

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

УДК 544.654

Греков
Игорь Александрович

Закономерности формирования и свойства
композитных материалов на основе оксидов переходных металлов

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание степени магистра
по специальности 1-41 80 01 «Микро- и нанoeлектроника»

Научный руководитель
Чубенко Евгений Борисович
кандидат технических наук, доцент

Минск 2023

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Чубенко Евгений Борисович,

Кандидат технических наук, доцент кафедры микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Галузо Валерий Евгеньевич,

кандидат технических наук, доцент кафедры проектирования информационно-компьютерных систем учреждения образования «Белорусский государственный экономический университет»

Защита диссертации состоится «24» января 2023 г. года в 9⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 114, тел.: 293-89-26, e-mail: kafme@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды переходных металлов считаются одним из наиболее интересных классов твердых тел, демонстрирующих разнообразие свойств, структур и приложений. В зависимости от структуры и состава, оксиды переходных металлов могут обладать как полупроводниковыми, так и диэлектрическими свойствами. Также, характеризуются наличием уникального набора одновременно электрофизических, оптических, магнитных и каталитических свойств, что удерживает актуальность их исследований на протяжении последних десятилетий. Многие из этих свойств сильно зависят от количества и типа дефектов получаемого материала (например, проводимость оксида цинка в большей степени определяется концентрацией вакансий кислорода), что, несмотря на очевидный недостаток, является одним из наиболее эффективных параметров управления свойствами оксидов переходных металлов.

Оксиды переходных металлов имеют широкий спектр применений. Используются в качестве электродов в электрохимических процессах, функциональных компонентов в технологически важных каталитических процессах, например, при селективном окислении, восстановлении и дегидрировании. Каталитические свойства оксидов переходных металлов определяются двумя основными факторами: эти оксиды существуют в различных кристаллографических формах с замкнутой стехиометрией с ионами металлов, обладающих разными валентными состояниями, и, с другой стороны, их поверхность легко окисляется и восстанавливается, что связано с высокой плотностью катионов и анионных вакансий.

Оксиды переходных металлов могут использоваться в запоминающих устройствах высокой плотности, оптических устройствах, пассивных дисплейных электродах, магнитных записывающих и голографических устройствах, топливных элементах, микроэлектронных схемах.

Для исследования были выбраны оксиды металлов переходной группы Ni, Co и Mn, вследствие их распространённости, дешевизны и отличных каталитических, магнитных и оптических свойств.

Диссертация проверена в системе «Антиплагиат». Процент оригинальности составляет 96,23 %.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Оксиды переходных металлов Co, Mn и Ni имеют широкий спектр применения в электронике благодаря их свойствам, например, их высокая электрохимическая ёмкость позволяет использовать электрохимических устройствах, таких как, электрохимические конденсаторы и аккумуляторы. Композитные материалы на основе оксидов переходных металлов изучались не столь широко. Однако полученные другими исследователями результаты с использованием в качестве парного материала оксида никеля, оксида марганца и оксида кобальта показали существенный рост электрохимической ёмкости по сравнению с чистыми оксидами этих же металлов. Композитный материал на основе оксида марганца и углерода показал высокую объёмную удельную ёмкость, что позволяет использовать его в очень компактных источниках электроэнергии. Композитный материал на основе оксида никеля и оксида кобальта показал высокую стабильность при циклической зарядке-разрядке, что может использоваться в литиевых батарейках. Это говорит о высоком потенциале композитных материалов на основе оксидов переходных металлов. Разработка и применение электрохимических методов для синтеза подобных композитных материалов актуальны в связи с простотой применения методов и низких финансовых затрат на материалы и оборудование.

Цель и задачи исследования

Целью работы является установление закономерностей формирования композитных материалов на основе оксидов переходных металлов Ni, Co и Mn методом электрохимического осаждения и исследование их структурных, оптических и электрохимических свойств для создания электрохимических устройств на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследование процесса формирования электрохимическим методом оксидов переходных металлов и композитных материалов на их основе;
- исследование структурных свойств полученных композитных материалов на основе оксидов переходных металлов методами оптической и растровой спектроскопии, рентгеновского микроанализа, рентгеновской дифрактометрии;
- исследование электрохимических свойств композитных материалов на основе оксидов переходных металлов;

- анализ полученных результатов, установление взаимосвязи электрохимических свойств и параметров режимов осаждения;

- оптимизация способов формирования оксидов переходных металлов и композитных материалов на их основе для улучшения их характеристик;

- разработка рекомендаций по использованию полученных результатов для их применения в области конструирования электрохимических устройств.

Объектом исследования являются композитные материалы на основе оксидов переходных металлов Ni, Co, Mn.

Предметом исследования являются электрохимические свойства композитных материалов на основе оксидов переходных металлов Ni, Co, Mn.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-41 80 01 «Микро- и наноэлектроника».

Информационная база исследования сформирована на основе научно-технической литературы, открытой информации, технических нормативно-правовых актов, сведений из электронных ресурсов, а также материалов научных конференций и семинаров.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей формирования тонких пленок оксидов переходных металлов толщиной до 500 – 610 нм электрохимическим методом в водных растворах электролита, обладающих развитой морфологией, однородностью и демонстрирующих высокую электрохимическую емкость.

Практическая значимость состоит в определении технологических параметров процесса получения тонких пленок оксидов переходных металлов, позволяющих получать высокие значения электрохимической емкости, являющейся важным параметром для создания устройств накопления энергии.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Структура, степень кристаллизации и адгезия к подложке тонких пленок оксидов переходных металлов – кобальта, марганца и никеля – при осаждении из водных растворов электролита контролируется кислотностью раствора и присутствием веществ, улучшающих смачивание поверхности, таких как изопропиловый спирт, что позволяет формировать покрытия из данных оксидов толщиной до 500 нм,

состоящие из пластинчатых кристаллов размером до 100 нм и демонстрирующих высокую адгезию к поверхности кремниевой подложки при концентрации соответствующей соли металла 0,1-1 молей, температуре 20-80 °С и кислотности pH = 7.

2. Удельная электрохимическая емкость электрода на основе пленки Co_3O_4 , сформированной электрохимическим методом в водных растворах электролита на основе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, изопропилового спирта и температуре 80 °С, составляет 14,76 Ф/г, в то время как удельная электрохимическая емкость пленки NiO, полученной в без спиртовом растворе на основе NiCl_2 и KCl при температуре 40 °С составляет 1634,08 Ф/г, что обусловлено максимальной удельной площадью поверхности, достигнутой для каждого типа пленок полупроводниковых оксидов в пределах параметров выбранных режимов электрохимического осаждения и электролитов.

Апробация диссертации и информации об использовании ее результатов

Результаты исследований, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на 58-й научной конференции студентов, магистрантов и аспирантов БГУИР (18 – 22 апреля 2022 г.). Результаты работы использованы при выполнении задания 2.2 ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций» подпрограммы «Опто- и СВЧ-электроника» «Фотоэлектрохимические преобразователи энергии на основе тонких пленок и гетероструктур из оксида цинка» (ГБЦ 21-3042, № г/р 20212321).

Публикации

По материалам диссертации опубликована 1 статья в рецензируемом научно-техническом журнале и 1 доклад в материалах научных конференций. Общий объем публикаций составляет 1 авторский лист.

Структура и объем диссертации

Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложения. Общий объем диссертации – 60 страниц. Работа содержит 31 рисунок.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определены основные направления исследований, а также даётся обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В общей характеристике работы сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В первой главе магической диссертации проведён обзор предметной области, а именно – рассмотрены оксиды переходных металлов, их свойства и методы получения

Во второй главе рассмотрены метод подготовки подложек для электрохимического осаждения, так же методы анализа образцов с помощью рамановской спектроскопии, сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

В третьей главе описаны использованные режимы электрохимического синтеза оксидов переходных металлов Co, Mn и Ni, и приведены исследования структуры и рамановской спектроскопии полученных плёнок. Установлено, что с помощью электрохимического метода можно получать тонкие плёнки оксидов данных металлов при правильном выборе концентрации раствора, его состава, температуры осаждения и плотности тока. Большинство получаемых плёнок состоит из пластинчатой структуры, а некоторые из пузырчатой

В четвёртой главе изучены электрохимические свойства, а именно электрохимическая ёмкость, получаемых плёнок оксидов переходных металлов Ni, Co и Mn с помощью трёхэлектродной ячейки. Установлено, что электрохимическая ёмкость оксида кобальта равно 14,76 Ф/г, а оксида никеля – 1634,08 Ф/г.

В приложении приведён скриншот отчёта о проверке диссертации в системе «Антиплагиат». Оригинальность составила 96,23 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью данной магистерской диссертации являлось исследование закономерностей формирования электрохимическим методом тонких плёнок оксидов переходных металлов Ni, Co, Mn на полупроводниковые подложки и изучение структуры и морфологии полученных слоев. В процессе выполнения данной работы были успешно синтезированы тонкие плёнки. Было установлено влияние температуры на качество получаемых плёнок. В случае марганца и кобальта с уменьшением температуры качество плёнок падало, а с никелем наоборот – улучшалось. С помощью рамановской спектроскопии и XRD-анализа было подтверждено, что полученные плёнки являются оксидами Ni, Co и Mn. С помощью сканирующего электронного микроскопа была изучена структура и морфология полученных плёнок. Исходя из экономических расчётов, данное исследование не требует больших денежных затрат, а полученные результаты соответствуют современным требованиям к НИР.

Благодаря данному исследованию, можно дёшево получать тонкие и качественные плёнки оксидов переходных металлов электрохимическим методом. Данные плёнки можно использовать в литиевых батарейках и суперконденсаторах; на основе тонких плёнок оксидов переходных металлов можно получать малоизученные гетероструктуры.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

1-А. Греков, И.А. Формирование и электрохимические свойства пленок оксидов никеля и кобальта / И.А. Греков, К.О. Янушкевич, Е.Б. Чубенко, В.П. Бондаренко // Доклады БГУИР. – 2022. – Т. 20, № 3. – С. 5–12.

2-А. Греков, И.А. Электрохимический синтез тонких плёнок оксидов никеля и кобальта для устройств накопления энергии / И.А. Греков, Е.Б. Чубенко // 58-я научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов БГУИР (Минск, 18 – 22 апреля, 2021). – Мн.: БГУИР, 2021. – С. 19–24.