

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Ежов Илья Сергеевич

ФИО аспиранта

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Ni-Mn-O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

22.06.01_05 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

22.06.01 Технологии материалов

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель:

Д.т.н., Проф., директор ИММиТ,
Попович Анатолий Анатольевич

ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен в Институте машиностроения, материалов и транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель,
д.т.н., Проф., директор ИММиТ

_____ Попович А.А.
(подпись)

Рецензент, к.х.н., в.н.с.,
заведующий лабораторией материалов
и процессов водородной энергетики,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

_____ Попков В.И.
(подпись)

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует значительный интерес в разработке материалов для тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТЛИА) с применением современных технологий нанесения тонких пленок. Применение метода молекулярного наслаивания (МН) для получения оксидных пленок (в том числе и пленок двойных и тройных оксидов) позволяет осаждать материалы, в том числе и на высокоаспектные структуры, с высокой степенью сплошности, однородности, заданной толщины и состава для создания материалов электродов ТЛИА.

Получение тонких пленок смешанных оксидов двойных систем металлов является одним из наиболее востребованных направлений в неорганической химии и материаловедении. В частности, материалы на основе оксидов никеля и марганца имеют ряд положительных свойств, например они химически стабильны, образуют прочные соединения друг с другом, имеют несколько степеней окисления и отличаются низкой стоимостью. Наиболее многообещающее применение смешанных оксидов никеля и марганца является использование в качестве анодного материала в ТЛИА с высокой плотностью энергии. Несмотря на то, что исследования в области получения монооксидов никеля и марганца методом МН ведутся давно, опубликованных статей по получению смешанного оксида на основе системы Ni-Mn-O найдено не было.

В данной работе представлено получение соединений на базе смешанного оксида системы Ni-Mn-O методом МН. Исследование включает в себя определение параметров синтеза по формированию покрытий монооксидов систем Ni-O и Mn-O, химического состава, кристаллической структуры и морфологии поверхности полученных образцов для получения смешанного оксида.

Научная новизна работы заключается в применении метода МН в получении тонких пленок системы Ni-Mn-O с реагентов применением (бис(циклопентадиенил) никеля (NiCp₂), марганца (трис (2,2,6,6-тетраметил-

3,5-гептандионато) марганец (III) ($\text{Mn}(\text{thd})_3$) и удаленной кислородной плазмы. Также впервые были изучены химический состав и кристаллическая структура системы Ni-Mn-O полученной с помощью метода МН. Впервые проведено исследование системы Ni-Mn-O, полученной с помощью метода МН, в качестве тонкопленочного анодного материала ТЛИА.

1 Цели и задачи исследования

Цель работы заключается в исследовании влияния различных исходных пар металлсодержащих реагентов никеля (бис(циклопентадиенил) никеля (NiCp_2) и марганца ((трис (2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато) марганец (III) ($\text{Mn}(\text{thd})_3$)) на процесс формирования покрытий системы Ni-Mn-O методом МН с применением кислородсодержащей плазмы в качестве сореагента, и определение влияния этих реагентов на электрохимические свойства для применения полученного состава в качестве материала анода для ТЛИА.

Для достижения поставленной цели нужно решить следующие задачи:

1. Экспериментальные исследования параметров и особенностей роста монооксида никеля с применением реагентов NiCp_2 и удаленной кислородной плазмы;
2. Экспериментальные исследования параметров и особенностей роста монооксида марганца с применением реагентов $\text{Mn}(\text{thd})_3$ и удаленной кислородной плазмы;
3. Исследования химического состава, кристаллической структуры и морфологии поверхности полученных монооксидов переходных металлов;
4. Экспериментальные исследования по определению электрохимических свойств монооксидов;
5. Получение смешанного оксида Ni-Mn-O с использованием полученных параметров роста для монооксидов переходных металлов для получения различных составов;
6. Анализ влияния исходного металлсодержащего реагента никеля на процесс формирования тонкой пленки смешанного оксида Ni-Mn-O;

7. Анализ и оценка влияния химического состава на конечные электрохимические свойства смешанного оксида Ni-Mn-O.

2 Характеристики основных источников и научной литературы

Тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (ТЛИА) представляют собой разновидность твердотельных аккумуляторов. Целью проектирования и разработки таких устройств является объединения преимуществ, которые имеются у классических твердотельных аккумуляторов с существующими процессами получения тонкопленочных материалов. Отличительной чертой ТЛИА является толщина наносимых материалов, используемых в таких устройствах, которая может составлять от сотен нанометров до нескольких микрон. Существующие возможности создания электродов для литий-ионных аккумуляторов с применением «намазочной» технологии имеют свои пределы для получения минимальной толщины электродов. Это вносит свои коррективы, в частности, использование дополнительных материалов (высокомолекулярные связующие) для удержания электродной массы на материале подложки (повышение адгезионных свойств), что приводит к дополнительному увеличению объема электрода. Благодаря меньшим толщинам материалов повышается также возможность миниатюризации таких устройств для применений их в носимой электронике и биомедицинских устройствах, при сохранении или даже увеличению удельной энергии и мощности, а также повысить срок службы (циклируемость).

Конструкция ТЛИА, схожа с конструкцией классических литий-ионных аккумуляторов, имеет следующий вид:

1) Подложка (или токосъем) – представляет из себя материал с высокой электрической проводимостью, на который наносятся материалы электродов, и который выступает как токосъем;

2) Анод – материалы с кристаллической структурой, в качестве которых могут выступать металлический Li либо монооксиды и двойные оксиды переходных металлов (Ni, Co, Mn и др.);

3) Твердый электролит – материалами которого могут служить литированные оксиды с высокой ионной проводимостью по литию (например, такие системы как LiPON, Li-La-Zr-O, Li-La-Ti-O, Li-Ta-O и др.);

4) Катод – литированные оксиды переходных металлов, например такие системы как Li-Ni-Mn-Co-O, Li-Mn-O, Li-Co-O и Li-Ni-O.

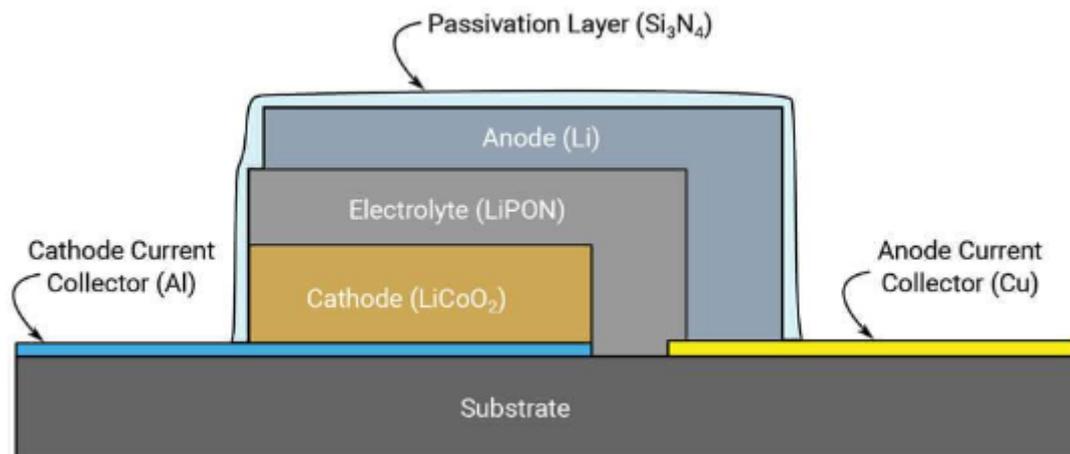


Рисунок 1 – Схема тонкопленочного аккумулятора на основе лития [1]

Одним из преимуществ тонкопленочных процессов нанесения материалов является возможность стадийного нанесения каждого из элементов ТЛИА на подложку, что может позволить создавать сразу единую систему такого аккумулятора. Среди методов нанесения тонкопленочных покрытий, которые могут применяться при создании материалов ТЛИА можно выделить следующие: магнетронное распыление, золь-гель метод, импульсное лазерное напыление, химическое осаждение из газовой фазы и молекулярное наслаивание.

Метод молекулярного наслаивания (МН, в английской литературе больше известен под названием «ALD – Atomic layer deposition») является одним из наиболее перспективных методов формирования тонких пленок оксидов металлов [2, 3]. Данный метод основан на формировании тонкопленочных структур путем попеременных реакций между металлоорганическим предшественником с функциональными группами материала подложки. В результате заполнения всех поверхностно активных

участков подложки химические реакции прекращаются, что характеризуется как насыщение. Благодаря данному свойству достигается самоограничивающийся рост покрытие, и как следствие атомарный контроль толщины выращиваемой пленки. Метод МН, в отличие от других способов нанесения покрытий имеет также ряд других преимуществ, таких как высокая конформность, сплошность и однородность получаемых пленок на нанометровом уровне. Благодаря тому, что метод МН основан на поверхностных реакциях, это позволяет формировать покрытия в том числе и на высокоаспектных структурах. Большинство современных установок для МН оснащены возможностью установки нескольких реагентов, что также позволяет получать двойные и тройные системы оксидов металлов. Таким образом метод МН является перспективным методом формирования структур для применения их в качестве материалов электродов в ТЛИА.

Анодные материалы представляют важное направление в совершенствовании характеристик ТЛИА. Металлический литий является перспективным и востребованным вариантом анодного материала ТЛИА, но имеет ряд недостатков, среди которых дороговизна чистого лития, а также образование дендритов, которые могут приводить к короткому замыканию, и как следствие выходу из строя ТЛИА, что особенно важно для применения в таких устройствах, где требуется высокий класс надежности, как кардиостимуляторы. Также литий химически активный металл и требует дополнительной пассивации такого электрода, что усложняет масштабируемость технологии производства, особенно при производстве единой структуры (анод-твердый электролит-катод) ТЛИА. В этой связи заменой литию в аноде могут служить оксиды переходных металлов. Особый интерес представляют материалы на основе оксида (NiO) за счет своей высокой удельной емкости $700 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ($561.5 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) [4]. Но при протекании быстрых электрохимических процессов возникает проблема стабилизации материала, что приводит к ухудшению ресурсных характеристик электрода. В этой связи перспективным решением является

введение в структуру NiO – оксида марганца (Mn_2O_3). Оксиды марганца за счет своей низкой стоимости и достаточно большой теоретической емкости ($650 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) могут заменить часть NiO в структуре электрода без существенного снижения электрохимических свойств [5].

При выборе условий синтеза МН необходимо учитывать термическую стабильность исходных металлсодержащих реагентов. Это является важным для эксплуатационных характеристик реагента (одной загрузки хватает на большее количество экспериментов без деградации и разложения реагента). Другим важным критерием для выбора реагента является диапазон температур окна МН, которое характеризуется постоянным ростом пленки вне зависимости от температуры. В зоне меньших температур относительно окна МН, прирост за цикл пленки может быть либо монотонно возрастать – наблюдается недостаток кинетической энергии в системе, что не позволяет химически сорбироваться всем доставляемым прекурсорам, либо монотонно убывать – происходит физическая адсорбция реагентов на подложке, без образования химической связи. В области больших температур, по существу, симметричная зависимость, но причины данных явления иные: зависимость либо монотонно возрастает – из-за избытка кинетической энергии в системе происходит разложение химических реагентов и осаждение их на поверхности, либо монотонно убывает – химически образованные связи “рвутся”, что не позволяет удержать только что полученный слой на поверхности матрицы.

На основании литературного обзора (таблица 1) наиболее часто встречающиеся реагенты никеля которые были использованы для получения пленок можно выделить следующие: ацетилацетонат никеля (II) ($Ni(acac)_2$), бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато) никель (II) ($Ni(thd)_2$), циклопентадиенил ($NiCp_2$) и замещенные циклопентадиенилы никеля (II) ($Ni(MeCp)_2$ и $Ni(EtCp)_2$). Наиболее распространенными реагентами для получения методом МН тонких пленок никеля являются реагенты на основе металлоценов. Среди данного ряда можно выделить

бис(циклопентадиенил)никеля (NiCp_2), который является хорошо изученным реагентом для получения покрытий оксида никеля. NiCp_2 имеет хорошую термическую стабильность и относительно высокое давление пара. Скорость роста за цикл для данного реагента варьируется в диапазоне от 0,004 нм до 0,32 нм. Наиболее перспективным для получения пленок оксида никеля является использование более сильных окислителей, таких как кислородная плазма и озон. Действительно, при использовании пары реагентов NiCp_2/O_3 прирост за цикл может достигать 0,32 нм. Когда в качестве сореагента используется вода, обычно наблюдается чрезвычайно низкая скорость роста ($\approx 0,004$ нм/цикл), что, по-видимому, связано с ее низкой реакционной способностью.

Таблица 1 – Обзор никельсодержащих реагентов для получения тонких пленок Ni-O по методу МН, на кремниевых подложках

Реагент А (Cas №)	Реагент Б	Температура подложки, °C	Прирост за цикл, нм	Ссылка
$\text{Ni}(\text{acac})_2$ (3264-82-2)	O_3	150-300	$\approx 0,045$	[6]
Ni-Amd (940895-79-4)	H_2O	150-200	0,025-0,045	[7-9]
$\text{Ni}(\text{Cp})_2$ (1271-28-9)	O_3	150-300	0,012-0,32	[10-13]
$\text{Ni}(\text{EtCp})_2$ (31886-51-8)	O_3	150-300	0,04-0,08	[11, 14]
$\text{Ni}(\text{MeCp})_2$ (1293-95-4)	H_2O	200-220	0,004	[15,16]
$\text{Ni}(\text{thd})_2$ (14481-08-4)	H_2O	205-275	0,017-0,04	[17]

Для получения методом МН оксидов марганца наиболее востребованные реагенты представлены в таблице 2. Карбонильные

соединения марганца ($Mn_2(CO)_{10}$) имеют высокое давление паров и прирост за цикл (0,12 нм), но низкую термическую стабильность, что является преимуществом для низкотемпературного МН, но делает невозможным получения смешанного оксида, где второй реагент имеет окно МН выше 200 °С. Реагенты $Mn(EtCp)_2$ и $Mn(thd)_3$ имеют большую термическую стабильность, чем карбонилы металлов. В случае использования $Mn(EtCp)_2$ получаемые оксиды марганца обычно имеют стехиометрическую формулу, близкую к MnO . Таким образом, для получения оксидов марганца с более высокими степенями окисления требуются более сильные условия окисления. Применение $Mn(thd)_3$ демонстрирует стабильный прирост за цикл и однородность пленок. Также характерным, является возможность синтеза оксидов марганца в широком диапазоне степеней окисления от Mn^{+2} до Mn^{+4} путем варьирования второго реагента [10].

Таблица 2 – Обзор марганецсодержащих реагентов для получения тонких пленок Mn-O по методу МН, на кремниевых подложках.

Реагент А (Cas №)	Реагент Б	Температура подложки, °С	Прирост за цикл, нм	Ссылка
$Mn_2(CO)_{10}$ (10170-69-1)	O ₃	60-160	0,12	[18]
$Mn(EtCp)_2$ (101923-26-6)	H ₂ O	100-300	0,042-0,109	[14, 19]
$Mn(thd)_3$ (14324-99-3)	O ₃	140-225	0,02-0,06	[20-23]

3 Методология и методы исследования

Синтез тонких пленок методом ALD был выполнен на коммерческой установке Picosun R-150 в Лаборатории «Функциональные материалы», СПбПУ. В качестве исходного реагента при синтезе покрытия Ni-O и Mn-O

использовался NiCr₂ («ДалХИМ» Россия, 99%, CAS №1271-28-9) и Mn(thd)₃ («ДалХИМ» Россия, 99%, CAS №14324-99-3). Реагент помещался в испаритель из нержавеющей стали (Picohot™ 200, Picosun Oy, Espoo, Finland). В качестве сореагента использовалась удаленная кислородная плазма (зажигание плазмы происходит не около подложки, а над нею). Плазма подается в реактор с потоком газо-носителя аргона. Продувочным газом, применяемым для удаления непрореагировавших остатков реагента, использовался азот. В качестве подложек использовались монокристаллические кремниевые пластины (100), естественный слой оксида кремния не удалялся, и пластины из нержавеющей стали (316SS).

Для исследования образцов тонких пленок применялись следующие методы исследования: спектроскопическая эллипсометрия использовалась для определения толщины полученных пленок на кремнии, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) использовалась для определения химического состава и типа химических связей, растровая электронная микроскопия (РЭМ) использовалась для исследования поверхности и морфологии полученных образцов, атомно-силовая микроскопия (АСМ) для исследования топографии и морфологии тонких пленок, циклическая вольтамперометрия (ЦВА) для определения окислительно-восстановительных реакций происходящих на электроде при «разряде-заряде». Также проводились исследования на циклическую стабильность с использованием автоматического зарядно-разрядно стенда для определения удельных электрохимических характеристик.

4 Представление научного доклада

Изначально было изучены процессы формирования тонких пленок монооксидов никеля и марганца, для определения параметров синтеза смешанной системы Ni-Mn-O.

- Получение тонких пленок оксида никеля

Для формирования тонких пленок оксида никеля на основании литературного обзора в качестве никельсодержащего реагента был выбран NiCr_2 . В качестве сореагента использовалась удаленная кислородная плазма мощностью 3 кВт. Напуск кислородной плазмы был постоянным после каждого напуска реагента, и составлял 15 секунд, после которого следовала продувка азотом длительностью 5 секунд. При синтезе варьировали температуру испарителя, время напуска реагента и температуру реактора. Изначально было определено влияние температуры испарителя с реагентом NiCr_2 на прирост за цикл. Установлено, что при повышении температуры испарителя от 115 до 145 °С происходит увеличение прироста за цикл и увеличение градиента толщины по площади поверхности подложки (Рис. 2). Исходя из литературных данных температура разложения NiCr_2 составляет 186 °С, а при длительном выдерживании при повышенных температурах происходит ухудшение термической стабильности и реакционных свойств реагента. Это отмечается, что после проведенных экспериментов при температуре испарителя 145 °С, цвет реагента с естественного темно-зеленого изменялся до бурого цвета с образованием мелкодисперсного порошка, что может свидетельствовать об разложении реагента. Таким образом для дальнейших экспериментов, с целью избежания разложения и повышения эксплуатационных характеристик реагента использовать температуру испарителя 115°С.

С целью определения влияния длительности подачи реагента NiCr_2 в реактор на прирост за цикл были проведены эксперименты с разным временем напуска. С увеличением времени напуска с 3 секунд до 5 происходит увеличение прироста за цикл. При дальнейшем увеличении времени подачи реагента прирост за цикл не изменяется. Таким образом времени напуска в 5 секунд оказывается достаточным для того, чтобы достичь насыщения подложки реагентом.

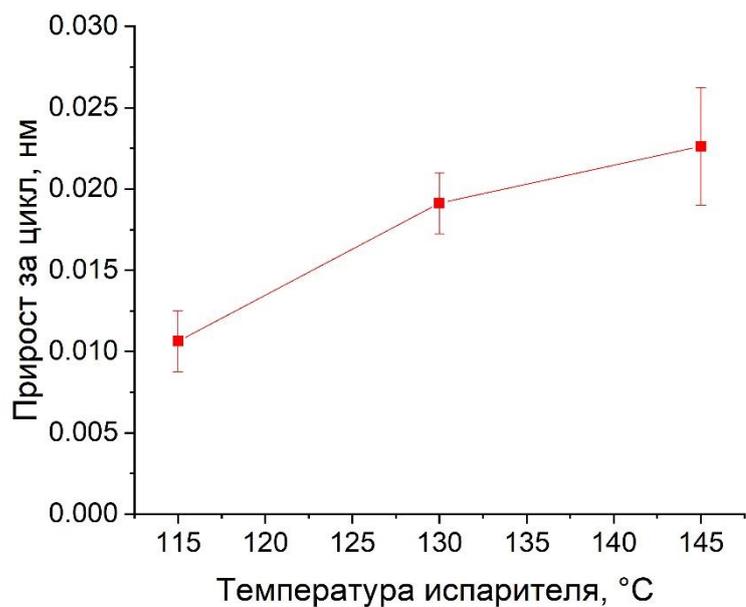


Рисунок 2 – Изменения прирост за цикл NiCr_2 при увеличении температуры испарителя

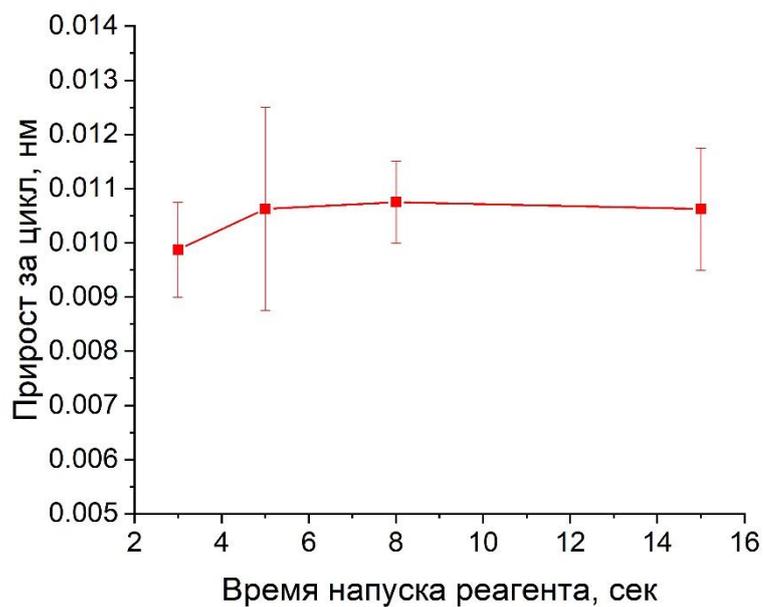


Рисунок 3 – Изменение прироста за цикл NiCr_2 при варьировании времени напуска

Для определения термической стабильности реагента и его прироста за цикл от температуры реактора были проведены эксперименты в диапазоне температур 150-350 °C. Температура реактора не влияет на прирост за цикл в

диапазоне температур 250-300 °С. При повышении температуры до 350 °С, происходит резкое увеличение прироста за цикл, что по всей видимости связано с разложением реагента в объеме реактора. В тоже время понижении температуры реактора также увеличивает прирост за цикл, что может быть связано с преобладающими процессами конденсации реагента на поверхности подложки, и не может характеризоваться как процесс МН. Таким образом интервал температур 250-300 °С как «окно синтеза» для процесса МН NiCr₂.

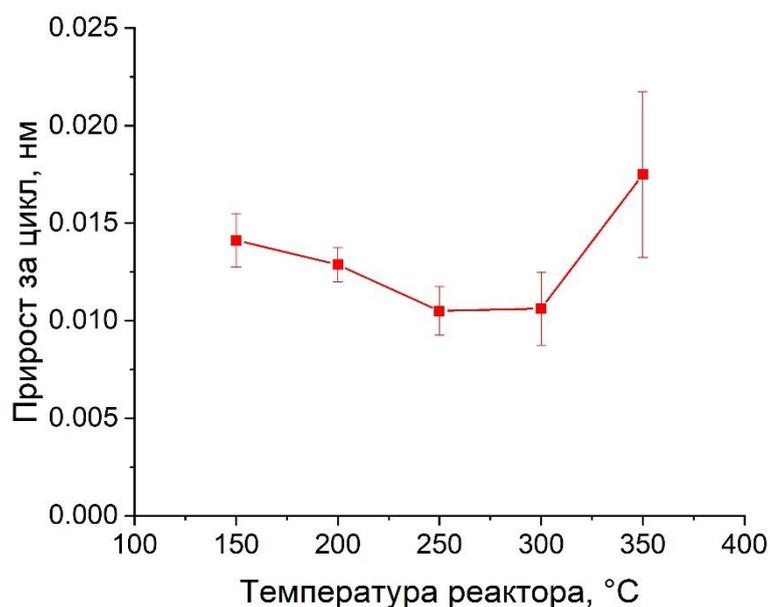


Рисунок 4 – Изменение прироста за цикл NiCr₂ в зависимости от температуры реактора

Для определения наличия кристаллической фазы был проведен рентгенофазовый анализ на кремниевой подложке. Наличие аморфной фазы в составе пленок не обнаружено. Интенсивные пики от плоскостей отражения соответствуют кубической модификации оксида никеля (Fm3m). Также были обнаружены интенсивные пики, соответствующие дефектам кремниевой подложки.

С использованием РФЭС были получены спектры пленок NiO на кремниевой подложке для определения элементного состава. Для удаления внешних слоев пленок, перед измерениями РФЭС, проводилось травление в

течение 30 секунд ионами аргона. По результатам качественного и полуколичественного анализа в составе пленок были обнаружены следующие элементы: никель (~ 47%), кислород (~ 41%) и углерод (~ 4%). Наличие углерода обусловлено неполным окислением молекул NiCr₂. Никаких признаков наличия кремния обнаружено не было, поэтому полученную пленку можно рассматривать как непрерывную и конформную.

По результатам микрофотографий РЭМ полученных пленок NiO отсутствуют области, резко выделяющиеся по контрасту, что может свидетельствовать о том, что морфология пленок однородная и гладкая.

Методом ЦВА исследовалась нержавеющая сталь с покрытием NiO. Наиболее сильное увеличение тока в областях было связано с работоспособностью NiO 1,5–0,05 В (катодная область) и 1,3–2,7 В (анодная область). Диапазон тока 1,5–0,05 соответствует реакции оксида никеля с литием и образованию пленки на границе раздела электрод/ электролит в результате частичного восстановления органических растворителей. В анодной области наиболее интенсивные пики соответствовали окислению никеля, что давало основной вклад в емкость исследуемого покрытия. По результатам циклических зарядно-разрядных испытаний максимальная удельная емкость превысила значения теоретической емкости (718 мАч/г [4]) и составила 1336–1379 мАч/г, что вызвано существенным вкладом накопления заряда на поверхности электрода (псевдоемкость).

- Получение тонких пленок оксида марганца

Эксперименты проводились при температуре реактора 270 °С и давлении в реакторе 8-12 ГПа. В качестве реагента использовали трис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато) марганец (III) (Mn(thd)₃) (CAS № 14324-99-3, ДалХИМ). В качестве сореагента использовалась кислородная плазма (мощность – 3 кВт, напуск – 15 с).

В ходе эксперимента варьировались различные параметры осаждения, чтобы определить их влияние на параметры роста пленок. Экспериментальные параметры и результаты роста представлены в табл. 3.

Таблица 3 – Влияние параметров синтеза на скорость роста пленок оксида марганца

Температура испарителя, °С	Напуск $Mn(thd)_3$ / продувка, с	Толщина, нм	Прирост за цикл, нм	Количество циклов
170	1,0/3,0	2,0-3,8	0,006±0,01	500
170	4,0/3,0	2,9-3,7	0,007±0,01	500
180	1,0/3,0	3,3-3,8	0,007±0,01	500
190	0,5/3,0	3,2-4,6	0,008±0,01	500
190	1,0/3,0	5,0-6,3	0,012±0,01	500
190	2,0/3,0	3,8-4,9	0,009±0,01	500
190	1,0/3,0	12,6-20,7	0,01±0,01	1700

Параметры осаждения состояли из температуры испарителя (170-190 °С), температуры линии подачи реагента в реактор (200-210 °С) и длительности импульса марганцевого прекурсора (0,5-4 с). Скорость роста изучали на пленках, полученных после 500 циклов АСО. Более толстые пленки были выращены (более 1700 циклов) для исследования химического, фазового состава и определения электрохимических характеристик. Время продувки для всех экспериментов составляло 3 секунды после введения $Mn(thd)_3$. Время импульса и продувки кислородной плазмой составляло 15 и 5 секунд соответственно.

Исследование показало, что скорость роста увеличивалась с 0,006 до 0,012 нм/цикл при повышении температуры испарителя от 170 до 190 °С. Такая разница вызвана повышением давления паров $Mn(thd)_3$ в испарителе и, следовательно, в реакторе. Кроме того, однородность покрытий улучшается с увеличением длительности импульса при минимальной исследуемой температуре испарителя (170 °С). Тем не менее, средний рост за цикл значительно не увеличивается. Увеличение времени импульса прекурсора с 0,5 до 2 с при 190 °С приводит к нелинейному увеличению скорости роста.

Максимальный рост за цикл регистрировался при импульсе длительностью 1 с при сохранении постоянной однородности покрытия. Этого времени достаточно для насыщения подложки парами реагентов. Последующее увеличение времени импульса может вызвать эффект продувки, что способствует десорбции реагента и уменьшению скорости роста за цикл.

Следует отметить, что реагент стабилен до 240 °С [23]. Следовательно, дальнейшее повышение температуры испарителя приведет к нежелательному разложению реагента.

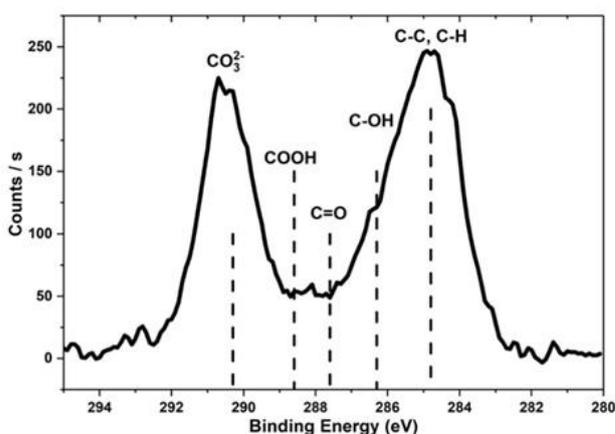
Следовательно, для выращивания толстой пленки оксида марганца были выбраны условия с наибольшей скоростью роста (1700 циклов): температура осаждения 190 °С, время импульса прекурсора и время продувки 1 и 3 с соответственно. Средний прирост за цикл для образцов, полученных при 500 и 1700 циклах, примерно одинаков и колеблется в пределах 0,01-0,012 нм/цикл.

Для определения химического состава полученные образцы исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Перед измерениями поверхность протравливали ионами аргона (3 кэВ) в течение 30 секунд для удаления поверхностных загрязнений. Установлено, что покрытие в анализируемой области содержит 63,8 ат. % кислорода, 26,8 ат. % марганца и 9,4 ат. % углерода. Так, отношение кислорода к марганцу составляет 1,43 (63,8/26,8), что наиболее близко к Mn_2O_3 . Высокое содержание углерода в пленке связано с углеродсодержащими загрязнениями при травлении и неполным удалением остатков лигандов. На спектре C1s (рисунок 5а) наблюдаются два пика, соответствующие связям С-С, С-Н и карбонатам (CO_3^{2-}).

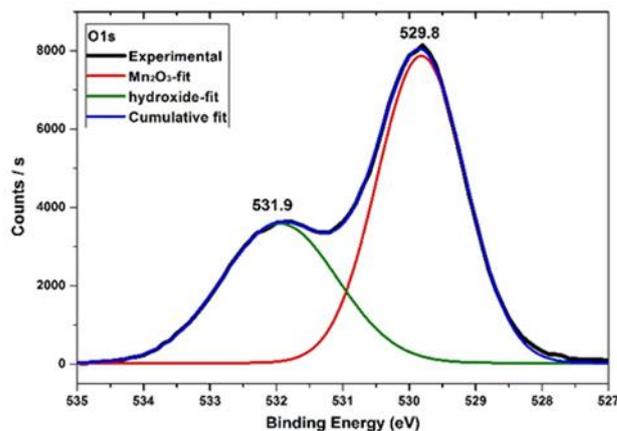
На спектре O1s (рисунок 5б) появляются два пика при 529,8 эВ и 531,9 эВ. Первое относится к соединениям кислорода с марганцем в Mn_2O_3 . Последний соответствует кислороду в гидроксильных группах и/или карбонату.

Спектр Mn2p (рисунок 5в) содержит два пика с максимумами при 641,4 эВ (Mn 2p_{3/2}) и 653,1 эВ (Mn 2p_{1/2}), которые соответствуют соединению Mn₂O₃. В результате разделения гауссовых кривых было установлено, что анализируемая часть образца может содержать небольшую долю MnO₂.

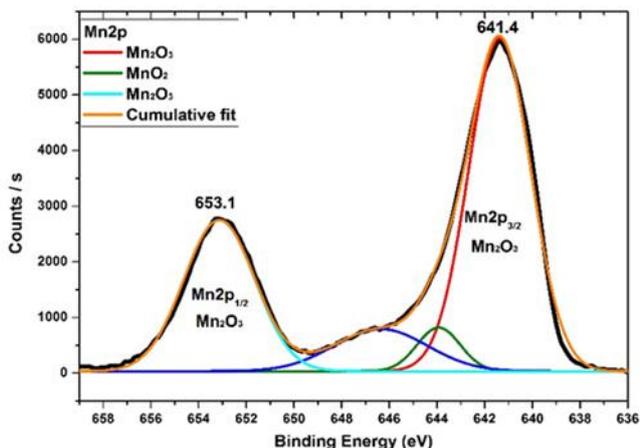
Степень окисления марганца также можно оценить по разности значений максимума Mn2p_{3/2} и пика Mn-O в спектре O1s. При исследовании различных оксидов марганца установлено, что с понижением степени окисления эта разница уменьшается и составляет для MnO₂ 112,2 эВ, для Mn₂O₃ — 111,7 эВ, для MnO — 111,1 эВ. В нашем случае она составляет 111,6 эВ, что свидетельствует о преимущественном присутствии марганца в соединении Mn₂O₃. В процессе МН с использованием плазмы Mn(thd)₃ и O₂ практически не изменяется степень окисления марганца и формируется пленка Mn₂O₃.



a)



б)

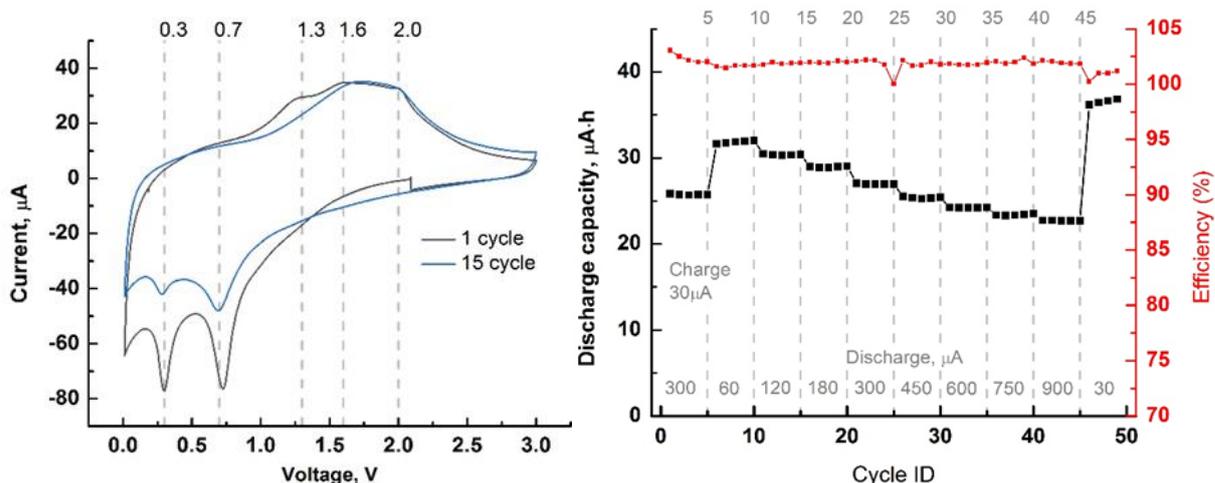


в)

Рисунок 5 – Спектры РФЭС а) С1s, б) О1s, в) Мn2р, полученные после травления поверхности пленки

По результатам рентгенофазового анализа на рентгенограммах не обнаружено рефлексов, соответствующих оксидам марганца. В связи с этим можно сделать вывод о возможном образовании рентгеноаморфной пленки в процессе МН при 270–300 °С.

Электрохимические характеристики тонких пленок оксида марганца Mn_2O_3 , полученных на стальных подложках в течение 1700 циклов АСО, представлены на рисунок 6. Результаты ЦВА (циклическая вольтамперометрия) (рисунок 6а) показали, что при первом сканировании, а также в последующие интенсивные возрастания тока в анодной области с максимумами 1,3, 1,6 и 2,0 В. На катодной кривой 0,3 и 0,7 В присутствуют обратные процессы. Наличие максимума в анодной области 1,6 В (катодная кривая 0,7 В) связано с образованием пленки на границе раздела электрод/электролит в результате частичного восстановления органических растворителей [4]. В анодном процессе два отчетливых пика при 1,3 В и 2,1 В можно отнести к окислению Mn^0 до Mn^{2+} и Mn^{2+} до Mn^{4+} соответственно [5]. Следует отметить, что после 15 ЦВА-сканирований интенсивность анодного пика при 1,3 В уменьшилась, а катодные пики стали более интенсивными. Площади анодной и катодной частей сопоставимы по площади, что свидетельствует о высокой обратимости процессов.



а)

б)

Рисунок 6 – а) ЦВА оксидно-марганцевых покрытий, б) электрохимические зарядно-разрядные испытания с разными токами

Циклические зарядно-разрядные испытания при различных плотностях тока проводились после 15 циклов CV на рисунке 6б. На рисунке показана разрядная емкость при различных плотностях тока от 30 до 900 мкА (от 0,8 C-Rate до 28 C-Rate) и кулоновском КПД. Увеличение плотности разрядного тока приводило к уменьшению емкости. Падение емкости составило 35% от максимума при увеличении тока в 30 раз, что соответствует высоким разрядным характеристикам полученных покрытий. Максимальная удельная объемная разрядная емкость составила $110 \text{ мкАч} \cdot \text{мкм}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствует разрядной емкости 37 мкА·ч. Циклические испытания показали значения кулоновского КПД более 100%, что связано с образованием пленки SEI и/или связанные с адсорбционными процессами, происходящими на поверхности электрода.

- Получение тонких пленок системы Ni-Mn-O

С целью получения смешанного оксида никеля-марганца были выбраны условия осаждения, указанные в таблице 4 и проведены предварительные эксперименты. Количество суперциклов в эксперименте составило 1230. Один суперцикл состоял из последовательного напуска NiCr₂/плазма O₂/Mn(thd)₃/плазма O₂. Каждая стадия была разделена продувкой.

Таблица 4 – Условия проведения циклов получения смешанного оксида никеля-марганца.

Реагент А	Реагент Б	Т испарителя, °С	Т реактора, °С	Толщина, нм
NiCr ₂	O ₂ плазма	110	300	34,95±3,45

Mn(thd) ₃		190	300	
----------------------	--	-----	-----	--

Толщина полученных покрытий Ni-Mn-O на кремнии измерялась методом спектральной эллипсометрии с помощью прибора Эллипс-1891 САГ (ЗАО НПК "ЦНТ", Новосибирск, Россия) в диапазоне волн от 350 до 1000 нм. Согласно результатам спектральной эллипсометрии толщина полученной пленки составила $34,95 \pm 3,45$ нм, что соответствует среднему приросту за суперцикл 0,028 нм (0,014 нм – средний прирост за цикл). Полученная толщина выше значения (29.5 нм), рассчитанного исходя из прироста за цикл бинарных оксидов никеля (0,012 нм) и марганца (0,012 нм) и умноженного на количество проведенных циклов, что указывает на то, что рост одного или обоих слоев никеля и/или марганца происходит лучше при использовании суперцикла.

Морфология поверхности полученной тонкой пленки исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Miro3 при увеличении 50.0 кх. Пленки, полученные на кремнии, гладкие и однородные, но на поверхности наблюдаются субмикронные частицы размером. Таким образом, можно предположить, что полученное покрытие является сплошным.

Для исследования топографии поверхности образца использовался метод атомно-силовой микроскопии. Было построено несколько реконструкций топографии поверхности на участках 1x1 и 3x3 мкм. Пленки имеют относительно высокую (4.83 нм) по сравнению с подложкой (<1 нм) шероховатость.

Химический состав пленок образца на кремнии, исследованный с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) при ускоряющем напряжении 3 кэВ показал наличие 4 элементов: кремния (66.25%), кислорода (18.25%), никеля (9.22%) и марганца (5.95%). Так как толщина пленки составляет несколько десятков нанометров, а глубина выхода вторичных электронов несколько микрометров наибольшее процентное

содержание приходится на кремний (материал подложки). Кислород в пленке присутствует в составе оксидов металлов (NiO , Mn_2O_3). Содержание никеля в пленке превышает содержание марганца, и таким образом при напуске реагентов 1:1, соотношение элементов никеля к марганцу составляет $\approx 3:2$.

Химический состав поверхностного слоя и объема пленки также исследовался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе «Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi». Для измерения объемного слоя пленки поверхность образцов протравливалась ионами Ar с энергией 500-3000 эВ. Затем образцы облучались монохроматическим рентгеновским излучением Al K α (1486,7 эВ) в вакууме около 7×10^{-8} Па. Анализ каждого образца проводился в 2-3 случайно выбранных точках на поверхности. По результатам РФЭС были обнаружены следующие элементы: никель, марганец, кислород, углерод и кремний.

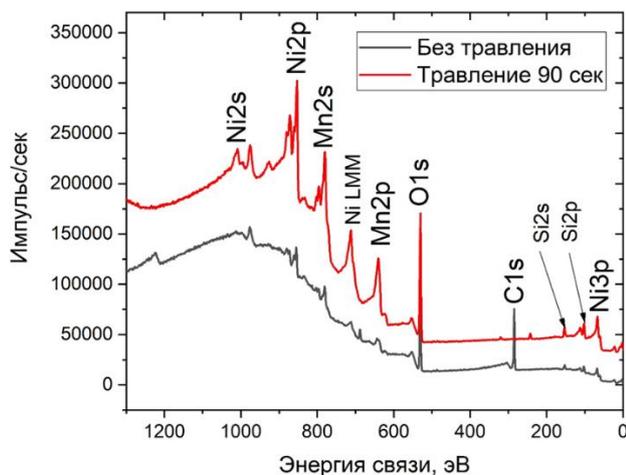


Рисунок 6 - Обзорный спектр РФЭС образца Ni-Mn-O на кремнии без травления и с травлением 90 секунд

Наличие пика C1s (284,8 эВ) связано с загрязнением органическими соединениями при хранении на воздухе, так как углерод сконцентрирован преимущественно на поверхности пленки и с увеличением времени травления интенсивность пика заметно снижается. Спектр O1s (530 эВ) связан с соединениями кислорода с никелем или марганцем как в составе оксидов, так и в составе гидроксильных групп и с травлением 90 секунд интенсивность

пика не изменяется. Наличие никеля в пленках характеризуется 3 спектрами Ni2s (1008 эВ), Ni3p (67 эВ) и наиболее интенсивным Ni2p (853 эВ). Также в области с пиком 712 эВ проявляется оже пик никеля соответствующий переходу NiLMM. Интенсивный пик в области 641 эВ соответствует Mn2p. Также обнаружены слабые пики кремния Si2s (153 эВ) и Si2p (102 эВ), которые могут быть связаны с возбуждением подложки, что подтверждается тем, что пики кремния становятся больше с травлением образца, но их интенсивность остается очень низкой и пленку можно считать сплошной.

По результатам рентгеновской рефлектометрии было установлено, что пленки обладают относительно низкой шероховатостью, которая составила 0.13 нм. Плотность пленок составила 6.318 г/см³, что является близким к значениям плотности оксида никеля (теоретическая плотность - 6.67 г/см³). По результатам рентгенофазового анализа пики в диапазоне 55-58°, 33° и 62° характеризуются кристаллическими дефектами кремниевой подложки. Пик в области 43° и менее интенсивный 63° связан с кристаллической фазой NiO. Пиков, связанных с оксидами марганца, не было обнаружено. В связи с этим можно предположить, что формируется рентгеноаморфная фаза оксида марганца.

Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) выполняли в диапазоне напряжений 0–3,0 В при скорости сканирования 0,5 мВ/с. Исследование с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) показало увеличение тока в анодной области с пиками 1.72 и 1.97 В, а также обратные процессы в катодной области – 0.92 и 1.14 В. В анодной области максимум с пиком 1.72 В (катодная область - 0.92 В) соответствует образованию границы раздела твердого электролита. Другой интенсивный максимум при анодном процессе (1.97 В) может быть связан с изменениями в оксидах металлов никеля и марганца. С увеличением количества циклов сканирования происходит смещение максимумов в область больших потенциалов. Интенсивность пиков после 9 циклов сканирования в катодной области снизилась, а в анодной области существенно не изменяется.

Циклические испытания при различных плотностях тока были выполнены после 9 циклов ЦВА. Разрядная емкость и кулоновская эффективность при плотностях тока от 20 мкА до 1600 мкА. Максимальная емкость 59 мкА·ч соответствует нижним токам 5 и 10 мкА, минимальная емкость 41 мкА·ч току 1600 мкА. С увеличением тока разряда в 80 раз снижение емкости составило всего 31%, что связано с небольшой толщиной электрохимически активной фазы пленки. Максимальная удельная объемная емкость составила $860 \text{ мкА} \cdot \text{ч} \cdot \text{мк}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствует максимальной емкости 59 мкА·ч. Значение кулоновской эффективности составляет около 100%, что происходит вследствие образования пленки SEI и/или протекания различных адсорбционных процессов, происходящими на поверхности электрода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При использовании пар реагентов NiCr_2 / удаленная кислородная плазма и Mn(thd)_3 / удаленная кислородная плазма методом МН были получены пленки системы Ni-Mn-O. Предварительно было изучено осаждение монооксидов NiO и Mn_2O_3 , в частности их параметры роста, химический состав и кристаллическая структура. В частности, по результатам осаждения монооксидов никеля и марганца было обнаружено, что оба реагента стабильны в диапазоне температур 250-300 °С. Прирост за цикл оксидов никеля и марганца в этом диапазоне одинаков и составляет 0,012 нм/цикл. Кристаллическая структура полученных пленок различается: оксид никеля имеет кристаллическую структуру, преимущественно кубическая модификация, оксид марганца рентгеноаморфен. По результатам РЭМ пленки обоих оксидов имеют высокую однородность и сплошность. В составе обеих пленок монооксидов обнаружен: кислород, переходный металл (никель или марганец) и углерод. Оксид марганца имеет степень окисления Mn^{+3} , оксид никеля – Ni^{2+} .

При осаждении системы Ni-Mn-O использовался эквивалентный напуск металлосодержащих реагентов никеля и марганца. Было установлено, что несмотря на то, что прирост за цикл для NiO и Mn_2O_3 одинаков, в составе пленки смешанного оксида Ni-Mn-O обнаружен избыток никеля. По результатам РФА состав обнаружены пики, связанные с образованием кристаллической фазы NiO, в тоже время пиков, связанных с кристаллическими оксидами марганца, не было обнаружено. Максимальная удельная объемная емкость электрода с пленкой составом Ni-Mn-O составила $860 \text{ мкА} \cdot \text{ч} \cdot \text{мк}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, что соответствует максимальной емкости 59 мкА·ч.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи:

1. Nazarov, D. The Use of TMA as Stabilizing Reagent for the Li-O System Obtained by Atomic Layer Deposition / D. Nazarov, I. Ezhov, I. Mitrofanov, O. Lyutakov, M. Maximov // Key engineering Materials. - 2019. - V. 822. - P. 787-794.
2. Koshtyal, Y. Electrochemical performance of lithium-nickel oxide thin films obtained with use of atomic layer deposition / Y. Koshtyal, I. Ezhov, I. Mitrofanov, A. Kim, D. Nazarov, A. Rumyantsev, A. Popovich, M. Maximov // In Proceedings of the 11th International Conference on Nanomaterials - Research and Application (NANOCON), Brno, CZECH REPUBLIC. - 2019. - P. 238-243.
3. Maximov, M. Features of the synthesis of lithium-based ternary oxide nanofilms by atomic layer deposition with LHMDs for thin-film LIBs / M. Maximov, Y. Koshtyal, I. Mitrofanov, I. Ezhov, A. Rumyantsev, A. Popovich // Materials Today-Proceedings. - 2020. - № 25. - P. 6-12.
4. Maximov, M. Atomic Layer Deposition of Lithium-Nickel-Silicon Oxide Cathode Material for Thin-Film Lithium-Ion Batteries / M. Maximov, D. Nazarov, A. Rumyantsev, Y. Koshtyal, I. Ezhov, I. Mitrofanov, A. Kim, O. Medvedev, A. Popovich // Energies. - 2020. - V. 13.
5. Koshtyal, Y. Atomic Layer Deposition of Ni-Co-O Thin-Film Electrodes for Solid-State LIBs and the Influence of Chemical Composition on Overcapacity. Y. Koshtyal, I. Mitrofanov, D. Nazarov, O. Medvedev, A. Kim, I. Ezhov, A. Rumyantsev, A. Popovich, M. Maximov // Nanomaterials. - 2021. - № 11. - P. 18.
6. Ezhov, I. Application of manganese oxide thin films obtained by ALD for Li-Ion batteries anode / I. Ezhov, P. Vishniakov, I. Mitrofanov, Y. Koshtyal, D. Nazarov, A. Rumyantsev, A. Popovich, M. Maximov // 12th International Conference on Nanomaterials - Research & Application (Nanocon 2020). - 2021. - P. 231-236.

7. Mitrofanov, I. Nickel-cobalt oxide thin films anodes for lithium-ion batteries / I. Mitrofanov, D. Nazarov, Y. Koshtyal, I. Ezhov, P. Fedorov, A. Rummyantsev, A. Popovich, M. Maximov // 12th International Conference on Nanomaterials - Research & Application (Nanocon 2020). - 2021. - P. 196-201.

8. Ежов, И. С.. Использование эквивалентного напуска реагентов при получении покрытий Ni–Mn–O методом молекулярного наслаивания / И. С. Ежов, Д. В. Назаров, П. С. Вишняков, Ю. М. Коштял, А. М. Румянцев, Раджеш Кумар, А. А. Попович, М. Ю. Максимов // Журнал прикладной химии. - 2022. - Т. 95. - № 3. - С. 323-327.

Тезисы

1. Ежов, И. С. Разработка экспериментальных подходов по получению тонких пленок состава $Li_xMe_yO_z$ по методу молекулярного наслаивания для тонкопленочных литиевых источников тока / И. С. Ежов, Д. В. Назаров, И. В. Митрофанов, А. М. Румянцев, Ю. М. Коштял, А. А. Попович, М. М. Максимов // В сборнике XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Сборник тезисов в 6 томах. – 2019. - Т. 26. – С. 191.

2. Ezhov, I. Application of manganese oxide thin films obtained by ALD for Li-Ion batteries anode / I. Ezhov, P. Vishniakov, I. Mitrofanov, Y. Koshtyal, D. Nazarov, A. Rummyantsev, A. Popovich, M. Maximov // 12th International Conference on Nanomaterials - Research & Application (Nanocon 2020). - 2021. - P. 231-236.

3. Ежов, И. С. Молекулярное наслаивание системы Ni-Mn-O в качестве анода тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов / И. С. Ежов, Д. В. Назаров, И. В. Митрофанов, П. С. Вишняков, А. М. Румянцев, Ю. М. Коштял, Rajesh Kumar, А. А. Попович, М. Ю. Максимов // Сборник тезисов докладов III Международный семинар «Атомно-слоевое осаждение: Россия, 2021». Санкт-Петербург: СПбГТИ (ТУ) – 2021. – С. 85.

4. Ежов, И. С. Использование метода молекулярного наслаивания для получения покрытий Li-Ta-Al-O в качестве твердого электролита твердотельного литиевого аккумулятора / И. С. Ежов, Д. В. Назаров, Ю. М.

Коштыл, А. М. Румянцев, А. А. Попович, М. Ю. Максимов // Труды совещания 16-е совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черногловка: ИПХФ РАН. – 2022. – С. 353.

Список цитируемой литературы:

1. Zaghbi, K. Solid State Lithium Batteries: Past, Present and Future / Zaghbi K., Mauger A., Julien C., Armand M., Goodenough J.B. // In Proceedings of the 19th International Meeting on Lithium Batteries, Kyoto. J. - 20 June 2018.
2. Malygin, A. A. From V. B. Aleskovskii's «Framework» hypothesis to the method of molecular layering/atomic layer deposition / Malygin A. A., Drozd V. E., Malkov A. A., Smirnov V. M. // Chem. Vap. Deposition. - 2015. - V. 21. - № 10–12. - P. 216–240.
3. George, S. M. Atomic layer deposition: An overview / George, S. M. Chem. Rev. - 2010. - V. 110. - № 1. - P. 111–131.
4. Poizot, P. Nano-sized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries / Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.M. // Nature. – 2000. - № 407. – P. 496–499.
5. Reddy, M.V. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries / Reddy M.V., Rao G.V.S., Chowdari B.V.R. // Chem. Rev. – 2013. - № 113. – P. 5364–5457.
6. Bratvold, J.E. Atomic Layer Deposition of oriented nickel titanate (NiTiO₃) / Bratvold J.E., Fjellvag H., Nilsen O. // Applied Surface Science. – 2014. – V. 311. – P. 478-483.
7. 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. // Org. Electron. – 2013. – V. 14. – P. 2802-2808.
8. 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-Khatkhatc D.V.,

Pickering M., Okano T., Compaan A. // ECS Transactions. – 2015. V. 66. – P. 275-279.

9. Li, H. New Ni Amidinate Source for ALD/CVD of NiN_x, NiO and NiSi / Li H., Perera T., Shenai D.V., Li Z., Gordon R.G. // In Proceedings of 11th International Conference on Atomic Layer Deposition, Cambridge, MA. - June 26-29.

10. 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. – V. 112. – P. 111-116.

11. 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. – V. 155. – P. 807-811.

12. Alburquenque, D. Dewetting of Ni thin films obtained by atomic layer deposition due to the thermal reduction process: Variation of the thicknesses / Alburquenque D., Del Canto M., Arenas C., Tejo F., Pereira A., Escrig J. // Thin Solid Films. – 2017. – V. 638. – P. 114-118.

13. 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. – V. 5. – P. 10.

14. 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. // J. Cryst. Growth. – 2008. – V. 310. – P. 5464-5468.

15. 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. – V. 15. – P. 1081-1083.

16. Dashjav, E. Atomic layer deposition and high-resolution electron microscopy characterization of nickel nanoparticles for catalyst applications /

Dashjav E., Lipinska-Chwalek M., Gruner D., Mauer G., Luysberg M., Tietz F. // Surf. Coat. Technol. – 2016. – V. 307. – P. 428-435.

17. 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. – 15. – P. 186-191.

18. Jin H. Low-temperature atomic layer deposition of crystalline manganese oxide thin films / Jin H., Hagen D., Karppinen M. // Dalton Transactions. - 2016. - V. 45. - № 46. - P. 18737-18741.

19. Burton B. B.. Atomic layer deposition of MnO using Bis(ethylcyclopentadienyl) manganese and H₂O / Burton B.B., Fabreguette F.H., George S.M. // Thin Solid Films. - 2009. - № 19. – P. 5658-5665.

20. Mattelaer F., Vereecken P. M., Dendooven J., Detavernier C. Deposition of MnO Anode and MnO₂ Cathode Thin Films by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition Using the Mn(thd)₃ Precursor / Mattelaer F., Vereecken P. M., Dendooven J., Detavernier C. // Chemistry of Materials. - 2015. – V. 27. - № 10. - P. 3628-3635.

21. Mattelaer F., Bosserez T., Ronge J., Martens J. A., Dendooven J., Detavernier C. Manganese oxide films with controlled oxidation state for water splitting devices through a combination of atomic layer deposition and post-deposition annealing // Rsc Advances. - 2016. - № 100. - C. 98337-98343.

22. Nieminen H. E. Intercalation of Lithium Ions from Gaseous Precursors into beta-MnO₂ Thin Films Deposited by Atomic Layer Deposition / Nieminen H. E., Miikkulainen V., Ritala M. // Journal of Physical Chemistry C. - 2019. - № 25. - P. 15802-15814.

23. Nilsen O. Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition / Nilsen O., Fjellvag H., Kjekshus A. // Thin Solid Films. - 2003. - Nov. - № 1-2. - P. 44-51.