. – T. 420–421 – C.47–53.
 153. Park J.S. Amorphous Metal Fluoride Passivation Coatings Prepared by Atomic Layer Deposition on LiCoO₂ for Li-Ion Batteries / Park J.S., Mane A.U., Elam J.W., Croy J.R. // Chemistry of Materials – 2015. – T. 27 – № 6 – C.1917–1920.
 154. Park J.S. Atomic Layer Deposition of Al–W–Fluoride on LiCoO₂ Cathodes: Comparison of Particle- and Electrode-Level Coatings / Park J.S., Mane A.U., Elam J.W., Croy J.R. // ACS Omega – 2017. – T. 2 – № 7 – C.3724–3729.
 155. Deng S. Manipulation of an ionic and electronic conductive interface for highly-stable high-voltage cathodes / Deng S., Wang B., Yuan Y., Li X., Sun Q., Doyle-Davis K., Banis M.N., Liang J., Zhao Y., Li J., Li R., Sham T.-K., Shahbazian-Yassar R., Wang H., Cai M., Lu J., Sun X. // Nano Energy – 2019. – T. 65 – C.103988.
 156. Gao Y. Cooperating effects of conformal iron oxide (FeO_x) ALD coating and post-annealing on Li-Rich layered cathode materials / Gao Y., Shang Z., He X., White T., Park J., Liang X. // Electrochimica Acta – 2019. – T. 318 – C.513–524.
 157. Aribia A. In Situ Lithiated ALD Niobium Oxide for Improved Long Term Cycling of Layered Oxide Cathodes: A Thin-Film Model Study / Aribia A., Sastre J., Chen X., Gilshtein E., Futscher M., Tiwari A., Romanyuk Y. //

Journal of The Electrochemical Society – 2021. – T. 168.

158. Woo J.H. Utilization of Al₂O₃ Atomic Layer Deposition for Li Ion Pathways in Solid State Li Batteries / Woo J.H., Travis J.J., George S.M., Lee S.H. // Journal of the Electrochemical Society – 2015. – T. 162 – № 3 – C.A344–A349.
159. Cho H.M. Effect of Surface Modification on Nano-Structured LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel Materials / Cho H.M., Chen M. V, MacRae A.C., Meng Y.S. // Acs Applied Materials & Interfaces – 2015. – T. 7 – № 30 – C.16231–16239.
160. Xiao B.W. Unravelling the Role of Electrochemically Active FePO₄ Coating by Atomic Layer Deposition for Increased High-Voltage Stability of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material / Xiao B.W., Liu J., Sun Q., Wang B.Q., Banis M.N., Zhao D., Wang Z.Q., Li R.Y., Cui X.Y., Sham T.K., Sun X.L. // Advanced Science – 2015. – T. 2 – № 5 – C.6.
161. Xie M. Synthesis of high-voltage (4.7 V) LiCoO₂ cathode materials with Al doping and conformal Al₂O₃ coating by atomic layer deposition / Xie M., Hu T., Yang L., Zhou Y. // Rsc Advances – 2016. – T. 6 – № 68 – C.63250–63255.
162. Xing W. High Energy Density Li-Ion Batteries with ALD Multi-Functional Modified LiCoO₂ Cathode / Xing W. // ECS Transactions – 2017. – T. 80 – C.55–63.
163. Huang B. Enhanced Cycling Stability of Cation Disordered Rock-Salt Li(1.2)Ti(0.4)Mn(0.4)O(2) Material by Surface Modification With Al(2)O(3) / Huang B., Wang R., Gong Y., He B., Wang H. // Front Chem – 2019. – T. 7 – C.107.
164. He Y. Discovery of an Unexpected Metal Dissolution of Thin-Coated Cathode Particles and Its Theoretical Explanation / He Y., Pham H., Gao Y., Patel R.L., Sarkar S., Liang X., Park J. // Advanced Theory and Simulations – 2020. – T. 3 – № 5 – C.2000002.
165. Zhao J.Q. Low temperature preparation of crystalline ZrO₂ coatings for improved elevated-temperature performances of Li-ion battery cathodes / Zhao J.Q., Qu G.Y., Flake J.C., Wang Y. // Chemical Communications – 2012. – T.

48 – № 65 – C.8108–8110.

166. Zhao J.Q. Atomic layer deposition of epitaxial ZrO₂ coating on LiMn₂O₄ nanoparticles for high-rate lithium ion batteries at elevated temperature / Zhao J.Q., Wang Y. // *Nano Energy* – 2013. – T. 2 – № 5 – C.882–889.
167. Zhao J.Q. Surface modifications of Li-ion battery electrodes with various ultrathin amphoteric oxide coatings for enhanced cycleability / Zhao J.Q., Wang Y. // *Journal of Solid State Electrochemistry* – 2013. – T. 17 – № 4 – C.1049–1058.
168. Waller G.H. Structure and surface chemistry of Al₂O₃ coated LiMn₂O₄ nanostructured electrodes with improved lifetime / Waller G.H., Brooke P.D., Rainwater B.H., Lai S.Y., Hu R., Ding Y., Alamgir F.M., Sandhage K.H., Liu M.L. // *Journal of Power Sources* – 2016. – T. 306 – C.162–170.
169. Gao Y. Synergic Titanium Nitride Coating and Titanium Doping by Atomic Layer Deposition for Stable- and High-Performance Li-Ion Battery / Gao Y., Park J., Liang X. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2018. – T. 165 – № 16 – C.A3871–A3877.
170. Prasadam V.P. Atomic layer deposition of vanadium oxides: process and application review / Prasadam V.P., Bahlawane N., Mattelaer F., Rampelberg G., Detavernier C., Fang L., Jiang Y., Martens K., Parkin I.P., Papakonstantinou I. // *Materials Today Chemistry* – 2019. – T. 12 – C.396–423.
171. Seung-Hyun Lee D. High density conductive LiFePO₄ cathode with enhanced high-rate and high temperature performance / Seung-Hyun Lee D., Im W. Bin, Liang X. // *Materials Chemistry and Physics* – 2019. – T. 232 – C.367–373.
172. Young M.J. High-Rate Spinel LiMn₂O₄ (LMO) Following Carbonate Removal and Formation of Li-Rich Interface by ALD Treatment / Young M.J., Letourneau S., Warburton R.E., Dose W.M., Johnson C., Greeley J., Elam J.W. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2019. – T. 123 – № 39 – C.23783–23790.
173. Gao Y. Understanding cation doping achieved by atomic layer deposition for

- high-performance Li-Ion batteries / Gao Y., He X., Ma L., Wu T., Park J., Liang X. // *Electrochimica Acta* – 2020. – T. 340 – C.135951.
174. Tiurin O. Atomic layer deposition (ALD) of lithium fluoride (LiF) protective film on Li-ion battery $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode powder material / Tiurin O., Solomatin N., Auinat M., Ein-Eli Y. // *Journal of Power Sources* – 2020. – T. 448 – C.227373.
 175. Gao Y. Fe Doping in $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ by Atomic Layer Deposition Followed by Annealing: Depths and Occupation Sites / Gao Y., Yu H., Sandineni P., He X., Choudhury A., Park J., Liang X. // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2021. – T. 125 – № 14 – C.7560–7567.
 176. Bloom I. Effect of interface modifications on voltage fade in $0.5\text{Li}_{2}\text{MnO}_{3} \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{CO}_{0.25}\text{O}_{2}$ cathode materials / Bloom I., Trahey L., Abouimrane A., Belharouak I., Zhang X.F., Wu Q.L., Lu W.Q., Abraham D.P., Bettge M., Elam J.W., Meng X.B., Burrell A.K., Ban C.M., Tenent R., Nanda J., Dudney N. // *Journal of Power Sources* – 2014. – T. 249 – C.509–514.
 177. Zhang X.F. Electrochemical characterization of voltage fade of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode / Zhang X.F., Meng X.B., Elam J.W., Belharouak I. // *Solid State Ionics* – 2014. – T. 268 – C.231–235.
 178. Wang C.-C. Electrochemical and Structural Investigation on Ultrathin ALD ZnO and TiO_2 Coated Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes / Wang C.-C., Lin J.-W., Yu Y.-H., Lai K.-H., Chiu K.-F., Kei C.-C. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* – 2018. – T. 6 – № 12 – C.16941–16950.
 179. Xiao J. Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries / Xiao J., Li Q., Bi Y., Cai M., Dunn B., Glossmann T., Liu J., Osaka T., Sugiura R., Wu B., Yang J., Zhang J.G., Whittingham M.S. // *Nature Energy* – 2020. – T. 5 – № 8 – C.561–568.
 180. Sui Y. Synergy of oxygen defects and structural modulation on titanium niobium oxide with a constructed conductive network for high-rate lithium-ion half/full batteries / Sui Y., Guan J., Li K., Feng Y., Peng S., Maximov M.Y.,

- Liu Q., Yang J., Geng H. // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2023. – T. 10 – № 8 – C.2304–2313.
181. Li G. Growth of the Cycle Life and Rate Capability of LIB Silicon Anodes Based on Macroporous Membranes / Li G., Rumyantsev A., Astrova E., Maximov M. // *Membranes* 2022, Vol. 12, Page 1037 – 2022. – T. 12 – № 11 – C.1037.
 182. Parfeneva A. V. Influence of Fluoroethylene Carbonate in the Composition of an Aprotic Electrolyte on the Electrochemical Characteristics of LIB's Anodes Based on Carbonized Nanosilicon / Parfeneva A. V., Rumyantsev A.M., Lozhkina D.A., Maximov M.Y., Astrova E. V. // *Batteries* 2022, Vol. 8, Page 91 – 2022. – T. 8 – № 8 – C.91.
 183. Yu H. High-energy cathode materials ($\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$) for lithium-ion batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – T. 4. – № 8. – 1268–1280c.
 184. Khramenkova A. V. Synthesis, structure investigation and future prospects of transition metal oxides/carbon cloth hybrids as flexible binder-free anode materials for lithium- ion batteries / Khramenkova A. V., Moshchenko V. V., Yakovenko A.A., Pushnitsa K.A., Pavlovskii A.A., Maximov M.Y. // *Materials Letters* – 2022. – T. 329 – C.133250.
 185. Khasanova N.R. Synthesis and electrochemical performance of: $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) cathode materials / Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Fedotov S.S., Storozhilova D.A., Panin R. V., Antipov E. V. // *Beilstein Journal of Nanotechnology* – 2013. – T. 4 – № 1 – C.860–867.
 186. Zhao Y. Facile Synthesis of $\text{SiO}_2@\text{C}$ Nanoparticles Anchored on MWNT as High-Performance Anode Materials for Li-ion Batteries / Zhao Y., Liu Z., Zhang Y., Mentbayeva A., Wang X., Maximov M.Y., Liu B., Bakenov Z., Yin F. // *Nanoscale Research Letters* – 2017. – T. 12 – № 1 – C.1–7.
 187. Wei Y. Kinetics Tuning of Li-Ion Diffusion in Layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ / Wei Y., Zheng J., Cui S., Song X., Su Y., Deng W., Wu Z., Wang X., Wang W., Rao M., Lin Y., Wang C., Amine K., Pan F. // *Journal of the American Chemical Society* – 2015. – T. 137 – № 26 – C.8364–8367.

188. Donders M.E. Remote Plasma Atomic Layer Deposition of Thin Films of Electrochemically Active LiCoO_2 / Donders M.E., Knoops H.C., Kessels W.M.M., Notten P.H. // ECS Transactions – 2011. – T. 41 – № 2 – C.321–330.
189. Dashjav E. Atomic layer deposition and high-resolution electron microscopy characterization of nickel nanoparticles for catalyst applications / Dashjav E., Lipińska-Chwałek M., Grüner D., Mauer G., Luysberg M., Tietz F. // Surface and Coatings Technology – 2016. – T. 307 – C.428–435.
190. Alburquenque D. Dewetting of Ni thin films obtained by atomic layer deposition due to the thermal reduction process: Variation of the thicknesses / Alburquenque D., Canto M. Del, Arenas C., Tejo F., Pereira A., Escrig J. // Thin Solid Films – 2017. – T. 638 – C.114–118.
191. Profijt H.B. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities, and Challenges / Profijt H.B., Potts S.E., Sanden M.C.M. van de, Kessels W.M.M. // Journal of Vacuum Science & Technology A – 2011. – T. 29 – № 5 – C.26.
192. Lu H.L. Thin MnO and NiO films grown using atomic layer deposition from ethylcyclopentadienyl type of precursors / Lu H.L., Scarel G., Li X.L., Fanciulli M. // Journal of Crystal Growth – 2008. – T. 310 – № 24 – C.5464–5468.
193. Song S.J. Substrate Dependent Growth Behaviors of Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposited Nickel Oxide Films for Resistive Switching Application / Song S.J., Lee S.W., Kim G.H., Seok J.Y., Yoon K.J., Yoon J.H., Hwang C.S., Gatineau J., Ko C. // Chemistry of Materials – 2012. – T. 24 – № 24 – C.4675–4685.
194. Lindblad M. Preparation of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts from vapor-phase by atomic layer epitaxy / Lindblad M., Lindfors L.P., Suntola T. // Catalysis Letters – 1994. – T. 27 – № 3–4 – C.323–336.
195. Jacobs J.P. The growth-mechanism of nickel in the preparation of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts studied by LEIS, XPS and catalytic activity / Jacobs J.P., Lindfors L.P., Reintjes J.G.H., Jylha O., Brongersma H.H. // Catalysis Letters – 1994. – T. 25 – № 3–4 – C.315–324.

196. Maki-Arvela P. Liquid-phase hydrogenation of citral for production of citronellol: catalyst selection / Maki-Arvela P., Tiainen L.P., Lindblad M., Demirkan K., Kumar N., Sjoholm R., Ollonqvist T., Vayrynen J., Salmi T., Murzin D.Y. // *Applied Catalysis a-General* – 2003. – T. 241 – № 1–2 – C.271–288.
197. Utriainen M. Studies of NiO thin film formation by atomic layer epitaxy / Utriainen M., Kroger-Laukkanen M., Niinisto L. // *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* – 1998. – T. 54 – № 1–2 – C.98–103.
198. Bratvold J.E. Atomic Layer Deposition of oriented nickel titanate (NiTiO₃) / Bratvold J.E., Fjellvag H., Nilsen O. // *Applied Surface Science* – 2014. – T. 311 – C.478–483.
199. Shim J.W. Polymer solar cells with NiO hole-collecting interlayers processed by atomic layer deposition / Shim J.W., Fuentes-Hernandez C., Dindar A., Zhou Y.H., Khan T.M., Kippelen B. // *Organic Electronics* – 2013. – T. 14 – № 11 – C.2802–2808.
200. Nam W.J. ALD NiO Thin Films As a Hole Transport-Electron Blocking Layer Material for Photo-detector and Solar Cell Devices / Nam W.J., Gray Z., Stayancho J., Plotnikov V., Kwon D., Waggoner S., Shenai-Khatkhatec D. V., Pickering M., Okano T., Compaan A., Fonash S.J. // *ECS Transactions* – 2015. – T. 66 – № 1 – C.275–279.
201. Li H. New Ni Amidinate Source for ALD/CVD of NiN_x, NiO and NiSi Cambridge, MA, 2011.
202. Chae J. Atomic layer deposition of nickel by the reduction of preformed nickel oxide / Chae J., Park H.S., Kang S.W. // *Electrochemical and Solid State Letters* – 2002. – T. 5 – № 6 – C.C64–C66.
203. Kim D.H. Carbon dioxide reforming of methane over mesoporous Ni/SiO₂ / Kim D.H., Sim J.K., Lee J., Seo H.O., Jeong M.G., Kim Y.D., Kim S.H. // *Fuel* – 2013. – T. 112 – C.111–116.
204. Jeong M.G. Decoration of the internal structure of mesoporous chromium

- terephthalate MIL-101 with NiO using atomic layer deposition / Jeong M.G., Kim D.H., Lee S.K., Lee J.H., Han S.W., Park E.J., Cychosz K.A., Thommes M., Hwang Y.K., Chang J.S., Kim Y.D. // *Microporous and Mesoporous Materials* – 2016. – T. 221 – C.101–107.
205. Wang J. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy / Wang J., Cui L., Gao W., Shi T., Chen Y., Gao Y. // *Geoderma* – 2014. – T. 216 – C.1–9.
206. Lu H.L. Atomic Layer Deposition of NiO Films on Si(100) Using Cyclopentadienyl-Type Compounds and Ozone as Precursors / Lu H.L., Scarel G., Wiemer C., Perego M., Spiga S., Fanciulli M., Pavia G. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2008. – T. 155 – № 10 – C.H807.
207. Wang G.Z. Enhanced microwave absorption of ZnO coated with Ni nanoparticles produced by atomic layer deposition / Wang G.Z., Peng X.G., Yu L., Wan G.P., Lin S.W., Qin Y. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2015. – T. 3 – № 6 – C.2734–2740.
208. Gao Z. Multiply Confined Nickel Nanocatalysts Produced by Atomic Layer Deposition for Hydrogenation Reactions / Gao Z., Dong M., Wang G.Z., Sheng P., Wu Z.W., Yang H.M., Zhang B., Wang G.F., Wang J.G., Qin Y. // *Angewandte Chemie-International Edition* – 2015. – T. 54 – № 31 – C.9006–9010.
209. Zhang R.Y. Enhanced Electrocatalytic Activity for Water Splitting on NiO/Ni/Carbon Fiber Paper / Zhang R.Y., Wei H.H., Si W.J., Ou G., Zhao C.S., Song M.J., Zhang C., Wu H. // *Materials* – 2017. – T. 10 – № 1 – C.8.
210. Nardi K.L. Creating Highly Active Atomic Layer Deposited NiO Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction / Nardi K.L., Yang N.Y., Dickens C.F., Strickler A.L., Bent S.F. // *Advanced Energy Materials* – 2015. – T. 5 – № 17 – C.10.
211. Zhang J.K. Ni nanoparticles supported on CNTs with excellent activity produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane / Zhang J.K., Chen C.Q., Yan W.J., Duan F.F.,

- Zhang B., Gao Z., Qin Y. // *Catalysis Science & Technology* – 2016. – T. 6 – № 7 – C.2112–2119.
212. Pereira A. Temperature-dependent magnetic properties of Ni nanotubes synthesized by atomic layer deposition / Pereira A., Palma J.L., Denardin J.C., Escrig J. // *Nanotechnology* – 2016. – T. 27 – № 34 – C.6.
 213. Lamperti A. Study of the interfaces in resistive switching NiO thin films deposited by both ALD and e-beam coupled with different electrodes (Si, Ni, Pt, W, TiN) / Lamperti A., Spiga S., Lu H.L., Wiemer C., Perego M., Cianci E., Alia M., Fanciulli M. // *Microelectronic Engineering* – 2008. – T. 85 – № 12 – C.2425–2429.
 214. Huber R. Spin wave resonances in ferromagnetic thin films prepared via atomic layer deposition Hamburg, 2010.
 215. Yu L. Highly effective synthesis of NiO/CNT nanohybrids by atomic layer deposition for high-rate and long-life supercapacitors / Yu L., Wang G.L., Wan G.P., Wang G.Z., Lin S.W., Li X.Y., Wang K., Bai Z.M., Xiang Y. // *Dalton Transactions* – 2016. – T. 45 – № 35 – C.13779–13786.
 216. Daub M. Ferromagnetic nanotubes by atomic layer deposition in anodic alumina membranes / Daub M., Knez M., Goesele U., Nielsch K. // *Journal of Applied Physics* – 2007. – T. 101 – № 9 – C.3.
 217. Yang T.S. Atomic layer deposition of nickel oxide films using Ni(dmamp)(2) and water / Yang T.S., Cho W.T., Kim M., An K.S., Chung T.M., Kim C.G., Kim Y. // *Journal of Vacuum Science & Technology A* – 2005. – T. 23 – № 4 – C.1238–1243.
 218. Yang J.H. Field emission properties of ZnO nanorods coated with NiO film / Yang J.H., Lee S.Y., Song W.S., Shin Y.S., Park C.Y., Kim H.J., Cho W., An K.S. // *Journal of Vacuum Science & Technology B* – 2008. – T. 26 – № 3 – C.1021–1024.
 219. So B.S. Crystallization of amorphous silicon thin films using self-limiting ALD of nickel oxide / So B.S., You Y.H., Kim K.H., Hwang J., Cho W., Lee S.S., Chung T.M., Lee Y.K., Kim C.G., An K.S., Kim Y.C., Lee Y.H., Seo W.S. //

- Electrochemical and Solid State Letters – 2007. – T. 10 – № 5 – C.J61–J64.
220. You Y.H. Impedance spectroscopy characterization of resistance switching NiO thin films prepared through atomic layer deposition / You Y.H., So B.S., Hwang J.H., Cho W., Lee S.S., Chung T.M., Kim C.G., An K.S. // Applied Physics Letters – 2006. – T. 89 – № 22 – C.3.
 221. Pore V. Nickel Silicide for Source-Drain Contacts from ALD NiO Films Grenoble, FRANCE: Ieee, 2015. – 191–193c.
 222. Kumagai H. Preparation and characteristics of nickel oxide thin film by controlled growth with sequential surface chemical reactions / Kumagai H., Matsumoto M., Toyoda K., Obara M. // Journal of Materials Science Letters – 1996. – T. 15 – № 12 – C.1081–1083.
 223. Lindahl E. Atomic Layer Deposition of NiO by the Ni(thd)(2)/H₂O Precursor Combination / Lindahl E., Ottosson M., Carlsson J.O. // Chemical Vapor Deposition – 2009. – T. 15 – № 7–9 – C.186–191.
 224. Lindahl E. Epitaxial NiO (100) and NiO (111) films grown by atomic layer deposition / Lindahl E., Lu J., Ottosson M., Carlsson J.O. // Journal of Crystal Growth – 2009. – T. 311 – № 16 – C.4082–4088.
 225. Lindahl E. Growth and stability of CVD Ni₃N and ALD NiO dual layers / Lindahl E., Ottosson M., Carlsson J.O. // Surface & Coatings Technology – 2010. – T. 205 – № 3 – C.710–716.
 226. Hagen D.J. Atomic layer deposition of nickel-cobalt spinel thin films / Hagen D.J., Tripathi T.S., Karppinen M. // Dalton Transactions – 2017. – T. 46 – № 14 – C.4796–4805.
 227. Seim H. Deposition of LaNiO₃ thin films in an atomic layer epitaxy reactor / Seim H., Molsa H., Nieminen M., Fjellvag H., Niinisto L. // Journal of Materials Chemistry – 1997. – T. 7 – № 3 – C.449–454.
 228. Vieyra-Eusebio M.T. Vapor Pressures and Sublimation Enthalpies of Nickelocene and Cobaltocene Measured by Thermogravimetry / Vieyra-Eusebio M.T., Rojas A. // Journal of Chemical and Engineering Data – 2011. – T. 56 – № 12 – C.5008–5018.

229. Blasco N. Recent Development of Ligand Chemistries for Next Generation Conformal PEALD/ALD of Metal & Oxides Grenoble, 2014.
230. Ishikawa M. Ni precursor for chemical vapor deposition of NiSi / Ishikawa M., Kada T., Machida H., Ohshita Y., Ogura A. // Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers – 2004. – T. 43 – № 4B – C.1833–1836.
231. Zhao F.Z. Atomic Layer Deposition of Ni on Cu Nanoparticles for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation / Zhao F.Z., Gong M., Cao K., Zhang Y.H., Li J.L., Chen R. // Chemcatchem – 2017. – T. 9 – № 19 – C.3772–3778.
232. Bachmann J. Stoichiometry of Nickel Oxide Films Prepared by ALD / Bachmann J., Zolotaryov A., Albrecht O., Goetze S., Berger A., Hesse D., Novikov D., Nielsch K. // Chemical Vapor Deposition – 2011. – T. 17 – № 7–9 – C.177–180.
233. Kang J.K. Metalorganic chemical vapor deposition of nickel films from Ni(C₅H₅)₂/H₂ / Kang J.K., Rhee S.W. // Journal of Materials Research – 2000. – T. 15 – № 8 – C.1828–1833.
234. Siddiqui R.A. Experimental investigations of thermodynamic properties of organometallic compounds / Siddiqui R.A. // Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik – 2009. – T. Doktor-Ingenieur.
235. Puurunen R.L. Random Deposition as a Growth Mode in Atomic Layer Deposition (Chem. Vap. Deposition 2004, 3, 159) / Puurunen R.L. // Chemical Vapor Deposition – 2005. – T. 11 – № 5 – C.234–234.
236. Ylilammi M. Monolayer thickness in atomic layer deposition / Ylilammi M. // Thin Solid Films – 1996. – T. 279 – № 1–2 – C.124–130.
237. Kandpal S. Plasma assisted atomic layer deposition NiO nanofilms for improved hybrid solid state electrochromic device / Kandpal S., Ezhov I., Tanwar M., Nazarov D., Olkhovskii D., Filatov L., Maximov M.Y., Kumar R. // Optical Materials – 2023. – T. 136 – C.113494.
238. Chumak M.A. Influence of NiO ALD Coatings on the Field Emission

- Characteristic of CNT Arrays / Chumak M.A., Filatov L.A., Ezhov I.S., Kolosko A.G., Filippov S. V., Popov E.O., Maximov M.Y. // *Nanomaterials* 2022, Vol. 12, Page 3463 – 2022. – T. 12 – № 19 – C.3463.
239. Lide D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics – 4–73c.
240. Kraytsberg A. Atomic Layer Deposition of a Particularized Protective MgF₂ Film on a Li-Ion Battery LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ Cathode Powder Material / Kraytsberg A., Drezner H., Auinat M., Shapira A., Solomatin N., Axmann P., Wohlfahrt-Mehrens M., Ein-Eli Y. // *Chemnanomat* – 2015. – T. 1 – № 8 – C.577–585.
241. Boris D.R. The role of plasma in plasma-enhanced atomic layer deposition of crystalline films / Boris D.R., Wheeler V.D., Nepal N., Qadri S.B., Walton S.G., Eddy C. (Chip) R. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2020. – T. 38 – № 4.
242. Biesinger M.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.S.C. // *Applied Surface Science* – 2011. – T. 257 – № 7 – C.2717–2730.
243. Biesinger M.C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems / Biesinger M.C., Payne B.P., Lau L.W.M., Gerson A., Smart R.S.C. // *Surface and Interface Analysis* – 2009. – T. 41 – № 4 – C.324–332.
244. Mansour A.N. Characterization of NiO by XPS / Mansour A.N. // *Surface Science Spectra* – 1994. – T. 3 – № 3 – C.232–238.
245. Mansour A.N. Characterization of β -Ni(OH)₂ by XPS / Mansour A.N. // *Surface Science Spectra* – 1994. – T. 3 – № 3 – C.239–246.
246. Hu H.L. Inkjet-printed p-type nickel oxide thin-film transistor / Hu H.L., Zhu J.G., Chen M.S., Guo T.L., Li F.S. // *Applied Surface Science* – 2018. – T. 441 – C.295–302.
247. Furlan A. Crystallization characteristics and chemical bonding properties of nickel carbide thin film nanocomposites / Furlan A., Lu J., Hultman L., Jansson

- U., Magnuson M. // *Journal of Physics-Condensed Matter* – 2014. – Т. 26 – № 41 – С.11.
248. Gutierrez J. Quantitative Nanoelectrical and Nanomechanical Properties of Nanostructured Hybrid Composites by PeakForce Tunneling Atomic Force Microscopy / Gutierrez J., Mondragon I., Tercjak A. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2014. – Т. 118 – № 2 – С.1206–1212.
249. Wang A. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries // *npj Comput. Mater.* – 2018. – Т. 4. – № 1. – 1–26с.
250. Кедринский И.А. Литиевые источники тока, 1992. – 240с.
251. Чуриков А.В. Электрохимические и фотоэлектрохимические процессы в поверхностных слоях на литиевом электроде // – 2001.
252. Li D. Soft-template construction of three-dimensionally ordered inverse opal structure from $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite nanofibers for high-rate lithium-ion batteries / Li D., Zhang W., Sun R., Yong H.T.H., Chen G., Fan X., Gou L., Mao Y., Zhao K., Tian M. // *Nanoscale* – 2016. – Т. 8 – № 24 – С.12202–12214.
253. Huang B. Tuning the morphology and composition of ultrathin cobalt oxide films via atomic layer deposition / Huang B., Cao K., Liu X., Qian L., Shan B., Chen R. // *RSC Advances* – 2015. – Т. 5 – № 88 – С.71816–71823.
254. Østreng E. Atomic layer deposition of ferroelectric LiNbO_3 / Østreng E., Sønsteby H.H., Sajavaara T., Nilsen O., Fjellvåg H. // *Journal of Materials Chemistry C* – 2013. – Т. 1 – № 27 – С.4283–4290.
255. Nanodevice Laboratory - [Surface and Coatings Technology] Phase-controlled Growth of Cobalt Oxide Thin Films by Atomic Layer Deposition [Электронный ресурс]. URL: http://nanodevice.yonsei.ac.kr/?mid=Pub_2018&category=18002&document_srl=18023&ckattempt=1 (дата обращения: 13.11.2023).
256. Rooth M. Atomic layer deposition of Co_3O_4 thin films using a CoI_2/O_2 precursor combination / Rooth M., Lindahl E., Hårsta A. // *Chemical Vapor Deposition* – 2006. – Т. 12 – № 4 – С.209–213.

257. Alburquenque D. Dewetting of Co thin films obtained by atomic layer deposition due to the thermal reduction process / Alburquenque D., Bracamonte V., Canto M. Del, Pereira A., Escrig J. // *Mrs Communications* – 2017. – T. 7 – № 4 – C.848–853.
258. Diskus M. Influence of precursors chemistry on ALD growth of cobalt–molybdenum oxide films / Diskus M., Balasundaram M., Nilsen O., Fjellvåg H. // *Dalton Transactions* – 2012. – T. 41 – № 8 – C.2439–2444.
259. Wen Y.W. Edge-Selective Growth of MCp₂ (M = Fe, Co, and Ni) Precursors on Pt Nanoparticles in Atomic Layer Deposition: A Combined Theoretical and Experimental Study / Wen Y.W., Cai J.M., Zhang J., Yang J.Q., Shi L., Cao K., Chen R., Shan B. // *Chemistry of Materials* – 2019. – T. 31 – № 1 – C.101–111.
260. Klepper K.B. Growth of thin films of Co₃O₄ by atomic layer deposition / Klepper K.B., Nilsen O., Fjellvåg H. // *Thin Solid Films* – 2007. – T. 515 – № 20–21 – C.7772–7781.
261. Ahvenniemi E. ALD/MLD processes for Mn and Co based hybrid thin films / Ahvenniemi E., Karppinen M. // *Dalton Transactions* – 2016. – T. 45 – № 26 – C.10730–10735.
262. Han B. Atomic layer deposition of stoichiometric Co₃O₄ films using bis(1,4-di-iso-propyl-1,4-diazabutadiene) cobalt / Han B., Park J.M., Choi K.H., Lim W.K., Mayangsari T.R., Koh W., Lee W.J. // *Thin Solid Films* – 2015. – T. 589 – C.718–722.
263. Jeong M.G. Toluene combustion over NiO nanoparticles on mesoporous SiO₂ prepared by atomic layer deposition / Jeong M.G., Park E.J., Jeong B., Kim D.H., Kim Y.D. // *Chemical Engineering Journal* – 2014. – T. 237 – C.62–69.
264. Han B. Atomic layer deposition of cobalt oxide thin films using cyclopentadienylcobalt dicarbonyl and ozone at low temperatures / Han B., Choi K.H., Park J.M., Park J.W., Jung J., Lee W.J. // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* – 2013. – T. 31 – № 1 – C.01A145.

265. Nandi D.K. Atomic layer deposited cobalt oxide: An efficient catalyst for NaBH_4 hydrolysis / Nandi D.K., Manna J., Dhara A., Sharma P., Sarkar S.K. // *Journal of Vacuum Science & Technology A* – 2016. – Т. 34 – № 1.
266. Pore V. Atomic layer deposition of ferromagnetic cobalt doped titanium oxide thin films / Pore V., Dimri M., Khanduri H., Stern R., Lu J., Hultman L., Kukli K., Ritala M., Leskelä M. // *Thin Solid Films* – 2011. – Т. 519 – № 10 – С.3318–3324.
267. Koshtyal Y. Atomic layer deposition of nio to produce active material for thin-film lithium-ion batteries / Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Rymyantsev A., Lyutakov O., Popovich A., Maximov M. // *Coatings* – 2019. – Т. 9 – № 5.
268. Mitrofanov I. Nickel-cobalt oxide thin-films anodes for lithium-ion batteries / Mitrofanov I., Nazarov D., Koshtyal Y., Ezhov I., Fedorov P., Rummyantsev A., Popovich A., Maximov M. // *NANOCON Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials* – 2021. – Т. 2021- October – С.196–201.
269. Koshtyal Y. Atomic layer deposition of ni-co-o thin-film electrodes for solid-state libs and the influence of chemical composition on overcapacity / Koshtyal Y., Mitrofanov I., Nazarov D., Medvedev O., Kim A., Ezhov I., Rummyantsev A., Popovich A., Maximov M.Y. // *Nanomaterials* – 2021. – Т. 11 – № 4 – С.907.
270. Mackus A.J.M. Synthesis of Doped, Ternary, and Quaternary Materials by Atomic Layer Deposition: A Review / Mackus A.J.M., Schneider J.R., Macisaac C., Baker J.G., Bent S.F. // *Chemistry of Materials* – 2019. – Т. 31 – № 4 – С.1142–1183.
271. Максимов М.Ю. Использование эквивалентного напуска реагентов при получении покрытий Ni-Mn-O методом молекулярного наслаивания / Максимов М.Ю. Ежов И.С.. Назаров Д.В.. Вишняков П.С.. Коштыл Ю.М.. Румянцев А.М.. Кумар Р., Попович А.А. // *Журнал прикладной химии* – 2022. – Т. 95 – № 3 – С.323–327.

272. Wang Y.-P. Atomic layer deposition of amorphous Ni-Ta-N films for Cu diffusion barrier / Wang Y.-P., Ding Z.-J., Zhu B., Liu W.-J., Zhang D.W., Ding S.-J. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2018. – T. 36 – № 3.
273. Marrani A.G. Probing the redox states at the surface of electroactive nanoporous nio thin films / Marrani A.G., Novelli V., Sheehan S., Dowling D.P., Dini D. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2014. – T. 6 – № 1 – C.143–152.
274. Qian S.B. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of High-Density Ni Nanoparticles for Amorphous In-Ga-Zn-O Thin Film Transistor Memory / Qian S.B., Wang Y.P., Shao Y., Liu W.J., Ding S.J. // *Nanoscale Research Letters* – 2017. – T. 12 – № 1.
275. Kang J.K. Chemical vapor deposition of nickel oxide films from $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{O}_2$ / Kang J.K., Rhee S.W. // *Thin Solid Films* – 2001. – T. 391 – № 1 – C.57–61.
276. Moulder J.F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. Chaistain – Eden Prairie Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, physical electronics division, 1995.
277. Adhikari H. Metastability of au-ge liquid nanocatalysts: Ge vapor-liquid-solid nanowire growth far below the bulk eutectic temperature / Adhikari H., Marshall A.F., Goldthorpe I.A., Chidsey C.E.D., McIntyre P.C. // *ACS Nano* – 2007. – T. 1 – № 5 – C.415–422.
278. Dao K.A. The effects of Au surface diffusion to formation of Au droplets/clusters and nanowire growth on GaAs substrate using VLS method / Dao K.A., Dao D.K., Nguyen T.D., Phan A.T., Do H.M. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2012. – T. 23 – № 11 – C.2065–2074.
279. Wang T. Gallium-assisted growth of InSb nanowire / Wang T., Jiang T., Meng X. // *Revista Mexicana de Fisica* – 2019. – T. 65 – № 6 – C.601–606.

280. Yu H.K. Growth mechanism of metal-oxide nanowires synthesized by electron beam evaporation: A self-catalytic vapor-liquid-solid process / Yu H.K., Lee J.L. // *Scientific Reports* – 2014. – T. 4 – № 1 – C.1–8.
281. Luo L. In-situ transmission electron microscopy study of surface oxidation for Ni-10Cr and Ni-20Cr alloys / Luo L., Zou L., Schreiber D.K., Baer D.R., Bruemmer S.M., Zhou G., Wang C.M. // *Scripta Materialia* – 2016. – T. 114 – C.129–132.
282. Cao F. Thermal-induced formation of domain structures in CuO nanomaterials / Cao F., Jia S., Zheng H., Zhao L., Liu H., Li L., Zhao L., Hu Y., Gu H., Wang J. // *Physical Review Materials* – 2017. – T. 1 – № 5 – C.053401.
283. Wei Y. Solvent-Controlled Synthesis of NiO-CoO/Carbon Fiber Nanobrushes with Different Densities and Their Excellent Properties for Lithium Ion Storage / Wei Y., Yan F., Tang X., Luo Y., Zhang M., Wei W., Chen L. // *ACS Applied Materials and Interfaces* – 2015. – T. 7 – № 39 – C.21703–21711.
284. Huang Z.D. Hierarchical NiCoO₂ mesoporous microspheres as anode for lithium ion batteries with superior rate capability / Huang Z.D., Zhang K., Zhang T.T., Yang X.S., Liu R.Q., Li Y., Lin X.J., Feng X.M., Ma Y.W., Huang W. // *Energy Storage Materials* – 2016. – T. 3 – C.36–44.
285. Liu Y. Facile synthesis of single-crystal mesoporous CoNiO₂ nanosheets assembled flowers as anode materials for lithium-ion batteries / Liu Y., Zhao Y., Yu Y., Ahmad M., Sun H. // *Electrochimica Acta* – 2014. – T. 132 – C.404–409.
286. Hemmen J.L. van Plasma and Thermal ALD of Al₂O₃ in a Commercial 200 mm ALD Reactor / Hemmen J.L. van, Heil S.B.S., Klootwijk J.H., Roozeboom F., Hodson C.J., Sanden M.C.M. van de, Kessels W.M.M. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2007. – T. 154 – № 7 – C.G165.
287. Baker J.G. Nucleation Effects in the Atomic Layer Deposition of Nickel-Aluminum Oxide Thin Films / Baker J.G., Schneider J.R., Raiford J.A., Paula C. De, Bent S.F. // *Chemistry of Materials* – 2020. – T. 32 – № 5 – C.1925–1936.

288. Lin C.-H. Oxidation (of Silicon) Springer, Boston, MA, 2014. – 1–11c.
289. Denton A.R. Vegards law / Denton A.R., Ashcroft N.W. // Physical Review A – 1991. – T. 43 – № 6 – C.3161–3164.
290. Wang H. Atomic Layer Deposition: Effect of Various Oxidants on Reaction Mechanisms, Self-Limiting Natures and Structural Characteristics of Al₂O₃ Films Grown by Atomic Layer Deposition (Adv. Mater. Interfaces 14/2018) / Wang H., Liu Y., Liu H., Chen Z., Xiong P., Xu X., Chen F., Li K., Duan Y. // Advanced Materials Interfaces – 2018. – T. 5 – № 14 – C.1870070.
291. Richey N.E. Understanding chemical and physical mechanisms in atomic layer deposition // J. Chem. Phys. – 2020. – T. 152. – № 4. – 40902c.
292. Bang H.J. Contribution of the Structural Changes of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells / Bang H.J., Joachin H., Yang H., Amine K., Prakash J. // Journal of The Electrochemical Society – 2006. – T. 153 – № 4 – C.A731.
293. Vincent Crist B. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra, Volume 2 – Commercially Pure Binary Oxides and a few Common Carbonates and Hydroxides / B. Vincent Crist – , 2004.
294. Koshtyal Y. Atomic layer deposition of ni-co-o thin-film electrodes for solid-state libs and the influence of chemical composition on overcapacity / Koshtyal Y., Mitrofanov I., Nazarov D., Medvedev O., Kim A., Ezhov I., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M.Y. // Nanomaterials – 2021. – T. 11 – № 4.
295. Chen S. High Performance Flexible Lithium-Ion Battery Electrodes: Ion Exchange Assisted Fabrication of Carbon Coated Nickel Oxide Nanosheet Arrays on Carbon Cloth / Chen S., Tao R., Tu J., Guo P., Yang G., Wang W., Liang J., Lu S.Y. // Advanced Functional Materials – 2021. – T. 31 – № 24.
296. Ortiz M.G. Synthesis and electrochemical properties of nickel oxide as anodes for lithium-ion batteries / Ortiz M.G., Visintin A., Real S.G. // Journal of Electroanalytical Chemistry – 2021. – T. 883.
297. Zhang X. Pine wood-derived hollow carbon fibers@NiO@rGO hybrids as sustainable anodes for lithium-ion batteries / Zhang X., Huang Q., Zhang M.,

- Li M., Hu J., Yuan G. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020. – Т. 822.
298. Cheng C.F. Nanoporous gyroid Ni/NiO/C nanocomposites from block copolymer templates with high capacity and stability for lithium storage / Cheng C.F., Chen Y.M., Zou F., Yang K.C., Lin T.Y., Liu K., Lai C.H., Ho R.M., Zhu Y. // *Journal of Materials Chemistry A* – 2018. – Т. 6 – № 28 – С.13676–13684.
299. Максимов М.Ю. М.И.В.. Н.Д.С.. П.А.А. Атомно-слоевое осаждение оксидной системы литий-кремний-олово для твердотельных тонкопленочных литиевых источников тока / Максимов М.Ю. Митрофанов И.В.. Назаров Д.С.. Попович А.А. // *Технология металлов* – 2019. – Т. 11 – С.47–48.
300. Hämmäläinen J. Study of amorphous lithium silicate thin films grown by atomic layer deposition / Hämmäläinen J., Munnik F., Hatanpää T., Holopainen J., Ritala M., Leskelä M. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2012. – Т. 30 – № 1.
301. Tomczak Y. In situ reaction mechanism studies on lithium hexadimethyldisilazide and ozone atomic layer deposition process for lithium silicate / Tomczak Y., Knapas K., Sundberg M., Leskelä M., Ritala M. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – Т. 117 – № 27 – С.14241–14246.
302. Østreng E. Atomic layer deposition of lithium nitride and carbonate using lithium silylamide / Østreng E., Vajeeston P., Nilsen O., Fjellvåg H. // *RSC Advances* – 2012. – Т. 2 – № 15 – С.6315–6322.
303. Putkonen M. Atomic layer deposition of lithium containing thin films / Putkonen M., Aaltonen T., Alnes M., Sajavaara T., Nilsen O., Fjellvåg H. // *Journal of Materials Chemistry* – 2009. – Т. 19 – № 46 – С.8767–8771.
304. Spiga S. Resistance switching in amorphous and crystalline binary oxides grown by electron beam evaporation and atomic layer deposition / Spiga S., Lamperti A., Wiemer C., Perego M., Cianci E., Tallarida G., Lu H.L., Alia M., Volpe F.G., Fanciulli M. // *Microelectronic Engineering* – 2008. – Т. 85 – № 12 – С.2414–2419.

305. Nazarov D. The use of the TMA as stabilizing reagent for the Li-O system obtained by atomic layer deposition / Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Lyutakov O., Maximov M. // *Key Engineering Materials* – 2019. – T. 822 – C.787–794.
306. George S.M. Atomic Layer Deposition: An Overview / George S.M. // *Chemical Reviews* – 2010. – T. 110 – № 1 – C.111–131.
307. Yao K.P.C. Thermal Stability of Li₂O₂ and Li₂O for Li-Air Batteries: In Situ XRD and XPS Studies / Yao K.P.C., Kwabi D.G., Quinlan R.A., Mansour A.N., Grimaud A., Lee Y.L., Lu Y.C., Shao-Horn Y. // *Journal of the Electrochemical Society* – 2013. – T. 160 – № 6 – C.A824–A831.
308. Miikkulainen V. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends / Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R.L. // *Journal of Applied Physics* – 2013. – T. 113 – № 2.
309. Maximov M.Y. Features of the synthesis of lithium-based ternary oxide nanofilms by atomic layer deposition with LHMDs for thin-film LIBs / Maximov M.Y., Koshtyal Y., Mitrofanov I., Ezhov I., Rumyantsev A., Popovich A. // *Materials Today: Proceedings* – 2020. – T. 25 – C.6–12.
310. Koshtyal Y.M. Electrochemical performance of lithium-nickel oxide thin films obtained with use of atomic layer deposition / Koshtyal Y.M., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A.K. // *NANOCON* – 2020. – T. 159862 – C.238–243.
311. Mitrofanov I. Electrochemical activity of lithium nickel oxide thin-film cathodes obtained by ALD / Mitrofanov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Kim A., Rumyantsev A., Medvedev O., Lyutakov O., Popovich A., Maximov M. // *NANOCON Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials* – 2021. – T. 2021- October – C.202–207.
312. Maximov M. Atomic layer deposition of lithium-nickel-silicon oxide cathode material for thin-film lithium-ion batteries / Maximov M., Nazarov D., Rumyantsev A., Koshtyal Y., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Medvedev O., Popovich A. // *Energies* – 2020. – T. 13 – № 9.
313. Gray R.C. X-Ray Photoelectron Spectroscopic (ESCA) Study of Bonding in

- Pentacoordinate Silicon Compounds / Gray R.C., Hercules D.M. // *Inorganic Chemistry* – 1977. – T. 16 – № 6 – C.1426–1427.
314. Comstock D.J. Mechanistic study of lithium aluminum oxide atomic layer deposition / Comstock D.J., Elam J.W. // *Journal of Physical Chemistry C* – 2013. – T. 117 – № 4 – C.1677–1683.
315. Hussin R. The Effect of Substrate on TiO₂ Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition (ALD) / Hussin R., Choy K.L., Hou X.H. // *Advanced Materials Research* – 2015. – T. 1087 – C.147–151.
316. Stephenson T. Corrosion-fouling of 316 stainless steel and pure iron by hot oil / Stephenson T., Kubis A., Derakhshesh M., Hazelton M., Holt C., Eaton P., Newman B., Hoff A., Gray M., Mitlin D. // *Energy and Fuels* – 2011. – T. 25 – № 10 – C.4540–4551.
317. Jayaprakash N. A preliminary investigation into the new class of lithium intercalating LiNiSiO₄ cathode material / Jayaprakash N., Kalaiselvi N., Periasamy P. // *Nanotechnology* – 2008. – T. 19 – № 2.
318. Julien C. Cathode Materials with Two-Dimensional Structure / Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghib K. // *Lithium Batteries* – 2016. – C.119–162.
319. Chong S. Effect of valence states of Ni and Mn on the structural and electrochemical properties of Li_{1.2}Ni_xMn_{0.8-x}O₂ cathode materials for lithium-ion batteries / Chong S., Liu Y., Yan W., Chen Y. // *RSC Advances* – 2016. – T. 6 – № 59 – C.53662–53668.
320. Li J. Preparation of LiCoO₂ cathode materials from spent lithium-ion batteries / Li J., Zhao R., He X., Liu H. // *Ionics* – 2009. – T. 15 – № 1 – C.111–113.
321. Park K.S. Enhanced charge-transfer kinetics by anion surface modification of LiFePO₄ / Park K.S., Xiao P., Kim S.Y., Dylla A., Choi Y.M., Henkelman G., Stevenson K.J., Goodenough J.B. // *Chemistry of Materials* – 2012. – T. 24 – № 16 – C.3212–3218.
322. Xia H. Nanostructured LiMn₂O₄ and their composites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries / Xia H., Luo Z., Xie J. // *Progress in Natural Science: Materials International* – 2012. – T. 22 – № 6 – C.572–584.

323. Rempel J. High-Nickel Cathode / Graphite Anode Cells for Diverse DoD Applications (24-1) Marriott Tech Center Hotel, Denver, Colorado, 2018. – 404–407c.
324. Dobbelaere T. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Iron Phosphate as a Positive Electrode for 3D Lithium-Ion Microbatteries / Dobbelaere T., Mattelaer F., Dendooven J., Vereecken P., Detavernier C. // Chemistry of Materials – 2016. – T. 28 – № 10 – C.3435–3445.
325. Howard W.F. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries / Howard W.F., Spotnitz R.M. // Journal of Power Sources – 2007. – T. 165 – № 2 – C.887–891.
326. Kozen A.C. Atomic layer deposition and in situ characterization of ultraclean lithium oxide and lithium hydroxide / Kozen A.C., Pearse A.J., Lin C.F., Schroeder M.A., Noked M., Lee S.B., Rubloff G.W. // Journal of Physical Chemistry C – 2014. – T. 118 – № 48 – C.27749–27753.
327. Hornsveld N. Plasma-assisted and thermal atomic layer deposition of electrochemically active Li_2CO_3 / Hornsveld N., Put B., Kessels W.M.M., Vereecken P.M., Creatore M. // RSC Advances – 2017. – T. 7 – № 66 – C.41359–41368.
328. Jin Y. High-tap density LiFePO_4 microsphere developed by combined computational and experimental approaches / Jin Y., Tang X., Wang Y., Dang W., Huang J., Fang X. // CrystEngComm – 2018. – T. 20 – № 42 – C.6695–6703.
329. Miikkulainen V. Atomic layer deposition of Li_xTiyO_z thin films / Miikkulainen V., Nilsen O., Laitinen M., Sajavaara T., Fjellvåg H. // RSC Advances – 2013. – T. 3 – № 20 – C.7537–7542.
330. Hamalainen J. Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition / Hamalainen J., Holopainen J., Munnik F., Hatanpaa T., Heikkila M., Ritala M., Leskela M. // Journal of the Electrochemical Society – 2012. – T. 159 – № 3 – C.A259–A263.
331. Charles C. Correlation between structural and optical properties of WO_3 thin

- films sputter deposited by glancing angle deposition / Charles C., Martin N., Devel M., Ollitrault J., Billard A. // *Thin Solid Films* – 2013. – T. 534 – C.275–281.
332. Mitrofanov I. Synthesis of lithium and cobalt oxides systems by the ALD method to obtain lithium cobalt oxide cathode for thin-film LIBs Brno, Czech Republic, EU: TANGER Ltd., 2019. – 251–256с.
333. Nanomaterials | Free Full-Text | Atomic Layer Deposition of Ni-Co-O Thin-Film Electrodes for Solid-State LIBs and the Influence of Chemical Composition on Overcapacity [Электронный ресурс]. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/11/4/907> (дата обращения: 13.11.2023).
334. Chen C. Impact of dual-layer solid-electrolyte interphase inhomogeneities on early-stage defect formation in Si electrodes / Chen C., Zhou T., Danilov D.L., Gao L., Benning S., Schön N., Tardif S., Simons H., Hausen F., Schüllli T.U., Eichel R.-A., Notten P.H.L.
335. Kariniemi M. Conformality of remote plasma-enhanced atomic layer deposition processes: An experimental study / Kariniemi M., Niinistö J., Vehkamäki M., Kemell M., Ritala M., Leskelä M., Putkonen M. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2012. – T. 30 – № 1.
336. Song H.J. Increment of the dielectric constant of Ta₂O₅ thin films by retarding interface oxide growth on Si substrates / Song H.J., Lee C.S., Kang S.W. // *Electrochemical and Solid-State Letters* – 2001. – T. 4 – № 7.
337. Pfeiffer K. Antireflection coatings for strongly curved glass lenses by atomic layer deposition / Pfeiffer K., Schulz U., Tünnermann A., Szeghalmi A. // *Coatings* – 2017. – T. 7 – № 8.
338. Sønsteby H.H. Atomic layer deposition of (K,Na)(Nb,Ta)O₃ thin films / Sønsteby H.H., Nilsen O., Fjellvåg H. // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* – 2016. – T. 34 – № 4.
339. Gu D. Nanochemistry, nanostructure, and electrical properties of Ta₂O₅ film deposited by atomic layer deposition and plasma-enhanced atomic layer

- deposition / Gu D., Li J., Dey S.K., Waard H. De, Marcus S. // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena – 2006. – Т. 24 – № 5 – C.2230–2235.
340. Alimardani N. Investigation of the impact of insulator material on the performance of dissimilar electrode metal-insulator-metal diodes / Alimardani N., King S.W., French B.L., Tan C., Lampert B.P., Conley J.F. // Journal of Applied Physics – 2014. – Т. 116 – № 2.
341. Маркеев А.М. Атомно-слоевое осаждение металлических и многокомпонентных диэлектрических слоев для микроэлектронных структур: науч. дис. ... на соискание ученой степени доктора технических наук // – 2020.
342. Yang W.S. Comparative study on chemical stability of dielectric oxide films under HF wet and vapor etching for radiofrequency microelectromechanical system application / Yang W.S., Kang S.W. // Thin Solid Films – 2006. – Т. 500 – № 1–2 – C.231–236.
343. Egorov K. V. Hydrogen radical enhanced atomic layer deposition of TaOx: saturation studies and methods for oxygen deficiency control / Egorov K. V., Kuzmichev D.S., Sigarev A.A., Myakota D.I., Zarubin S.S., Chizov P.S., Perevalov T. V., Gritsenko V.A., Hwang C.S., Markeev A.M. // Journal of Materials Chemistry C – 2018. – Т. 6 – № 36 – C.9667–9674.
344. Kim M.K. Growth characteristics and electrical properties of Ta₂O₅ grown by thermal and O₃-based atomic layer deposition on TiN substrates for metal-insulator-metal capacitor applications / Kim M.K., Kim W.H., Lee T., Kim H. // Thin Solid Films – 2013. – Т. 542 – C.71–75.
345. Kukli K. Atomic layer deposition and properties of mixed Ta₂O₅ and ZrO₂ films / Kukli K., Kemell M., Vehkamäki M., Heikkilä M.J., Mizohata K., Kalam K., Ritala M., Leskelä M., Kundrata I., Fröhlich K. // AIP Advances – 2017. – Т. 7 – № 2 – C.25001.
346. Jenkins M.A. Laminate Al₂O₃/Ta₂O₅ Metal/Insulator/Insulator/Metal (MIIM)

- Devices for High-Voltage Applications / Jenkins M.A., Austin D.Z., Holden K.E.K., Allman D., Conley J.F. // IEEE Transactions on Electron Devices – 2019. – T. 66 – № 12 – C.5260–5265.
347. Ma P. (Invited) Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of TaN Films for Advanced Interconnects / Ma P., Lu J., Aubuchon J., Gung T.-J., Chang M. // ECS Transactions – 2010. – T. 33 – № 2 – C.169–176.
348. Kwon J.D. A chemical reaction path design for the atomic layer deposition of tantalum nitride thin films / Kwon J.D., Park J.S., Lee H.C., Kang S.W. // Electrochemical and Solid-State Letters – 2006. – T. 9 – № 9.
349. Chung H.-S. Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of TaN Thin Films Using Tantalum-Pentafluoride and $N_2/H_2/Ar$ Plasma / Chung H.-S., Kwon J.-D., Kang S.-W. // Journal of The Electrochemical Society – 2006. – T. 153 – № 11 – C.C751.
350. Chaker A. Topographically selective deposition / Chaker A., Vallee C., Pesce V., Belahcen S., Vallat R., Gassilloud R., Posseme N., Bonvalot M., Bsiesy A. // Applied Physics Letters – 2019. – T. 114 – № 4.
351. Choi B.J. Trilayer Tunnel Selectors for Memristor Memory Cells / Choi B.J., Zhang J., Norris K., Gibson G., Kim K.M., Jackson W., Zhang M.X.M., Li Z., Yang J.J., Williams R.S. // Advanced Materials – 2016. – T. 28 – № 2 – C.356–362.
352. Fang Q. Preliminary Investigation of High-K Materials-TiO₂ Doped Ta₂O₅ Films by Remote Plasma ALD / Fang Q., Hodson C., Liu M., Fang Z.W., Potter R., Gunn R. // Physics Procedia – 2012. – T. 32 – C.379–388.
353. Song S.J. Comparison of the atomic layer deposition of tantalum oxide thin films using Ta(NtBu)(NEt₂)₃, Ta(NtBu)(NEt₂)₂Cp, and H₂O / Song S.J., Park T., Yoon K.J., Yoon J.H., Kwon D.E., Noh W., Lansalot-Matras C., Gatineau S., Lee H.K., Gautam S., Cho D.Y., Lee S.W., Hwang C.S. // ACS Applied Materials and Interfaces – 2017. – T. 9 – № 1 – C.537–547.
354. Kim S.-W. Improvement of Copper Diffusion Barrier Properties of Tantalum Nitride Films by Incorporating Ruthenium Using PEALD / Kim S.-W., Kwon

- S.-H., Jeong S.-J., Kang S.-W. // Journal of The Electrochemical Society – 2008. – T. 155 – № 11 – C.H885.
355. Park T.J. Effective work function tunability and interfacial reactions with underlying HfO₂ layer of plasma-enhanced atomic layer deposited TaC_xN_y films / Park T.J., Kim J.H., Jang J.H., Na K.D., Hwang C.S., Kim G.M., Choi K.J., Jeong J.H. // Applied Physics Letters – 2008. – T. 92 – № 20.
356. Park T.J. Improved electrical performances of plasma-enhanced atomic layer deposited TaC_xN_y films by adopting Ar H₂ plasma / Park T.J., Kim J.H., Jang J.H., Na K.D., Hwang C.S., Kim J.H., Kim G.M., Choi J.H., Choi K.J., Jeong J.H. // Applied Physics Letters – 2007. – T. 91 – № 25.
357. Lee H.J. Plasma-enhanced atomic layer deposition of tantalum nitride thin films using tertiary-amylimido-tris(dimethylamido)tantalum and hydrogen plasma / Lee H.J., Park J.S., Kwon S.H. // Journal of Electroceramics – 2016. – T. 36 – № 1–4 – C.165–169.
358. Nabatame T. Role of the (Ta/Nb)O_x/Al₂O₃ interface on the flatband voltage shift for Al₂O₃/(Ta/Nb)O_x/Al₂O₃ multilayer charge trap capacitors / Nabatame T., Ohi A., Ito K., Takahashi M., Chikyo T. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films – 2015. – T. 33 – № 1.
359. Heil S.B.S. Plasma-assisted atomic layer deposition of Ta₂O₅ from alkylamide precursor and remote O₂ plasma / Heil S.B.S., Roozeboom F., Sanden M.C.M. van de, Kessels W.M.M. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films – 2008. – T. 26 – № 3 – C.472–480.
360. Yoon J.H. Pt/Ta₂O₅/HfO_{2-x}/Ti Resistive Switching Memory Competing with Multilevel NAND Flash / Yoon J.H., Kim K.M., Song S.J., Seok J.Y., Yoon K.J., Kwon D.E., Park T.H., Kwon Y.J., Shao X., Hwang C.S. // Advanced Materials – 2015. – T. 27 – № 25 – C.3811–3816.
361. Han J.H. Growth of tantalum nitride film as a Cu diffusion barrier by plasma-enhanced atomic layer deposition from bis((2-(dimethylamino)ethyl)(methylamido)methyl(tert-butyimido)tantalum

- complex / Han J.H., Kim H.Y., Lee S.C., Kim D.H., Park B.K., Park J.S., Jeon D.J., Chung T.M., Kim C.G. // *Applied Surface Science* – 2016. – T. 362 – C.176–181.
362. Kukli K. Atomic layer deposition and chemical vapor deposition of tantalum oxide by successive and simultaneous pulsing of tantalum ethoxide and tantalum chloride / Kukli K., Ritala M., Leskelä M. // *Chemistry of Materials* – 2000. – T. 12 – № 7 – C.1914–1920.
363. Kim H. The physical properties of cubic plasma-enhanced atomic layer deposition TaN films / Kim H., Lavoie C., Copel M., Narayanan V., Park D.G., Rossnagel S.M. // *Journal of Applied Physics* – 2004. – T. 95 – № 10 – C.5848–5855.
364. Kim H. Growth of cubic-TaN thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition / Kim H., Kellock A.J., Rossnagel S.M. // *Journal of Applied Physics* – 2002. – T. 92 – № 12 – C.7080–7085.
365. Chang C.-C. Effect of Surface Reduction Treatments of Plasma-Enhanced Atomic Layer Chemical Vapor Deposited TaN[sub x] on Adhesion with Copper / Chang C.-C., Pan F.-M., Chen C.-W. // *Journal of The Electrochemical Society* – 2010. – T. 157 – № 2 – C.G62.
366. Kim H. Plasma-enhanced atomic layer deposition of tantalum thin films: The growth and film properties / Kim H., Rossnagel S.M. // *Thin Solid Films* – 2003. – T. 441 – № 1–2 – C.311–316.
367. Rossnagel S.M. Plasma-enhanced atomic layer deposition of Ta and Ti for interconnect diffusion barriers / Rossnagel S.M., Sherman A., Turner F. // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* – 2000. – T. 18 – № 4 – C.2016–2020.
368. Kim H. Diffusion barrier properties of transition metal thin films grown by plasma-enhanced atomic-layer deposition / Kim H., Cabral C., Lavoie C., Rossnagel S.M. // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and*

Phenomena – 2002. – T. 20 – № 4 – C.1321–1326.

369. Fedorov P. Plasma enhanced atomic layer deposition of tantalum (V) oxide / Fedorov P., Nazarov D., Medvedev O., Koshtyal Y., Rummyantsev A., Tolmachev V., Popovich A., Maximov M.Y. // Coatings – 2021. – T. 11 – № 10 – C.1206.
370. Jamil S. Enhanced cycling stability of nickel-rich layered oxide by tantalum doping / Jamil S., Yu R., Wang Q., Fasehullah M., Huang Y., Yang Z., Yang X., Wang X. // Journal of Power Sources – 2020. – T. 473.
371. Fedorov P. Plasma enhanced atomic layer deposition of solid-state electrolyte Li-Ta-O for solid-state batteries / Fedorov P., Olkhovskii D., Nazarov D., Chernyavsky V., Koshtyal Y., Rummyantsev A., Popovich A., Maximov M.Y. // NANOCON Conference Proceedings - International Conference on Nanomaterials – 2021. – C.120–125.
372. Вишняков П.С. Синтез и электрохимические характеристики нанопокровов твердого электролита литированного оксида тантала / Вишняков П.С. Peng S.. Максимов М.Ю. // Материаловедение. Энергетика – 2021. – Т. 27 – № 4 – С.106–116.
373. Hu Y. Ionic conductivity in Li_xTaO_y thin films grown by atomic layer deposition / Hu Y., Miikkulainen V., Mizohata K., Norby T., Nilsen O., Fjellvag H. // Electrochimica Acta – 2020. – T. 361.
374. Vishniakov P. Microscopic study of Ni-rich cathode formation from ALD multilayered thin films / Vishniakov P., Medvedev O., Kim A., Maximov M. // Materials Letters – 2022. – T. 307.
375. Vishniakov P. Improvement of thin-film Ni-rich ALD cathode for microbatteries / Vishniakov P., Nazarov D., Koshtyal Y., Rummyantsev A., Shengjie P., Nemov S., Popovich A., Maximov M. // Applied Surface Science – 2023. – T. 609 – C.155265.
376. Takada K. Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries / Takada K., Ohta N., Zhang L., Fukuda K., Sakaguchi I., Ma R., Osada M., Sasaki T. // Solid State Ionics – 2008. – T. 179 – № 27–32 – C.1333–1337.

377. Aoki K. Theory of linear sweep voltammetry with finite diffusion space / Aoki K., Tokuda K., Matsuda H. // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* – 1983. – T. 146 – № 2 – C.417–424.
378. Liu W. Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries / Liu W., Oh P., Liu X., Lee M.J., Cho W., Chae S., Kim Y., Cho J. // *Angewandte Chemie International Edition* – 2015. – T. 54 – № 15 – C.4440–4457.
379. Li C. Kinetics behavior of single-crystal nickel-rich cathode materials at different cut-off voltages / Li C., Lu S. jie, Wang Z. yu, Yan C., He Z. jiang, Mao J., Dai K., Wu X. wen, Jiang J. bin, Zheng J. chao // *Ionics* – 2022. – T. 28 – № 3 – C.1065–1072.