

PACS numbers: 52.77.Dq, 61.05.cp, 68.37.Hk, 68.55.J-, 81.05.U-, 81.15.Cd, 81.70.Jb

Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою

Г. С. Корнющенко, С. Т. Шевченко, В. В. Наталіч, В. І. Перекрестов

*Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2,
40007 Суми, Україна*

У роботі проведено аналізу фізичних передумов формування конденсатів у вигляді пористих наносистем. На основі технологічного підходу, основаного на самоорганізації малих відносних пересичень осаджуваної пари, одержано пористі наносистеми Zn і Ni, яких у подальшому використано в якості прекурсорів для нанесення пористого турбостратного графіту. На першому етапі на лабораторному склі формувалися прекурсори у вигляді пористих наносистем Ni або Zn. На другому етапі наносилися конденсати вуглецю шляхом розпорощення графіту. Усі вуглецеві конденсати було сформовано на базових пористих структурах Zn і Ni за однакових технологічних параметрів ($p_{Ar} = 7$ Па і $P_w = 80$ Вт). Це дало змогу визначити вплив матеріалу та структурно-морфологічних характеристик прекурсорів на структуроутворення вуглецевих шарів. Ефективна товщина вуглецевих шарів складала приблизно 12–15 мкм. Показано, що різна морфологія пористих прекурсорів цинку майже не впливає на подальше структуроутворення пористих наносистем вуглецю. Разом з тим, при переході до прекурсорів у вигляді пористих систем Ni структура конденсатів вуглецю має більш розвинену на нанорівні пористість. За допомогою растрової електронної мікроскопії, методи енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та рентгенофазової аналізи проведено комплексні дослідження одержаних пористих композитів C/Zn і C/Ni. Показано, що на локальних ділянках нарощуваного турбостратного графіту створюються передумови для зародження та росту вуглецевих наностінок, волокон або діамантових включень. Зроблено висновок про можливість використання викладеного в роботі технологічного підходу для створення електрод літій-йонних акумуляторів.

In this paper, the physical preconditions for the condensate formation in the form of porous nanosystems are analysed. Porous Zn and Ni nanosystems are obtained using a technological approach based on self-organization of low relative supersaturations of deposited vapours. Then, these layers

are further used as precursors for the deposition of porous turbostratic graphite. At the first stage, precursors in the form of porous Ni or Zn nanosystems are formed on laboratory glass. At the second stage, carbon condensate is deposited by graphite sputtering. All carbon condensates are formed on the base porous Zn and Ni structures at the same technological parameters ($p_{Ar} = 7$ Pa and $P_w = 80$ W) that allows determining the effect of the material and structural–morphological characteristics of precursors on the structure formation of the carbon layers. The effective thickness of the carbon layers is of approximately 12–15 μm . As shown, the different morphology of porous zinc precursors has almost no effect on the further structure formation of the porous carbon nanosystems. At the same time, at the transition to precursors in the form of porous Ni systems, the structure of carbon condensates has a more developed porosity at the nanoscale. Comprehensive investigation of the obtained porous C/Zn and C/Ni composites is carried out using scanning electron microscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, and x-ray phase analysis. As shown, in the local areas of accumulated turbostratic graphite, the preconditions for the nucleation and growth of carbon nanowalls, fibres, or diamond inclusions are formed. It is concluded that the technological approach discussed in the paper can be used to create electrodes of lithium-ion batteries.

Ключові слова: пористі наноструктури, магнетронне розпорошення, вуглецеві наносистеми, самоорганізація, турбостратний графіт.

Key words: porous nanostructures, magnetron sputtering, carbon nanosystems, self-organization, turbostratic graphite.

(Отримано 25 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Розвиток портативної цифрової електроніки, електромобільного транспорту та відновлювальної енергетики приведе в ряд глобальних проблему підвищення ефективності роботи літій-йонних акумуляторів (ЛІА). На сьогодні в комерційно доступних ЛІА найбільш часто використовують в якості анод графіт, який визначає їхню питому ємність на рівні 372 мА·год/г [1]. До одних із недоліків ЛІА слід віднести руйнування вуглецевих електрод внаслідок циклічного процесу зарядження/розрядження. Зазначена деструкція електрод визначається інтеркаляцією йонів Літїю у гексагональний графіт, що призводить до розбухання та руйнування останнього [2, 3]. Один із варіантів вирішення проблеми деградації графітових електрод ґрунтується на залученні інженерії нановуглецевих матеріалів [4–6] з використанням плазмохімічних метод [4–10]. Можна стверджувати, що в цьому випадку на поверхню нарощування конденсату діють хемічно та фізично активні середовища і, як наслідок, конденсація відбува-

ється за умов наближення до термодинамічної рівноваги [11].

До одних із перспективних наносистем вуглецю, що можуть бути використані в ЛІА, слід віднести турбостратний графіт (ТГ) [12]. Найчастіше ТГ складається з окремих кластерів, що мають 3–5 графенових шарів. При цьому структура кластерів ТГ відрізняється від кристалічних зерен звичайного графіту тим, що паралельні графенові прошарки зміщені один відносно одного не регулярно, як у графіті, а хаотично, або розвернуті на деякий кут навколо перпендикулярної до графенових шарів осі. При цьому паралельність графенових шарів у кластерах зберігається. Таке розміщення атомів Карбону в кластерах є двовимірним упорядкованим або турбостратним. Важливо зазначити, що середня віддаль між графенами в ТГ більша на 0,06 Å, аніж у звичайному графіті [12]. З цих причин інтеркаляція йонів Літію в ТГ буде приводити до меншого розбухання та подальшого руйнування анод ЛІА. При цьому в кластерах ТГ атоми Карбону на краях графенів реалізують міцні хемічні зв'язки з сусідніми графеновими площинами, що є передумовою механічної стійкості ТГ.

На даний час також набуває розвитку синтез нановуглецевих матеріалів для ЛІА з використанням прекурсорів або створення композитів з кількома складовими. В цьому випадку в якості додаткового параметра, що впливає на структуроутворення нановуглецевих шарів, виступає попередньо нанесений на підкладку прекурсор з певними структурно-морфологічними характеристиками [13, 14]. Вибір матеріалу для прекурсорів не в останню чергу пов'язаний з існуванням на сьогодні технологій з одержання шарів із розвиненою поверхнею, що є передумовою для подальшого формування пористих наносистем вуглецю. Таким чином, один з можливих напрямів підвищення функціональних можливостей ЛІА пов'язаний з використанням анод на основі ТГ. При цьому для розширення спектру структурно-морфологічних форм нановуглецевих анод в окремих випадках використовують попередньо нанесені на підкладки пористі прекурсори. Виходячи з зазначеного вище, основна мета роботи полягає у вивченні процесів структуроутворення композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою складовою на основі ТГ.

2. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ СТРУКТУР У НАБЛИЖЕНИХ ДО ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ СИСТЕМАХ «ПЛАЗМА–КОНДЕНСАТ»

Добре відомо, що при мінусових температурах і високих відносних пересиченнях водяної пари у повітрі на поверхнях навколишнього середовища може утворитися суцільна льодяна плівка. В той же час, за умов критично малих відносних пересичень, на

поверхнях предметів формується пориста паморозь із широким спектром структурно-морфологічних характеристик. Оскільки рівноважний тиск пари води за однакових температурних умов на десятки порядків перевищує рівноважний тиск металів і, тим більше, графіту, одержати пористі структури або «паморозь» останніх достатньо складно. Очевидно, що в цьому випадку необхідно в стаціонарних умовах конденсувати пари металів із наднизькими відносними пересиченнями ξ , що визначаються виразом

$$\xi = (p_a - p_e) / p_e, \quad (1)$$

де p_a — поточний тиск пари, що конденсується, а рівноважний тиск p_e визначається співвідношенням

$$p_e = \Theta \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (2)$$

де E_d — середня енергія десорбції адатомів, Θ — коефіцієнт, що визначається температурою ростової поверхні та параметрами, які залежать від фізичних особливостей конденсовуваної речовини [15].

В якості критерія наближення системи «пара–конденсат» до термодинамічної рівноваги також може виступати малість величини зміни хемічного потенціалу атомів $\Delta\mu$ при їхньому переході у конденсований стан. При цьому відносно пересичення ξ і $\Delta\mu$ пов'язані між собою виразом [15]

$$\Delta\mu \cong k_B T_c \xi. \quad (3)$$

Разом з тим, за умов незначних відхилів від рівноваги для системи «плазма–конденсат»

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)(p_a - p_e) - (S_v - S_c)(T_p - T_c), \quad (4)$$

де Ω_v і Ω_c — питомі об'єми, що припадають на один атом у несконденсованому та сконденсованому станах відповідно, S_v і S_c — ентропії атомів у плазмі та конденсаті відповідно, $\Delta p = p_a - p_e$ — відхили тиску осаджуваного потоку атомів p_a від рівноважного значення p_e ; $\Delta T = T_p - T_c$ — відхил температури плазми T_p від рівноважного значення або температури ростової поверхні T_c [16].

Проаналізуємо вплив плазми безпосередньо над поверхнею нарощування конденсату на відносно пересичення або $\Delta\mu$. Перш за все, зі співвідношення (4) можна зробити висновок про пониження $\Delta\mu$ за рахунок підвищеного значення температури плазми T_p

або енергії складових плазми. В роботі нами використано магнетронне розпорошення речовин за умови підвищеного тиску робочого газу (Ar) $\cong 5-8$ Па. Такі умови визначають термалізацію та відповідне усереднення енергії розпорошених атомів на рівні декількох одиниць еВ [17, 18]. Оскільки енергія термічно випарованих атомів складає лише десяті долі еВ, можна говорити про пониження ймовірності термічної акомодатії адатомів при переході до системи «плазма–конденсат». Слід також зауважити, що в системі «плазма–конденсат» можлива безпосередня передача енергії від частинок плазми до адатомів, а також відбувається додатковий розігрів ростової поверхні. Зазначені фізичні процеси стимулюють ревіпарування адатомів і, як наслідок, E_d у співвідношенні (2) понижують до ефективного значення E_{def} [19, 20]. Іншими словами,

$$E_{def} = E_d - \delta E, \quad (5)$$

де δE — стохастична величина пониження енергії десорбції, яка характеризується дисперсією $\sigma_E^2 \equiv \overline{(\delta E - \langle \Delta E \rangle)^2}$ і має середнє значення, що визначається співвідношенням для $\langle \Delta E \rangle$ [11]:

$$\langle \Delta E \rangle = k_B T_c \ln \left(1 + \frac{(S_v - S_c)(T_p - T_c)}{\Theta(\Omega_v - \Omega_c)} \exp\left(\frac{E_d}{k_B T_c}\right) \right). \quad (6)$$

Таким чином, пониження енергії десорбції до ефективного значення, згідно зі співвідношенням (2), підвищує p_e і, відповідно, наближає систему «плазма–конденсат» до термодинамічної рівноваги. Крім того, зазначене вище усереднення енергії розпорошених атомів за підвищених тисків робочого газу спричиняє пониження дисперсії σ_E^2 і, як наслідок, підвищення стаціонарності процесу конденсації.

Раніше нами встановлено [11, 21–22], що за умов Вольмера–Вебера перехід від конденсації суцільних плівок до прояву просторово-розподіленої селективності зародження та росту конденсату відбувається при $\xi < 0,1-0,5$. Разом з тим, згідно з (1), при достатньо низьких і незмінних у часі відносних пересиченнях тиск осаджуваної пари p_a пропорційний рівноважному тиску p_e , що пояснює високу швидкість формування водяної паморозі. Виходячи з цього, можна стверджувати, що швидкість нарощування пористих систем за малих значень ξ буде вища в системі «плазма–конденсат», аніж у системі «пара–конденсат».

Коротко розглянемо причини формування пористих систем поблизу термодинамічної рівноваги. Спочатку зазначимо, що мала

поверхнева густина адатомів при наближенні до термодинамічної рівноваги виключає флюктуаційне об'єднання їх у закритичні зародки. Виходячи з цього, конденсація можлива тільки при закріпленні окремих адатомів на ростовій поверхні. Разом з тим, за умови відсутності конденсації ($\xi = 0$) і при підстановці (2) в (1) можна одержати вираз для критичної енергії десорбції E_c в наступному вигляді:

$$E_c = k_B T_c \ln \frac{P_a}{\Theta}. \quad (7)$$

Фізичний зміст енергії E_c полягає в тому, що вона розділяє весь спектр можливих енергій десорбції, які притаманні різним активним центрам ростової поверхні, на дві частини. Так, за умови $E_{def} > E_c$ відбувається закріплення адатомів на відповідних активних центрах і, навпаки, при $E_{def} < E_c$ на активних центрах адатоми не закріплюються. Згідно з виразом (7), при підвищенні температури ростової поверхні T_c або при відповідному зменшенню ξ відбувається підвищення E_c . Це, в свою чергу, зменшує поверхневу густина активних центрів ростової поверхні, на яких можливе закріплення адатомів. Таким чином, формування конденсатів відбувається виключно за рахунок закріплення окремих адатомів на активних центрах з підвищеною енергією десорбції ($E_{def} > E_c$). В цьому випадку процеси нуклеації за умов Вольмера–Вебера та подальший ріст конденсату характеризуються добре вираженим проявом просторово-розподіленої селективності, тобто формуванням пористих структур.

3. МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ КОМПОЗИТИВ C/Ni І C/Zn

Для одержання пористих наносистем нами було розроблено технологічний підхід [19], що пов'язаний з конденсацією зворотніх дифузійних потоків розпорошеної магнетроном речовини. Схематичне зображення перетину магнетронного розпорошувача, в заглибленні середньої частини якого знаходиться підкладинка, наведено на рис. 1.

Особливості формування конденсатів на підкладинках, що розміщені в заглибленні магнетронного розпорошувача, задовольняють усі викладені вище фізичні передумови формування пористих наносистем. Так, в цьому випадку конденсат на підкладинці Z перебуває під негативним потенціалом магнетрона, що визначає дію плазми на ростову поверхню і, як наслідок, понижує енергію десорбції та ξ . При цьому стаціонарність процесу конденсації та відтворюваність структурно-морфологічних характеристик забезпечуються нелінійно пов'язаними між собою T_c , ξ та по-

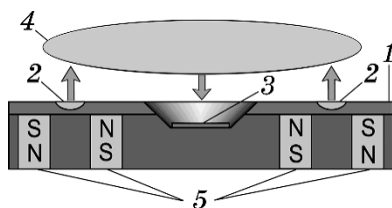


Рис. 1. Схематичне зображення перетину магнетронного розпорошувача з розміщеною в ньому підкладинкою 3 (1 — мішень речовини, що розпорошується, 2 — зона ерозії, 4 — зона повної термалізації розпорошених атомів, 5 — магнетна система).¹

током осаджуваної речовини. Важливе значення в таких зв'язках відіграє підвищений тиск робочого газу, в якості якого нами було використано Ar. Так, при $p_{Ar} = 5-8$ Па розпорошені атоми, маючи малу довжину вільного пробігу [18], повністю термалізуються в зоні 4, а потім частина з них в йонізованому стані під дією електричного поля дрейфує в область розташування підкладинки 3 (див. рис. 1). Таким чином, з підвищенням підведеної до магнетронного розпорошувача потужності збільшується потік осаджуваної речовини і водночас дія підвищеного потоку йонів плазми на ростову поверхню підвищує її температуру T_c . Накопичення розпорошеної речовини біля підкладинки та нелінійний зв'язок між осаджуваним потоком речовини і T_c визначають самоорганізацію низьких стаціонарних пересичень. В свою чергу, самоорганізація є передумовою відтворюваності структурно-морфологічних характеристик одержаних пористих наносистем навіть при зміні p_{Ar} та потужності магнетронного розпорошувача P_w у певних зонах [23]. Більш детально фізичні процеси самоорганізації за малих ξ та відповідний математичний модель викладено нами в [19].

Як показали попередні дослідження, за наявності в робочому газі деякої критичної концентрації хемічно активних домішок (водню, кисню або азоту) формуються суцільні плівки гідридів, оксидів або нітридів металів. Маючи це на увазі, в якості робочого газу ми використовували Ar, глибоко очищений за методикою [24].

За викладеною вище методикою одержання композитів відбувалося в два етапи. На першому з них на лабораторному склі формувалися прекуртори у вигляді пористих наносистем Ni або Zn, а потім шляхом розпорошення графіту наносилися конденсати вуглецю.

Структурно-морфологічні характеристики досліджувалися за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ) на приладі Inspect S50-B з використанням EDX-аналізи, а дослідження фа-

зового стану конденсатів проводилося за допомогою приладу ДРОН-4.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРИСТИХ НАНОСИСТЕМ Zn I Ni, А ТАКОЖ КОМПЗИТИВ C/Zn I C/Ni

На рисунку 2 представлено РЕМ-зображення структури пористих систем Zn (*a*, *б*) та Ni (*в*). Різні за морфологічними характеристиками конденсати Zn були одержані при $p_{Ar} = 6$ Па і $P_w = 50$ Вт (*a*) та $p_{Ar} = 8$ Па і $P_w = 20$ Вт (*б*), а пористі шари Ni формувалися при $p_{Ar} = 5$ Па і $P_w = 60$ Вт (*в*).

Ефективна товщина шарів складала величину $\cong 50$ мкм для Zn і $\cong 10$ мкм для Ni. Зміна технологічних умов формування конденсатів цинку приведе до переходу від структур на основі нанониток до формування пористості на основі об'ємних кристалів (див. рис. 2, *a*, *б*). Аналіза наведених на рис. 2 структур при різ-

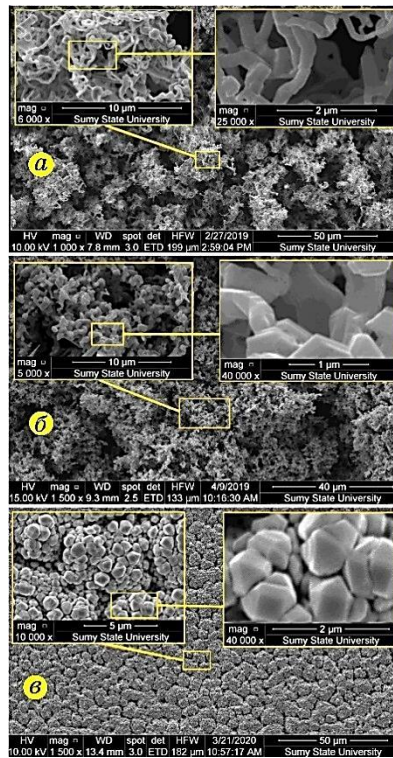


Рис. 2. Структурно-морфологічні характеристики пористих конденсатів Zn, одержаних при: $P_w = 50$ Вт і $p_{Ar} = 6$ Па (*a*), $P_w = 20$ Вт і $p_{Ar} = 8$ Па (*б*), а також конденсатів Ni, одержаних при $p_{Ar} = 5$ Па і $P_w = 60$ Вт (*в*).²

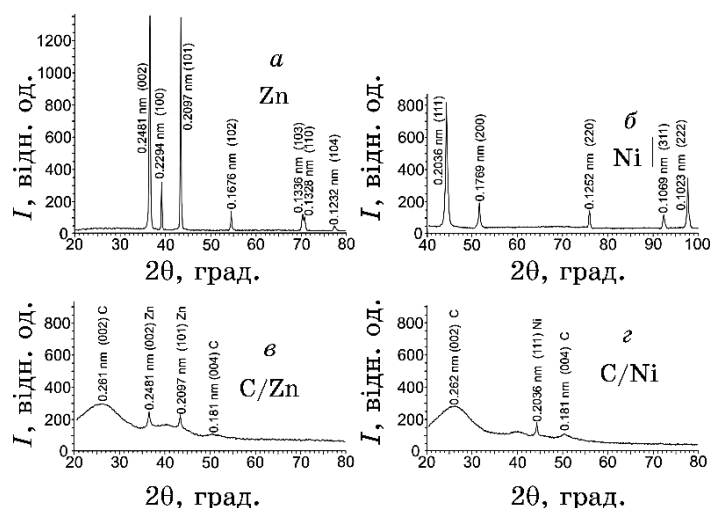


Рис. 3. Результати рентгенофазової аналізи пористих систем Zn (а) і Ni (б), а також композитів C/Zn (в) і C/Ni (г).³

них збільшеннях вказує на добре виражену їхню пористість як на мікро-, так і на нанорівні. При цьому наявність огранювання структурних фрагментів свідчить про їхню монокристалічну будову.

Рентгенофазова аналіза пористих систем, зображення яких представлено на рис. 2, вказує на формування кристалічних фаз на основі ГЦП- і ГЦК-фаз з параметрами, що відповідають Zn та Ni (рис. 3, а, б). При цьому зміна форми та розмірів структурних фрагментів пористих систем Zn (див. рис. 2, а, б) не впливає на результати рентгенофазових досліджень. Також звертає на себе увагу добре виражена текстура росту конденсатів Ni (див. рис. 3, б), за якої (111)Ni \parallel площині підкладки.

При конденсації в умовах, наближених до термодинамічної рівноваги, така текстура пояснюється найбільш щільним пакуванням (111)Ni, що визначає підвищену енергію десорбції адатомів з цієї кристалографічної площини. За цих умов габітуси ГЦК-кристалів також переважно формуються на основі (111) і споріднених до неї інших площин [19]. При цьому (111)Ni можуть виступати в якості каталізаторів для формування графіту або графенових шарів [25, 26], що, певною мірою, визначав вибір пористих структур Ni в якості прекурсора для подальшого нарощування вуглецю.

Усі вуглецеві конденсати були сформовані на базових пористих структурах Zn та Ni за однакових технологічних параметрів ($p_{Ar} = 7$ Па і $P_w = 80$ Вт). Це уможливило визначити вплив матері-

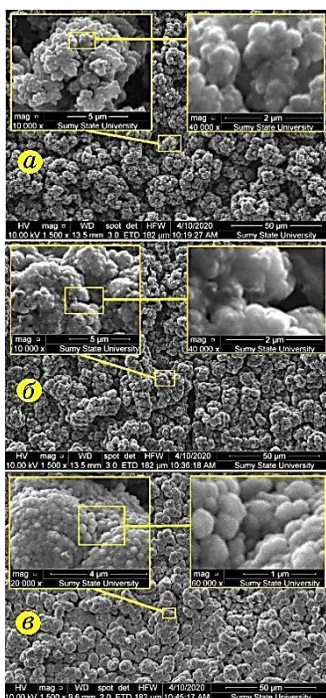


Рис. 4. РЕМ-зображення поверхні вуглецевих конденсатів, що одержані на цинкових пористих системах (*a* — в якості прекурсора використано пористу систему Zn, яку представлено на рис. 2, *a*; *b* — в якості прекурсора використано пористу систему Zn, яку представлено на рис. 2, *b*) та на пористому Ni (*c*).⁴

ялу та структурно-морфологічних характеристик прекурсорів на структуроутворення вуглецевих шарів. Ефективна товщина вуглецевих шарів складала приблизно 12–15 мкм. За представленими на рис. 4, *a*, *b* РЕМ-зображеннями можна зробити висновок про майже відсутній вплив на структуроутворення вуглецевих конденсатів структури цинкових прекурсорів. Разом з тим, як показують РЕМ-дослідження із великими збільшеннями, структура конденсатів С, вирощених на Ni, на нанорівні має більш розвинену поверхню (див. рис. 4, *c*). Слід зауважити, що співставлення морфології пористих систем С із різними збільшеннями уможлиблює говорити про самоподібність структурних форм. У свою чергу це свідчить про фрактальну будову пористих систем С.

Детальні РЕМ-дослідження поверхні композитів С/Zn дали змогу виявити більш яскраві на загальному фоні включення (див. рис. 5). Формування такого контрасту є наслідком понижених значень роботи виходу вторинних електронів. При цьому до-

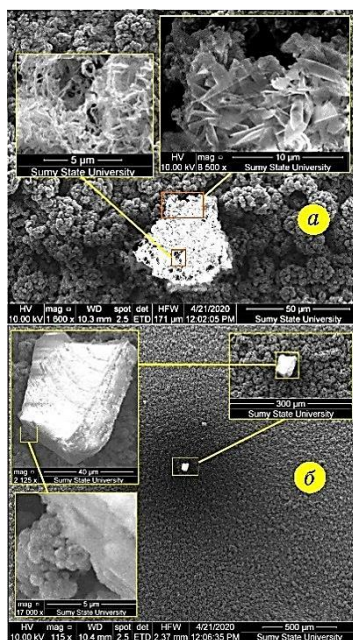


Рис. 5. РЕМ-дослідження структури включень в композитах С/Зn.⁵

слідження включень із великими збільшеннями показали, що вони в окремих випадках є неоднорідними за структурою, тобто мають у своєму складі наностінки (C_H) або нановолокна вуглецю (див. рис. 5, а). Із літературних джерел відомо [27–29], що C_H здебільшого мають товщину у 3–10 нм і представляють собою рентгеноаморфний або кристалічний матеріал з високим потенціалом використання в якості автокатод. Найімовірніше, у нашому випадку нановолокна представляють собою скручені в трубки наностінки.

Слід зауважити, що такі включення за дії на них електронів РЕМ не накопичують негативний заряд і, відповідно, не створюють навколо себе темний фон. Разом з тим, є більш яскраві включення, які за дії на них пучка електронів поступово накопичують на собі їхній заряд. Наявність таких включень легко виявити за їхнього яскравого свічення на добре вираженому темному фоні (див. рис. 5, б). В цьому випадку включення поєднують в собі високі діелектричні й емісійні характеристики, що уможлиблює зробити припущення про їхнє діамантове походження. Вуглецеве походження включень і відповідне локальне формування алотропних модифікацій вуглецю підтверджується їхнім елементним складом. Так, EDX-дослідження елементних складів включень свідчать про те, що їхню основу складає вуг-

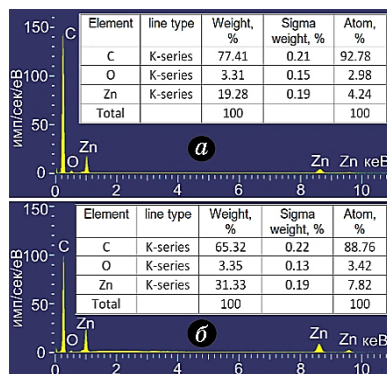


Рис. 6. EDX-дослідження елементного складу локальних ділянок композитів C/Zn, що мають включення у вигляді наностінок (а) і діаманто-ву фазу (б).⁶

лець (див. рис. 6), а присутність у спектрах піків Оксигену та Цинку пояснюється адсорбцією води на розвиненій поверхні пористого вуглецю та наявністю прекурсора із Zn.

Разом з тим рентгенофазові дослідження композитів C/Zn і C/Ni показують, що поряд з окремими дифракційними максимумами Zn і Ni на рентгенограмах присутні характерні для турбостратного графіту достатньо розмиті максимуми (002) і (004) (див. рис. 3, в, з).

Присутність в одержаних наносистемах різних алотропних модифікацій вуглецю можна пояснити наближенням умов конденсації до термодинамічної рівноваги, що є передумовою для формування значної шерсткості ростової поверхні. За цих умов в системі «плазма–конденсат» дія плазмових потоків на локальні ділянки ростової поверхні з часом буде змінюватися по-різному.

Наприклад, навколо виступаючих частин ростової поверхні напруженість електричного поля буде мати більш високі значення і, як наслідок, дія йонних потоків плазми також буде підвищеною. З цих причин у різних місцях ростової поверхні буде підвищуватися локальна температура та відповідним чином змінюватися положення критичної енергії E_c в спектрі можливих енергій десорбції. Зазначені особливості зміни умов конденсації на локальному рівні й приводять до зародження та росту того чи іншого алотропу.

4. ВИСНОВКИ

В роботі розглянуто передумови переходу від формування суцільних плівок за високих пересичень пари, що конденсується,

до структуроутворення пористих систем при відповідних наднизьких відносних пересиченнях. Використання технологічних умов, що базуються на самоорганізації низьких пересичень, дає змогу відтворювано формувати пористі системи Zn і Ni та композитів C/Zn і C/Ni з різними структурно-морфологічними характеристиками. Показано, що різна морфологія пористих прекурсорів Zn не впливає на подальше структуроутворення пористих наносистем вуглецю у вигляді ТГ. При цьому встановлено, що на деякому етапі формування пористого ТГ на локальних ділянках ростової поверхні створюються передумови для зародження та росту вуглецевих наностінок, нановолокон або діамантових включень. При переході до прекурсорів у вигляді пористих систем Ni відбувається формування пористих наносистем ТГ з більш розвиненою на нанорівні пористістю. Узагальнення викладених у роботі результатів формування пористих систем металів і вуглецю уможливорює передбачати перспективу використаного технологічного підходу для створення електродів для ЛІА.

ПОДЯКА

Роботу виконано за підтримкою Міністерства освіти і науки України (проект 0119U100763 «Закономірності формування нанопористих ZnO, C, C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів»).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. Eftekhari, *Energy Storage Mater.*, **7**: 157 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.009>
2. E. A. Chudinov, S. A. Tkachuk, and V. S. Shishko, *Fundamental Research*, **12**: 385 (2011) (in Russian); E. A. Чудинов, С. А. Ткачук, В. С. Шишко, *Технические науки*, **12**: 385 (2011).
3. E. V. Kuzmina, L. R. Dmitrieva, A. F. Gabdullin, E. V. Karaseva, T. R. Prosochkina, and V. S. Kolosnytsin, *Bashkir Chemistry Journal*, **25**: 86 (2018) (in Russian); E. В. Кузьмина, Л. Р. Дмитриева, А. Ф. Габдуллин, Е. В. Карасева, Т. Р. Просочкина, В. С. Колосницын, *Баш. хим. ж.*, **25**: 86 (2018); <https://doi.org/10.17122/bcj-2018-2-86-93>
4. S. Xin, Y. G. Guo, and L. J. Wan, *Acc. Chem. Res.*, **45**: 1759 (2012); <https://doi.org/10.1021/ar300094m>
5. S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J. G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, and G. Cao, *Nano Energy*, **1**: 195 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.006>
6. *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries* (Eds. Y. Abu-Lebdeh and I. Davidson) (Boston, MA: Springer: 2013); <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7>
7. V. A. Krivchenko, D. M. Itkis, S. A. Evlashin, D. A. Semenenko,

- E. A. Goodilin, A. T. Rakhimov, A. S. Stepanov, N. V. Suetin, A. A. Pilelsky, and P. V. Voronin, *Carbon*, **50**: 1438 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.042>
8. M. Hiramatsu, K. Shiji, H. Amano, and M. Hori, *Appl. Phys. Lett.*, **84**: 4708 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1762702>
 9. D. S. Su, *ChemSusChem.*, **2**: 1009 (2009); <https://doi.org/10.1002/cssc.200900046>
 10. D. S. Su and R. Schlögl, *ChemSusChem.*, **3**: 136 (2010); <https://doi.org/10.1002/cssc.200900182>
 11. Yu. O. Kosminska and V. I. Perekrestov, *Diam. Relat. Mater.*, **85**: 37 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.032>
 12. G. A. Glushchenko, N. V. Bulina, P. V. Novikov, G. N. Bondarenko, and G. N. Churilov, *Tech. Phys. Lett.*, **29**: 933 (2003); <https://doi.org/10.1134/1.1631368>
 13. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, and R. Fasel, *Nature*, **466**: 470 (2010); <https://doi.org/10.1038/nature09211>
 14. L. Zhi, Y. S. Hu, B. E. Hamaoui, X. Wang, I. Lieberwirth, U. Kolb, J. Maier, and K. Müllen, *Adv. Mater.*, **20**: 1727 (2008); <https://doi.org/10.1002/adma.200702654>
 15. *Handbook of Thin Film Technology* (Eds. L. I. Maissel and R. Glang) (New York: McGraw-Hill Book Company: 1970); *Технология тонких пленок* (Ред. Л. Майселл, Р. Гленг) (Москва: Советское радио:1977), т. **1** (пер. з англ.); [Handbook Of Thin Film Technology \(Maissel & Glang\) : Maissel, Gland : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive](#)
 16. A. A. Chernov, E. Givargizov, Kh. S. Bagdasarov, V. A. Kuznetsov, and L. M. Demianets, *Sovremennaya Kristallografiya. Obrazovanie Kristallov* [Modern Crystallography. Crystal Formation] (Moscow: Nauka: 1980) (in Russian); A. A. Чернов, Е. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. М. Демьянец, *Современная кристаллография. Образование кристаллов* (Наука: Москва: 1980).
 17. *Reactive Sputter Deposition* (Eds. D. Depla and S. Mahieu) (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 2008); <https://doi.org/10.1007/978-3-540-76664-3>
 18. A. A. Mokrenko, Yu. O. Kosminska, and V. I. Perekrestov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **2**: 40 (2010) (in Russian); A. A. Мокренко, Ю. А. Косминская, В. И. Перекрестов, *Журнал нано- электрон. физ.*, **2**: 40 (2010).
 19. V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Y. O. Kosminska, and A. A. Mokrenko, *Phys. Lett. A*, **373**: 3386 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.07.032>
 20. V. I. Perekrestov, Y. O. Kosminska, A. A. Mokrenko, I. N. Kononenko, and A. S. Korniyushchenko, *Vacuum*, **86**: 111 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.05.003>
 21. V. I. Perekrestov, A. V. Koropov, and S. N. Kravchenko, *Phys. Solid State*, **44**: 1131 (2002) (in Russian); В. И. Перекрестов, А. В. Коропов, С. Н. Кравченко, *Физика твердого тела*, **44**: 1131 (2002).
 22. V. I. Perekrestov, A. S. Korniyushchenko, and Y. O. Kosminska, *Phys. Solid State*, **50**: 1304 (2008) (in Russian); В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, *Физика твердого тела*, **50**: 1304 (2008).

23. A. S. Korniyushchenko, A. H. Jayatissa, V. V. Natalich, and V. I. Perekrestov, *Thin Solid Films*, **604**: 48 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.tsf.2016.03.017>
24. V. I. Perekrestov and S. N. Kravchenko, *Instrum. Exp. Tech.*, **45**: 404 (2002); <https://doi.org/10.1023/A:1016083909330>
25. G. Odahara, S. Otani, C. Oshima, M. Suzuki, T. Yasue, and T. Koshikawa, *Surf. Sci.*, **605**: 1095 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.03.011.0>
26. J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I. I. Oleynik, and M. Batzill, *Nano Lett.*, **11**: 518 (2011); <https://doi.org/10.1021/nl103383b>
27. A. F. Belyanin, V. V. Borisov, S. A. Daghetsyan, S. A. Evlashin, A. A. Pilevsky, and V. A. Samorodov, *Materials of Electronics*, **6**: 34 (2017); <https://doi.org/10.15222/TKEA2017.6.34>
28. Y. Tzeng, C.-L. Chen, Y.-Y. Chen, and C.-Y. Liu, *Diam. Relat. Mater.*, **19**: 201 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.08.005>
29. H.-X. Wang, N. Jiang, H. Zhang, and A. Hiraki, *Carbon*, **48**: 4483 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.008>

*Sumy State University,
2, Rymky-Korsakov Str.,
UA-40007 Sumy, Ukraine*

¹ Fig. 1. Schematic representation of the cross section of the magnetron sputterer with a substrate 3 placed in it (1—sputtering target, 2—erosion zone, 4—zone of complete thermalization of sputtered atoms, 5—magnetic system).

² Fig. 2. Structural and morphological characteristics of porous Zn condensates obtained at: $P_w = 50$ W and $p_{Ar} = 6$ Pa (a), $P_w = 20$ W and $p_{Ar} = 8$ Pa (b), and Ni condensates obtained at $p_{Ar} = 5$ Pa and $P_w = 60$ W (c).

³ Fig. 3. The results of x-ray phase analysis of porous Zn (a) and Ni (b) systems, and C/Zn (c) and C/Ni (d) composites.

⁴ Fig. 4. SEM images of the surface of the carbon condensates obtained on zinc porous systems used as a precursor porous Zn system shown in Fig. 2, a (a) or used as a precursor porous Zn system shown in Fig. 2, b (b) and on porous Ni (c).

⁵ Fig. 5. SEM investigations of the inclusions' structure in C/Zn composites.

⁶ Fig. 6. EDX analysis of the elemental composition of the local areas of C/Zn composites having inclusions in the form of nanowalls (a) and diamond phase (b).