

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКВИВАЛЕНТНОГО НАПУСКА РЕАГЕНТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОКРЫТИЙ Ni–Mn–O МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

© И. С. Ежов¹, Д. В. Назаров^{1,2}, П. С. Вишняков¹, Ю. М. Коштыл³, А. М. Румянцев³,
Раджеш Кумар⁴, А. А. Попович¹, М. Ю. Максимов^{1,*}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29

² Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

³ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе,
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

⁴ Indian Institute of Technology Indore,
453552, India, Indore, Simrol, Khandwa Rd.

* E-mail: maximspbstu@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2021 г.

После доработки 18 мая 2022 г.

Принята к публикации 18 мая 2022 г.

Исследован процесс формирования тонких пленок системы Ni–Mn–O методом молекулярного наслаивания при эквивалентном напуске металлоорганических реагентов. В качестве исходных реагентов использовались бис(циклопентадиенил)никеля (NiCp₂) и трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат)-марганца(III) [Mn(thd)₃], для формирования кислородсодержащих структур применялась кислородная плазма. Установлено, что средний прирост за цикл покрытия системы Ni–Mn–O выше, чем значение прироста толщины покрытия за один цикл, рассчитанное исходя из известных приростов толщины покрытия за один цикл NiO и Mn₂O₃. Показано, что при эквивалентном напуске содержание никеля в покрытии превышает содержание марганца. Было установлено, что высокая кулоновская эффективность (100%) полученных образцов, где в качестве электрода использовалось покрытие системы Ni–Mn–O на стали (подложка), объясняется высокой обратимостью электрохимических процессов, протекающих при циклических зарядно-разрядных испытаниях. При увеличении силы тока разряда в 80 раз разрядная емкость снижается менее чем на 30%.

Ключевые слова: молекулярное наслаивание; кислородная плазма; оксиды переходных металлов; аноды; тонкопленочные электроды

DOI: 10.31857/S0044461822030033, EDN: DEPJPS

Полученные методом молекулярного наслаивания оксидные покрытия характеризуются высокой степенью однородности, сплошности, заданной толщины, в том числе на высокоаспектных структурах [1, 2],

и могут найти применение в качестве материалов электродов и твердого электролита для тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов [3, 4].

Особый интерес представляют системы на базе NiO, используемые в качестве анодного материала, в связи со своей высокой разрядной емкостью $700 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ($561.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) [5], но остается нерешенной проблема стабилизации материала, содержащего подобные оксиды при протекании быстрых электрохимических процессов. Одним из вариантов повышения эффективности материала электрода при повышении тока разряда является введение Mn_2O_3 в NiO. Оксиды марганца за счет низкой стоимости и достаточно большой теоретической емкости ($650 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [5]) могут заместить часть NiO в составе электрода без существенной потери электрохимических свойств. Ранее нами были исследованы процессы формирования покрытий NiO из бис(циклопентадиенил)никеля (NiCp_2) [5] и Mn_2O_3 из трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)марганца(III) [$\text{Mn}(\text{thd})_3$] [6], которые показали одинаковый в пределах погрешности прирост толщины покрытия за цикл. К настоящему моменту механизм формирования покрытий системы Ni–Mn–O методом молекулярного наплавления и их электрохимическая активность подробно не изучены.

Цель работы — изучение процесса формирования покрытий системы Ni–Mn–O методом молекулярного наплавления при эквивалентном напуске металлоорганических реагентов NiCp_2 и $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и исследование электрохимической активности электродов с полученным покрытием.

Экспериментальная часть

Нанесение покрытий производилось на установке атомно-слоевого осаждения R-150 (Picosun Oy) при температуре 300°C и давлении 800–1200 Па. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний [ориентация поверхности (100), АО «Телеком-СТВ»] с присутствующим на поверхности естественным слоем оксида кремния 2–3 нм и стальные диски (диаметр 16 мм, материал — сталь 316SS, Tob New Energy Technology Co., LTD), которые использовались в качестве токопроводящей подложки при электрохимических исследованиях.

Для синтеза использовали бис(циклопентадиенил)никеля (99%, ООО «ДАЛХИМ», ДАЛХИМ код 0280550) и трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато)марганца(III) (99%, ООО «ДАЛХИМ», 99%, ДАЛХИМ код 0250300). Температуры испарителя реагента NiCp_2 и линии его подачи в реактор составили 110 и 160°C соответственно. Температуры испарителя $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и его линии — 190 и 200°C соответственно. Температура реактора — 300°C . Для продувки

системы использовали азот (99.999%), полученный с помощью генератора азота Midigas 2-6 (Parker). В качестве сореагента использована удаленная аргон-кислородная плазма мощностью 3 кВт. Один суперцикл состоял из комбинации последовательных напусков (циклов) NiCp_2 /плазма O_2 и $\text{Mn}(\text{thd})_3$ /плазма O_2 . После проведения каждой стадии реактор продували азотом. Количество суперциклов в эксперименте составило 1230. На основании на ранее полученных данных [5, 6] были выбраны следующие параметры синтеза: 1 с — напуск NiCp_2 и 10 с — откачка непрореагировавших остатков реагентов и продуктов реакции (или продувка N_2), 1 с — напуск $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и 3 с — продувка азотом. Время напуска удаленной кислородной плазмы составило 15 с, время продувки — 5 с, после каждого напуска металлсодержащего реагента.

Толщина полученных покрытий Ni–Mn–O на кремнии была определена методом спектральной эллипсометрии на приборе Эллипс-1891 САГ (ЗАО НПК «Центр Нанотехнологий») в диапазоне длин волн 350–1000 нм.

Морфологию поверхности и элементный состав в полученных покрытиях исследовали с помощью растрового электронного микроскопа энергодисперсионной спектроскопии на приборе Miro3 (Tescan).

Топографию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе AFM Dimension Edge (Brucker, Billerica) на участках 1×1 и 3×3 мкм. Химический состав поверхностного слоя и объема пленки определяли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific). Для исследования химического состава в объеме пленки поверхностный слой образцов удаляли ионами Ar с энергией 500 эВ.

Электрохимические исследования были проведены на дисковых макетах аккумулятора CR2032 (MTI). Литиевая фольга (Gelon), полиолефиновая пористая пленка 2325 (Celgard) и раствор TC-E918 [на основе 1 M LiPF₆ в EC/PC/DEC/EMC (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат) 1:1 по объему] (Tinci) были использованы в качестве противоэлектрода, сепаратора и электролита соответственно.

Обсуждение результатов

Толщина полученных покрытий Ni–Mn–O на кремнии, определенная методом спектральной эллипсометрии, составила 34.9 нм, что соответствует среднему приросту толщины покрытия за суперцикл 0.028 нм/суперцикл и среднему приросту толщины

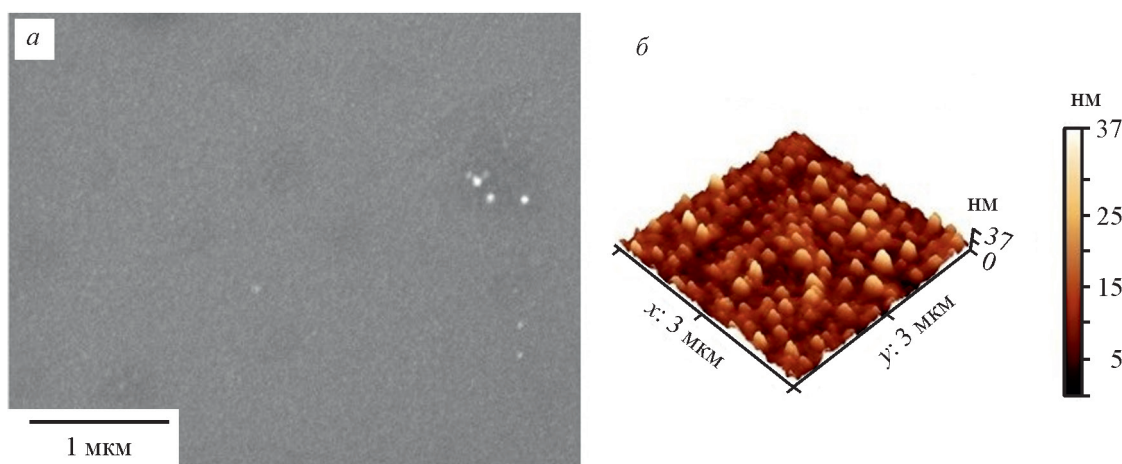


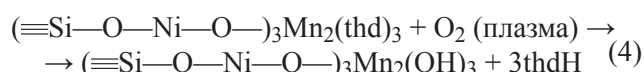
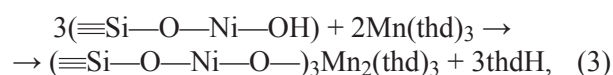
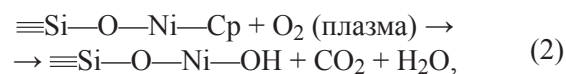
Рис. 1. Микрофотография покрытия Ni–Mn–O (а) и топография поверхности покрытий Ni–Mn–O на подложке кремния (100) (б).

за цикл 0.014 нм/цикл. Толщина полученных пленок, как и средний прирост за цикл, выше рассчитанного значения (29.5 нм), полученного исходя из средних приростов за цикл для NiO (0.012 нм/цикл [5]) и Mn₂O₃ (0.012 нм/цикл [6]). Таким образом, при применении последовательных напусков реагентов увеличение среднего прироста толщины покрытия за цикл происходит за счет стимулирования роста пленки.

Поверхность полученных образцов однородна и без видимых дефектов, на поверхности присутствуют частицы размером от 40 до 100 нм (рис. 1, а). Пленки имеют среднеквадратичную шероховатость ~4.83 нм (рис. 1, б).

На поверхности образцов кремниевых пластин с нанесенным покрытием Ni–Mn–O (при низком ускоряющем напряжении 3 кэВ) было установлено присутствие кремния (66.2 ат%), кислорода (18.2 ат%), никеля (9.7 ат%) и марганца (5.9 ат%). Поскольку прекурсоры переходных металлов не содержат кремний, его наличие вызвано глубиной проникновения электронного пучка ввиду малой толщины пленки и регистрацией обратноотраженных электронов, которые вызваны возбуждением кремниевой подложки электронным пучком. Содержание никеля в пленке превышает содержание марганца в 1.55 раза, что свидетельствует о преимущественном наращивании никельсодержащих структур за один суперцикл и стимулировании роста оксида никеля, так как средний прирост за цикл выше предполагаемого. Содержание кислорода обусловлено введением его в состав покрытия путем напусков кислородной плазмы, а также присутствием естественного оксидного слоя на поверхности подложки.

Предположительный механизм реакций роста оксидов никеля и марганца на поверхности кремниевой подложки включает четыре стадии, соответствующие напускам реагентов (1) и (3) и напускам кислородной плазмы (2) и (4) [7, 8]:



Преобладание содержания Ni относительно Mn в полученных покрытиях может быть следствием стерического эффекта. Размер молекулы Mn(thd)₃ превышает размер NiCp₂, вследствие чего лиганды хемосорбированного реагента перекрывают большую площадь поверхности и снижают доступность функциональных групп. Это приводит к появлению не прореагировавших с металлоорганическими реагентами участков поверхности, в которых не происходит реакции с молекулами Mn(thd)₃. При последующих напусках реагента NiCp₂ хемосорбция может происходить как на участках поверхности марганецсодержащего слоя, так и на поверхности между хемосорбированными молекулами Mn(thd)₃ (стерический эффект), что приводит к повышению содержания Ni относительно Mn в полученных покрытиях.

В объеме полученного покрытия Ni–Mn–O на кремниевой подложке были обнаружены следующие элементы: никель, марганец, кислород, углерод и

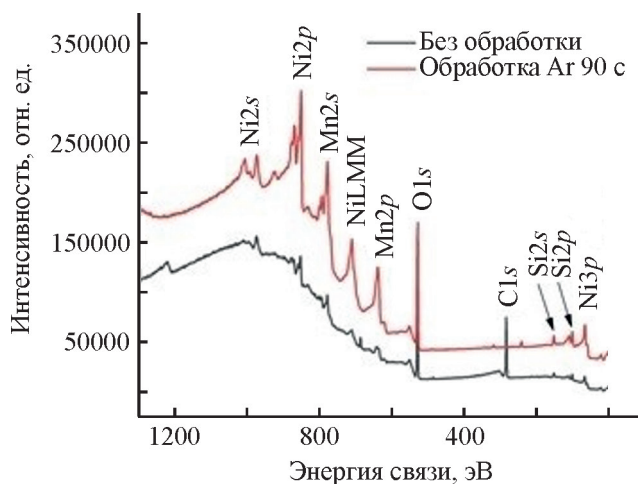


Рис. 2. Рентгеновский фотоэлектронный спектр покрытия Ni–Mn–O на кремнии без обработки и с обработкой аргоном 90 с.

кремний (рис. 2). Наличие пика $C1s$ (285 эВ) на спектре образца до обработки его поверхности аргоном связано с загрязнением пленки углеродсодержащими соединениями, адсорбированными из воздуха. После обработки аргоном в течение 90 с интенсивность линии $C1s$ значительно снижается. Таким образом, углеродсодержащие соединения сконцентрированы преимущественно на поверхности, и их концентрация в объеме наращиваемой пленки мала. Пик $O1s$ (~530 эВ) относится к оксидам никеля и марганца. Интенсивность пика $O1s$, зарегистрированного на спектрах образца до и после обработки аргоном, существенно не изменяется. Наличие никеля в покрытиях подтверждается присутствием в спектре пиков $Ni2s$ (1008 эВ), $Ni3p$ (67 эВ) и наиболее ин-

тенсивным $Ni2p$ (853 эВ). В области 712 эВ проявляется Оже-переход никеля, соответствующий Ni_{LMM} . Интенсивный пик 641 эВ соответствует линии $Mn2p$. На спектре зарегистрированы пики с низкой интенсивностью, соответствующие кремнию $Si2s$ (153 эВ) и $Si2p$ (102 эВ), присутствие которых вызвано сигналами подложки.

Максимальная электрохимическая емкость дисковых макетов литий-ионных аккумуляторов составила 59 мкА·ч при токе циклирования 20 мкА, что соответствует объемной удельной емкости 860 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² (рис. 3). С увеличением тока разряда в 80 раз снижение емкости составило 30% (41 мкА·ч — 583 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻²). Значения удельной емкости образцов превышают удельные емкости порошковых материалов схожего химического состава [9], что может быть связано с отсутствием связующего и углеродных добавок в составе электрода, а также толщиной полученного материала. Значение кулоновской эффективности образцов с покрытием Ni–Mn–O составило 100%, что свидетельствует о высокой обратимости зарядно-разрядных процессов, протекающих на электроде.

Выводы

При использовании напусков с эквивалентным соотношением $NiCr_2$ и $Mn(thd)_3$ получены пленки, содержание никеля в которых превышает содержание марганца в 1.55 раза, что свидетельствует о неравномерном наращивании оксидов в процессе образования полиоксидного покрытия. Средний прирост толщины покрытия за один цикл выше рассчитанного на основании прироста за цикл монооксидов металлов. По результатам электрохимических испытаний была выявлена высокая обратимость зарядно-разрядных процессов, протекающих на электроде, и достигнуты высокие емкостные характеристики при повышении плотности тока в 80 раз: 860 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² при 20 мкА и 583 мкА·ч·мкм⁻¹·см⁻² при 1600 мкА.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

Благодарности

Исследование образцов проводилось с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Инновационные технологии композитных

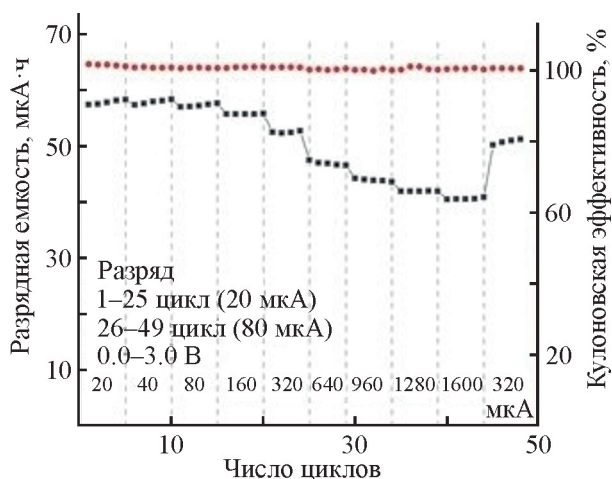


Рис. 3. Циклические испытания дисковых макетов аккумуляторов с анодным материалом Ni–Mn–O на стали при различных плотностях тока.

наноматериалов» и «Физические методы исследования поверхности».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Ю. Максимов разработал методику эксперимента; И. С. Ежов и П. С. Вишняков — синтез образцов; А. М. Румянцев — электрохимические исследования; Д. В. Назаров — исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; Ю. М. Коштыл — исследование методом спектральной эллипсометрии; Раджеш Кумар — исследование методом атомно-силовой микроскопии; А. А. Попович — исследование методом сканирующей электронной микроскопии.

Информация об авторах

Ежов Илья Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6187-1585>

Назаров Денис Васильевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7230-2070>

Вишняков Павел Сергеевич,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4917-6632>

Коштыл Юрий Михайлович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1541-5351>

Румянцев Александр Михайлович, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2396-055X>

Rajesh Kumar, PhD,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7977-986X>

Попович Анатолий Анатольевич, д.т.н., проф.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

Максимов Максим Юрьевич, к.т.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7870-4751>

Список литературы

[1] *Malygin A. A., Drozd V. E., Malkov A. A., Smirnov V. M.* From V. B. Aleskovskii's «Framework» hypothesis to the method of molecular layering/atomic layer

deposition // *Chem. Vap. Deposition.* 2015. V. 21. N 10–12. P. 216–240. <https://doi.org/10.1002/cvde.201502013>

[2] *George S. M.* Atomic layer deposition: An overview // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 1. P. 111–131.

<https://doi.org/10.1021/cr900056b>

[3] *Nilsen O., Miikkulainen V., Gandrud K. B., Ostreng E., Ruud A., Fjellvag H.* Atomic layer deposition of functional films for Li-ion microbatteries // *Phys. Status Solidi A.* 2014. V. 211. N 2. P. 357–367.

<https://doi.org/10.1002/pssa.201330130>

[4] *Reddy M. V., Rao G. V. S., Chowdari B. V. R.* Metal oxides and oxysalts as anode materials for li ion batteries // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. N 7. P. 5364–5457.

<https://doi.org/10.1021/cr3001884>

[5] *Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Rymyantsev A., Lyutakov O., Popovich A., Maximov M.* Atomic layer deposition of NiO to produce active material for thin-film lithium-ion batteries // *Coatings.* 2019. V. 9. N 301. P. 16.

<https://doi.org/10.3390/coatings9050301>

[6] *Ezhov I., Vishniakov P., Mitrofanov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M.* Application of manganese oxide thin-films obtained by ALD for Li-ion batteries anode // *Proceedings 12th Int. Conf. on Nanomaterials — Research & Application.* 2021. P. 231–236.

<https://doi.org/10.37904/nanocon.2020.3715>

[7] *Wen Y. W., Cai J. M., Zhang J., Yang J. Q., Shi L., Cao K., Chen R., Shan B.* Edge-selective growth of MCp₂ (M = Fe, Co, and Ni) precursors on Pt nanoparticles in atomic layer deposition: A combined theoretical and experimental study // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. N 1. P. 101–111.

<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03168>

[8] *Zhang F., Sun G. S., Zhao W. S., Wang L., Zeng L., Liu S. B., Liu B., Dong L., Liu X. F., Yan G. G.* Atomic layer deposition of BiFeO₃ thin films using beta-diketonates and H₂O // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. N 46. P. 24579–24585.

<https://doi.org/10.1021/jp4080652>

[9] *Ray A., Roy A., Saha S., Ghosh M., Chowdhury S. R., Maiyalagan T., Bhattacharya S. K., Das S.* Electrochemical energy storage properties of Ni-Mn-Oxide electrodes for advance asymmetric supercapacitor application // *Langmuir.* 2019. V. 35. N 25. P. 8257–8267.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00955>