



УДК 541.136

*А.А. Попович, М.Ю. Максимов,
О.В. Никифорова, А.Д. Хайдоров*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ОЛОВА IV

*A.A. Popovich, M.Yu. Maximov,
O.V. Nikiphorova, A.D. Khaydorov*

ATOMIC LAYER DEPOSITION APPLICATION FOR DEVELOPING THIN FILM LI-ION BATTERIES BASED ON TIN OXIDE IV

Рассмотрены основные принципы метода атомно-слоевого осаждения (АСО), а также его преимущества при синтезе тонких пленок для электродов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. Показана возможность получения широкого спектра соединений, в том числе и материалов на основе оксида олова IV с использованием различных исходных веществ. Приведены некоторые параметры процесса осаждения, влияющие на скорость роста и структуру тонких пленок, а также электрохимические характеристики тонкопленочных электродов на основе SnO₂, полученных методом АСО.

МЕТОД АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ; ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ; ТОНКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ОЛОВА IV; МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК; ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ОЛОВА IV.

Basic principles of the atomic layer deposition (ALD) and its advantages for thin film Li-ion batteries production are discussed in this article. Possibility of synthesis for wide range materials, including tin oxide IV is shown. Influence synthesis parameters on deposition rate and a thin films structure are presented. Electrochemical characteristics of SnO₂ thin film electrodes produced by ALD process are shown.

ATOMIC LAYER DEPOSITION; THIN FILMS LI-ION BATTERIES; THIN FILM OF TIN OXIDE IV; THIN FILMS SYNTHESIS; ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF TIN OXIDE IV.

Большинство современных литий-ионных аккумуляторов выпускается в виде призматических, цилиндрических и дисковых элементов [1]. Основное назначение таких аккумуляторов — обеспечение энергией портативной техники (ноутбуки, сотовые телефоны, цифровые фото- и видеокамеры, беспроводной инструмент). В последние годы появился интерес к созданию тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов [2–4]. Это связано как с общемировой тенденцией миниатюризации электронной аппаратуры, так и со специфическими требованиями определенной категории техники (смарт-карты, различные имплантируемые медицинские приборы, микроэлектромеханические системы, блоки памяти, различные сенсоры, преобразователи и др.).

Цель нашей работы — оценка возможностей метода атомно-слоевого осаждения для получения перспективных анодных материалов на основе оксида олова IV в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах.

Современное состояние исследований

В тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах практически не применяются традиционные материалы на основе углерода, в частности графит. Очень редко применяется технология нанесения активной массы электрода, состоящей из смеси активного вещества, электропроводной добавки и связующего, методом «намазывания». Для создания такого типа аккумуляторов широко используют физи-

ческие и химические методы получения тонких пленок.

В работе [5] описан процесс получения тонких пленок кобальтата лития, используемого в тонкопленочных литий-ионных аккумуляторах в качестве катодного материала. Этот процесс включает в себя экстракцию лития и кобальта из водных растворов разветвленных монокарбоновых кислот, смешение экстрактов Li и Co в мольном соотношении металлов 1:1. Пленки кобальтата лития получают на токопроводящих подложках из медной или алюминиевой фольги путем многократного смачивания при погружении в раствор смеси карбоксилатов лития и кобальта с последующим отжигом в течение 2–3 минут. Необходимую толщину пленки получают посредством нескольких циклов смачивания и отжига, а также путем регулирования концентраций лития и кобальта в смеси при строгом мольном соотношении этих металлов 1:1, причем синтез кобальтата лития и формирование пленок протекают одновременно. Авторы утверждают, что данным методом могут быть получены пленки толщиной от 50 нм до 1 мкм. В работе [6] с использованием экстракционно-пиролитического метода получены тонкие пленки катодного материала различного химического состава — LiCoO_2 , LiCoV_xO_2 , $\text{LiCoNi}_x\text{O}_2$, $\text{LiCoFe}_x\text{O}_2$, а также анодного материала $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$. Толщину полученных пленок варьировали от 300 до 800 нм.

Кроме получения тонких пленок из растворов, для получения материалов электродов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов применяют физические методы. В частности, метод лазерной абляции [7] использовали для получения тонких пленок LiCoO_2 , электрохимические свойства которых были изучены в дальнейшем. Авторы работы [8], используя данный метод, получали тонкие пленки композиционного материала $\text{LiFePO}_4\text{—Ag}$ на различных подложках.

Для получения тонких пленок SnO_x [9], LiCoPO_4 [10] и других материалов электродов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов также используется метод магнетронного распыления.

Химическое и плазмохимическое осаждение из газовой фазы тоже используют для получения различного рода материалов электродов. В ра-

боте [11] речь идет о получении тонких пленок LiV_2O_5 и LiMn_2O_4 , которые использовали в качестве материалов катода в тонкопленочных литиевых источниках тока (ЛИТ). Аналогичным методом были синтезированы тонкие пленки кремния на графеновых слоях [12]; полученные мультиструктуры исследовали в качестве электродов ЛИТ.

Активно развивается метод атомно-слоевого осаждения в связи с тем, что он по сравнению с другими методами получения тонких пленок обладает рядом преимуществ: однородным распределением толщины пленки по поверхности; возможностью роста пленок при низких температурах 100–150 °С, что делает этот метод практически незаменимым при использовании органических и стеклянных подложек при одновременном сохранении всех преимуществ вакуумной технологии; низкой дефектностью осаждаемых слоев, которая связана со степенью чистоты реагентов (не менее 99,999 %), что, в свою очередь, сказывается на стоимости конечного продукта. Метод АСО позволяет получать очень широкий класс материалов — нитридные, оксидные, металлические, полупроводниковые пленки, наноламинаты, которые имеют аморфную или кристаллическую структуру в зависимости от температуры осаждения. Возможность проведения процесса при низких температурах позволяет проводить осаждение на стекло, пластики, полимерные материалы. Кроме того, одно из основных преимуществ метода атомно-слоевого осаждения — равномерное по толщине нанесение пленки на сложную поверхность (3D объекты), чего невозможно достигнуть другими распространенными технологическими методами, такими, как золь-гель метод, физическое распыление мишени (импульсное лазерное напыление, магнетронное распыление), плазмохимические методы осаждения тонких пленок [13].

Основной принцип атомно-слоевого осаждения (молекулярное наслаивание) был предложен В.Б. Алесковским, который с соавторами экспериментально доказал возможность его реализации. Суть процесса заключается в попеременной хемосорбции, т. е. необратимой многократной химической реакции на поверхности твердого тела с теми или иными газообразными или жидкими реагентами. Поверхность обрабатывается потоком газа, несущим

молекулы исходного вещества; одни атомы достраивают остов данного твердого тела, а другие, образуя новую поверхность, играют на ней роль функциональных групп, способных присоединять к себе атомы и молекулы, достраивающие остов [14].

Отличительной (от других методов синтеза тонких пленок) чертой АСО является последовательная подача реагентов в реакционную камеру с продувкой инертным газом между импульсами прекурсоров. За счет самоорганизации активированных молекул на поверхности твердого тела происходит хемосорбция реагента (взаимодействие с остовом). Продувка между подачей исходных веществ предназначена для удаления избыточных молекул (атомов) реагента, а именно тех, которые не образовали связей с поверхностью подложки. Это и служит ключевым фактором, который позволяет получать один молекулярный (атомарный) слой за цикл. В данном случае один цикл — это последовательное осуществление следующих действий: «подача реагента — продувка», либо «подача реагента 1 — продувка — подача реагента 2 — продувка» (для синтеза бинарных соединений, оксидов, нитридов, халькогенидов и др.). Соответственно, в идеализированном представлении число циклов — это число осажденных монослоев (молекулярных или атомарных слоев).

Метод АСО с недавних пор используют и для создания электродов тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов. В работе [15] приведены достижения в этой области с использованием метода АСО. В частности, авторами были получены тонкие пленки LiCoO_2 с термической и плазменной активацией процесса синтеза. Пленки наносили на кремниевые подложки, покрытые оксидом титана IV и Pt.

Оксид олова IV является перспективным материалом для использования в качестве анода ЛИТ, он обладает теоретической удельной емкостью, равной 781 мАч/г: для металлического олова эта величина составляет 991 мАч/г [16]. Исходя из этого можно предположить, что при получении анодного материала на основе системы «олово — оксид олова IV» (Sn/SnO_2) максимальная удельная емкость будет изменяться в вышеуказанных пределах. Это дает возможность использования подобных композитов в тонкопленочных литий-ионных аккумулято-

рах. В обзоре [17] приведены электрохимические характеристики различного рода материалов (нанопрошки, нанотрубки, нанослои, интерметаллиды и композиты) на основе олова и оксида олова IV с повышенной емкостью.

С целью определения наиболее значимых параметров процесса синтеза и подходящих исходных веществ для получения тонких пленок SnO_2 методом АСО был проведен анализ научных трудов. В работе [18] были получены тонкие пленки оксида олова IV методом атомно-слоевого осаждения с использованием термической активации процесса синтеза. Температурный диапазон, в котором достигалась максимальная скорость роста (0,175 нм/цикл), находился в промежутке от 50 до 150 °С. В качестве источника олова и кислорода использовали ди-трет-бутилбутан-2,3-диамино-олово II и 50 масс. %-й раствор перекиси водорода (H_2O_2) соответственно. При анализе тонких слоев авторами было выявлено отсутствие углерода и азота в составе пленок; отношение O/Sn изменялось от 1,62 до 2,23 в зависимости от толщины пленки и параметров процесса синтеза. Покрyтия имели нанокристаллическую структуру со средним размером зерна 5–10 нм. По мнению авторов, ключевую роль в получении стехиометрического оксида олова IV играет время выдержки в смеси « H_2O_2 — газ носитель».

В статье [19] для получения пленок SnO_x на кремниевых подложках использовали метод АСО с плазменной активацией процесса синтеза, а также дибутиладипат олова и кислорода в качестве исходных веществ. Температуру подложки варьировали от 200 до 400 °С. Авторы сообщают, что с увеличением температуры синтеза толщина пленки увеличивается при одинаковом количестве циклов.

В работе [20] были получены тонкие пленки оксида олова IV методом атомно-слоевого осаждения с использованием «кислородной плазмы» и тетраакис(этилметиламино) олова (ТЭМАО) в качестве исходных веществ, температуру синтеза варьировали в пределах 50–200 °С. По данным исследователей скорость роста пленок максимальна при температурах 50–150 °С. При использовании ТЭМАО в качестве источника олова максимальная скорость роста составила 0,14 нм/цикл, для тетраоксида олова — 0,07 нм/цикл. Авторы работы [21],

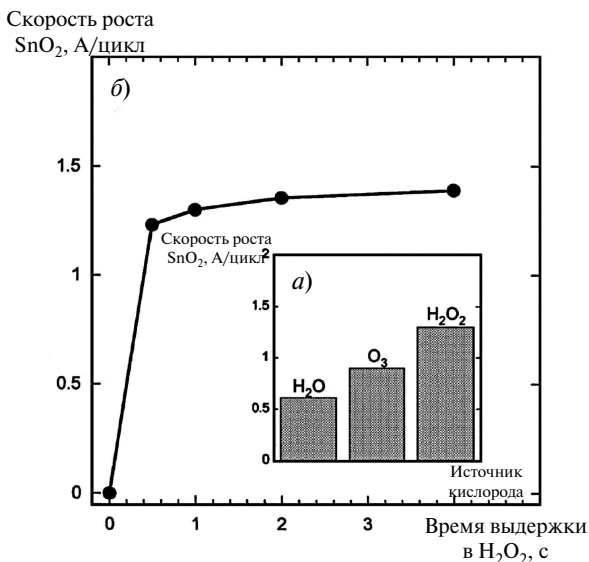


Рис. 1. Зависимость скорости роста пленки SnO₂ от источника кислорода (а) и времени выдержки (б) [21]

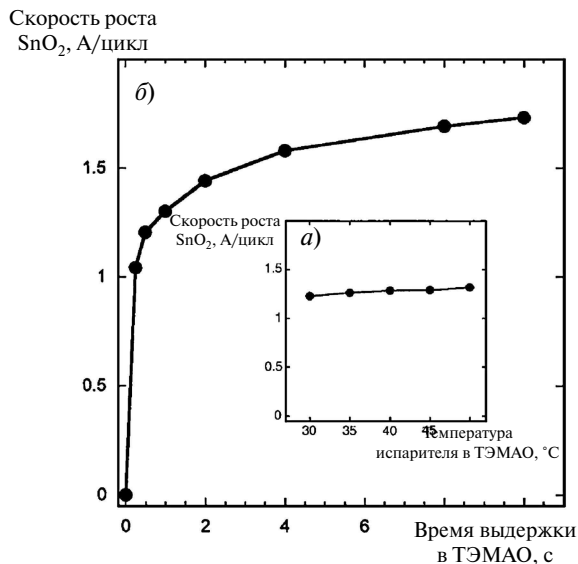


Рис. 2. Зависимость скорости роста пленки SnO₂ от температуры испарителя (а) и времени выдержки (б) [21]

как и авторы работы [20], использовали метод АСО и тетракис(этилметиламино) олова для синтеза тонких пленок SnO_x, но в качестве источника кислорода применяли перекись водорода. Согласно проведенному ими анализу экспериментальных данных применение H₂O₂ вместо H₂O и O₃ позволяет увеличить скорость роста пленки (рис. 1). Использование ТЭМАО вместо SnCl₄ позволяет избежать проблем коррозии и агломерации, связанных с галогенопроизводными. В работе [21] была достигнута средняя скорость роста пленки оксида олова 0,12 нм/цикл при температурах синтеза от 50 до 300 °С. При увеличении температуры выше 150 °С скорость роста падает. Также было выявлено влияние температуры испарения металлоорганического реагента, содержащего олово, и времени выдержки на скорость осаждения оксида олова IV (рис. 2).

Стоит отметить, что при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в материал анода на основе олова происходит значительное увеличение/уменьшение объема материала электрода. Это может вызывать ухудшение электрического контакта, а также разрушение структуры анода [17]. Для повышения стабильности работы тонкопленочных литиевых источников тока (литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы) с материалом анода на основе SnO₂ авто-

ры работы [22] методом АСО осаждали тонкие пленки оксида олова IV на графеновые слои. Тонкие пленки были получены при температурах синтеза 200–400 °С с использованием тетрахлорида олова IV и деионизованной воды в качестве исходных реагентов. Композиционные материалы смешивали с поливинилиденфторидом и растворителем, полученную массу наносили на медную фольгу методом «намазывания» и сушили. При исследовании электрохимических свойств полученных композиционных материалов было выявлено, что после 150 циклов заряд/разряд удельная емкость аккумулятора составила 499 мАч/г.

Для увеличения реверсивной емкости электродов на основе SnO₂ и стабилизации структуры были опробованы материалы на основе смешанных оксидов SnO₂–TiO₂. В такой композиции диоксид титана не участвует в электрохимическом процессе, но его присутствие позволяет стабилизировать структуру [16, 23].

В работе [24] авторы получили тонкопленочные электроды на основе оксида олова методом АСО и исследовали их электрохимические свойства (электродом сравнения был металлический литий). Ими была получена емкость 646 мАч/г на протяжении 250 циклов заряд/разряд при минимальном/максимальном потенциале разряда/заряда 5/800 мВ и плотности тока 5 мА/см² (рис. 3).

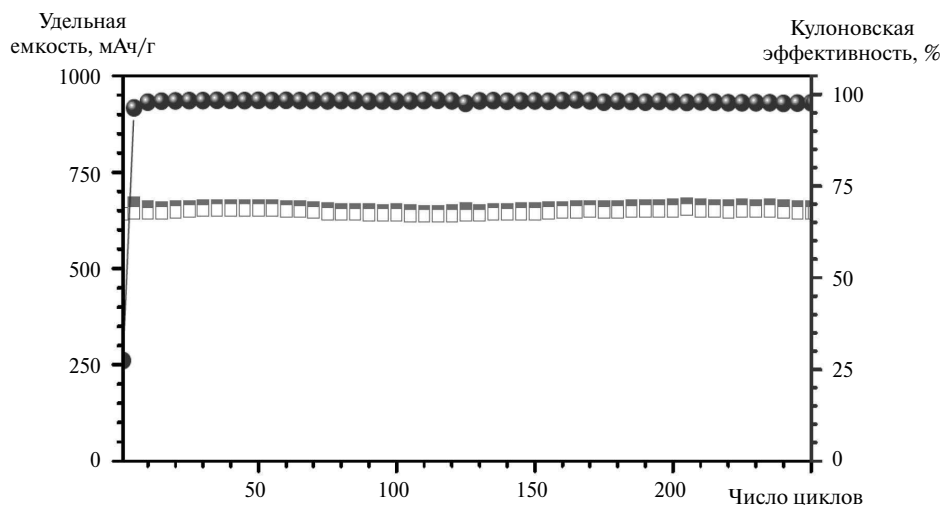


Рис. 3. Зависимости удельной емкости и кулоновской эффективности от числа циклов заряд/разряд для тонкопленочных аккумуляторов на основе оксида олова IV [24]:

■ — разряд; □ — заряд; ● — кулоновская эффективность

В России производят такие прекурсоры олова, как тетрамитилолово (ТМО) и тетраэтилолово (ТЭО). Процесс нанесения тонких пленок оксида олова IV методом АСО с использованием этих исходных реагентов подробно изучен в работе [25]. Авторы статьи утверждают, что температурные диапазоны, в которых происходит осаждение SnO_2 для ТМО и ТЭО, составляют соответственно 250–290 °С и 400–450 °С. В качестве источника кислорода применяли N_2O_4 . Пленки, полученные с использованием ТМО, обладают меньшим удельным сопротивлением.

В научно-исследовательской лаборатории «Функциональные материалы» СПбГПУ проводятся исследования на установке атомно-слоевого осаждения «Picosun R-150». Оборудование позволяет использовать в процессе синтеза 6 реагентов (в твердом и жидком агрегатном состоянии) с высоким давлением насыщенных паров, что позволяет осаждать различные мультиструктуры и многослойные покрытия на различных поверхностях. На установке используются: газы-носители — аргон и азот; реакционный газ — кислород. Для понижения температуры синтеза тонких пленок установлены следующие блоки: генератор озона, блок получения оксидных систем и плазмогенератор. На установке «Picosun R-150» зона возбуждения плазмы отделена от зоны синтеза, где распола-

гается подложка. Такое расположение блоков обладает рядом преимуществ: поверхность подложки и растущая пленка в процессе осаждения не подвергаются бомбардировке высокоэнергетичными частицами плазмы, а молекулы реагента при взаимодействии с возбужденными атомами газа-носителя не испытывают глубокой деструкции, что позволяет сохранить фрагменты исходной молекулы, служащие структурными единицами синтезируемой пленки [26].

В лаборатории на базе реактора АСО ведутся работы по получению тонких пленок оксида олова для тонкопленочных литиевых источников тока. Имеется опыт нанесения пассивационных покрытий оксида алюминия на различные поверхности. Предварительные результаты показали, что метод атомно-слоевого осаждения перспективен как для получения новых анодных (катодных) материалов тонкопленочных ЛИТ, так и для обработки традиционных с целью повышения их эффективности.

Подводя итоги обзора, можно заключить следующее: методом атомно-слоевого осаждения могут быть получены тонкие пленки широкого спектра материалов, в том числе и оксида олова IV, толщиной от нескольких ангстрем до микрометров. Покрытия могут быть нанесены как на полированную поверхность (кремниевые

подложки), так и на порошковые материалы, в частности графеновые слои. В зависимости от параметров синтеза и дальнейшей термической обработки могут быть получены аморфные, нанокристаллические и эпитаксиальные тонкопленочные образцы. Согласно результатам проведенного анализа для понижения температуры синтеза необходимо использовать более активные реагенты, например перекись водорода и озон для оксидных систем.

Sn/SnO₂ является перспективным анодным материалом для тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов, хотя и имеет ряд недостатков. Показано, что существуют различные методы, способствующие улучшению электрохимических характеристик данного материала, а именно увеличению реверсивной емкости электрода.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК 14.516.11.0101.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Tarascon J.M.; Armand M.** Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. № 414. P. 359–367.
2. **Cao G.Z.** Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press: London, UK, 2004.
3. **Кулова Т.Л., Скундин А.М.** Тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы // *Электрохимическая энергетика*. 2009. Т. 9, № 2. С. 57–66.
4. **Dudney N.J.** Thin film micro-batteries // *Electrochem. Soc. Interface*. 2008. Vol. 17, № 3. P. 44.
5. **Пат. 2241281 РФ.** МПК⁷ Н 01 М 4/40, Н 01 М 4/52, Н 01 М 4/08. Способ получения тонких пленок кобальтата лития / Патрушева Т.Н., Сухова Г.И., Чудинов Е.А., Патрушев В.В. Заявитель и патентообладатель — Институт химии и химической технологии СО РАН, Сибирский государственный технологический университет. № 2241281⁽¹³⁾ С2; опубл. 11.02.2006.
6. **Сухова Г.И., Патрушева Т.Н., Чудинов Е.А., Патрушев В.В.** Разработка функциональных материалов, полученных экстракционно-пиролитическим методом, для электродов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2005. Т.5. № 1. С. 51–56.
7. **Hui Xia, Tang S.B., Li Lu.** Thin Film Microbatteries Prepared by Pulsed Laser Deposition // *Journal of the Korean Physical Society*. Vol. 51, № 3, 2007. P. 1055–1062.
8. **Wan Yu Fung.** Lithium-ion thin film battery: Diss. Master degree. Hong Kong, China, 2008. 37 p.
9. **Kohler R., Besser H., Hagen M., Ye J., Ziebert C., Ulrich S., Proell J., Pfleging W.** Laser micro-structuring of magnetron-sputtered SnO_x thin films as anode material for lithium ion batteries // *Microsystem Technologies*. 2011. Vol. 17. Issue 2. P. 225–232.
10. **West W.C., Whitacre J.F., Ratnakuma B.V.** RF Magnetron Sputtered LiCoPO₄ Cathodes for 4.8V Thin Film Batteries // *National Aeronautics and Space Administration*. 2012. Issue 1307. 33 p.
11. **Liu P., Zhang J-G., Turner J.A., Tracy C.E., Benson D.K.** Preparation and Electrochemical Properties of Lithium Vanadium Oxide and Lithium Manganese / *National Renewable Energy Laboratory Golden*. CO80401
12. **Liwen Ji, Honghe Zheng, Ariel Ismach, Zhongkui Tan, Shidi Xun, Eric Lin, Vincent Battaglia, Venkat Srinivasan, Yuegang Zhang.** Graphene/Si multilayer structure anodes for advanced half and full lithium-ion cells // *Nano Energy*. Vol. 1, Issue 1. January 2012. P. 164–171.
13. **Семикина Т.В.** Атомное послойное осаждение как нанотехнологический метод для получения функциональных материалов // *Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского, Серия «Физика»*. 2009. Т. 22. (61). № 1. С. 116–126.
14. **Алесковский В.Б.** Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996 г. 256 с.
15. **Donders M.E., Arnoldbik W.M., Knoops H.C., Kessels W.M., Notten P.H.L.** Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, Issue 5. P. 3066–3071
16. **Скундин А.М., Брылев О.А.** Наноматериалы в современных химических источниках тока [Электронный ресурс] http://www.nanometer.ru/2009/10/27/12565955237306/PROP_FILE_files_1/CF_1.4_%EF%F0%EE%E3%F0%E0%EC%EC%E0+4-%F5%E8%EC%E8%F7%E5%F1%EA%E8%E5+%E8%F1%F2%EE%F7%ED%E8%EA%E8+%F2%EE%EA%E0.pdf
17. **Jiajun Chen.** Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries // *Materials*. 2013. Vol. 6, Issue 1. P. 156–183.
18. **Heo J., Hock A.S., Gordon R.G.** Low Temperature Atomic Layer Deposition of Tin Oxide // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22 (17). P. 4964–4973.
19. **Lee W., Choi Y., Hong K., Kim N.-H., Park Y., Park J.** Characteristics of Plasma-Enhanced Atomic-Layer Deposited (PEALD) SnO₂ Thin Films // *Journal of the Korean Physical Society*. 2005. Vol. 46, № 4. P. 756–759.
20. **Choi W.-S.** Effects of Seed Layer and Thermal Treatment on Atomic Layer Deposition-Grown Tin Oxide

// Transactions on electrical and electronic materials. 2010. Vol. 11, № 5. P. 222–225.

21. **Elam J.W., Baker D.A., Hryn A.J., Martinson A.B.F., Pellin M.J., Hupp J.T.** Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis (dimethylamino) tin // *J. Vac. Sci. Technol.*, A 2008. Vol. 26. P. 244–252.

22. **Li X., Meng X., Liu J., Geng D., Zhang Y., Banis M.N., Li Y., Yang J., Li R., Sun X., Cai M., Verbrugge M.W.** Tin Oxide with Controlled Morphology and Crystallinity by Atomic Layer Deposition onto Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage // *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22, Issue 8. P. 1647–1654.

23. **Meng X., Yang X.Q., Sun X.** Emerging Applications of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Bat-

tery Studies // *Adv Mater*. 2012. Vol. 24(27), P. 3589–3615.

24. **Aravindana V., Jinesh K.B., Prabhakar R.R., Kale V.S., Madhavi S.** Atomic layer deposited (ALD) SnO₂ anodes with exceptional cycleability for Li-ion batteries // *Nano Energy*. 2013. Vol. 2, Issue 5. P. 720–725.

25. **Drozd E.V., Aleskovski V.B.** Synthesis of conducting oxides by ML-ALE, *Applied Surface Science*. 1994. Vol. 82–83. 2. P. 591–594.

26. **Смирнова Т. П., Бадалян А.М., Борисов В.О., Яковкина Л.В.** Применение удаленной плазмы для синтеза пленок из летучих элементоорганических соединений // *Материалы IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. Иваново, 2011. С. 309–312.

REFERENCES

1. **Tarascon J.M., Armand M.** Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001, № 414. P. 359–367.

2. **Cao G.Z.** Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications. Imperial College Press. London. UK, 2004.

3. **Kulova T.L., Skundin A.M.** Tonkoplenochnye litiiionnye akkumulyatory. *Elektrokhimicheskaja energetika*. 2009. T. 9. № 2. S. 57–66. (rus.)

4. **Dudney N.J.** Thin film micro-batteries. *Electrochem. Soc. Interface*. 2008. Vol. 17, № 3. P. 44.

5. **Pat. 2241281 RF. MPK7 H 01 M 4/40, H 01 M 4/52, H 01 M 4/08.** Sposob polucheniia tonkikh plenok kobal'tata litiia / Patrusheva T.N., Sukhova G.I., Chudinov E.A., Patrushev V.V. Zaiavitel' i patentooblada- tel' – Institut khimii i khimicheskoi tekhnologii SO RAN, Sibirskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet. № 2241281(13) S2; opubl.11.02.2006. (rus.)

6. **Sukhova G.I., Patrusheva T.N., Chudinov E.A., Patrushev V.V.** Razrabotka funktsional'nykh materialov, poluchennykh ekstraktsionno-piroliticheskim metodom, dlia elektrodov litii-ionnykh akkumulyatorov. *Elektrokhimicheskaja energetika*. 2005. T. 5. № 1. S. 51–56. (rus.)

7. **Hui Xia, Tang S.B., Li Lu.** Thin Film Microbatteries Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Journal of the Korean Physical Society*. 2007. Vol. 51, № 3, P. 1055–1062.

8. **Wan Yu Fung.** Lithium-ion thin film battery: Diss. Master degree. Hong Kong, China. 2008. 37 p.

9. **Kohler R., Besser H., Hagen M., Ye J., Ziebert C., Ulrich S., Proell J., Pfleging W.** Laser micro-structuring of magnetron-sputtered SnO_x thin films as anode material for lithium ion batteries. *Microsystem Technologies*. 2011. Vol. 17, Issue 2. P. 225–232.

10. **West W.C., Whitacre J.F., Ratnakuma B.V.** RF Magnetron Sputtered LiCoPO₄ Cathodes for 4.8V Thin Film Batteries. *National Aeronautics and Space Administration*. 2012. Issue 1307. 33 p.

11. **Liu P., Zhang J-G., Turner J.A., Tracy C.E., Benson D.K.** Preparation and Electrochemical Properties of Lithium Vanadium Oxide and Lithium Manganese. *National Renewable Energy Laboratory Golden*. CO80401

12. **Liwen Ji, Honghe Zheng, Ariel Ismach, Zhongkui Tan, Shidi Xun, Eric Lin, Vincent Battaglia, Venkat Srinivasan, Yuegang Zhang.** Graphene/Si multilayer structure anodes for advanced half and full lithium-ion cells. *Nano Energy*. 2012. Vol. 1, Issue 1. P. 164–171.

13. **Semikina T.V.** Atomnoe posloinoe osazhdenie kak nanotekhnologicheskii metod dlia polucheniia funktsional'nykh materialov. *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo, Seriya «Fizika»*. 2009. T. 22. (61), № 1. S. 116–126. (rus.)

14. **Aleskovskii V.B.** Khimii nadmolekuliarnykh soedinenii. SPb.: Izd-vo SPbGU, 1996. 256 s. (rus.)

15. **Donders M.E., Arnoldbik W.M., Knoops H.C.M., Kessels W.M.M., Notten P.H.L.** Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160, Issue 5. P. 3066–3071.

16. **Skundin A.M., Brylev O.A.** Nanomaterialy v sovremennykh khimicheskikh istochnikakh toka. http://www.nanometer.ru/2009/10/27/12565955237306/PROP_FILE_files_1/%CF_1.4_%EF%F0%EE%E3%F0%E0%EC%EC%E0+4-%F5%E8%EC%E8%F7%E5%F1%EA%E8%E5+%E8%F1%F2%EE%F7%ED%E8%EA%E8+%F2%EE%EA%E0.pdf

17. **Jiajun Chen.** Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries. *Materials*. 2013. Vol. 6, Issue 1. P. 156–183.

18. **Heo J., Hock A.S., Gordon R.G.** Low Temperature Atomic Layer Deposition of Tin Oxide. *Chem. Mater*. 2010. Vol. 22 (17). P. 4964–4973.

19. **Lee W., Choi Y., Hong K., Kim N.-H., Park Y., Park J.** Characteristics of Plasma-Enhanced Atomic-Layer Deposited (PEALD) SnO₂ Thin Films. *Journal*

of the Korean Physical Society. 2005. Vol. 46, № 4. P. 756–759.

20. **Choi W.-S.** Effects of Seed Layer and Thermal Treatment on Atomic Layer Deposition-Grown Tin Oxide. *Transactions on electrical and electronic materials*. 2010. Vol. 11, № 5. P. 222–225.

21. **Elam J.W., Baker D.A., Hryn A.J., Martinson A.B.F., Pellin M.J., Hupp J.T.** Atomic layer deposition of tin oxide films using tetrakis (dimethylamino) tin. *J. Vac. Sci. Technol., A* 2008. Vol. 26. P. 244–252.

22. **Li X., Meng X., Liu J., Geng D., Zhang Y., Banis M.N., Li Y., Yang J., Li R., Sun X., Cai M., Verbrugge M.W.** Tin Oxide with Controlled Morphology and Crystallinity by Atomic Layer Deposition onto Graphene Nanosheets for Enhanced Lithium Storage. *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22, Issue 8. P. 1647–1654.

23. **Meng X., Yang X.Q., Sun X.** Emerging Applications of Atomic Layer Deposition for Lithium-Ion Battery Studies. *Adv Mater*. 2012. Vol. 24(27), P. 3589–3615.

24. **Aravindana V., Jinesh K.B., Prabhakar R.R., Kale V.S., Madhavi S.** Atomic layer deposited (ALD) SnO₂ anodes with exceptional cycleability for Li-ion batteries. *Nano Energy*. 2013. Vol. 2, Issue 5. P. 720–725.

25. **Drozd E.V., Aleskovski V.B.** Synthesis of conducting oxides by ML-ALE. *Applied Surface Science*. 1994. Vol. 82–83. 2. P. 591–594.

26. **Smirnova T.P., Badalian A.M., Borisov V.O., Iakovkina L.V.** Primenenie udalennoi plazmy dlia sinteza plenok iz letuchikh elementoorganicheskikh soedinenii. *Materialy IV Mezhdunarodnogo simpoziuma po teoreticheskoi i prikladnoi plazmokhimii*. Ivanovo, 201. S. 309–312. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич — доктор технических наук профессор директор института металлургии, машиностроения и транспорта Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

МАКСИМОВ Максим Юрьевич — кандидат технических наук инженер 2-й категории кафедры технологии и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: maximspbstu@mail.ru

НИКИФОРОВА Оксана Владимовна — кандидат технических наук директор отделения ЕТ и МТ ОНТИ Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: oksana-nikiphorova@yandex.ru

ХАЙДОРОВ Александр Дмитриевич — кандидат технических наук доцент кафедры технологий и исследования материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: haidorow@yandex.ru

AUTORS

POPOVICH Anatoly A. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: ispdir.onti@spbstu.ru

MAXIMOV Maxim Yu. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: maximspbstu@mail.ru

NIKIPHOVA Oksana V. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: oksana-nikiphorova@yandex.ru

KHAYDOROV Aleksandr D. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: haidorow@yandex.ru