

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 9<sup>00</sup> 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](mailto: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 десятков лет. 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 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  $\text{NiCl}_2$  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.