

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШЕВЧЕНКО СТАНІСЛАВ ТАРАСОВИЧ

УДК 546.05; 546.9; 546.2; 538.97; 621.311.6

ДИСЕРТАЦІЯ

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ Zn, Ni, Cu I
ЇХ ОКСИДІВ В ПОЄДНАННІ З C I Si**

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Шевченко С.Т.

Науковий керівник: Перекрестов В'ячеслав Іванович, доктор технічних
наук, професор

Суми – 2023

АНОТАЦІЯ

Шевченко С.Т. Структурно–морфологічні характеристики та електрофізичні властивості пористих конденсатів Zn, Ni, Cu і їх оксидів в поєднанні з C і Si.- Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали – Сумський державний університет, МОН України, Суми, 2023.

В даній роботі на основі універсального технологічного підходу, основою якого є конденсація пари з малим відносним перенасиченням, були отримані пористі мікро– та наноситеми Zn і Cu, які в подальшому були використані, як прекурсори для отримання шару пористого турбостатного пористого графіту, а також пористих систем NiO, ZnO та Si. Згідно до теоретичних оцінок та літератури, зазначений вище спектр пористих систем є перспективним для використання у якості електродів літій іонних акумуляторів. Незважаючи на значні успіхи в створенні комерційних Li-іонних акумуляторів (ЛІА) пошук нових більш ефективних матеріалів та структур для використання останніх в якості електродів не припиняється. На сьогодні пористі системи з мікро– та нанорозмірними елементами мають найвищі характеристики в разі їх використання в якості анодів ЛІА. Таким чином, рішення основної прикладної задачі, на яку спрямована наукова робота, полягає у розробці технологій формування анодів на основі пористих систем Cu та Zn на які в подальшому наноситимуться ZnO, Si, C та композиційні матеріали у вигляді C/ZnO, C/NiO, ZnO/NiO, що мають вищі електрохімічні властивості та пористість, а також зменшені структурні елементи до нанорозміру, що може призвести до підвищення ефективності

літій-іонних систем накопичення та зберігання енергії. Формування пористих систем відбувалося за умов конденсації, наближених до термодинамічної рівноваги в системі плазма–конденсат. Зазначені умови є універсальними для отримання широкого спектру пористих систем та композитів.

У літературному огляді дисертаційної роботи описані особливості використання різних типів матеріалів у якості анодів для літій-іонних акумуляторів. Аналіз літературних джерел показав, що широко вживаний в якості електродів графіт дозволяє інтеркалювати тільки один іон літію в шість атомів вуглецю, що відповідає теоретичній еквівалентній ємності 372 Агод/кг. Окрім цього, швидкість дифузії літію в вуглецевому матеріалі становить від 10^{-12} до 10^{-6} см²/с (для графіту вона знаходиться в межах 10^{-9} – 10^{-7} см²/с), що створює передумови для низької потужності ЛІА. Отже, існує нагальна потреба замінити графітні аноди, або удосконалити їх структуру з метою підвищення ємності та питомої потужності, які також можуть забезпечити високу продуктивність і полегшити дифузію Li-іонів в анод при збереженні відтворюваних циклів.

Також за теоретичними розрахунками відомо, що ZnO, як анодний матеріал має ємність 978 Агод/кг. При цьому аналіз літератури показує, що значну перспективу використання в якості ефективних електродів також мають пористий кремній та NiO.

Такі матеріали, як напівпровідникові оксиди металів (MOS), вуглецеві нанотрубки та полімери, здатні сприймати газ на основі зміни електричних властивостей. MOS як n-типу, так і p-типу, а також p–n–переходи на їх основі широко використовуються в сенсорах газу. Також, огляд літератури показав, що при заміщенні адсорбованого на поверхні ZnO кисню реагентними газами кількість вільних електронів провідності збільшується. Цей факт дозволяє

використовувати наносистеми ZnO та композитів ZnO/NiO в якості чутливих елементів газових сенсорів.

У другому розділі описані технологічні підходи отримання пористих мікро– та наносистем на різних типах підкладок, а також наведено принцип роботи розробленої установки. Оскільки формування пористих систем металів можливе тільки за умови використання високочистого інертного середовища (Ar), в роботі значна увага була акцентована на очищенні аргону від хімічно активних газових домішок. У зв'язку з цим використовували вакуумну робочу камеру установки VCA-350 разом з системою тонкого очищення інертних газів.

Для отримання пористого турбостратного графіту з різними морфологічними характеристиками був використаний розроблений і запатентований технологічний підхід близько–рівноважної конденсації в пустотілому катоді. При цьому в якості робочого газового середовища була використана пара ацетону. Було продемонстровано, що селективність просторового розподілу зародження та росту стовпчастих графітових структур визначається флуктуацією напруженості електричного поля над поверхнею росту.

Виходячи з того, що при створення ЛІА та газових сенсорів, як правило, використовувалися багатошарові системи, виникла необхідність вирішення проблем адгезії та когезії конденсатів. В роботі проблеми адгезії та когезії вирішувалися трьома способами. Перший з них полягав в використанні підкладок з лабораторного скла та ситалу з неполірованою шорсткою поверхнею. Проблеми адгезії і когезії також вирішувалися завдяки використанню хромових прошарків, а третій варіант вирішення проблеми когезії при формуванні композитів вирішувався градієнтним переходом від одного прошарку до іншого.

В роботі були проведені комплексні дослідження структурно–

морфологічних характеристик, фазового та елементного складів. При цьому отримані наносистеми були використані для дослідження в якості функціональних елементів літій-іонних акумуляторів та газових сенсорів. Для електрохімічних вимірювань використовували трьох-електродну тестову комірку, де у якості катоду та електроду відліку (проти-електроду) застосовувалася пластинка високочистого 99,9% літію, а анод був виготовлений на основі синтезованих пористих наноструктур.

Третій розділ містить інформацію про наносистеми на основі Zn, ZnO та ZnO/NiO для використання останніх в якості активних елементів газових сенсорів. Формування пористих наносистем ZnO/NiO представлено в роботі у вигляді трьох етапів: а) за умови конденсації пари цинку з наднизьким пересиченням проводилося формування наносистем у вигляді пов'язаних між собою нанониток; б) окислення на отриманих наносистемах Zn; в) нанесення на отримані наносистеми ZnO реактивним методом плівки NiO. При цьому в якості електродів були використані стійкі до окислення ІТО-плівки, які по відношенню до наносистем ZnO мали омичний характер. Сенсорні властивості досліджувалися по відношенню до метану та метанолу, а тип зазначених реагентів визначався за допомогою встановлення змін характеру вольт-амперних характеристик (ВАХ) з залученням автоматизованих систем та при використанні комерційного програмного забезпечення LabView. При цьому характерні зміни ВАХ при переході від метанолу до метану вказують на фрактально-перколяційний характер наносистем ZnO/NiO та на можливість розпізнавання різних реагентів.

В четвертому заключному розділі були досліджені структурно-морфологічні характеристики та результати використання в якості електродів ЛІА таких пористих наносистем, як ZnO, Zn/ZnO, Zn/C, Ni/C, Si та Cu/Si+W. Дослідження циклів заряду-розряду з використанням пористих наносистем на

основі ZnO, Zn/ZnO, як електродів та розчинників LiPF₆ і LiBF₄, показують, що залежно від структурно-морфологічних характеристик, елементного складу та кількості циклів, коефіцієнт ємності батареї варіюється від 800 до 218 Агод/кг. Наведені дослідження структурно-морфологічних характеристик, пошарової будови, елементного складу та електрохімічних властивостей анодів на основі Zn/C і Ni/C. При цьому вперше було продемонстровано, що високу стійкість (до 500 циклів) показав анод на основі наносистеми Ni/C та Zn/C з питомою ємністю 190÷280 Агод/кг з одночасним значним підвищенням стабільності роботи анодів. Приведені дослідження щодо структурно-морфологічних характеристик пористих наносистем кремнію. Порівняльний аналіз роботи електродів на основі систем Cu/Si та Cu/Si+W дозволив зробити висновок про більш низьку стійкість до окислення кремнію без добавки вольфрама і, як наслідок, значно вищі ємності (320 Агод/кг) електродів на основі Cu/Si+W.

Ключові слова: ЦИНК, ОКСИД ЦИНКУ, ОКСИД НІКЕЛЮ, СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, КРЕМНІЙ, МІДЬ ЛІТІЙ-ІОННІ АКУМУЛЯТОРИ, ЦИКЛИ ЗАРЯДКИ-РОЗРЯДКИ, ГАЗОВІ СЕНСОРИ, ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

SUMMARY

Shevchenko S.T. Structural and morphological characteristics and electrophysical properties of porous condensates of Zn, Ni, Cu and their oxides in a combination of C and Si. - Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 105 – Applied physics and nanomaterials – Sumy State University, MES of Ukraine, Sumy, 2023.

In this work, on the basis of a universal technological approach, the basis of which is the condensation of steam with low relative supersaturation, porous micro- and nanosites of Zn and Cu were obtained, which were subsequently used as precursors for obtaining a layer of porous turbostatic porous graphite, as well as porous systems NiO, ZnO and Si. According to theoretical estimates and the literature, the above spectrum of porous systems is promising for use as electrodes of lithium ion batteries. Despite significant successes in the creation of commercial Li-ion batteries (LIB), the search for new, more efficient materials and structures for using the latter as electrodes does not stop. Today, porous systems with micro- and nano-sized elements have the highest characteristics when they are used as LIB anodes. Thus, the solution to the main applied problem to which the scientific work is directed consists in the development of anode formation technologies based on porous Cu and Zn nanosystems, on which ZnO, Si, C and composite materials in the form of C/ZnO, C/NiO, ZnO were subsequently applied /NiO having higher porosity, electrochemical properties and reduced structural elements to the nanoscale, which can lead to an increase in the efficiency of lithium-ion energy storage and storage systems. The formation of porous micro- and nanosystems took place under condensation conditions close to thermodynamic equilibrium in the plasma-condensate system. The specified conditions are universal for obtaining a wide range of porous systems and composites.

The literature review of the dissertation describes the features of using different types of materials as anodes for lithium-ion batteries. The analysis of literary sources showed that graphite, widely used as electrodes, allows intercalation of only one lithium ion in six carbon atoms, which corresponds to a theoretical equivalent capacity of 372 Ah/kg. In addition, the diffusion rate of lithium in the carbon material is from 10^{-12} to 10^{-6} cm²/s (for graphite it is in the range of 10^{-9} to 10^{-7} cm²/s), which creates prerequisites for a low power of LIB. Therefore, there is an urgent need to replace graphite anodes, or to improve their structure in order to increase the capacity and specific power, which can also provide high performance and facilitate the diffusion of Li-ions into the anode while maintaining reproducible cycles.

It is also known according to theoretical calculations that ZnO, as an anode material, has a capacity of 978 Ah/kg. At the same time, the analysis of the literature shows that porous silicon and NiO also have a significant prospect of being used as effective electrodes.

Materials such as metal oxide semiconductors (MOS), carbon nanotubes, and polymers are capable of sensing gas based on changes in electrical properties. Both n-type and p-type MOSs, as well as p–n–junctions based on them, are widely used in gas sensors. Along with this, a review of the literature showed that when oxygen adsorbed on the ZnO surface is replaced by reagent gases, the number of free conduction electrons increases. This fact allows the use of ZnO nanosystems and ZnO/NiO composites as sensitive gas sensors.

The second chapter describes the technological approaches to obtaining porous micro- and nanosystems on different types of substrates, and also provides the principle of operation of the developed installation. Since the formation of porous metal systems is possible only under the condition of using a highly pure inert medium (Ar), in the work, considerable attention was focused on the purification of argon from chemically

active gas impurities. In this regard, a vacuum working chamber of the BSA-350 installation was used together with a fine purification system for inert gases.

A developed and patented technological approach of near-equilibrium condensation in a hollow cathode was used to obtain porous turbostrat graphite with different morphological characteristics. At the same time, acetone vapor was used as the working gas medium. It was demonstrated that the selectivity of the spatial distribution of the nucleation and growth of columnar graphite structures is determined by the fluctuation of the electric field intensity over the growth surface.

Based on the fact that when creating LIB and gas sensors, as a rule, multilayer systems were used, there was a need to solve the problems of adhesion and cohesion of condensates. In the work, adhesion and cohesion problems were solved in three ways. The first of them consisted in the use of substrates made of laboratory glass and sital with an unpolished rough surface. The problems of adhesion and cohesion were also solved thanks to the use of chrome layers, and the third option for solving the problem of cohesion during the formation of composites was solved by a gradient transition from one layer to another.

In the work, comprehensive studies of structural and morphological characteristics, phase and elemental compositions were carried out. At the same time, the obtained nanosystems were used for research as functional elements of lithium-ion batteries and gas sensors. For electrochemical measurements, a three-electrode test cell was used, where a plate of high-purity 99.9% lithium was used as the cathode and reference electrode (counter-electrode), and the anode was made on the basis of synthesized porous nanostructures.

The third section contains information on nanosystems based on Zn, ZnO and ZnO/NiO for the use of the latter as active elements of gas sensors. The formation of porous ZnO/NiO nanosystems is presented in the work in the form of three stages: a) under the condition of condensation of zinc vapor with ultralow supersaturation, the

formation of nanosystems in the form of interconnected nanothreads was carried out; b) oxidation on the obtained Zn nanosystems; c) application of a NiO film on the obtained ZnO nanosystems by the reactive method. At the same time, oxidation-resistant ITO films were used as electrodes, which were ohmic in relation to ZnO nanosystems. The sensory properties were investigated in relation to methane and methanol, and the type of the indicated reagents was determined by determining the changes in the character of the current-voltage characteristics (CVC) with the involvement of automated systems and using the commercial LabView software. At the same time, the characteristic changes of the C-V characteristic during the transition from methanol to methane indicate the fractal-percolation nature of ZnO/NiO nanosystems and the possibility of recognizing different reagents.

In the fourth, final chapter, the structural and morphological characteristics and results of using such porous nanosystems as ZnO, Zn/ZnO, Zn/C, Ni/C, Si and Cu/Si+W as LIB electrodes were investigated. Studies of charge-discharge cycles using porous nanosystems based on ZnO, Zn/ZnO as electrodes and solvents LiPF₆ and LiBF₄ show that, depending on the structural and morphological characteristics, elemental composition and number of cycles, the battery capacity factor varies from 800 to 218 Ah/kg. The structural and morphological characteristics, layer structure, elemental composition and electrochemical properties of anodes based on Zn/C and Ni/C were studied. At the same time, it was demonstrated for the first time that the anode based on the Ni/C Zn/C nanosystem with a specific capacity of 190÷280 Ah/kg showed a high resistance to 500 cycles with a simultaneous significant increase in the stability of the anodes. Studies on the structure formation of the structural and morphological characteristics of porous silicon nanosystems are presented. A comparative analysis of the work of electrodes based on the Cu/Si and Cu/Si+W systems allowed us to conclude that silicon based on lower oxidation resistance without

the addition of tungsten and, as a result, significantly higher capacities (320÷450 Ah/kg) of electrodes based on Cu/ Si+W.

Keywords: ZINC, ZINC OXIDE, NICKEL OXIDE, STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS, SILICON, COPPER, LITHIUM-ION ACCUMULATORS, CHARGE-DISCHARGE CYCLES, GAS SENSORS, CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTIC

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ
Статті у фахових виданнях України

Статті в наукових періодичних виданнях, які індексуються
міжнародними базами даних

1. A. Kornyushchenko, Y. Kosminska, S. Shevchenko, G. Wilde, V. Perekrestov. Structural, Morphological and Sensor Properties of the Fractal-Percolation Nanosystem ZnO/NiO. *Journal of Electronic Materials* 50 (2021) 2268-2276.
2. Г.С. Корнющенко, Ю.О. Космінська, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов. Етапи нуклеації квазірівноважних конденсатів іонно розпилених атомів Cr, Zn, Cu, Si, Ag та Al. *Журнал нано- та електронної фізики* Том 13, № 2 (2021) 02034-1 - 02034-6.
3. Г.С. Корнющенко, С. Т. Шевченко, В. В. Наталіч, В. І. Перекрестов. Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* 2021, т. 19, № 2, сс. 375–389.
4. Г.С. Корнющенко, С.Т. Шевченко, В.В. Наталіч, В.І.Перекрестов. Отримання та структурно-морфологічні характеристики поруватих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO // *Металофізика та новітні технології*. – 2021. – № 43(5) – Р. 613–628.
5. Перекрестов В.І., Корнющенко Г.С., Шевченко С.Т. Розпилювальний пристрій для нанесення пористих шарів графіту у вакуумі. Патент України на корисну модель. Пат. № 143585 UA, МПКС23С 14/35 (2006.01) – № u201911782; Заявл. 10.03.2020; Опубл.10.08.2020, Бюл. №15.

Апробація матеріалів дисертації

6. Kornyushchenko A.S., Natalich V.V., Shevchenko S.T. Selective processes during formation of porous carbon nanosystems. Proceedings of the 9th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». – Odessa: Sumy State University, 2019. – P. 01SSAN20 (1-4).
7. Kornyushchenko A.S., Natalich V.V., Shevchenko S.T. Formation, structural and morphological characteristics and some features of electrodes charge transfer of lithium-ion batteries based on ZnO/NiO nanosystems. Proceedings of the 9th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». – Odessa: Sumy State University, 2019. – P. 02NEE18 (1-4).
8. Perekrestov V.I., Kornyushchenko A.S., Kosminska Y.O., Shevchenko S.T. Systems of complete self-organization of the nanotechnological process. Proceedings of the 11th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». – Odessa: Sumy State University, 2021.
9. Корнющенко Г.С., Шевченко С.Т., Наталіч В.В., Перекрестов В.І. Формування багаточарових пористих наносистем Zn/ZnO і Zn/ZnO/NiO. Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (ФМІЕ-2020). Київ, Україна, Травень 25-27, 2020.
10. Shevchenko S.T., Kornyushchenko A.S., Natalich V.V., Perekrestov V.I. Formation of porous carbon nanosystems for application as electrodes of Li-ion batteries. 4th International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2020), Львів, Україна, Серпень 26-29, 2020.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРА ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ ДЛЯ ЛІА ТА ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	23
1.1 Характеристики конденсатів оксидів перехідних металів.....	23
1.2 Характеристики конденсатів на основі вуглецю.....	27
1.3 Характеристики конденсатів на основі кремнію.....	32
1.4 Характеристики літій-іонних акумуляторів, структура і елементний склад їх електродів	33
1.5 Матеріали та структура газових сенсорів на основі пористих конденсатів ..	42
ВИСНОВКИ ДО ПЕРШОГО РОЗДІЛУ	47
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	48
2.1 Технологічні основи формування пористості	48
2.1.1 Матеріали та морфологія поверхонь підкладок.....	49
2.1.2 Вакуумні умови формування пористих наносистем.....	50
2.1.3 Адгезія та когезія конденсатів	57
2.1.4 Фізичні основи формування пористих систем металів, вуглецю та кремнію.....	59
2.1.5 Експериментальна реалізація стаціонарної конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги.	68
2.2 Методи дослідження пористих наносистем	78

	15
ВИСНОВКИ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ	80
РОЗДІЛ 3 ЕТАПИ ФОРМУВАННЯ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ФРАКТАЛЬНО–ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ НАНОСИСТЕМ ZnO/NiO	81
3.1 Структурутворення пористих наносистем ZnO	81
3.2 Отримання наносистем на основі ZnO/NiO і їх структурно-морфологічні характеристики.....	89
3.3 Сенсорні властивості пористих наносистем ZnO/NiO.....	92
ВИСНОВКИ ДО ТРЕТЬОГО РОЗДІЛУ	100
РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТИХ МІКРО- ТА НАНОСИСТЕМ.....	101
4.1. Отримання та структурно–морфологічні властивості базових контактних шарів Cu.....	101
4.2. Отримання, структурно-морфологічні та ємнісні властивості композитів Cu/ZnO і Cu/Zn/ZnO	105
4.3. Аноди на основі турбостратного графіту	109
ВИСНОВКИ ДО ЧЕТВЕРТОГО РОЗДІЛУ	123
ВИСНОВКИ	125
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	127
ДОДАТОК А	144

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ALD – атомно шарове осадження

CVD – хімічне осадження з парової фази

EDX – елементно-дисперсійний аналіз

GO – графен оксид

LCO – LiCoO_2

ЛІА – літій-іонні акумулятори

LNO – LiNiO_2

NMO – $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$

SEM – скануюча електронна мікроскопія

VAX – вольт-амперні характеристики

ВНТ – вуглецеві нанотрубки

НПС – накопичувана іонно-плазмова система

НСПК – накопичувальна система плазма-конденсат

НЧ – наночастинки

ОМ – оксиди металів

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

ТГ – турбостатний графіт

ТМ – перехідні метали

ВСТУП

1. Актуальність теми.

Враховуючи зростаючий попит на передові системи накопичення енергії та чисту енергію електродні матеріали, що мають високу питому ємність та тривалий термін служби в ефективних літій-іонних батареях активно вивчаються та є перспективним напрямком для досліджень. Літій-іонні батареї вважаються важливим компонентом портативної електроніки, електричних і гібридних електромобілів, а також сучасних портативних транспортних засобів, таких як моноколеса, електричні скутери та інші подібні електромобілі через їх високу щільність енергії, тривалий термін служби, відсутність ефекту пам'яті та екологічну безпеку. Літій-іонні акумулятори є найбільш перспективною технологією зберігання енергії на даний час. Основною прикладною задачею, на вирішення якої спрямована наукова робота, є розробка технології, яка дозволить формувати електроди на основі композитів з Zn, Ni, Cu, C та Si, що являють собою пористі наносистеми з підвищеною пористістю, електрохімічними властивостями та зменшим розміром структурних елементів до нанорозміру. Їх застосування може покращити ефективність роботи літій-іонних систем накопичення та зберігання енергії.

Мониторинг газового навколишнього середовища також є на сьогодні досить важливим завданням. Особливого значенням набуває розробка сенсорів, які можуть розпізнавати газові реагенти. Виходячи з цього, в роботі на основі наносистеми ZnO/NiO представлена розробна принципово нового за принципом роботи універсального газового сенсора фрактально-перколяційного типу з підвищеною селективністю.

Створення та дослідження пористих наноматеріалів має важливе прикладне значення в інших областях науки і техніки. Так створення розвиненої поверхні з нанорозмірними елементами є актуальним для практичного

використання в біологічних та оптичних сенсорах, каталізаторах, суперконденсаторах, пристроях для зберігання водню, в елементах наноплазмоніки і та ін.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана на кафедрі наноелектроніки та модифікації поверхні Сумського державного університету в рамках держбюджетної теми: «Закономірності формування нанопористих ZnO, C, C/ZnO і ZnO/NiO для потенційного застосування у якості електродів літій-іонних акумуляторів», № держреєстрації: 0119U100763 (2019-2020 рр.) Дисертант брав активну участь у виконанні зазначеної НДР та в написанні проміжних та заключних звітів.

3. Мета і завдання дослідження.

Мета роботи – дослідити вплив різних за елементним складом та структурно–морфологічними характеристиками пористих мікро– та наносистем на основі Zn, Ni, Cu, C і Si і їх окремих оксидів на сенсорні та ємнісні властивості електродів в ЛПА.

Визначені основні завдання досліджень:

- Підібрати оптимальні за елементним складом та ступенем шорсткості поверхні підкладки, що необхідні для формування на них контактних площадок та пористих наносистем.
- Розробити пристрій та відповідний до нього спосіб формування пористих систем турбостатного графіту.
- Встановити технологічні параметри формування базових контактних площадок безпосередньо на підкладках з необхідною адгезією на основі ІТО плівок або пристих конденсатів міді.
- Встановити оптимальні вакуумні та інші технологічні умови формування пористих мікро– та наносистем на основі Zn, Ni, Cu, C і Si.

- Оптимізувати управління близькорівноважної конденсації пористих наносистем шляхом повної самоорганізації технологічного процесу.
- Розробити універсальні сенсори фрактально–перколяційного типу на основі ZnO/NiO з високою селективністю.
- Встановити структурно–морфологічні характеристики та елементний склад електродів ЛПА з підвищеною ємністю.

4. Об'єкт і предмет досліджень

Об'єкт дослідження – процеси структуроутворення пористих мікро– та наносистем і ефекти, що пов'язані з зарядопереносом в газових сенсорах та з ємнісними характеристиками електродів ЛПА.

Предмет дослідження – закономірності структуроутворення, фазовий стан, морфологія та електрофізичні властивості (сенсорні та ємнісні характеристики електродів ЛПА) пористих конденсатів Zn, Ni, Cu і їх оксидів в поєднанні C і Si.

5. Методи дослідження.

В роботі були проведені комплексні дослідження структурно–морфологічних характеристик, фазового та елементного складів. При цьому отримані наносистеми були використані для дослідження в якості функціональних елементів літій–іонних акумуляторів та газових сенсорів. При дослідженні фазового складу наносистем були використані такі прилади, як ДРОН 4 та 2xD5000 X-ray diffractometer Siemens. Значна частина досліджень структури та фазового складу проводилася за допомогою таких растрових електронних мікроскопів, як Inspect S50-B, PEM-102 E, FEI NanoSEM 230 та SEO-SEM Inspect S50-B. При цьому растрові електронні мікроскопи були укомплектовані приставками енергодисперсійного рентгенівського аналізу (прилад AZtecOne X-MaxN20 Oxford Instruments), які дозволяли досліджувати елементний склад зразків та розподіл останнього по зразку. Сенсорні дослідження

проводили шляхом змін характеру ВАХ, використовуючи комерційне програмне забезпечення (LabView). Для дослідження ємнісних характеристик електродів ЛПА розроблено гальваностат для автоматизованого отримання зарядно-розрядних характеристик. При цьому автоматизований вимірювальний комплекс дозволяє здійснювати дослідження параметрів акумуляторів при зміні струму в діапазоні 0-50 мА та дискретністю зміни 0,01 мА. Керування вимірювальним комплексом здійснюється за допомогою програмного забезпечення для ПЕОМ.

6. Наукова новизна отриманих результатів.

- На основі розробленого і запатентованого пристрою та відповідної нової методики були отримані пористі структури турбостатного графіту.
- За допомогою самоорганізованих систем вперше були отримані пористі наносистеми на основі Zn, які в подальшому при своєму окисленні були використані у якості електродів ЛПА.
- Використовуючи отримані за новою методикою пористі електроди на основі Si, а також Si у поєднанні з W вперше була показана стійкість останніх до окислення та їх підвищена ємність при використанні в ЛПА.
- Вперше розроблено універсальний сенсорний елемент на основі зміни вольт-амперних характеристик фрактальних перколяційних наносистем ZnO/NiO.

7. Практична значимість отриманих результатів.

Насамперед у роботі представлена інформація щодо широкого спектру технологічних підходів по фомуванню пористих мікро– та наносистем металів, їх оксиді, коемнію та вуглецю. Тим самим розширені уявлення про фізичні процеси, які притаманні конденсації речовини за умов наближення до термодинамічної рівноваги. Отримана при цьому інформація може бути

використана для формування каталізаторів, паливних елементів, сенсорів, електродів акумуляторів тощо.

З наукової та прикладної точок зору певну практичну цінність має розробка пристрою для отримання турбостатного графіту та оригінальний підхід, що пов'язаний з використанням в технологічному процесі пари ацетону.

В роботі запропонований принципово новий досить ефективний підхід до підвищення селективності газових сенсорів шляхом використанні фрактально-перколяційних систем на основі ZnO/NiO. Такі сенсори можуть знайти практичне застосування для контролю складу повітряного середовища.

На основі досліджень ємнісних характеристик електродів акумуляторів ЛІА та аналізу отриманих при цьому результатів зроблений висновок про можливе використання на практиці системи Cu/Si+W. Так, в цьому випадку на відміну від чистого Si, формуються більш стійкі до окислення електроди з підвищеною ємністю (320÷450 Агод/кг).

8. Особистий внесок здобувача.

Матеріали дисертаційної роботи ґрунтуються на результатах досліджень, одержаних за безпосередньої участі здобувача у співавторстві з науковим керівником Перекрестовим В.І., та науковими працівниками лабораторії (д.ф.-м.н. Космінською Ю.О., д.ф.-м.н. Корнющенко Г.С., к.ф.-м.н. Мокренком О. А., к.ф.-м.н. Наталіч В. В). Основні наукові результати доповідалися особисто автором на наукових семінарах і конференціях. Формулювання висновків дисертаційної роботи було здійснено особисто здобувачем. Особистий внесок здобувача в публікаціях такі:

- проведення літературного пошуку та опрацювання знайденої літератури;
- синтез досліджуваних пористих мікро- та наносистем;
- проведення досліджень SEM та EDX отриманих структур;
- дослідження сенсорних властивостей отриманих плівок;

- розробка комірки ЛПА та проведення досліджень зарядки-розрядки.

9. Апробація результатів.

Результати роботи були представлені на Всеукраїнських та Міжнародних конференціях: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2020), Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (ФМІЕ-2020), Nanomaterials: Applications & Properties.

10. Публікації.

За темою дисертаційного дослідження опубліковано 4 статті і патент на винахід, з яких 4 є входять до наукометричної бази даних Scopus та 5 тез доповідей на наукових конференціях (2 Scopus).

11. Структура дисертації та її обсяг.

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, літературного огляду (розділ 1), експериментальної частини (розділ 2), обговорення одержаних результатів (розділ 3,4), висновків, переліку використаних джерел (141 посилань). Роботу викладено на 145 сторінках друкованого тексту, вона містить 50 рисунків, 20 формул та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА СТРУКТУРА ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ ДЛЯ ЛІА ТА ГАЗОВИХ СЕНСОРІВ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Характеристики конденсатів оксидів перехідних металів

ZnO — напівпровідниковий оксид металу n-типу. Оксид цинку здобув особливу популярність за останні роки завдяки широкому спектру його застосування в галузі електроніки, оптики та біомедичних систем [1]. На ряду з ним інші типи неорганічних оксидів металів були синтезовані та актуальні в останніх дослідженнях, наприклад TiO₂, CuO та ZnO. З усіх цих оксидів металів ZnO становить найбільший інтерес, тому що він недорогий у виробництві, безпечний та легко виготовляється [2]. ZnO демонструє надзвичайні напівпровідникові властивості через велику ширину забороненої зони (3,37 eV) і високу енергію зв'язку екситонів (60 meV), а також високу каталітичну активність, оптичні властивості, властивості УФ-фільтрації, протизапальні, ранозагоювальні властивості [3]. Він також використовується для виробництва гуми, фарби, для видалення сірки та миш'яку з води. Наночастинки ZnO мають п'єзоелектричні та піроелектричні властивості [4]. Вони використовуються для видалення водних бур'янів, які є стійкими до всіх типів методів знищення, таких як фізичні, хімічні та механічні засоби [5].

У роботі [6] представлено полікристалічні наноструктури ZnO, одержані на поверхні нержавіючого сталевого диску за допомогою хімічного осадження з парової фази, вони мали різну форму та покривали всю поверхню аноду, що забезпечувало високу активну поверхню (великий інтерфейс електрод/електроліт). Повторюваність ємності при циклічній зарядці/розрядці зберігалась на рівні приблизно 70 мкАгод/см² (тобто, приблизно 400 Агод/кг) з дуже високою кулонівською ефективністю. Дослідження структури на електроді після тривалого циклування показали деградацію наноструктур активного матеріалу. При цьому, як і очікувалося, відбувалося зниження потужності, яке спостерігається під час тестів циклічної зарядки–розрядки. Разом з тим ніякого

різкого і раптового спаду питомої ємності не спостерігається, що вказує на достатню стабільність при тривалому електрохімічному випробуванні наноструктурованого електроду ZnO.

Для покращення електрохімічних властивостей ZnO-анодів перспективними вважають плівки ZnO-NiO-C, наностержні ZnO з покриттям TiO₂, вуглецем або графеном [6–14] та ін. Але незважаючи на досягнені покращення характеристик, ефективне зменшення змін об'єму та підвищення електронної провідності досі залишаються вагомими недоліками анодних матеріалів на основі оксиду цинку [13].

Авторами [7] було показано, що значне покращення електрохімічних властивостей оксиду цинку може бути досягнуте тільки шляхом змішування перехідних металів (наприклад, залізо або кобальт) з цинком на атомному рівні, а не на мікро- або нанорівні, тобто заміщення Zn перехідним металом (Co чи Fe) в межах кристалічної решітки (wurtzite lattice). Наночастинки оксиду цинку з домішкою перехідного металу (TM) n-типу з загальною формулою Zn_{0.9}TM_{0.1}O (TM = Fe або Co) були одержані вологим хімічним синтезом (wet chemical synthesis), що також був більш екологічним. Легування оксиду цинку призводить до істотно поліпшених електрохімічних характеристик у порівнянні з первинним оксидом цинку, коли він використовується як літій-іонний анод. Подальше вдосконалення здійснюється додатковим обмеженням легованих частинок ZnO всередині тонкого вуглецевого покриття. Електроди на основі цих композитних активних матеріалів показують значно поліпшену стабільність при циклах заряду–розряду та мають повторювальні питомі потужності понад 900 Агод/кг, що також супроводжується відмінними швидкісними можливостями (rate capabilities).

У випадку пористих нанолістів [8] оксиду цинку з покриттям вуглецем C-ZnO, одержаних гідротермальним методом з наступним процесом хімічного осадження з парової фази (CVD), характерною була висока повторювальна ємність (851 Агод/кг після 50 циклів при 100 А/кг) і відмінна швидкість (~800

Агод/кг при 1000 А/кг). Значне покращення електрохімічних властивостей досліджуваних структур може бути пояснене тим, що вони мають розширену мікропористу текстуру, що дозволяє мати великий простір для розміщення зміни об'єму при літіюванні/делітіюванні з добре взаємопов'язаними малими наночастинками (<15 нм), що максимізує площу питомої поверхні і сприяє формуванню сплаву LiZn. При цьому графітовий шар відіграє сприятливу роль у стабілізації морфології, підвищує питому ємність і покращує повторюваність. Крім того, графітове покриття зберігає морфологію нанолістів від деградації, викликаній електрохімічними реакціями [15].

Висока повторюваність та збереження ємності на рівні 92% після 700 циклів було досягнуто в анодному композиті на основі тривимірної карбонової піни та двовимірних наномембран ZnO [11]. Гнучкість даного композиту забезпечує ефективний електронний і іонний транспорт по всій тривимірній структурі, а ємність карбонової піни підвищує поверхневу ємність і стабільність композиту.

Оскільки оксиди перехідних металів, як правило, зазнають сильної деградації потужності при їх використанні в якості потенційних анодних матеріалів для літій-іонних батарей, як наслідок великої зміни об'єму аноду під час конверсійних реакцій, що призводить до руйнування електродних структур. Одним із шляхів подолання цих проблем є одержання конкретних наноструктур оксидів металів з високою кристалічністю. Однак, висока кристалічність і бажана наноструктура зазвичай є суперечливими в процесі нанофабрикації, оскільки термічна обробка призведе до колапсу наноструктури. Авторами роботи [16] було запропоновано полідофамінне покриття з подальшою термічною обробкою в азоті для підвищення ступеня кристалічності і одночасно збереження наноструктури мікросфер ZnO та досягнуто хороших електрохімічних характеристик анодного матеріалу.

Наявність значного варіювання літературних результатів стосовно дослідження оксиду цинку свідчить про те, що функціональні властивості дуже

залежать від процесу та умов синтезу, техніки виготовлення аноду та морфологічних особливостей (пористість, розміри частинок тощо) одержаного матеріалу. Зокрема, при порівнянні електрохімічних властивостей одно- (наностержні), дво- (моно- або мультишарові нанолисти) та тривимірних (наноцітки) наноструктур ZnO [17], синтезованих гідротермальним методом, було встановлено, що найкращі показники мають саме нанолистки з 400 Агод/кг після 100 циклів при 1 А/кг. Проте також ці двовимірні структури показали великі незворотні втрати потужності.

Значна увага дослідників приділяється бікомпонентним матеріалам на основі оксиду цинку та нікелю або його оксиду [13]. Металевий Ni як провідник може поліпшити високошвидкісні властивості оксидів металів, виконувати роль так званого буфера для зняття напруженостей в електроді під час процесу розрядки-зарядки для підвищення циклічності. Крім того, Ni має каталітичну активність для полегшення розкладання Li_2O для підвищення кулонівської ефективності (the coulombic efficiency) оксидів перехідних металів. ZnO з покриттям Ni, одержаний шляхом безелектродного нікелювання, демонструє покращену повторювальну ємність 490 Агод/кг, в порівнянні з вихідним ZnO 130 Агод/кг, демонстрували хорошу циклічність, а початкова кулонівська ефективність ZnO була значно збільшена після нанесення покриття Ni з 49,5% до 75%.

З метою покращення електрохімічних показників анодів ZnO була зроблена спроба поєднати переваги наноструктуртурованих плівок з каталітичним та провідним ефектами металевих фаз [13]. Квітоподібні плівки ZnO-NiO-C з високою повторювальною ємністю і швидкодією для літій-іонних акумуляторів були виготовлені за допомогою простих етапів занурення в розчин (solution-immersion steps) і подальшої термічної обробки при помірній температурі. Найвагомим результатом є те, що вдалося одержати повторювальні ємності 380, 300, 230, і 180 Агод/кг при режимах розрядки-зарядки (discharge/charge rate) 1, 2, 3 і 4 С, відповідно. Покращені електрохімічні властивості плівок ZnO-NiO-

C були спричинені перевагами квітоподібної архітектури, а також каталітичного та провідного впливу фази Ni, отриманої в процесі першого розряду.

Авторами роботи [18] були синтезовані методом контрольованого кальціювання біметалевих органічних каркасів у повітрі специфічні високопродуктивні метало-органічні структури ZnO/NiO типу ядро-оболонка, де оболонка складалася з нанострижнів, а ядро мало форма мікросфери. Як наслідок унікальної морфології ці структури мають відмінні характеристики зберігання літію, в тому числі високу питому ємність (1008,6 Агод/кг при 0,1 А/кг після 200 циклів), підвищену швидкість (rate capability) (437,1 Агод/кг при 2 А/кг) і чудову стабільність циклу (592,4 Агод/кг при 0,5 А/кг після 1000 циклів).

З наведених прикладів є очевидним, що структура поверхонь має величезне значення для електрохімічних характеристик електродних матеріалів. У разі графітових вуглецевих анодних матеріалів після модифікації їх структури поверхні шляхом м'якого окислення, осадження металів або оксидів металів, покриття полімерами або іншими видами вуглецю, були досягнуті помітні поліпшення електрохімічних характеристик.

1.2 Характеристики конденсатів на основі вуглецю

Вуглець - це унікальний і універсальний матеріал [19–21], оскільки він пропонує вражаючий спектр можливостей для створення різних наноструктур, використання комбінованої гібридизації та складання в одновимірні (1D), двовимірні (2D) або тривимірні (3D) мережі. Гнучкість зв'язування вуглецю в трьох різних геометріях надає молекулярним і твердим вуглецевим матеріалам широкий спектр властивостей, які використовуються в різних сферах застосування. З цієї причини вуглецеві наноматеріали, такі як: 0D фулерен, 1D вуглецева нанотрубка (ВНТ), 2D графен, 3D графіт і нанодіамант, все частіше використовуються в ряді областей, починаючи від зондування до використання в якості каталізаторів або матеріалів в енергетичній промисловості [22]. Ці вуглецеві матеріали варіюються від непористих до високопористих, від

аморфних до кристалічних, від одновимірних до 3D структур. Крім рівномірних геометрій з'єднання, поєднання трьох геометрій для формування вуглецево-вуглецево зв'язаної мережі надає майже необмежені можливості вуглецевих матеріалів. Отже, вуглецеві матеріали мають важливе економічне, промислове та технологічне значення.

Зокрема, нановуглецеві матеріали привернули значну увагу як перспективний елемент акумулятора для збагачення хімії електродів [23,24].

Серед сімейств нановуглеродів з різними розмірами ВНТ і графен проявляють видатні електричні та механічні властивості, велику площу поверхні та унікальну структурну характеристику, сприятливі для більшої електрохімічної продуктивності та гнучкості конструкторської різноманітності в ЛА [25,26]. Виняткові структурні та електричні властивості нановуглецю можуть бути використані в якості перспективного матеріалу для електродів ЛА. Агломерація активних матеріалів електродів і механічний розрив ефективно знижуються завдяки ефекту зв'язування нановуглецю, забезпечуючи чудову довготривалу стабільність ЛА. Крім того, вони можуть зменшити кількість полімерних сполучних і металевих колекторів струму, тим самим позитивно впливаючи на питомі ємності і щільності енергії.

Нановуглець може бути доданий в катод для поліпшення потужності [27]. Нановуглець полегшує провідність заряджених часток у катодних матеріалах та розсіює скупчення негативного заряду, що в протилежному випадку може перешкоджати дифузії літій-іонів у катодах. На анодній стороні ЛА графіт є матеріалом для більшості літій-іонних акумуляторів. Він має теоретичну ємність 372 Агод/кг, але реально досліджувана ємність 280-330 Агод/кг, залежно від типу або джерела графіту.

Графіт широко застосовується як анодний активний матеріал у ЛА, завдяки його високій оборотній здатності протягом тривалого циклу та низькому експлуатаційному потенціалу, незважаючи на низьку ємність [28–30]. З метою поліпшення продуктивності анодного матеріалу останнім часом проводились

значні дослідницькі роботи, орієнтовані на нановуглецеві матеріали, такі як ВНТ та графен [23,24]. Для графітового анода прийнято, що іони літію в процесі зарядки інтеркалізуються у шари графіту та утворюють інтеркаляційну сполуку зі стехіометрією LiC_6 , що відповідає теоретичній питомій здатності 372 Агод/кг. Мала поверхня графіту призводить до зниження швидкості дифузії іонів літію і, отже, до зниження потужності.

Покращення продуктивності порівняно з графітом очікується за рахунок застосування наноструктурованих вуглецевих матеріалів як анодних матеріалів, завдяки їх чудовим властивостям: велика площа поверхні для високої швидкості дифузії літію, великий об'єм пор для збільшення інтерфейсу електрод/електроліт, відмінна механічна гнучкість для буферизації зміни об'єму під час Li інтеркаляції/деінтеркаляції та висока електропровідність для підвищення продуктивності накопичення енергії. Перший звіт в 1991 р., інтенсивно стимулював науковий та технологічний інтерес до синтезу та застосувань ВНТ за рахунок їх чудових властивостей [31,32]. Було запропоновано, що в електродах, що містять ВНТ, крім інтеркаляції в псевдо-графітні шари, іони літію також зберігаються шляхом утворення молекул Li_2 між шарами [33], адсорбцією та накопиченням на зовнішніх поверхнях або у внутрішніх каналах, а також у порожнинах між пучками ВНТ [34]. Отже, оборотна ємність ВНТ досягає 450–600 Агод/кг, та можна збільшити до 700 і 1000 Агод/кг [35], що є різким поліпшенням в порівнянні з графітом. Це означає, що дефекти, довжина та діаметр ВНТ можуть впливати на продуктивність анодних матеріалів. ВНТ з площею поверхні $618,9 \text{ м}^2/\text{г}$ і діаметром пор $3,10 \text{ нм}$, отримані карбонізацією та активацією поліанілінових нанотрубок, через 20 циклів забезпечили оборотну ємність 728 Агод/кг , що майже вдвічі більше, ніж теоретична ємність графіту [36]. Однак було встановлено, що кулонівська ефективність ВНТ була нижчою, ніж у графіту, завдяки впровадженню великих структурних дефектів та гістерезису високої напруги.

Вважається, що графен з поверхнею до $2700 \text{ м}^2/\text{г}$ має значну здатність Li-зберігання, оскільки іони літію можуть бути пов'язані не тільки з обох боків графенових листів, але і з країв, дефектів, порушень та ковалентних ділянок графенових наночарів [37]. Якщо вуглецевий матеріал перетвориться з графіту на графен, очікується, що його потужність зросте до $500\text{--}1100 \text{ Агод/кг}$. Графенові наносистеми синтезувались за рахунок гідразинового відновлення, що дало оборотну ємність 540 Агод/кг , але разом із швидким згасанням ємності. Якщо графенові наночару заздалегідь були відпалені при температурі 500°C в атмосфері аргону для подальшого видалення груп Н та --OH , можна було досягти покращеної оборотної здатності до 650 Агод/кг та хорошу стійкість [38].

Що стосується пористої структури - вона може не тільки збільшити питому площу поверхні матеріалу, але і полегшити проникнення електроліту. Такий режим дифузії може скоротити відстань дифузії іонів літію, таким чином покращуючи характеристики зберігання іонів літію і електрохімічні характеристики матеріалу. Зразки можуть досягати оборотної питомої ємності 530 Агод/кг після 100 циклів.

Нові архітектури з підтримкою нанотехнологій мають різноманітні переваги в ЛІА, такі як збільшення електрохімічно активних ділянок і особливо посилення здатності буферувати напругу [39]. Нановуглецеві матеріали з нанорозміром та специфічною морфологією мають високу електричну провідність та теплопровідність, відмінну механічну гнучкість та гарну хімічну стійкість. Інженерія нановуглецевих матеріалів для анодної та катодної архітектури являє собою ефективний принцип для підвищення продуктивності ЛІА, включаючи більшу потужність, швидкість руху та стабільну циклічність [34,40].

Нановуглецеві матеріали – це наноструктуровані чисті вуглецеві матеріали з різноманітними морфологічними характеристиками, мезопористі вуглецеві матеріали, а також нові члени сімейства вуглецю - фулерени, вуглецеві нанотрубки та графен. Крім того, до цього класу матеріалів належать

нанокомпозити на основі нановуглецевих матеріалів та металів, оксидів металів (ОМ), сульфідів металів та полімерів [41,42]. Через низьку розмірність нановуглецеві матеріали, як правило, мають специфічні морфологічні властивості. Нановимірність із специфічною морфологією надає їм унікальних фізичних та хімічних властивостей, яких традиційний графіт не має: високу електричну провідність та теплопровідність, відмінну механічну гнучкість та хімічну стійкість. З цих причин новітні вуглецеві наноматеріали широко вивчаються у застосуваннях у якості електродів ЛІА.

Для отримання нановуглецевих матеріалів, розроблено багато нових стратегій синтезу. Останніми роками було досягнуто прогресу в отриманні різних видів нановуглецевих матеріалів із необхідними хімічними та фізичними властивостями. Наприклад, для графену два основні методи синтезу - це розщеплення багат шарового графіту в один шар або його вирощування епітаксіально шляхом нанесення одного шару вуглецю на інший матеріал. Перший був розроблений з використанням скотчу для відшаровування моношарів. У будь-якому випадку графіт повинен бути осаджений на поверхню підкладки, щоб зберегти свою 2D форму [26]. Були також розроблені інші методи, такі як хімічне осадження із газової фази (CVD) [43], синтез із газової фази без підкладки [44], відновлення оксиду графену (GO) [45], плазмово-дуговий метод [46], сольвотермальний метод [47], термічне розщеплення гранул SiC [48], тощо. Кожен метод має свої переваги та недоліки з точки зору масштабованості способу та контролю розміру графену.

Взагалі структура отриманих вуглецевих матеріалів залежить від типу використовуваних прекурсорів. Стратегія синтезу «знизу вгору», заснована на використанні багатих вуглецем прекурсорів, показала потенційну здатність точно контролювати розмір та структуру отриманих нановуглеводів. Так, один із методів називається термолізом, керованим прекурсором [49,50]. Полі циклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ), як правило, відомі як модельні сполуки органічної хімії, які є сплавленими ароматичними кільцями і не містять гетероатомів або не

містять замісників. З недавніх пір ПАВ визначають як молекулярний графен завдяки меншому діаметру (менше 5 нм вздовж 2D напрямку графена) [51]. Графен – типовий нановуглець, який можна вважати основним структурним блоком для всіх sp^2 -гібридизованих алотропів вуглецю, таких як загортання в 0D фулеренів, згортання в 1D нанотрубки або укладання в 3D графіт. Таким чином ПАВ можуть використовуватися як прекурсори нановуглецевих матеріалів. Однак, у зв'язку з невеликим розміром ПАВ, розробка та синтез більш великих ПАВ мають вирішальне значення для отримання високоякісних нановуглеводів.

Наноструктуровані оксиди металів (ОМ) широко застосовуються у якості катализаторів для вирішення проблеми поганої кінетики інтеркаляції та деінтеркаляції літію у чисто вуглецевих електродах [52]. Для реалізації високих електрохімічних можливостей ОМ у високоефективних ЛІА слід вирішити декілька питань. По-перше, більшість ОМ - погані провідники. По-друге, наноструктуровані ОМ синтезуються з високими площами поверхні. Головним завданням є запобігання агломерації при обробці цих нанорозмірних матеріалів. Нарешті, іонна довжина провідності відіграє важливу роль в електрохімічній кінетиці.

1.3 Характеристики конденсатів на основі кремнію

У ці дні матеріали на основі кремнію привернули велику увагу як перспективний кандидат для виготовлення анодів завдяки їх високій питомій ємності порівняно з практичними графітовими анодами. Кремній має дуже велику питому ємність 4200 Агод/кг, що більш ніж у десять разів перевищує величину отриману на графітовому аноді (372 Агод/кг). Ця величезна потужність виникає в результаті реакції легування Li-Si у діапазоні складу від Si до $Li_{4,4}Si$ ($Li_{22}Si_5$) [53].

Крім інших переваг, Si доступний у великій кількості, менш дорогий і нетоксичний. Таким чином, матеріали на основі кремнію дуже підходять як

аноде нового покоління. Однак важко застосовувати Si для практичних анодів, оскільки Si має деякі критичні недоліки: низька власна електропровідність, низький коефіцієнт дифузії Li в Si (10^{-14} - 10^{-12} см²/с [54]), а також різка зміна питомого об'єму під час реакцій легування/делегування. Коефіцієнт об'ємної зміни на атом Si відповідає 410% [55], що дуже важливо для активного матеріалу анода, оскільки об'ємна зміна спричиняє серйозне розпилення, електричну ізоляцію в електроді Si та серйозне зниження ємності. Для подолання цих проблем було зроблено наступні спроби. Одним з них є сплав Si та неактивних елементів, таких як перехідні метали, з утворенням силіцидів. Коли силіцид використовується замість елементарного кремнію як активного матеріалу анода, розрядна ємність різко знижується через меншу кількість іонів літію, що накопичуються в силіциді. Автори роботи [56] вважають, що анодні матеріали наступного покоління повинні в основному складатися з елементарного Si, щоб отримати перевагу його величезної теоретичної ємності. Другий шлях – це структурні модифікації шляхом використання аморфного Si і наноструктурного Si[57]. Третій спосіб полягає в синтезі композиту Si як активного матеріалу для Li та менш активного матеріалу, такого як вуглець.

1.4 Характеристики літій-іонних акумуляторів, структура і елементний склад їх електродів

У зв'язку зі зростаючим попитом на чисту енергію та передові системи зберігання енергії, електродні матеріали з високою питомою ємністю та тривалим терміном служби у вигляді високоефективних літій-іонних акумуляторів, є актуальною темою досліджень та широко вивчаються [58]. ЛІА вважаються найбільш перспективною технологією зберігання енергії (рис. 1.1) для портативної електроніки, електромобілів і гібридних електромобілів, а також в сучасних портативних засобах пересування, таких як моноколесо,

електросамокат та інших схожих електричних транспортних засобах через високу щільність енергії, тривалий термін служби, відсутність ефекту пам'яті та відносну безпечність для навколишнього середовища.

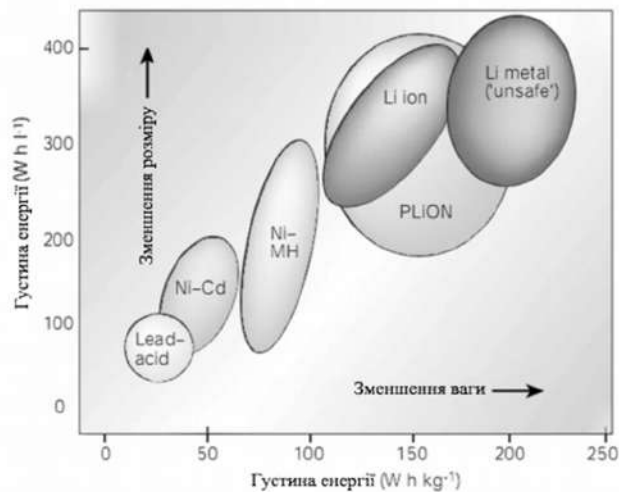


Рисунок 1.1 – Порівняння об'ємної та гравіметричної щільності енергії для різних батарейних систем. Адаптовано з [44].

Перша літієва батарея була запропонована Віттінгемом [59] в 1970-х роках при використанні катоду з сульфїду титану (IV) та аноду з металевого літію. Однак використання літієвого анода призвело до постійної втрати ємності під час перемикання та до утворення літієвих дендритів, які зрештою призвели до короткого замикання батареї. З цих причин літій невдовзі замінили графітовим електродом, який може вмістити та вивільнити іони літію оборотно з теоретичними та експериментальними ємностями 372 та 330 Агод/кг, відповідно. Поєднуючи захисну характеристику вуглецевого анода та високу напругу, характерну для катода LiCoO_2 , ЛІА комірка (C/LiCoO_2) була успішно продана компанією SONY в 1991 р [60].

Катод, анод, електроліт, сепаратор і струмоприймач є основними компонентами літій-іонної батареї. Літієві елементи працюють на окислювально-відновній хімічній реакції іонів літію, в процесі якої потенціал елемента

створюється різницею потенціалів між іонами Li в двох матеріалах, які можуть оборотно включати Li. Сьогодні більшість комерційних літій-іонних вторинних батарей засновані на інтеркаляції літій-іонів як на позитивному, так і на негативному електродах. Ці системи зазвичай називають акумуляторами крісла-гойдалки (рисунок 1.2).

Під час розряду батареї електрони спонтанно вивільняються (реакція окислення) на негативному електроді в зовнішній ланцюг і приймаються на позитивному електроді (реакція відновлення), тоді як іони літію мігрують через електроліт від негативного електрода до позитивного електрода. Зворотні реакції відбуваються примусово при зарядці. За домовленістю позитивний і негативний електроди зазвичай називають відповідно катодом і анодом з огляду на їх стан під час розрядки. Ефективність батареї зазвичай вимірюється фізичними величинами, такими як питома ємність, продуктивність швидкості, кулонівська ефективність і термін служби.

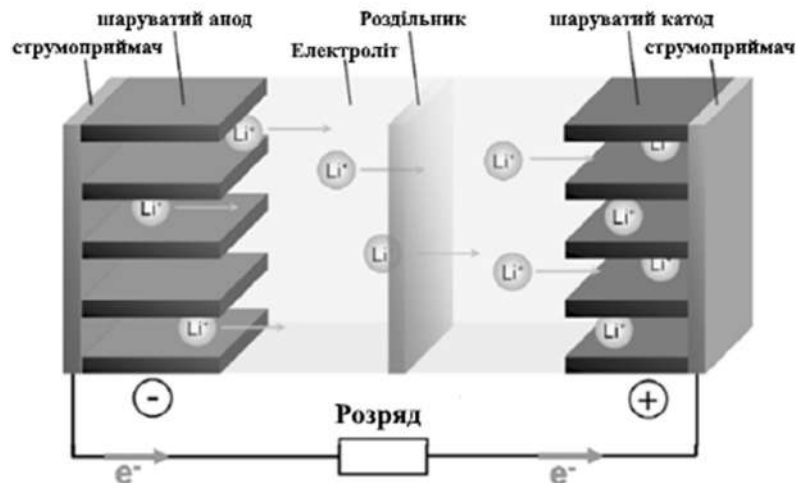


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення принципу роботи крісла-гойдалки Li-іон акумулятор. Адаптовано з [61]

Продуктивність батареї можна виразити різними характеристиками, такими як ємність Q (Агод/кг), енергія W (Втгод/кг) і потужність P (Вт/кг).

Ємність Q комірки відповідає загальному електричному заряду, який витікає з комірки за час розряду t (рівняння 1.1):

$$Q (\text{Агод}) = I \cdot t \quad (1.1)$$

Зазвичай він виражається в одиниці маси активного матеріалу (Агод/кг) або площі поверхні (Агод/см²). Продуктивність ємності, виміряна під час тестування, безпосередньо залежить від струму розряду. Виміряна ємність завжди виражається як функція циклічної швидкості C , яка може бути визначена як добуток прикладеного струму та часу, необхідного для досягнення номінальної ємності акумулятора.

Номінальна ємність батареї відповідає її виміряній ємності під час циклічної роботи за низького струму, щоб уникнути кінетичних і омічних обмежень.

Протягом останніх десятиліть дослідження літій-іонних акумуляторів зазнали значного розвитку, особливо пов'язаного з розробкою нових шляхів синтезу та приготуванням наноматеріалів. Матеріали електродів, які раніше були інертними до літію, могли містити літій у своїй структурі, коли вони були нанорозмірними [62].

Залежно від механізму зберігання енергії розрізняють електроди двох основних типів – інтеркаляційного та конверсійного. На рис.1.3 наведено схематичне зображення середніх напруг розряду та питомих ємностей для вищеназваних типів електродів літій-іонних батарей [63].

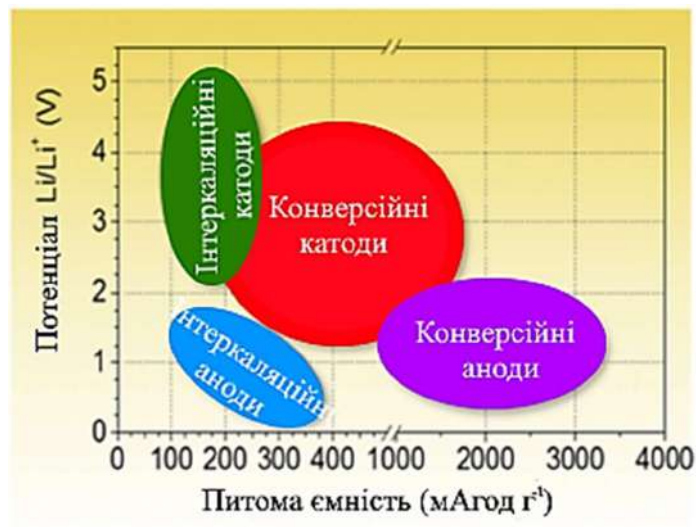


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення середніх напруг розряду та питомих ємностей для всіх типів електродів літій-іонних акумуляторів. Адаптовано з [64]

Загальноприйнята концепція існуючих ЛІА полягає у використанні оксидів перехідних металів або фосфатних активних матеріалів (наприклад, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_1/3\text{Mn}_1/3\text{Ni}_1/3\text{O}_2$, LiFePO_4 тощо) в якості катоду, тоді як графіт зазвичай використовується в якості анодного активного матеріалу завдяки своїм відмінним властивостям, такими як низька робоча напруга, а також на відміну від літію, низька вартість і хороший цикл життя. Проте, графіт дозволяє тільки інтеркалювати один іон літію в шість атомів вуглецю, що має в результаті стехіометрію LiC_6 і тим самим еквівалентна ємність (reversible capacity) складає 372 Агод/кг. Окрім цього, швидкість дифузії літію в вуглецевому матеріалі становить від 10^{-12} до 10^{-6} cm^2/s (для графіту вона знаходиться в межах 10^{-9} – 10^{-7} cm^2/s), що в результаті дає батареї низьку потужність [64,65]. Отже, існує нагальна потреба замінити графітні аноди на матеріали з більш високою ємністю, енергією та питомою потужністю, які можуть забезпечити високу продуктивність і полегшити дифузію Li -іонів в анод, а також хороший цикл життя і є безпечним для використання (див. рис. 1.4).

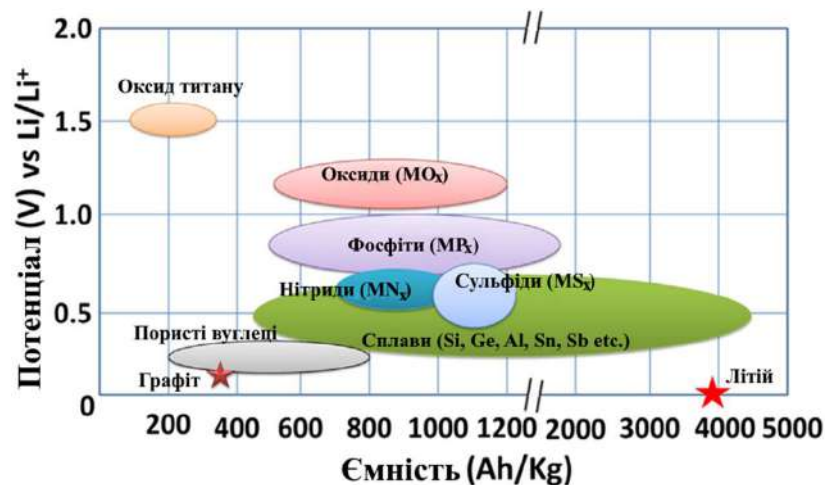


Рисунок 1.4 – Схематичне зображення активних анодних матеріалів для наступного покоління літєвих акумуляторів в залежності напруги розряду $V(\text{Li}/\text{Li}^+)$ від питомої ємності. Адаптовано з [66]

На сьогоднішній день найбільша наукова увага зосереджена на дослідженні оксидів перехідних металів для інтеркаляційних катодів завдяки їх більш високій робочій напрузі і, як наслідок, їх більшій ємності. Як правило, інтеркаляційні катоди мають питому ємність 100–200 Агод/кг і середню напругу 3-5 В [63].

Представлений в [67] LiCoO_2 (LCO) був першою і найбільш комерційно вигідною формою катоду з оксиду перехідного металу, яка і досі використовується в більшості комерційних ЛА. Co і Li, розташовані в октаедричній решітці та займають по чергово шари, утворюючи гексагональну симетрію. LCO - це дуже комерційно-привабливий катодний матеріал через його відносно високу теоретичну питому ємність 274 Агод/кг, високу теоретичну об'ємну ємність 1363 мАгод/см^3 , низький саморозряд, високу напругу розряду, хороші циклічні характеристики [68]. Проте, LCO характеризується рядом обмежень, такими як висока вартість, низька термостійкість і швидке зниження потужності при високих значеннях струму або при глибокому циклі. LCO катоди також є дорогими через високу вартість Co.

LiNiO_2 (LNO) має таку ж кристалічну структуру як і LiCoO_2 і аналогічну теоретичну питому ємність 275 Агод/кг. Його висока щільність енергії і більш

низька вартість у порівнянні з матеріалами на основі Co, а також довгий час експлуатації з незначним зниженням потужності є основними причинами наукового інтересу. Проте, чисті LNO катоди теж мають недоліки, тому що іони Ni^{2+} мають тенденцію заміщати Li^+ під час синтезу і делітіювання (delithiation), а також блокувати дифузійний шлях Li [69]. LNO також ще більш термічно нестабільний, ніж LCO, тому що Ni^{3+} легше відновлюється, ніж Co^{3+} [70]. Окрім цього, одержання LNO у великій кількості є ускладненим через слабе окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} і легке розкладання LiNiO_2 на Li-дефіцитні сполуки $\text{Li}_d\text{NiO}_{2-d}$ ($0 < d < 1$) під час високотемпературного синтезу [71]. Це можна вирішити шляхом включення домішок або використання золь-гель методів, однак під час циклічного зарядки–розрядки його поведінка аналогічна поведінці LiCoO_2 , і характеризується фазовими переходами при $x > 0,5$ у $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$. Як результат фазових переходів у кожній частинці утворюються мікротріщини, що зумовлює значне зниження ємності з кожним циклом. Результати детального дослідження зміни структурно-фазового стану LNO, одержаного з порошкоподібних прекурсорів та різною концентрацією Li, при циклюванні зарядки–розрядки проаналізовано в роботі [72].

Було виявлено, що часткове заміщення Ni на Co є ефективним способом зниження катіонного неупорядкування [73]. Недостатня термостабільність при високому рівні заряду (state-of-charge) може бути покращена за допомогою домішки Mg [74], а додавання невеликої кількості Al може поліпшити як термостабільність, так і електрохімічні показники [75].

У результаті тривалих досліджень катодних матеріалів з меншою ніж у LCO собівартістю було сформовано катод $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_2$ (NMO). Перевагами NMO можуть бути густина енергії рівна з LCO, а також зменшення вартості завдяки при використанні дешевших перехідних металів. Нікель дозволяє одержати високу потужність вилучення (extraction capacity) Li, але катіонне змішування може призвести до низької дифузійності Li і, як наслідок, до незадовільної швидкості зарядки–розрядки [63,76].

Залежно від механізму накопичення енергії матеріали анодів ЛІА можуть бути розділені на три групи: матеріали на основі реакції інтеркаляції, конверсії або легування [77]. Оскільки даний розділ спрямований на дослідження оксидів металів, що використовуються для виготовлення електродів, то ми розглянемо матеріали анодів на основі реакції конверсії. Конверсійні матеріали формуються на основі Фарадеївської реакції, яка описується наступною формулою:



де, М – перехідний метал (наприклад Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru), X – аніон (наприклад O, N, F, S and P) та n – число негативного заряду X [78].

Різноманітність анодних матеріалів даної групи забезпечується простою комбінацією елементів М та Х навіть без врахування множини оксидних станів М. Теоретична ємність анодів на основі конверсійних матеріалів коливається в межах від 350 Агод/кг для Cu_2S до 1800 Агод/кг для MnP_4 [78]. Відносно висока теоретична ємність конверсійних складників у порівнянні з графітом (372 Агод/кг) робить ці матеріали ідеальними для анодів. Однак, ці матеріали мають деякі суттєві недоліки, які варто усунути до їх використання при виготовленні анодів. По-перше, їхня ефективність розрядки–зарядки (discharge to charge efficiency) поступається графіту, що дуже знижує їхні циклічні характеристики. Це означає, що конверсійні реакції в анодах на їх основі матимуть по суті обмежену повторюваність. По-друге, великі зміни об'єму анодних матеріалів на основі конверсійних реакцій під час літіювання та наступним делітіюванням (lithiation/delithiation) можуть призвести до розпилення або електричної ізоляції [79,80]. По-третє, потенціали реакції анодних матеріалів на основі конверсійних реакцій (E_{conv}), при яких профілі потенціалу досягають плато, є відносно вищими, ніж у графіту. Вищий E_{conv} призводить до нижчого

потенціалу комірки літій-іонної батареї і, як наслідок, нижчої густини енергії [77].

З метою поліпшення великої зміни об'єму анодних матеріалів на основі конверсійних реакцій було розроблено кілька методів. Один з них, це створення структур з великою площею поверхні, таких як мезопористі матеріали. У цьому випадку пори можуть забезпечити достатній простір для структурного розширення/скорочення під час введення/вилучення іонів Li. Інші методи, такі як використання так званого жорсткого або м'якого шаблону (templates), були використані для синтезу мезопористих структур оксидів металів з метою підвищення їх ефективності зберігання електрохімічної енергії [81,82]. Ще одним методом є комбінування (поєднання) конверсійних матеріалів з вуглецевими. У цьому випадку вуглецеві матеріали не тільки роблять вклад у ємність, але й також забезпечують буферний простір для структурного розширення/скорочення [77].

У сучасних дослідженнях анодних матеріалів для літій-іонних батарей багато уваги приділяється наноструктурованим оксидам металів, таким як наночастинки [7] та нанолистки (nanosheets) [8,9], нанострижні [83], нанотрубки [10,84–86], наномембрани [11], нанокомпозити [12] та дво- [6,13] і тривимірні [14] структури на основі оксиду цинку, нікелю, титану та ін. За теоретичними розрахунками ZnO як анодний матеріал має ємність 978 Агод/кг. Також ZnO має ряд переваг на відміну від інших оксидів металів, серед яких простота одержання, хімічна стабільність та низька вартість. Проте, оксид цинку характеризується низькою зворотною ємністю, поганою кінетикою і великими втратами потужності при перезаряджанні навіть при низьких режимах струму, що виникає в наслідок низької електронної провідності та значних змін об'єму активних частіток матеріалу ZnO [10,13]. Зниження ємності може бути аж до 200 Агод/кг вже після декількох циклів. З метою усунення цих недоліків більше уваги почали приділяти наноструктурованим матеріалам, оскільки вони здатні забезпечити велику поверхню контакту електроліт-електрод, тим самим зменшити дифузійні відстані для іонів Li та електронів.

Вуглецеве нанопокриття також обмежує зародження та зростання нанорозмірних ОМ. Було опубліковано багато робіт, які демонструють ефективність покриття вуглецем для поліпшення електрохімічних характеристик наноструктурованих гібридних електродів ОМ для ЛА [87–91].

1.5 Матеріали та структура газових сенсорів на основі пористих конденсатів

Датчики газу використовуються для моніторингу легкозаймистих і токсичних газів у побутових і промислових умовах [92]. Дешеві, надійні, невеликі та малоенергоємні датчики газу користуються великим попитом завдяки широкому спектру застосування. Для їх синтезу часто застосовуються такі методи, як осадження, золь-гель, гідротермальний, електроспінінг, реакція в твердому тілі, хімічне осадження з парової фази та анодування [93].

За останні десятиліття було розроблено багато типів газових датчиків на основі різних чутливих матеріалів і методів. Відповідно, газові датчики класифікуються як каталітичні, електрохімічні, теплопровідні, інфрачервоні абсорбційні, парамагнітні, твердоелектролітні та металооксидні напівпровідникові [92].

Такі матеріали, як напівпровідникові оксиди металів (SMO), вуглецеві нанотрубки та полімери, здатні сприймати газ на основі зміни електричних властивостей.

Оксид металу як хіміорезистивний газовий датчик вперше був представлений приблизно 70 років тому, коли Браттейн і Бардін (1952) [94] продемонстрували, що деякі напівпровідникові матеріали змінюють свій опір залежно від атмосфери, з якою вони контактують.

Напівпровідникові датчики газу з оксиду металу є найбільш дослідженою групою газових датчиків [92], і останнім часом SMO, розмір яких знаходиться в діапазоні 1 нм–100 нм, все частіше використовуються для вимірювання газу через їхні властивості, що залежать від розміру. Наноматеріали унікальні завдяки своїм

механічним, оптичним, електричним, каталітичним і магнітним властивостям. Крім того, ці матеріали також мають велику площу поверхні на одиницю маси.

На сьогодні вже отримані напівпровідникові оксиди металів, такі як ZnO, TiO₂, WO₃, NiO, CuO, SnO₂, V₂O₅ та In₂O₃, що були використані для виявлення різних газів [95–97].

Гетероструктури є будівельними блоками багатьох інноваційних напівпровідникових приладів, і вони є життєво важливими елементами високоефективних джерел і детекторів [98–100]. Функція гетероструктур полягає в тому, що вони організовують специфічне регулювання станів і руху носіїв заряду в напівпровіднику. Одиночний гетероперехід для сенсорів – це найпростіша гетероструктура, утворена напівпровідниковими елементами, хімічний склад яких змінюється залежно від ситуації [101].

Виготовлення напівпровідникових оксидів з керованими функціональними ієрархічними гетероструктурами привернуло увагу, оскільки різні властивості можуть бути інтегровані, щоб відповідати морфології, складу та організації збірки первинних нанобудівельних блоків. Точніше, нові ієрархічні гетероструктури, в яких основні ядра та одновимірні гілки складаються з різних матеріалів, є більш привабливими в багатьох нанорозмірних застосуваннях фотонних та електрооптичних пристроїв. Перш за все, ієрархічні гетероструктури мають як цікаві властивості, які дозволяють використовувати як нанометричні ефекти, так і високу стабільність. По-друге, наприклад, епітаксіальний ріст розгалужених гетероструктур Fe₂O₃/SnO₂ може покращити продуктивність пристроїв завдяки синергічному ефекту матеріалів (Fe₂O₃ і SnO₂) і їх однорозгалуженій морфології [101].

MOS як n-типу, так і p-типу широко використовуються в датчиках газу, однак MOS n-типу, демонструють домінуючий відсоток. Також, доступно багато газових датчиків на основі гетеропереходу типу p-n. У гетеропереходах типу p-n механізм чутливості до газу легко використовувати порівняно з іншими гетеропереходами.

Металооксидний напівпровідниковий газовий датчик працює за принципом процесу адсорбції/десорбції. Суттєвою є адсорбція кисню на поверхні оксиду металу. За умов навколишнього середовища молекули кисню дисоціюють, і кожен атом кисню приймає електрон для завершення атомного зв'язку, і густина електронів у матеріалі зменшується, а електричний опір оксиду металу збільшується. В основному кисень поглинається лише на поверхні, тому електрони видаляються лише на певній глибині від поверхні, відому як довжина Дебая (λ), зазвичай порядку 2–100 нм. Область в межах довжини Дебайівської поверхні відома як область виснаження, оскільки вона збіднена звичайними носіями заряду. Довжина Дебая може бути змінена адсорбцією кисню на поверхні, що додатково спричиняє зміну опору.

Якщо аналізований газ відновного типу, він реагує з адсорбованим на поверхні киснем напівпровідника n-типу, відтягуючи його від поверхні та одночасно віддаючи електрон назад у напівпровідник, викликаючи зменшення опору. Напівпровідниковий оксид металу p-типу демонструє поведінку, зворотну поведінці напівпровідникового оксиду металу n-типу.

Процес адсорбції/десорбції більш детально можна пояснити, взявши як приклад нановолокно CuO/ZnO поглинаюче газ H_2S . Нещодавно С. Хан і співавтори успішно підготували порожнисте нановолокно p-CuO/n-ZnO шляхом комбінування методів електроспінінгу та атомного шарового осадження (ALD) і використав його як газовий датчик [102]. Ця робота показала, що відгук збільшився в 60,5 раз, а потім поступово зменшився при $250\text{ }^\circ\text{C}$ до 100 ppm H_2S . Молекула газу H_2S реагує з адсорбованим на поверхні киснем, і електрони, захоплені адсорбованим киснем, вивільнюються в зону провідності, викликаючи зміну електричного опору.

Такі фізичні властивості матеріалів, як питома площа поверхні, розподіл електронів і властивості гетеропереходів, мають великий вплив на продуктивність датчика газу. За допомогою легування, нанесення покриття та модифікації поверхні, що застосовуються для зміни мікроструктури та

властивостей поверхні напівпровідникових матеріалів, можна значно покращити чутливість газових датчиків.

Чутливість і відгук описуються, як здатність розрізнити газовий сигнал, і вони є найважливішою характеристикою газових датчиків [103]. Чутливість тісно пов'язана зі структурою матеріалу - електронною та кристалічною структурою та зовнішніми умовами (температурою та ультрафіолетовим світлом). Сенсорні матеріали з різною структурою зазвичай демонструють різну чутливість.

Благородні метали є ефективними каталізаторами, які можна використовувати для стимулювання сенсорних реакцій. Такі благородні метали, як Au, Ag і Pt, були широко досліджені для покращення продуктивності сенсорів формальдегіду [104]. Механізм функціоналізації благородного металу можна розділити на електронну та хімічну сенсibiliзацію. Зазначені два аспекти відіграють важливу роль у покращенні продуктивності зондування. Коли два матеріали контактують один з одним, електрони на рівнях Фермі будуть перетікати з вищого рівня Фермі на нижчий рівень Фермі, поки вони не стануть рівними. Цей процес буде модулювати концентрацію носіїв МО. Тим часом через ефект поширення благородного металу, більше молекулярного кисню буде поглинатися, що вважається важливим у реакції визначення газу [105].

Хан та ін. досліджували вплив різних легуючих атомів (Fe, Ti та Sn) на газові сенсори на основі ZnO [106]. Крім монометалічних НЧ, існують також біметалічні НЧ, що використовуються для покращення продуктивності сенсорів газу завдяки їхнім синергетичним ефектам. У зовсім нещодавньому дослідженні Xu et al. використовували Ag-Pt біметалічні наночастинки для підвищення чутливості газових сенсорів на основі ZnO [107].

Згідно з [108], існує дві основні функції, які умовно формують газовий сенсор. Це функції рецептора (приймача) та перетворювача. Рецепторна функція включає розпізнавання хімічної речовини, тоді як перетворювальна функція перетворює хімічний сигнал у електричний. ZnO має безліч різних структурних форм, вирощених за різних умов. Вюрцит є оптимальною формою ZnO при

термодинамічних умовах навколишнього середовища. Параметри постійної решітки вюрциту ZnO становлять $a = 3,249 \text{ \AA}$ і $c = 5,207 \text{ \AA}$ [109].

Іонний характер матеріалу призводить до появи полярного повторення вздовж осі. Різні поверхні вюрциту ZnO ([0001] і [000 $\bar{1}$]) демонструють різні об'ємні закінчення: перша поверхня закінчується атомами Zn, а друга - атомами O. Це найпоширеніші кристалічні орієнтації ZnO з різними хімічними та фізичними властивостями. Для стабілізації цих полярних поверхонь потрібні додаткові позитивні чи негативні заряди. Ці механізми стабілізації можуть впливати на газочутливі властивості ZnO [110,111]. ZnO є напівпровідником n-типу. Адсорбція молекулярного та атомарного кисню на поверхні наночастинок ZnO створює збіднений електронами шар просторового заряду, що є важливою характеристикою рецепторної функції. Адсорбований кисень визначає товщину шару поверхневого заряду, висоту потенційного бар'єру поверхні, поверхневий заряд та дебайєвську довжину. Ці параметри впливають на відгук і селективність газових сенсорів на основі ZnO. Дослідження полярних поверхонь показують, що відмінності у хімічних властивостях таких поверхонь впливають на хемосорбцію молекул, що відіграє важливу роль у газочутливості таких систем. Хан та ін. [112] показали, що на ефективність газочутливості ZnO впливають дефекти кристала. Що більше кисневих вакансій, то вище газова чутливість ZnO. Крім того, було встановлено, що ефективність газочутливості ZnO значною мірою залежить від розміру частинок та морфології [113]. Друга функція, а саме функція перетворювача, залежить від взаємодії аналізованого газу та наночастинок ZnO. Важливими вважаються два типи взаємодій, а саме на межах зерен, або у так званій горловій зоні (точки контакту окремих зерен). Що до взаємодій на межах зерен, то рух електронів відбувається з кожної границі через поверхневий потенційний бар'єр. Внаслідок цього змінюється висота бар'єру і, отже, змінюється електричний опір матеріалу сенсора [114,115].

ВИСНОВКИ ДО ПЕРШОГО РОЗДІЛУ

Аналіз літературних джерел щодо елементного складу та структури електродів ЛІА вказує на перспективу використання оксидів перехідних металів різних форм нановуглецю, гетероструктур з напівпровідниковими та металевими складовими. При цьому в усіх випадках електроди повинні мати розвинену поверхню, що можна реалізувати завдяки пористості, а структурні елементи пористих системи повинні мати нанорозмірний масштаб.

Універсальні наноструктури MOS демонструють значні перспективи для сприяння розвитку газових сенсорів. Контролюючи розміри та морфологію, можна оптимізувати властивості датчика для досягнення вищого відгуку, швидкої відповіді та відновлення, а також вищої чутливості. При цьому підвищення чутливості резистивних газових сенсорів можна отримати шляхом, створенням гетероструктур з використанням оксидів металів та пористих систем з нанорозмірними елементами.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ КОНДЕНСАТІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Технологічні основи формування пористості

Відносно прості методи отримання наносистем з різними структурно-морфологічними характеристиками у вигляді діелектриків, напівпровідників та металів викладені в наступних роботах [116,117]. При цьому в основу технологій по отриманню пористих наносистем покладена конденсація на підкладки за умов Фольмера-Вебера при наближенні до термодинамічної рівноваги системи плазма-конденсат.

Дисертаційна робота пов'язана зі створенням електродів для літій-іонних акумуляторів з оптимальними структурно-морфологічними характеристиками і елементним складом та нових за принципом роботи газових сенсорів. В обох випадках використовуються пористі матеріали, що складаються з нанорозмірних елементів. Використання пористих наносистем підвищує до необхідного рівня робочу поверхню активних елементів сенсорів та електродів ЛІА, що дозволяє говорити про цілісний характер роботи. На даний час процеси поатомної зборки пористих наносистем є домінуючими технологічними напрямками. Разом з тим фізико-технологічні основи формування пористих наносистем до кінця не вивчені, що не дозволяє суттєво підвищити продуктивність прикладних та наукових досліджень. Також слід зауважити, що при вивченні фізичних основ формування пористих наносистем з'являється можливість керування поатомним їх «будівництвом» з необхідною «архітектурою», елементним та фазовим складами. В свою чергу володіння механізмами поатомного «будівництва» підвищує ймовірність отримання оптимальних структур активних елементів для практичного використання. Також необхідно звернути увагу на те, що газові сенсори та електроди літій-іонних акумуляторів (ЛІВ) складаються з додаткових

елементів, які разом з основними пористими наносистемами можуть суттєво впливати на характеристики прикладного значення. Виходячи із зазначеного вище, при розробці технологічних основ отримання газових сенсорів та електродів ЛІВ в дисертаційній роботі необхідно було вирішити наступні завдання:

1. Підібрати оптимальні за елементним складом та ступенем шорсткості поверхні підкладки, що необхідні для формування на них контактних площадок та пористих наносистем.

2. Виявити оптимальні вакуумні умови конденсації елементів ЛІА та газових сенсорів.

3. Встановити технологічні параметри формування базових конденсатів у вигляді контактних площадок безпосередньо на підкладках з необхідною адгезією.

4. Розробити технологічні підходи, які забезпечують формування пористих наносистем металів, вуглецю та кремнію.

5. Оптимізувати процеси управління технологічним процесом формування пористих наносистем шляхом конденсації речовин за умови наближення до термодинамічної рівноваги, що в свою чергу забезпечує відтворюваність їх структурно-морфологічних характеристик.

Розглянемо в більш розширеному виді зазначені вище завдання.

2.1.1 Матеріали та морфологія поверхонь підкладок

Для отримання конденсатів, які в подальшому досліджувалися в якості газових сенсорів або електродів ЛІА, були використані діелектричні підкладки із ситалу або лабораторного скла. При цьому для підвищення адгезії та для більш ефективного формування пористих систем поверхня підкладок мала шорсткий

характер. В окремих випадках в разі необхідності дослідження конденсатів в просвічуючому електронному мікроскопі (ПЕМ) конденсати формувалися на свіжих відколках монокристалів KCl. В цьому випадку конденсати мали товщину, яка не перевищує 100 нм, що дозволяло в разі їх відокремлення від підкладки KCl шляхом розчинення останньої в дистильованій воді досліджувати в ПЕМ.

2.1.2 Вакуумні умови формування пористих наносистем

Перш за все необхідно зазначити, що всі експерименти по отриманню різних за призначенням конденсатів відбувалися при використанні розпилення іонами аргону матеріалів в високочистому розрідженому інертному середовищі (аргоні). Необхідність використання глибоко очищеного інертного середовища визначається наступними чинниками:

1. Як показали попередні експерименти, навіть незначна кількість домішок у вигляді хімічно активних газів в процесі близько-рівноважної конденсації призведе до відповідного формування окислів, гідридів або нітридів. Іншими словами конденсація відносно слабких потоків речовини при високих температурах ростової поверхні суттєво підвищує ймовірність взаємодії атомів конденсату з залишковими хімічно активними газами.

2. Наявність хімічно активних домішок формує на ростовій поверхні підвищену щільність активних центрів з відносно високою енергією десорбції адатомів основного конденсату. Тим самим порушується просторово розподілена селективність нарощування конденсату і, як наслідок, відбувається формування суцільних плівок за наявності значної кількості домішок.

Необхідність розробки використаної в роботі системи очистки інертних газів також визначається відсутністю виробництва в Україні високочистого

аргону. Поряд з цим застосування відомих на сьогодні способів очистки інертних газів на основі порошків титану вказує на їх громіздкість та обмеженість в часі використання.

На рис. 2.1 представлений перетин схеми вакуумної робочої камери установки ВС-350 разом з системою попередньої тонкої очистки інертних газів від газоподібних хімічно активних домішок. За допомогою представленої на рис. 2.1 технологічної системи глибоке очищення аргону та подальше отримання конденсатів проводилося в декілька етапів. Перш за все за допомогою системи відкачки в робочій камері та системі очистки отримували технологічний вакуум $\sim 10^{-3}$ Па.

Для цього клапани 18 і 7 перебувають у відкритому стані. На наступному етапі повністю відключалася вся система водяного охолодження та проводився розігрів усієї вакуумної системи приблизно до температури 60 °С. При цьому клапан 7, що з'єднує систему попередньої очистки з робочою вакуумною камерою був відкритий. Після отримання вакууму відсікалася система відкачки перекриттям клапана 18 і в подальшому допомогою клапана 16 проводився напуск аргону в робочу камеру та систему попередньої очистки до тиску ~ 1.3 Па. На наступному етапі приблизно на 3 хвилини одночасно включалися всі магнетронні розпилювачі (2 і 5), а також розпилювач титанового стрижня 12. Таке короткочасне підключення розпилювачів дозволяло провести дегазацію елементів розпилення. Для очистки аргону на наступному етапі підключалося вакуумна відкачка всієї системи відкриттям клапана 18 та 7 і після отримання технологічного вакууму включалося водяне охолодження. При цьому отримувався вакуум при мінімальному тиску для даної робочої камери залишкових газів $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ Па.

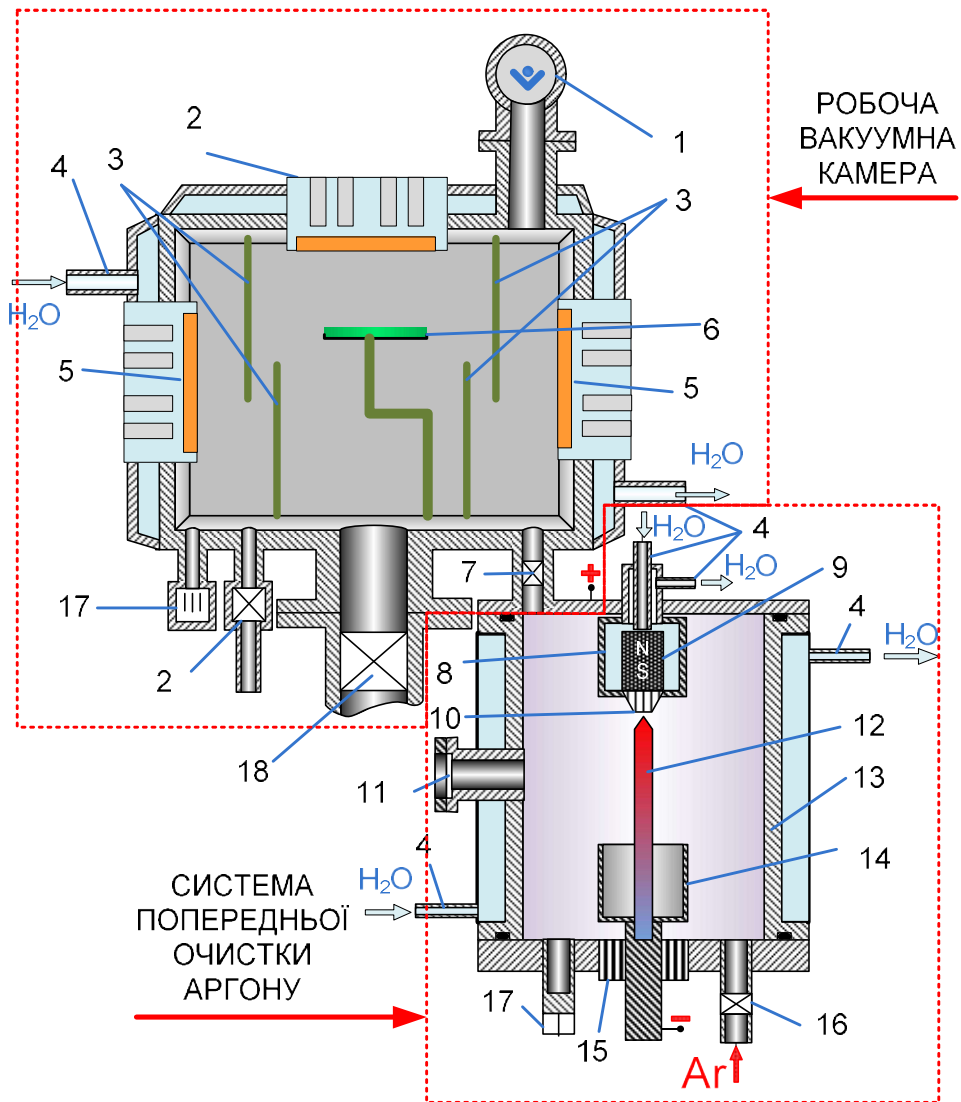


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення перетину вакуумної робочої камери установки ВСА-350 разом з системою тонкої очистки інертних газів (1 – аналізатор мас-спектрометра залишкових газів MX7304A; 2 – магнетронний розпилювач матеріалів для електродів ЛПА або газових сенсорів; 3 – заслінки; 4 – патрубки для напуску або відведення води систем охолодження; 5 – магнетронні розпилювачі титану; 6 – тримач підкладок; 7 – вакуумні клапани; 8 – корпус аноду; 9 – постійний магніт; 10 – магнітопровід; 11 – вікно для спостереження; 12 – титановий стрижень; 13 – водоохолоджуваний корпус; 14 – пустотілий катод; 15 – ізолятор; 16 – клапан для дозованого напуску Ar; 17 – датчики вакуума; 18 – клапан для підключення системи вакуумної відкачки)

Наступний етап підготовки технологічної системи полягав в відключенні системи очистки від робочої камери шляхом перекриття патрубку клапаном 7. В подальшому проводиться дозований напуск аргону через клапан 16 до тиску ~ 1.3 Па в систему попередньої очистки і підключається розпилювач титанового стрижня 12. При цьому розпилений зі стрижня титан осаджувався на бокову охолоджувану водою стінку 13, поглинаючи при цьому залишкові хімічно активні гази. Процес ефективного розпилення стрижня визначався використанням пустотілого катоду 7 та магнітної системи (9, 10), які підсилюють струм розряду завдяки відповідно ефекту пустотілого катоду та магнетронного ефекту. Необхідно також зазначити, що інтенсивне бомбардування іонами аргону титанового не охолоджуваного стрижня 12 приводе до його суттєвого розігріву, що значно підвищує коефіцієнт його розпилення. Так при поточній температурі стрижня T_c , що перевищує ~ 1373 K, тобто приблизно 67% температури плавлення титану коефіцієнт розпилення $k_z \propto \exp(T_c)$. При значних температурах стрижня паровий потік титану також підвищується за рахунок сублимації атомів. Так рівноважний тиск пара титану над його поверхнею набуває суттєвих значень. Перераховані вище фактори дозволяють значно підвищувати швидкість нарощування плівки титана на бокову поверхню вакуумної камери, і тим самим збільшувати швидкість очищення інертних газів. Також слід звернути увагу на те, що площа з титановою плівкою майже повністю покриває внутрішню поверхню системи попередньої очистки, що мінімізує вплив процесу десорбції хімічно активних газів з непокритих титаном поверхонь.

Особливе значення для поглинання всього спектру залишкових хімічно активних газів набуває охолодження проточною водою внутрішніх циліндричних поверхонь 13. Так з літературних джерел відомо, що ефективне поглинання водню плівкою титану відбувається при знижених температурах, тобто менших ніж $573 \div 623$ K. Як буде показано в подальшому, зменшення водневої складової

за умови масляного дифузійного отримання вакуума, є досить актуальним завданням. Контроль за поглинанням хімічно активних газів (здебільшого азоту, кисню та водню) відбувся за рахунок зниження тиску в системі попереднього очищення з використанням датчика 17. Окрім того процес очищення додатково контролювався візуально шляхом спостереження за кольором розряду через вікно 11. Так добре відомо, що при наявності азоту в якості залишкових газів колір розряду має червоний відтінок, а розряд в очищеному аргоні набуває бірюзового кольору. Слід зауважити, що можливий випадок, коли при включенні системи попередньої очистки відбувається підвищення тиску залишкових газів. Такий варіант зміни тиску можливий за умови довготривалого перебування системи в відкритому виді і, як наслідок, адсорбції на внутрішній поверхні хімічно активних газів та молекул води. Для запуску системи очистки в цьому випадку її необхідно додатково прогріти та повторити процес її запуску.

Після попереднього очищення аргону перекривався клапан 18 і відкривався клапан 7. В цьому випадку очищений робочий газ переходив в робочу вакуумну камеру. На заключному етапі остаточна висока очистка робочого газу досягалася шляхом підключення до цього процесу двох магнетронних розпилювачів титану 5. При цьому система вакуумної відкачки відключалася від робочої вакуумної камери. Оскільки поглинання аргону при розпиленні титану майже не відбувалося, тиск аргону і робочій камері залишався майже не змінним. В окремих випадках завдяки довготривалому технологічному процесу відбувалося зменшення тиску робочого газу. В цьому випадку клапан 7 перекривався, в систему попередньої очистки проводився додатковий напуск аргону, який попередньо очищався а потім напускався в робочу камеру. При цьому необхідне підвищення тиску робочого газу досягалося напуском очищеного аргону з системи попередньої очистки. Слід зазначити, що процес очистки можна проводити виключно двома магнетронами, тобто без залучення системи

попередньої очистки. Але в цьому випадку зростає час очистки, а також унеможлиблюється проведення довготривалого технологічного процесу без додаткового напуску очищеного аргону.

Для додаткового контролю чистоти аргону також був використаний мас-спектрометр залишкових газів MX7304A з квадрупольним аналізатором 1. Абсолютна чутливість мас-спектрометра складала 10^{-12} Па, що дозволяло фіксувати навіть незначну кількість хімічно активних залишкових газів. На рис 2.2 представлено мас-спектри залишкових газів до і після очистки аргону. Аналіз мас-спектрів показує, що очікувано до очистки в якості залишкових газів виступають O_2 , N_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 . При цьому значну кількість залишкових газів складають вуглеводні. Присутність останніх підтверджується наявністю груп спектральних піків з періодичність 12 а.о.м., що вказує на підвищення вмісту вуглецю і вуглеводнях на один атом. При цьому в кожній групі зміни відбуваються на 1 а.о.м., тобто на один атом водню (див. рис. 2.2 а). Встановлено, що в процесі очищення сумарний парціальний тиск залишкових хімічно активних газів зменшується від 10^{-3} до $8 \cdot 10^{-8}$ Па при тиску $Ar \sim 1.4-8$ Па. Аналіз мас-спектру залишкових газів показує, що зменшення їх тиску, головним чином, супроводжується поглинанням складових таких газів, як атомарні водень, кисень та азот. Така особливість підтверджується на прикладі зміни вкладів атомарного і молекулярного водню. Так на початку очищення кількість атомарного водню перевищувала кількість молекулярного. Разом з тим в процесі очищення атомарний водень майже відсутній а складова у вигляді молекулярного водню набуває домінуючого значення (див рис. 2.2). При цьому вуглеводні з відносно великими масами після очищення також майже відсутні, що найбільш ймовірно вказує на ефективну дисоціацію цих макромолекул під дією плазми. Виходячи з цього можна зробити висновок про те, що в процесі очищення значну роль відіграє плазма розрядів, дія якої на складні молекули приводить до їх дисоціації. В

подальшому більш хімічно активні атомарні складові залишкових газів досить інтенсивно взаємодіючи з конденсатом титану поглинаються останнім.

Як впливає із спектру залишкових газів, після процесу очищення його основу складають O_2 , N_2 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 (див. рис. 2.2 б). Разом з тим сумарний парціальний тиск хімічно активних газів, як мінімум перевищує на 7 порядків тиск аргону під час проведення технологічного процесу нанесення пористих наносистем. Висока чистота аргону підтверджується також тим, що отримані в цих умовах плівки титану мають фазовий склад, що відповідає α -Ті, і питомий опір, який можна порівняти з питомим опором масивного титану.

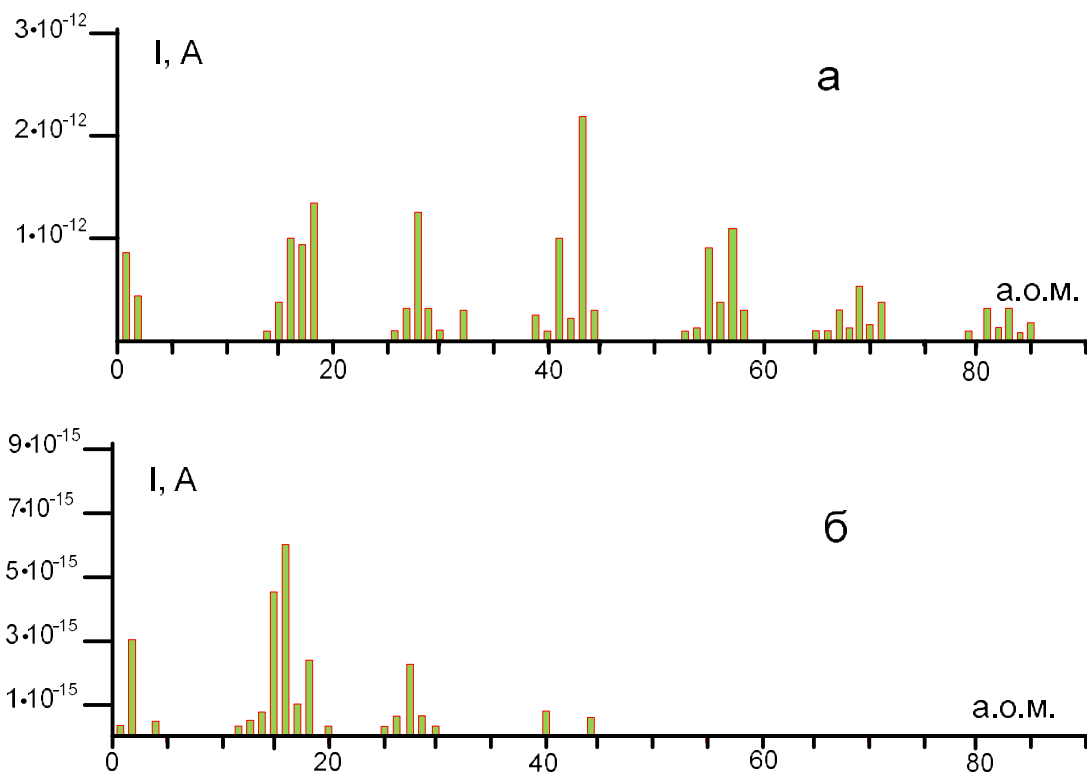


Рисунок 2.2 – Спектри залишкових хімічно активних газів до (а) і після (б) очищення аргону

Безпроточний напуск аргону і відповідна до цього незмінність тиску робочого газу під час формування конденсатів підвищує стаціонарність технологічного процесу і, як наслідок, відтворюваність структурно-морфологічних характеристик отриманих пористих мікро- та наносистем. В процесі формування конденсатів процес очистка аргону продовжується шляхом розпилення титану двома магнетронами 5 при сумарній потужності їх живленні ~ 40 Вт, а система вакуумної відкачки повністю відключається, що забезпечує економію електроенергії та формування пористих наносистем за відсутності в них домішкових фаз (оксидів та нітридів, а також сполук з продуктами розкладання вуглеводнів). При цьому попадання парів титану в область формування наносистем запобігається шляхом використання системи екранів 3, а безпроточний напуск аргону дозволяє суттєво його економити. Як впливає з результатів досліджень отриманих конденсатів, використання безпроточного очищення аргону дозволяє уникнути утворення і тим самим забезпечити високу чистоту конденсатів та необхідну відтворюваність структурно-морфологічних характеристик.

2.1.3 Адгезія та когезія конденсатів

Виходячи з того, що при створенні електродів ЛПА та газових сенсорів, як правило, використовувалися багатошарові системи, виникала необхідність вирішення проблем адгезії та когезії композитів. Так використання підкладок із ситалу або скла з полірованою поверхнею навіть при відносно високих температурах конденсації (~ 450 – 500 °C), наприклад, відносно товстих шарів міді не завжди приводила до необхідної адгезії. В силу необхідності термоцикування при нанесенні наступних конденсатів або при дослідженні їх властивостей, в окремих випадках відбувалося відшарування базового конденсату від підкладки.

Також необхідно було вирішити проблему когезії у випадку формування багат шарових конденсатів. Так при формування на пористих структурах міді пористих наносистем кремнію і подальшому дослідженні отриманих структур в якості електродів ЛІА кремнієва складова відлущувалася.

В роботі проблеми адгезії та когезії вирішувалися трьома способами. Перший з них полягав в використанні підкладок з лабораторного скла та ситалу з неpolірованою шорсткою поверхнею. При цьому вирішувалися не тільки проблеми адгезії. Так базова шорсткість при необхідності створювала передумови для формування більш пористих наносистем. В разі формування контактних площадок на polірованих поверхнях підкладок використовувалися підвищені температури конденсації (~450–500 °С) а також базовий підшар хрому. При цьому перехід від хромового підшарку до конденсату на основі іншого матеріалу відбувався при поступовому зменшенні концентрації атомів хрому, тобто градієнтно. Тим самим підсилювалась когезія між двома різними металами.

Подібна градієнтна зміна концентрації атомів двох металів або метала і кремнія формувалася завдяки розпилення магнетроном попередньо виготовлених двошарових мішеней метал–метал або метал–кремній (рис. 2.3).

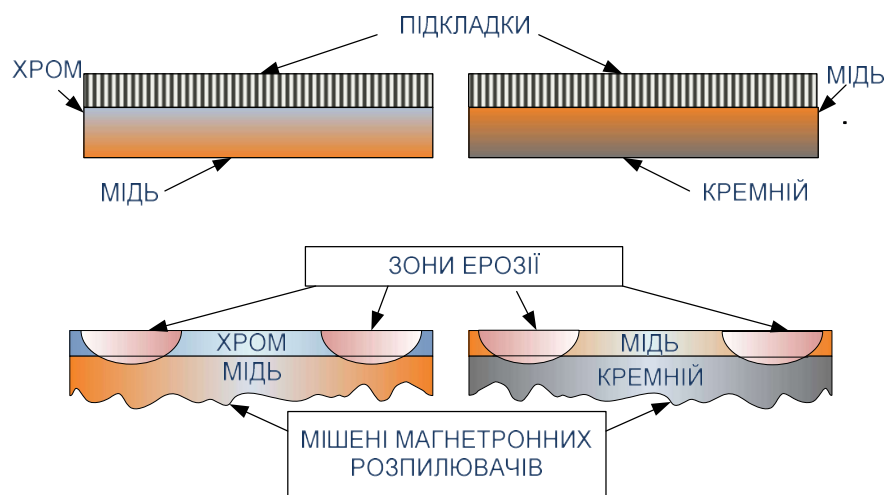


Рисунок 2.3 – Схематичне зображення способу формування двошарових систем Cr–Cu і Cu–Si з градієнтною зміною концентрації атомів

При цьому верхні шари мішеней магнетронних розпилювачів, як правило, мали товщину декілька мікрометрів і попередньо наносилися на основну частину мішені. При магнетронному розпиленні подібних двошарових систем с поступовим заглибленням зони ерозії і відбувається формування градієнтних переходів (рис. 2.3). Завдяки делокалізації механічних напружень і більш міцних зв'язків при переході від одного прошарку до іншого, а також більш міцних зв'язків між поверхнею підкладки і хромом електродів і вирішувалися проблеми адгезії та когезії.

2.1.4 Фізичні основи формування пористих систем металів, вуглецю та кремнію

Перш за все необхідно зазначити, що в роботі для формування пористих мікро– та наносистем була використана гетерогенна нуклеація конденсатів за механізмом Фольмера-Вебера, що виключало формування суцільних шарів на початковому етапі їх зародження [118]. Для реалізації цього механізму повинні виконуватися умови, при яких атоми речовини, що осаджується, пов'язані між собою сильніше, ніж з підкладкою і пара знаходиться при незначному пересиченні. У цьому випадку робота по створенню зародка може набувати досить великих значень і наближатися до роботи гомогенного зародження. Виходячи із закономірностей, що відповідають цьому механізму, зародження конденсату відбувається через утворення тривимірних ізольованих острівців – зародків, які набувають об'ємної форми при відносно незначному заповненні поверхні підкладки адатомами. Як показали ПЕМ-дослідження з використанням методу *in situ*, у цьому випадку зародки зазвичай з'являються раптово та приблизно однакового розміру (від 2 до 3 нм), що є стартовою точкою формування конденсату. При цьому подальше зростання зародків відбувається у

трьох вимірах. Однак через ефективність дифузійного поля адатомів при відносно великих пересиченнях зростання кристалів паралельно підкладці йде швидше, ніж перпендикулярно до неї. Очевидно, у цьому випадку кількість атомів, що конденсується за рахунок прямого попадання на острівця, поступається кількості атомів, яка приєднується до острівця за рахунок поверхневої дифузії адатомів по підкладці. Взаємне злиття острівців, що збільшуються за розмірами, відбувається у вигляді ростової коалесценції, в процесі якої має місце значні морфологічні та орієнтаційні зміни, а також утворення дефектів. Рушійною силою коалесценції є підсумкове зменшення поверхневої енергії. У початковий момент коалесценції (перші кілька секунд) відбувається різке зниження площі підкладки, покритої острівцями, потім починається її плавне збільшення. При цьому підсумкова форма результуючого острівця змінюється не тільки на початковому етапі коалесценції, але і при наступних структурно-морфологічних змінах, причому площа поверхні острівців максимально мінімізуватиметься у випадку, якщо поверхнева енергія не залежить від орієнтації кристала. Додаткове зменшення поверхневої енергії може відбуватися також за рахунок утворення відповідного кристалічного огранювання результуючого острівця. В процесі зростання та коалесценції острівців відбувається формування видовжених структурних фрагментів, між якими знаходять вільні від конденсатів канали. При цьому при відносно високих пересиченнях за рахунок ровинутого дифузійного поля адатомів відбувається флуктуаційне об'єднання атомів в зародки на вільних від конденсату поверхні підкладки, що в кінцевому підсумку стимулює утворення суцільних плівок.

Таким чином, при відносно високих пересиченнях початкову конденсацію за умов Фольмера-Вебера можна розділити на чотири етапи: утворення зародків та острівцевої структури, зрощення або коалесценція острівців, утворення каналів і їх заростання за рахунок вторинного зародкоутворення та на

завершальному етапі формування суцільної плівки. Зазвичай сформована за цим механізмом суцільна плівка має полікристалічну структуру з розвиненою сіткою меж між зернами. Однак при підвищених температурах осадження пари, тобто при зменшенні пересичення та при використанні монокристалічних підкладок може спостерігатися епітаксійне нарощування конденсату. Разом з тим, при наближенні до термодинамічної рівноваги та за умов задовільного співпадання параметрів кристалічних решіток підкладок та конденсату та механізмів нуклеації згідно Механізм росту Франка — Ван дер Мерве або Странского—Крастанова, як правило стерігається епітаксійний рісту конденсатів. Слід підкреслити, що в цьому випадку уже в початковий момент нуклеації відбувається пошарова забудова моносходенок монокристалічних конденсатів в поатомному режимі. При цьому замість флуктуаційного об'єднання з довільною кристалографічною орієнтацією по відношенню до підкладки або до уже сформованого конденсату когерентно зароджуються нові моносходенки росту.

В якості критерію наближення системи пар–конденсат до термодинамічної рівноваги виступають малі значення різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ атомів або молекул в стані пари та в сконденсованому стані. З деяким наближенням [119]:

$$\Delta\mu \approx k_b T_c \frac{P_c P_e}{P_e} \equiv k_b T_c \xi, \quad (2.1)$$

де $\xi = P_c P_e / P_e$ – відносне пересичення, T_c – температура ростової поверхні, k_b – постійна Больцмана, P_c – тиск поточної пари над поверхнею нарощування, а рівноважній тиск пари визначається співвідношенням [120]:

$$P_e \propto \exp\left(-\frac{E_d}{k_b T_c}\right), \quad (2.2)$$

де E_d – енергія десорбції адатомів.

Як показують розрахунки [91,121], можна отримати пористі наносистеми при відносних пересиченнях, які не перевищують 0,1.

Для термічно випаруваних атомів та за умови, коли $\xi = 0$ настає термодинамічна рівновага, і конденсація не відбувається. В той же час для розпиленних іонами більш енергетичних атомів зародження конденсатів може відбуватися навіть при $\Delta\mu < 0$, що можна пояснити імплантацією атомів в приповерхневий шар підкладки. По суті атоми пари з енергією в декілька десятків eВ в цьому випадку створюють активні центри для подальшого формування кластера. Разом з тим при малих пересиченнях кількість атомів у критичному зародку в залежності від значення пересичення визначається співвідношенням [119]:

$$i_c = \frac{a_v}{\ln^2(\xi+1)}, \quad (2.3)$$

де a_v – деякий параметр, що залежить від геометричних характеристик та T_c .

На основі (2.3) можна стверджувати, що кількість атомів за умови наближення системи до термодинамічної рівноваги та умов Фольмера–Вебера виростає до нескінченності. Виходячи з цього при наближенні системи до термодинамічної рівноваги, зародження та подальший ріст конденсату можливий виключно при закріплення окремих атомів конденсату на активних центрах ростової поверхні з підвищеним значенням E_d , тобто при створенні достатньо міцних хімічних зв'язків. Подібні активні центри можуть створюватися при дії на поверхню підкладки плазми.

Відповідно до капілярної моделі зародок, що збільшується зі зростанням, також має максимум вільної енергії [119], а число надкритичних зародків J , створених на одиниці площі поверхні підкладки в одиницю часу, визначається співвідношенням [122]:

$$J = jn^* = R_c C_1 P_c \exp\left(\frac{E_d - \Delta G_{sd} - \Delta \Phi_c}{kT}\right) \quad (2.4)$$

де j – швидкість, з якою адатоми об'єднуються в зародки;

n^* – метастабільна концентрація критичних зародків;

C_1 – константа, що містить розмір критичного зародка та інші геометричні фактори;

R_c – підведений до підкладки потік атомів, що конденсується;

ΔG_{sd} – енергія активації поверхневої дифузії адатомів.

При цьому енергія утворення критичного зародка визначається співвідношенням:

$$\Delta \Phi_c = \frac{4 \pi \alpha_v^3 \varphi(\Theta) \Omega}{3 (k_b T_c)^2 \ln^2\left(\frac{P_c}{P_e}\right)}, \quad (2.5)$$

де $\varphi(\Theta)$ – функція, залежна від кута змочування зародка;

Ω – об'єм одного атома.

Зі співвідношень (2.4) і (2.5) випливає, що швидкість зародкоутворення істотно залежить від параметрів осадження. Для різних значень енергій десорбції E_{di} , а також на підставі (2.4) та (2.5) побудований якісний графік залежності $\ln J = f(P_c/P_e)$ (рис. 2.2), з якого можна зробити висновок про те, що для кожного абсолютного пересичення існує критична енергія десорбції $E_{кр}$ нижче якої не відбувається конденсації. Оскільки з часом осадження відбуваються зміни морфології ростової поверхні, що може змінювати абсолютне або відносне пересичення, а температура ростової поверхні і осаджуваний потік речовини при

цьому не змінюється, доречно використовувати в якості критерія стаціонарності технологічного процесу незмінну в часі критичну енергію десорбції. Разом з тим при зниженні абсолютного пересичення P_c/P_e поступово кількість активних центрів для закріплення адатомів знижується а енергія десорбції адатомів з цих активних центрів підвищується (рис. 2.4). При цьому обмежена кількість активних центрів закріплення адатомів з можливістю подальшого формування кластера або надкритичного зародка підсилює просторово розподілену селективність нарощування конденсату, що є передумовою формування пористих наносистем.

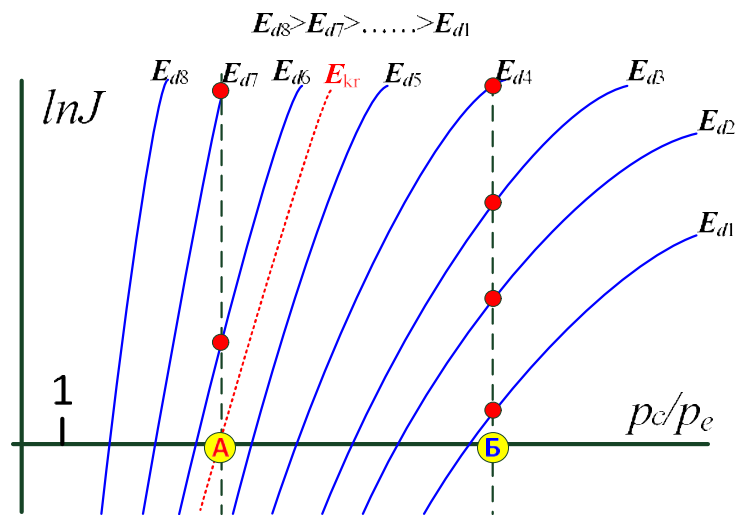


Рисунок 2.4 – Якісна залежність швидкості зародкоутворення від ступеню абсолютного пересичення P_c/P_e та різних енергій десорбції адатомів E_{di} з різних активних центрів

За умов нуклеації конденсату по механізму Фольмера–Вебера і досить низьких пересичень пари або наближення до рівноважного стану в системі плазма–конденсат дифузійне поле адатомів досить слабе і об’єднання адатомів в кластери не відбувається.

З цих причин при наднизьких пересиченнях можливе тільки поатомне закріпленні на активних центрах, тобто в цьому випадку вже окремий закріплений атом можна вважати зародком. В цьому випадку доречно використовувати атомістичну модель малих зародків Уолтона і Родіна [123,124], виходячи з якої швидкість зародкоутворення J визначається наступним виразом:

$$J = Ra_0 \gamma N_c \left(\frac{R_c}{v_1 N_c} \right)^i \exp \left[\frac{(i+1)\varepsilon_s + E_i - \Delta G_{sd}}{kT_c} \right], \quad (2.6)$$

де ε_s – енергія зв'язку атома на активному центрі;

γ – довжина кола, що обмежує поверхню зародка;

v_1 – частота десорбції адсорбованого атома;

i – число атомів у критичному зародку;

E_i – Енергія дисоціації критичного зародка;

a_0 – Довжина дифузійного перескоку адсорбованого атома;

N_c – щільність місць, у яких можуть сконденсуватися атоми.

Варіанти реалізації різних енергій зв'язку сконденсованих атомів на ростовій поверхні має широкий спектр. Однак для виявлення умов формування пористих структур слід виділити такі базові енергії, як максимальна енергія зв'язку атома, енергія зв'язку атома, закріпленого на поверхневих дефектах підкладки або сабимплантированного її приповерхневий шар і енергія зв'язку атома на межі зрощення кристалів. Цілком допустимим є припущення про те, що на підкладці є подібні активні центри з енергіями зв'язків ε_i , для яких виконується нерівність $\varepsilon_6 > \varepsilon_5 > \varepsilon_4 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$. На підставі теорії малих зародків Уолтона – Родіна [123,125] та з використанням (2.6) на рис. 2.5 представлені якісні залежності $\ln J = f(1/T_c)$. При цьому положення точок зламу графіків, що визначають перехід від

одноатомних критичних зародків (верхня частина графіків) до двоатомних, оцінювався на підставі співвідношення [126]:

$$T_{1-2} = -(\Delta G_{sd} + E_2) / k_b \ln(R / v_1 N_c) \quad (2.7)$$

де E_2 – енергія дисоціації двоатомного критичного зародка.

Виходячи з графіків, що представлені на рис. 2.4 іможна зробити висновки про те, що при наближенні до термодинамічної рівноваги або при підвищенні температури ростової поверхні T_c відбувається формування одноатомних зародків тільки на активних центрах з самими високими енергіями зв'язків. При цьому кількість атомів в стійких до розпаду зародках підвищується.

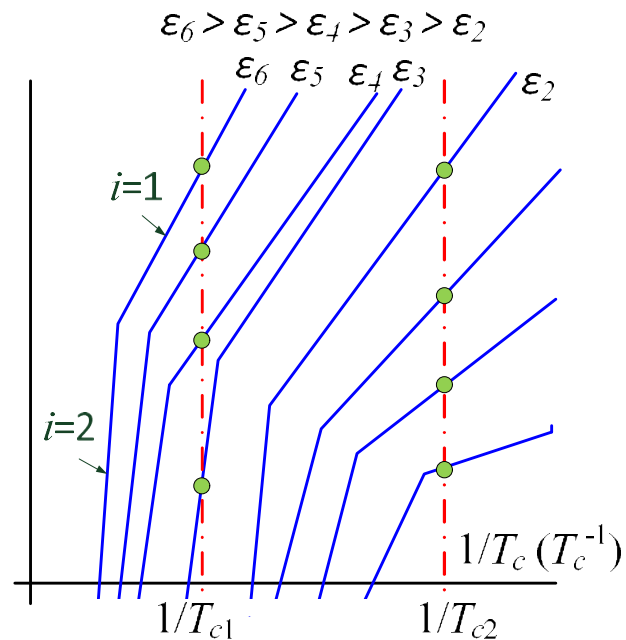


Рисунок 2.5 – Якісні залежності швидкості зародка утворення від температури ростової поверхні для різних базових енергій зв'язку сконденсованих атомів

Важливо підкреслити, що проведені в [127] оціночні розрахунки вказують на незначний внесок у різницю хімічних потенціалів ентропійної складової при поатомному переході в сконденсований стан. Отже, у разі атомістичного зародження та росту конденсату можна скористатися лише енергетичною складовою хімічного потенціалу. Як було розглянуто раніше, в якості останньої може виступати енергія десорбції адатомів.

Для прикладу формування конденсатів при наднизьких відносних пересичень ($\xi < 0.1$), на рис. 2.6 представлений приклад етапу енуклеації (а) та подальшого росту (б) конденсатів міді на склі. Аналіз зображень представлених мікроструктур вказує на досить обмежену кількість активних центрів, на яких відбувається формування надкритичних зародків (рис. 2.6 а), що підтверджує викладені вище теоретичні міркування. При цьому початковий етап формування кластерів відбувається за відсутності кристалічної огранки. При довготривалій подальшій конденсації, як теоретично передбачалося вище, на поверхні підкладки формується система окремих кристалів (див. рис. 2.6б).

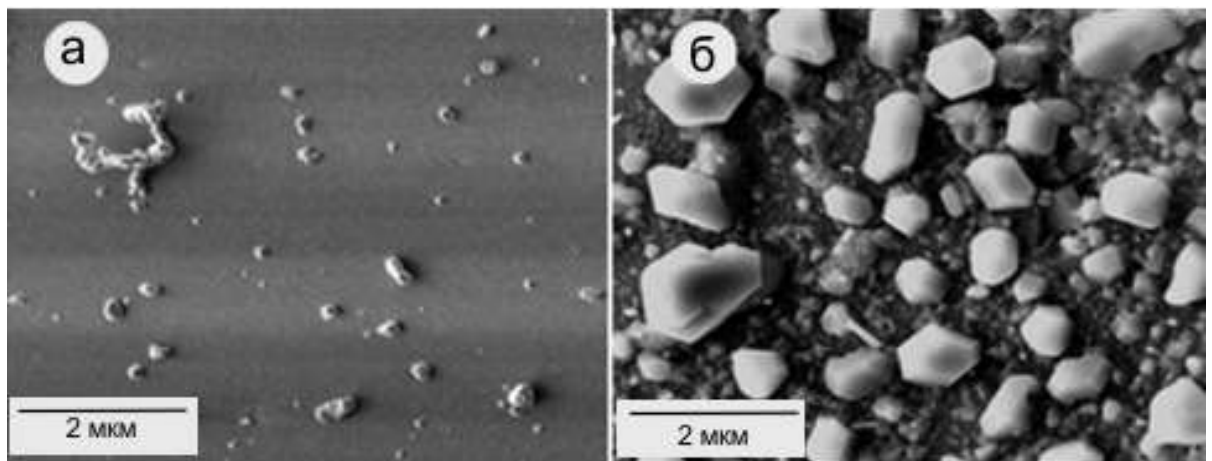


Рисунок 2.6 – РЕМ –зображення етапів енуклеації (а) та подальшого росту (б) конденсатів міді при наднизьких пересиченнях

2.1.5 Експериментальна реалізація стаціонарної конденсації за умов, наближених до термодинамічної рівноваги.

Спочатку зазначимо, що відтворюваність структурно–морфологічних характеристик пористих наносистем значною мірою залежить від стаціонарності технологічного процесу. При цьому при наближенні до рівноваги технологічного процесу управління останнім ускладнюється а чутливість процесу структуроутворення навіть до незначних змін технологічних параметрів зростає. Як зазначалося раніше, в якості критерію стаціонарності може виступати незмінна в часі критична енергія десорбції. Разом з тим при осадженні пари, яка сформувалася завдяки магнетронному розпиленню матеріалу реально можна контролювати ступінь чистоти інертного середовища, температуру підкладки, струм та напругу розряду магнетронного розпилювача та тиск робочого газу. Слід зазначити, контроль за тиском робочого газу та за його чистотою суттєво спрощується у випадку залучення розглянутого в підрозділі 2.1.2 способу очистки аргону. Разом з тим слід зазначити, що тиск робочого газу (P_{Ar}) може опосередковано суттєво впливати на відносне пересичення. Так з підвищенням робочого газу (P_{Ar}) до тиску $3 \div 5$ Па і енергії розпиленних атомів $5 \div 10$ еВ довжина їх вільного пробігу зменшується приблизно до 0.02 м [128]. При відносно високих P_{Ar} ($\sim 2-20$ Па) також відбувається усереднення енергії розпиленних атомів при взаємодії з частинками плазми, що є передумовою підвищення стаціонарності процесу конденсації. Разом з тим, як буде показано нижче, зміна енергії осаджуваних атомів впливає на пересиченість осаджуваної пари. Також слід зазначити, що підвищення P_{Ar} до значень, які перевищують $2 \div 3$ Па відбувається часткове розсіювання атомів роспиленого потоку, що також наближає систему до термодинамічної рівноваги. Так при виході магнетронного розпилювача в стаціонарний режим роботи при підвищених тисках робочого газу

зворотній дифузійний потік розпиленої речовини J_d , розсіюється і не потрапляє на підкладку і потік речовини, що безпосередньо підходить до поверхні підкладки R_c за умови відносно малих потужностей розпилювачів ($P_w \sim 7 \div 30$ Вт) визначаються наступними співвідношеннями:

$$R_c \approx J_s \frac{d}{d_{ts}}, \quad (2.8)$$

$$J_d \approx -J_s \left(1 - \frac{d}{d_{ts}} \right), \quad (2.9)$$

де d – довжина термалізації розпилених атомів;

d_{ts} – відстань від мішені до підкладки;

J_s – сумарний розпилений потік.

В свою чергу довжина термалізації, тобто відстань, яку проходить розпилений атом для отримання середньої енергії часток плазми, визначається співвідношенням:

$$d \approx 16(T_v + \Delta T_p) / T_v P_{Ar}. \quad (2.10)$$

тут $T_v = 300$ К – температура не розігрітого плазмою робочого газу;

$\Delta T_p \approx 1700$ К – додаткова температура розігріву газу під дією розряду.

Отже, при відносно великих тисках робочого газу (~ 10 Па) згідно (2.10) $d = 10 \div 13$ мм, що значно менше ніж відстань мішень–підкладка d_{ts} . При цьому потік атомів пари R_c , що безпосередньо підходить до ростової поверхні згідно (2.8) та (2.9) суттєво знижується ($R_c \ll J_d$). Цей висновок легко підтвердити

експериментально вимірюючи швидкість нарощування конденсатів при низьких і високих тисках робочого газу.

Маючи на увазі (2.1) і (2.2) можна також стверджувати, що наближення до термодинамічної рівноваги можливе за умови зменшення осаджуваного потоку або P_c шляхом зменшення потужності розряду магнетронного розпилювача, підвищення температури ростової поверхні T_c або зниженням енергії десорбції адатомів E_d . Для слабо летючих речовин або для речовин, які мають наднизькі тиски рівноважних парів за умов наближення до рівноважних умов конденсації необхідно осаджувати надслабкі потоки пари при досить високих температурах. До таких речовин відносяться графіт та тугоплавкі метали. Оскільки підвищення температури ростової поверхні обмежується матеріалом підкладки та іншими чинниками, а контролювати стабільність надслабких осаджуваних потоків досить важко, виникає надважливе завдання щодо зниження енергії десорбції адатомів. По суті механізм дії температури ростової поверхні у напрямку зниження відносного пересичення пари полягає в стимулюванні повторного випаровування адатомів, або в підвищенні рівноважного тиску пари, що згідно (2.1) і (2.2) зменшує $\Delta\mu$ або ζ . Разом з тим дія хімічного або фізичного середовища на ростову поверхню також може стимулювати перехід атомів із адсорбованого стану в стан пари. Так при дії на ростову поверхню хімічно активного середовища за рахунок утворення летючих сполук також відбувається видалення з ростової поверхні слабо пов'язаних з нею адатомів. Наприклад, такий процес відбувається за умови дії на вуглецеву ростову поверхню водню та утворення летючого метану.

До фізичного середовища відноситься плазма. Так частки плазми з підвищеною енергією при взаємодії з ростовою поверхнею прямо чи опосередковано можуть передавати енергію адатомам, що підвищує ймовірність процесу їх десорбції. Іншими словами дія плазми на ростову поверхню видаляє з

неї адатоми, що мають відносно низькі енергії зв'язків, тобто результат розігріву підкладки нагрівачем ідентичний результату дії плазми. Необхідно акцентувати увагу на тому, що в зазначених вище двох випадках відбувається підсилення просторово розподіленої селективності нарощування конденсату, що формується на основі реалізації адатомами досить міцних хімічних зв'язків на локальних ділянках ростової поверхні. При цьому розрахунки показують, що дія плазми на ростову поверхню визначає зниження енергії десорбції до ефективного значення [91]:

$$E_{def} = E_d - \langle \Delta E \rangle, \quad (2.11)$$

де $\langle \Delta E \rangle$ – середнє значення енергії, що передається адатомам з боку часток плазми, яке визначається співвідношенням [82]:

$$\langle \Delta E \rangle = k_b T_c \left(1 + \frac{\Delta S (T_p - T_c)}{\Delta \Omega \cdot \exp \left(\alpha + \beta T_c + \frac{\gamma}{T_c} \right)} \cdot \exp \left(\frac{E_d}{k_b T_c} \right) \right) \quad (2.12)$$

де $\Delta \Omega$ – різниця об'ємів, які приходяться на один атом в плазмі і в конденсаті;

ΔS – різниця ентропій плазми і конденсату;

α, β і γ - постійні, що характеризують речовину;

T_p – температура плазми.

В нашому випадку в якості температури плазми більш логічно представляти кінетичну енергію іонів та атомів біля поверхні підкладки. Цілком очевидно, що зменшення енергії десорбції адатомів до ефективно значення, згідно до виразів (2.1) і (2.2) призведе до зниження пересичення пари. При цьому

такому зниженню, згідно виразів (2.1), (2.2) і (2.12), сприяє підвищення температури плазми.

В роботі підвищення дії плазми на ростову поверхню вирішувалося наступними способами. В першому із них були використані магнетронні розпилювачі з некомпенсованим магнітним полем. Їх конструктивні особливості полягають в тому, що магнітна система має одну секцію, що визначає розповсюдження магнітного поля до підкладки. В цьому випадку електрони, рухаючись вздовж силових ліній магнітного поля, іонізують робочий газ та розпилені атоми безпосередньо біля ростової поверхні. Утворена при цьому плазма діє на ростову поверхню, знижуючи енергію десорбції до ефективного значення.

Другий спосіб зниження енергії десорбції полягає в підвищенні енергії часток плазми робочого газу та розпилених атомів за умови одночасної реалізації знижених токів розряду. Такий спосіб був реалізований шляхом використання джерел живлення магнетронів з підвищеним внутрішнім опором. Це дозволяло підводити до магнетронних розпилювачів напругу $\sim 700\div 900$ В з реалізацією відносно низьких струмів розряду $\sim 20\div 35$ мА. При цьому слабкі токи розряду визначали відповідні малі потоки розпиленої речовини при одночасному більш суттєвому зниженню енергії десорбції до ефективного значення.

При отриманні наносистем цинку високу відтворюваність структурно морфологічних характеристик було реалізовано за допомогою третього способу. В основу його реалізації покладено пристрій на основі класичного магнетронного розпилювача за наявності в центральній частині останнього пустотілої частини. На рисунку 2.7 представлено схематичне зображення перетину циліндричного магнетронного розпилювача, в порожнистій центральній частині 2 якого розміщена підкладка 3. Зупинимося на основних фізичних принципах роботи представленого пристрою.

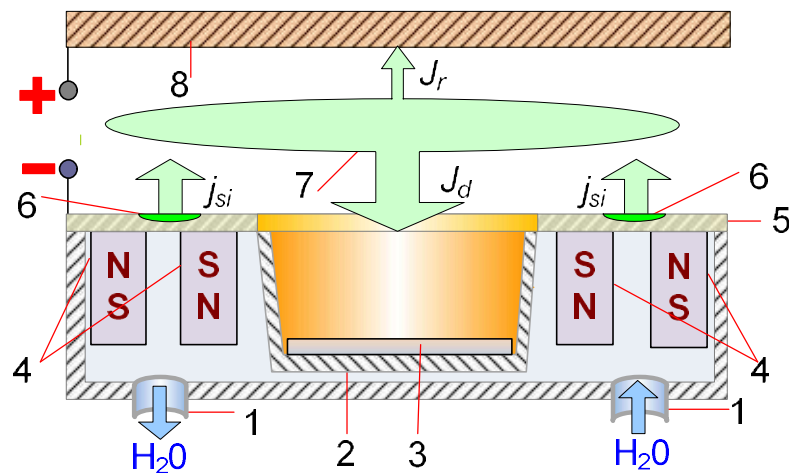


Рисунок 2.7 – Схематичне зображення перетину магнетронної системи з порожнистим катодом: 1 – патрубки для підведення та відведення води для охолодження магнітної системи магнетрона; 2 – корпус пустотілої частини корпусу магнетрона; 3 – підкладка; 4 – магнітна система магнетрона; 6 – зона розпилення мішені цинку; 7 – зона термалізованих розпиленних атомів цинку; 8 – анод

Перш за все за допомогою магнетронного ефекту відбувалося розпилення цинку в зоні мішені 6. При цьому використовувався підвищений тиск очищеного аргону (до ~ 10 Па). Розпилені атоми взаємодіючи багаторазово з частками плазми, віддаючи або забираючи від часток плазми енергію поступово набувають енергію плазми, тобто термалізуються. Повністю термалізовані розпилені атоми цинку знаходяться в області 7. Згідно до виразу (2.9) зворотні дифузійні потоки розпиленої J_d речовини підвищуються до суттєвого рівня. При цьому на ростову поверхню діють підвищені потоки плазми, які знижують енергію десорбції до ефективного значення. В подальшому іони розпиленої речовини під дією електричного поля набувають дрейфової швидкості в напрямку підкладки 3. Накопичення речовини біля підкладки 3 відбувається до рівня, при якому $\Delta\mu > 0$.

За цих умов і відбувається конденсація близькорівноважної пари, що розташована всередині порожнини 4. Найбільш важлива особливість роботи пристрою полягає в дисипативній самоорганізації наднизьких пересичень осаджуваної пари, яка в свою чергу приводить до консервативної самоорганізації відтворюваних пористих наносистем цинку [121]. Поєднання цих двох типів самоорганізації і є основною характеристикою систем повної самоорганізації [91].

В основу процесів самоорганізації покладені нелінійні взаємні зв'язки таких технологічних параметрів, як відносне пересичення, температура ростової поверхні T_c та осаджуваного току речовини J_d . Слід зазначити, що в цьому випадку $J_d=R_c$, тобто увесь потік розпиленої речовини, що входить в порожнисту частину магнетрону переходить в сконденсований стан. Так в [91] показано, що зазначені технологічні параметри взаємно пов'язані між собою системою диференціальних рівнянь:

$$\dot{T}_c = f_1(T_c, \xi, R_c), \quad (2.13)$$

$$\dot{\xi} = f_2(T_c, \xi, R_c), \quad (2.14)$$

$$\dot{R}_c = f_3(T_c, \xi, R_c). \quad (2.15)$$

Тут крапка над символом означає похідну за часом.

Приклад самоорганізації наднизьких пересичень був встановлений для цинку. Так, в цьому випадку, використовуючи систему рівнянь (2.13÷2.15) був побудований фазовий портрет, що представлений на рис. 2.8.

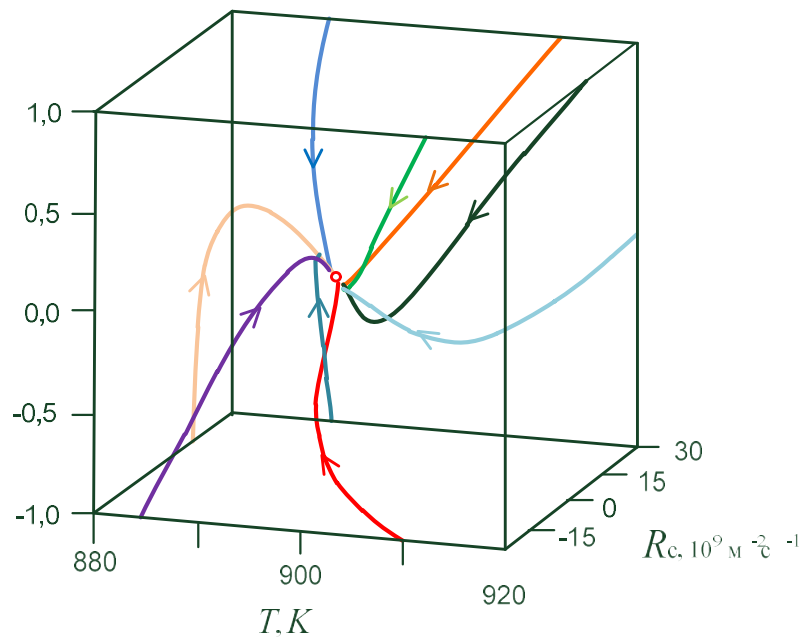


Рисунок 2.8 – Фазовий портрет, що побудований на основі системи рівнянь (2.13÷2.15).

Представлені на фазовому портреті координати особливої точки мають такі значення: $T_c = 630$ К, $\xi = 5,35 \cdot 10^{-3}$, $R_c = 6,32 \cdot 10^5$ ($\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$). Поряд з цим присутність на фазових портретах особливої точки з координатами наднизьких пересичень вказує на процес дисипативної самоорганізації технологічних умов, необхідних для відтворюваного формування наносистем. Слід також підкреслити, що наносистеми в цьому випадку формуються в об'ємі порожнистого катоду, що, з деяким наближенням, можна вважати консервативною самоорганізацією. Таким чином на основі аналізу фазового портрету можна стверджувати, що технологічна система переходить в стаціонарний стан, що визначається самоорганізацією низьких відносних пересичень (див рис. 2.8). Надважлива особливість роботи пристрою на основі повної самоорганізації в комплексі з системою очистки робочого газу полягає в тому, що формування відтворюваних структурно-морфологічних характеристик пористих наносистем цинку

відбувається за відсутності жорсткого зовнішнього контролю технологічними параметрами.

На відміну від попереднього способу в четвертому способі самоорганізація наднизьких пересичень відбувалася при формуванні нанопористого вуглецю на підкладках, які не охолоджувалися водою. Більш значний розігрів підкладки дозволяв формувати пористі наносистеми речовин з низькою летючістю. До останніх відноситься графіт, який має досить низькі рівноважні тиски пари ($\sim 10^{-2}$ Па) навіть при досить високих температурах (~ 2410 К). При використанні стандартного магнетронного розпилення реалізувати для подібних речовин необхідні технологічні процеси технічно складно. Так в цьому випадку необхідно осаджувати надслабкі потоки пари при досить високих температурах. Виходячи з цього в роботі застосована система повної самоорганізації технологічного процесу. Як зазначалося раніше, в основі роботи таких систем є поєднання дисипативної самоорганізації низьких стаціонарних пересичень з консервативною самоорганізацією пористих наносистем [91,121]. Схематичне зображення перетину пристрою в режимі обігзажування (а) та нанесення пористих наносистем (б), представлені на рис. 2.9. До основних елементів пристрою слід віднести водоохолоджуваний анод з магнітною системою та пустотілий катод, верхня частина 5 якого розпилюється.

В свою чергу корпус аноду 2 має патрубки для протікання води і охолодження розташованої в ньому магнітної системи. Остання складається з постійного магніту 1 та магнітопроводу 3. Силові лінії магнітної індукції B та напруженості електричного поля E перетинаються під прямим кутом в замкненому круговому об'ємі 4. Такий об'єм взаємного перетину характеристик електричних та магнітних полів створює передумови для руху в ньому по циклоїді електронів, тобто для магнетронного ефекту. Верхня частина аноду 5 має, як правило, чотири отвори.

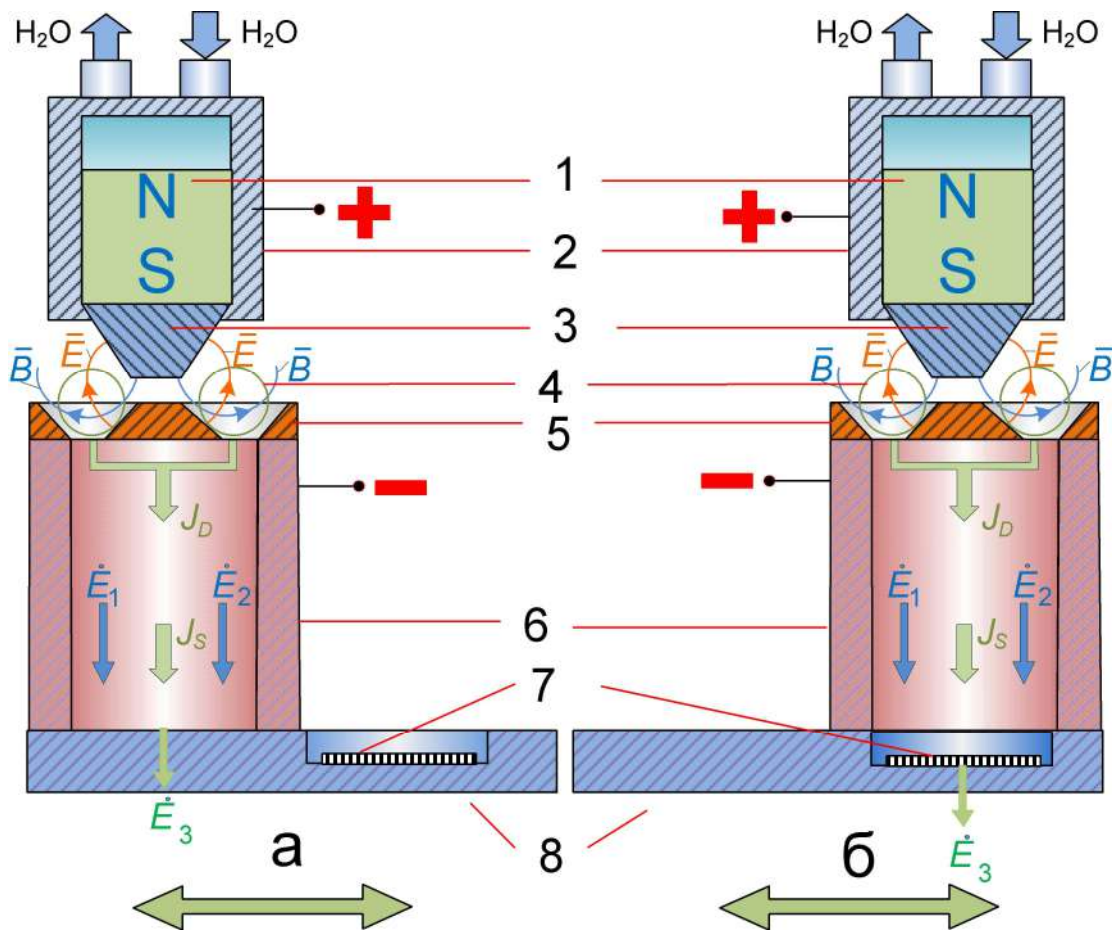


Рисунок 2.9 – Пристрій для отримання пористих графітоподібних наносистем в режимі обізгажування (а) та нанесення конденсату (б): 1– постійний магніт; 2 – охолоджуваний водою корпус аноду; 3 – магнітопровід; 4 – об’єм перетину силових ліній магнітного та електричного полів під прямим кутом; 5 – верхня частина графітового пустотілого катоду, що має отвори та розпилюється під дією іонів; 6 – графітовий корпус пустотілого катоду; 7 – підкладка, що розташована в заглибленні; 8 – графітова нижня основа катоду, що переміщується.

Така його будова розділяє потоки електронів, джерелом яких є ефект пустотілого катоду, відповідно на чотири частини. Зазначені потоки електронів разом з магнетронним ефектом підвищують струм розряду та його стабільність. При цьому в зворотному напрямку, тобто всередину пустотілого катоду через ці отвори рухаються іони розпилених атомів. Таким чином розділений на декілька частин інтенсивний рух заряджених часток знижує ймовірність переходу розряду із тліючого в дуговий, а також дозволяє накопичувати ропилену речовину в пустотілому катоді. Оскільки пустотілий катод разом з підкладкою не охолоджується водою, під дією плазми відбувається їх значний розігрів. При цьому в пустотілому катоді формується високонцентрована плазма, а накопичення в ньому розпиленої речовини переводє пар в пересичений стан, що визначає його конденсацію в наближених до рівноваги умовах. В цьому випадку були підібрані об'єм та товщина стінок графітового пустотілого катоду, які відповідають самоорганізації технологічних параметрів, необхідних для формування графітомодібних пористих наносистем.

2.2 Методи дослідження пористих наносистем

В роботі були проведені комплексні дослідження структурно-морфологічних характеристик, фазового та елементного складів. При цьому отримані наносистеми були використані для дослідження в якості функціональних елементів літій-іонних акумуляторів та газових сенсорів. При дослідженні фазового складу наносистем були використані такі прилади, як ДРОН 4 та 2xD5000 X-ray diffractometer Siemens. Значна частина досліджень структури та фазового складу проводилася за допомогою таких растрових електронних мікроскопів, як Inspect S50-B, PEM-102 E, FEI NanoSEM 230 та SEO-SEM Inspect S50-B. При цьому растрові електронні мікроскопи були

укомплектовані приставками енергодисперсійного рентгенівського аналізу (прилад AZtecOne X-MaxN20 Oxford Instruments), які дозволяли досліджувати елементний склад зразків та розподіл останнього по зразку.

Сенсорні властивості по відношенню до різних газів були досліджені при використанні в якості активних елементів наносистем оксиду цинку, які були отримані при окисненні пористих наносистем цинку за спеціальною методикою. На поверхню елементів отриманих наносистем ZnO реактивним методом наносився оксид нікелю. Властивості активного елементу сенсорів були вивчені за допомогою встановлення змін характеру вольт-амперних характеристик з залученням автوماتизованих систем та використання комерційного програмного забезпечення LabView.

Всі виміри щодо електродів ЛІА проводились при кімнатній температурі. Зображення комірки наведено на рис. 2.10. Для електрохімічних вимірів ми використовували трьох-електродну тестову комірку, де у якості катоду та електроду відліку (проти-електроду) застосовувалася пластинка високочистого 99,9% літію, а анод був виготовлений на основі синтезованих пористих наноструктур. Слід зазначити, що перед нанесенням активного матеріалу електроду, на підкладки із скла попередньо наносився пористий шар міді, який слугував провідником струму. У якості електроліту, що містить іони літію, виготовлявся розчин літієвої солі LiPF_6 концентрацією 1М, у якості розчинників слугувала суміш етиленкарбонату та диметилкарбонату у співвідношенні 50 на 50 %. У роботі спроектовано та розроблено гальваностат для автоматизованого отримання зарядно-розрядних характеристик вторинних джерел струму. Автоматизований вимірювальний комплекс дозволяє здійснювати дослідження параметрів акумуляторів струмом в діапазоні 0-50 мА та дискретністю зміни 0,01 мА, роздільна здатність вимірювання складає 0.1 мВ в діапазоні 0-3.2 В. Похибка встановлення вихідного струму у всьому діапазоні не перевищує 0.1 %.

Керування вимірювальним комплексом здійснюється за допомогою програмного забезпечення для ПЕОМ.

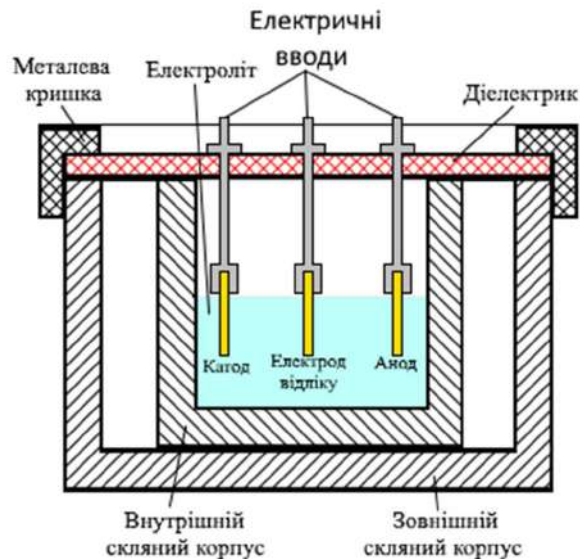


Рисунок 2.10 – Схематичне зображення перерізу трьохелектродної електрохімічної комірки для дослідження електродів в ЛПА.

ВИСНОВКИ ДО ДРУГОГО РОЗДІЛУ

Дотримуючись описаного в данному розділі технологічного процесу, а саме наднизьких пересичень за умов наближених до термодинамічної рівноваги, ми маємо можливість відтворювати даний процес, що є важливою умовою для практичного застосування досліджуваних структур як у сфері зберігання електроенергії, так і для використання у якості сенсорного елементу газових сенсорів. Також важливим аспектом, що має вплив на осаджувані матеріали є необхідність використання чистого аргону, або його очищення за описаною методикою, що збільшує чистоту експерименту та відтворюваність даних результатів.

РОЗДІЛ 3 ЕТАПИ ФОРМУВАННЯ ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ ФРАКТАЛЬНО–ПЕРКОЛЯЦІЙНИХ НАНОСИСТЕМ ZnO/NiO

3.1 Структурування пористих наносистем ZnO

Серед перерахованих в літературному огляді матеріалів, які мають значний потенціал застосування в якості електродів ЛІА і газових сенсорах, значне місце займає ZnO. Відтворюваність його структурно-морфологічних характеристик, однорідність товщини та відсутність суцільної плівки цинку безпосередньо на підкладці слід віднести до важливих технологічних питань у формуванні пористих наносистем оксиду цинку. Як показали проведені в цьому напрямку експерименти, вирішити зазначені вище проблеми можна завдяки процесам самоорганізації технологічного процесу, тобто при використанні пристрою, наведеного на рис. 2.9. Так, навіть за умови змін в певних межах таких технологічних параметрів, як тиск високочистого робочого газу і потужності розпилювача, можна отримати відтворювані структурно–морфологічні характеристики пористих наносистем Zn. Конструкція розпилювача (див. рис. 2.9) дозволяла досягти умов конденсації Zn, близьких до термодинамічної рівноваги, забезпечуючи таким чином самозбірку різноманітних низькорозмірних структур. Основою цього типу системи є планарний магнетрон постійного струму, з'єднаний з порожнистим катодом.

Формування пористих наносистем Zn проводилося з використанням вакуумної установки ВСА-350 з системою очистки робочого газу. Схематичне зображення вакуумної робочої камери представлено на рис. 2.1. Для вибору оптимального варіанту конструкції розпилювача був випробуваний ряд пристроїв, що володіють ознаками самоорганізації близькорівноважної стаціонарної конденсації та мають різні геометричні характеристики. Аналіз структури і фазового складу отриманих при цьому конденсатів показав, що:

- по-перше, корпус порожнистого катода має бути виготовлений з того ж матеріалу, що й мішень для розпилення задля зменшення небажаного забруднення конденсату;
- по-друге, встановивши оптимальне співвідношення геометрії розпилювача, можна отримати максимальне наближення до термодинамічної рівноваги, що в свою чергу створює високоіонізовану плазму в безпосередній близькості до ростової поверхні.

Згідно з літературними даними, висококонцентрована плазма утворюється всередині порожнистого катода за рахунок іонізації потоку електронів речовини та робочого газу. Оскільки підкладка і конденсат знаходяться під негативним потенціалом катода, відбувається опромінення поверхні росту зарядженими частками плазми, що складається з іонів аргону та розпилених атомів цинку. При цьому відбувається зменшення енергії десорбції атомів цинку до ефективного значення на величину, що визначає виразом 2.12. Таким чином, завдяки такій дії плазми адсорбовані на поверхні росту атоми цинку переходять в збуджений стан і десорбують. В подальшому десорбовані атоми знову іонізуються і під дією електричного поля відбувається їх дрейф в напрямку ростової поверхні. Завдяки викладеним вище процесам атоми розпиленої мішені накопичуються всередині порожнистого катода, підвищуючи при цьому рівноважний тиск пари цинку біля ростової поверхні. У якості робочого газу нами застосовувався аргон. При збільшенні тиску газу (P_{Ar}) низькотемпературна плазма концентрується біля поверхні підкладки. Разом з тим, підвищений тиск робочого газу ($\sim 4\div 6$ Па) надає розпиленим атомам і іонам дифузійний характер руху, а підведений до місця знаходження підкладки від'ємний потенціал створює передумови для дрейфу іонів в бік ростової поверхні. Подібні фізичні процеси призводять до накопичення речовини поблизу ростової поверхні. Таке підвищення, згідно до виразу 2.1, зменшує відносне пересичення пари цинку, або наближає систему

плама–конденсат до термодинамічної рівноваги, що є головною умовою формування пористих наносистем. У той же час, обмін енергією між частинками плазми при тиску робочого газу $4\div 6$ Па призводить до усереднення енергії атомів і іонів цинку, що визначає більш стаціонарний процес конденсації. Стаціонарність процесу конденсації також прямо залежить від стабільності струму, тому було високористане джерело живлення постійного струму з фазо–імпульсним керуванням вихідної напруги. Ці рішення покращують стабільність процесу конденсації, що є одним із ключових факторів для відтворюваних процесів самоорганізації в мікро- та наносистемах. Слід зазначити, що під час процесу близько–рівноважної конденсації підвищується ймовірність утворення небажаних сполук цинку з різними хімічно активними газами. Як зазначалося раніше, ці забруднення конденсату можна певною мірою мінімізувати шляхом очистки аргону та попереднього очищення (тренування) мішені перед стадією осадження конденсату.

Для формування наносистем Zn та для подальшого створення на їх основі сенсорів використані скляні підкладки. Попередньо на скляні підкладки наносилися контактні площадки на основі ІТО–плівок. Процес формування ІТО–плівок базувався на магнетронному розпиленні спеціально виготовленої мішені що складалася із суміші, що містить 95 мас.% In_2O_3 і 5 мас.% SnO_2 . Температура конденсації плівок ІТО складала 300°C . Вибір для контактних площадок плівок ІТО визначався їх стікістю під час окислення наносистем Zn, а також достатньо високою провідністю. Окрім того плівки ІТО по відношенню до ZnO, як контакти, були омичними. Схематичне зображення перетину скляної підкладки разом з контактними плівками ІТО та наносистемою Zn наведено на рис. 3.1.

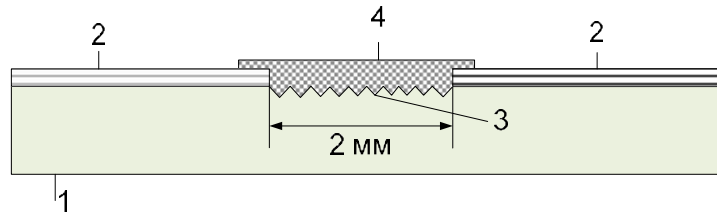


Рисунок 3.1 – Схематичне зображення перетину сенсорного елемента на першому етапі його формування (1 – скляна підкладка; 2 – контактні площадки на основі плівок ІТО; 3 – шорстка поверхня скляної підкладки; 4 – пориста наносистема цинку).

Шорстка поверхня в області формування наносистеми Zn створює систему активних центрів для зародження і селективного росту базового шару конденсату, що в кінцевому підсумку запобігає формуванню небажаної суцільної плівки безпосередньо на поверхні підкладки.

Як показали растрові електронно-мікроскопічні дослідження конденсатів цинку, на стадії нуклеації навіть на полірованій поверхні скла утворюються окремі нанокластери, а згодом із нанокластерів виростають нанодроти. Це підтверджує відсутність суцільної плівки на поверхні підкладки.

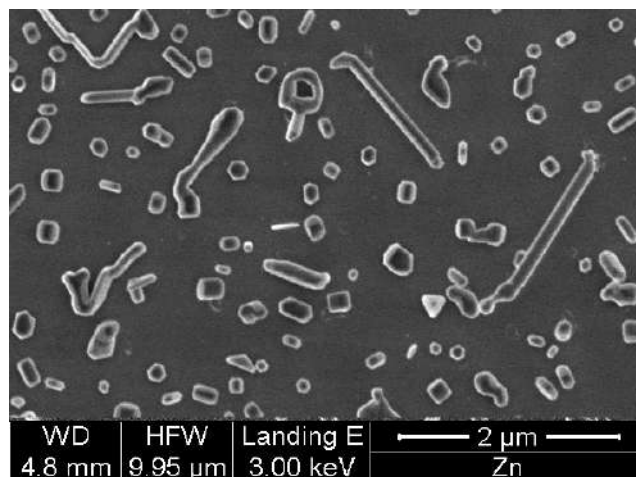


Рисунок 3.2 – Початковий етап формування наносистем цинку

За умови більш тривалої конденсації (~45 хвилин) утворилися пористі цинкові наносистеми з загальною товщиною конденсату до 5 мкм зі структурно-морфологічними характеристиками, РЕМ-зображення яких представлено на рис. 3.3 а.

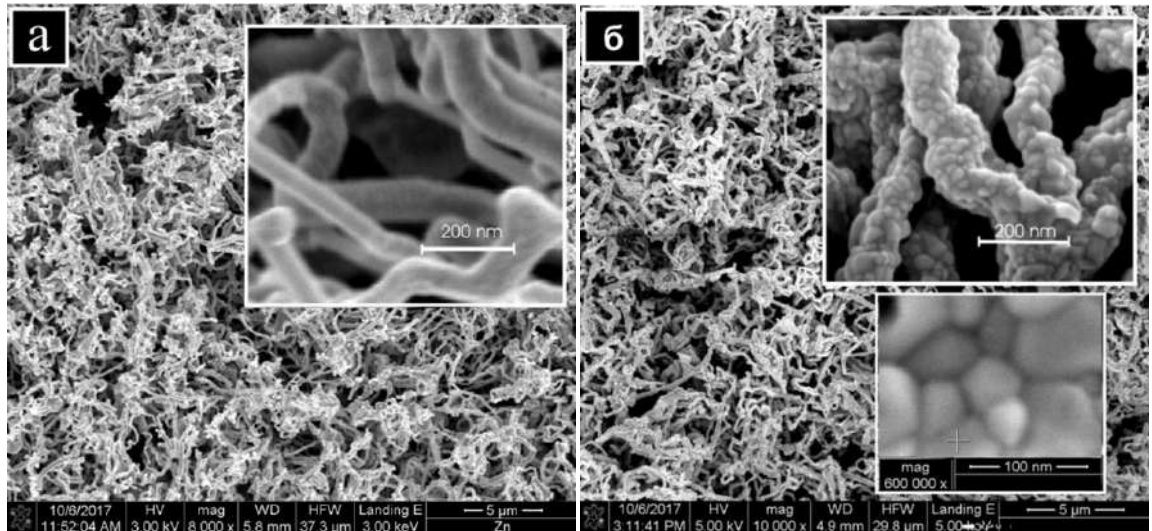


Рисунок 3.3 – Структурно-морфологічні характеристики конденсатів Zn (а), наносистеми ZnO після окислення вихідних конденсатів цинку (б)

Формування тривимірної мережі у вигляді сполучених між собою нанодротів відбувається за рахунок прикріплення адатомів цинку до поверхні структури, що забезпечує найміцніші хімічні зв'язки. Ці передумови і створюються близько-рівноважними умовами конденсації. За цих умов в силу обмеженості активних центрів, що задовольняють досить високі хімічні зв'язки адатомів і спостерігається просторово розподілена селективність зародження та росту конденсату. При цьому на місці зростання двох дротів створюється від'ємна кривизна, що являє собою додатковий активний центр зародження та подальшого росту нового нанодроту. В силу цих причин формується тривимірна мережа з дротів цинку. При цьому ріст конденсату в одному із найбільш ефективних

кристалографічних напрямків є основою формування дротів. Важливо підкреслити, що залежно від тиску робочого газу та потужності, що подається на розпилювач, можуть бути сформовані відтворювані цинкові наносистеми, середня товщина дротів яких може коливатися від 60 до 250 нм. На рис. 3.3а показано РЕМ зображення структури цинкової наносистеми, що складається з нанодротів товщиною приблизно 50-140 нанометрів, а товщина всього пористого шару становить 5 мкм.

У подальшому отриманий конденсат окислювався в атмосфері повітря при різних температурах і початкових швидкостях нагріву. По-перше, ми визначили, що швидкість окислення значно зростає, коли температура окислення змінюється від 300°C до 400°C. Це було продемонстровано шляхом дослідження залежності зміни опору зразка від температури окиснення (див. рис 3.4).

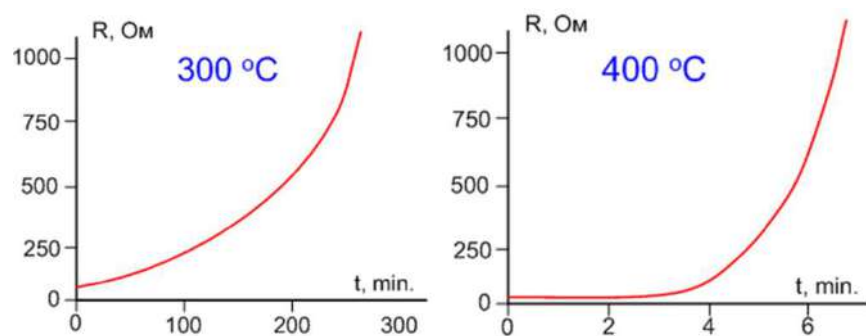


Рисунок 3.4 – Швидкість зміни в часі опору зразків при температурі окислення 300 і 400°C

Початковий нагрів наносистем цинку в атмосфері повітря із середньою швидкістю близько $16\div 21^\circ\text{C}/\text{c}$ і подальше окислення отриманих наносистем цинку при температурі 350 °C протягом трьох годин призвели до формування наносистем ZnO з незначною зміною вихідної морфології (див. рис. 3.3 б). Можливо, збільшення швидкості окислення поверхні нанодротів перешкоджає

розвитку процесу дифузії, що призводить до менших змін морфологічних характеристик. У той же час порівняння морфологічних характеристик до і після окислення показує, що невелика кількість найтонших нанодротів випаровується під час швидкого початкового процесу нагрівання.

Дослідження мікроструктури ниток ZnO за допомогою ПЕМ у світлопольному (рис. 3.4 а) та темнопольному (рис. 3.5 б) режимах підтвердили їхню полікристалічну структуру. У той же час мікроструктура нитки під великим збільшенням має чіткий поверхневий шар (рис. 3.4 в).

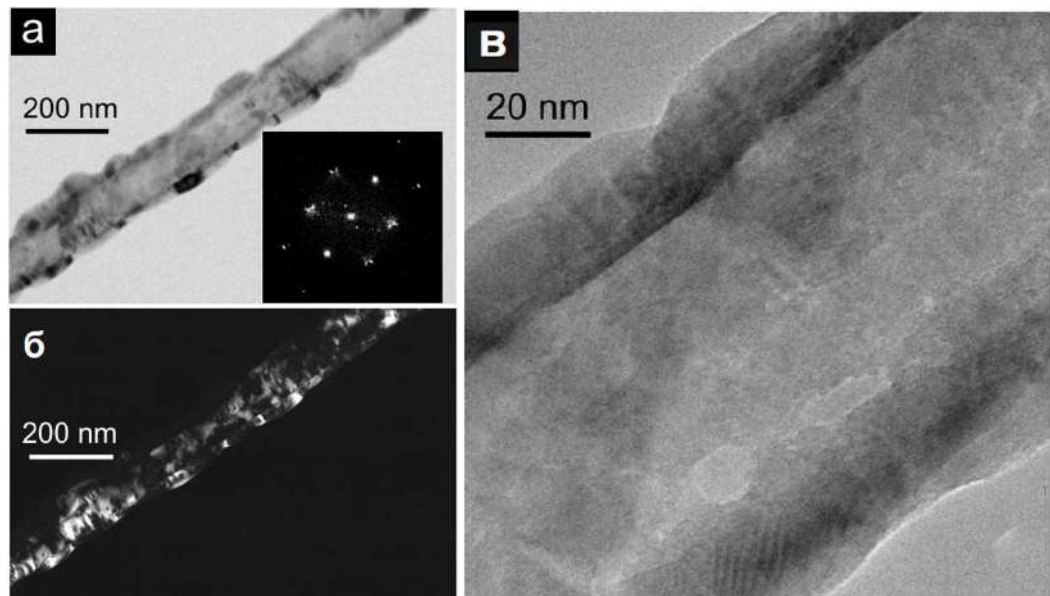


Рисунок 3.5 – Результати вивчення мікроструктури ниток ZnO за допомогою ПЕМ (а, б – відповідно світлопольне і темнопольне зображення нитки; с – зображення нитки при великих збільшеннях)

Можливо формування поверхневого шару пов'язано з початковим інтенсивним поверхневим окисленням. При цьому відмінності структури окисленої серцевини визначається більш довготривалим окисленням при постійній температурі. Слід зауважити, що мінімальний діаметр окремої

нанонитки або окремої її локальної області становить приблизно $80 \div 100$ нм, що еквівалентно двом товщинам дебаєвського екранування. Тому під час хемосорбції кисню на нанодропи оксиду цинку, канали струму будуть перекриватися, і навпаки, хемосорбція відновлюваних газів може відкрити канали струму, що є визначальною особливістю фрактально-перколяційних систем.

Рентгенофазові дослідження не окислених і окислених конденсатів вказують на наявність гексагональних решіток, параметри яких добре відповідають параметрам гексагональних Zn та ZnO (рис. 3.6). Крім того, на основі енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії ми визначили, що елементні склади наносистеми Zn і ZnO близькі до стехіометричного співвідношення (див. рис. 3.7).

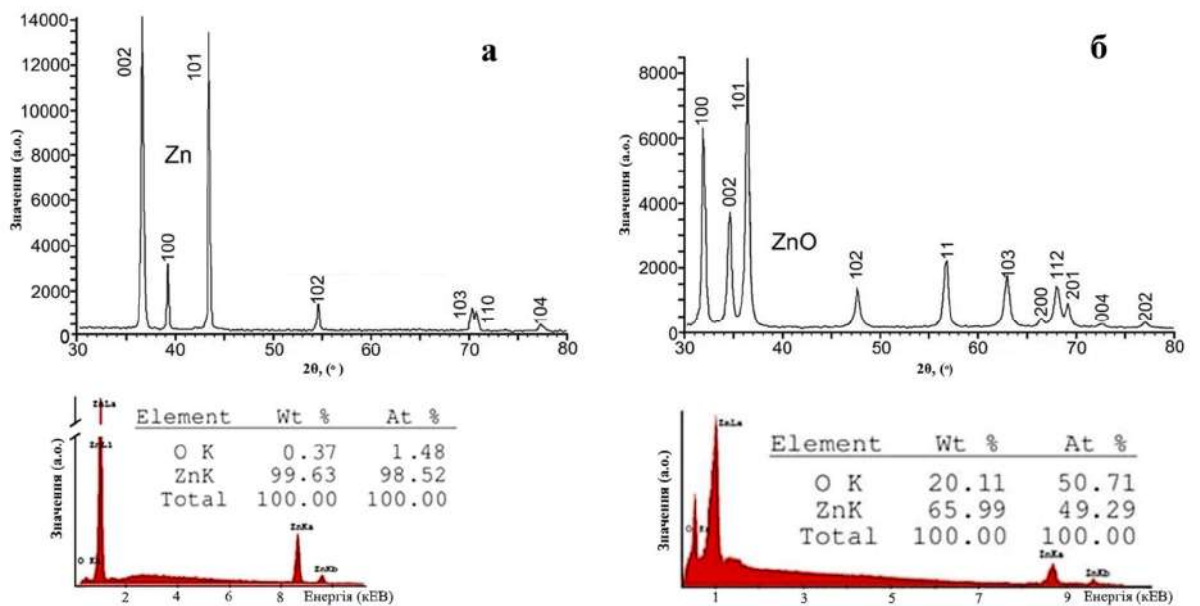


Рисунок 3.6 – Рентгенівська дифрактограма і енергодисперсійний рентгенівський спектр від зразків цинку, до (а) та після (б) окислення

3.2 Отримання наносистем на основі ZnO/NiO і їх структурно-морфологічні характеристики

Аналіз літературних даних показує, що ефективним способом підвищення ефективності роботи газових сенсорів є створення пористих наносистем у вигляді герероструктур. В нашому випадком цілком доречно створення n–p–переходів на основі ZnO/NiO. Відомо, що різноманітні наноструктури ZnO/NiO були раніше отримані різними методами [129], що дало змогу покращити електрохімічні властивості. У цьому випадку процес стає хімічно більш ефективний за рахунок більш активної електрохімічної поверхні та значної пористості [130]. У роботі [131] пориста структура ZnO використовувалась як основа для нанесення плівок NiO, що дозволяло говорити про формування наносистем ZnO/NiO. Таким чином, зазначені пористі композити є перспективними будівельними блоками, як для газових сенсорів, так и для анодів високої ємності для літій-іонних акумуляторів.

Особливий інтерес представляють фрактально-перколяційні наносистеми, що складаються з одновимірних елементів, структура яких за зовнішнім виглядом нагадує біологічні нейронні мережі [132–136]. У цій тривимірній структурі відношення площі поверхні нанодротів до їх об'єму має велике значення, що створює передумови для поліпшення характеристик газових сенсорів на основі отримання відгуку у вигляді значного масиву даних. Тому цю частину роботи присвячено розробці методів отримання композиційних матеріалів на основі наносистем ZnO/NiO та вивченню деяких їх структурно-морфологічних характеристик.

Перед нанесенням тонких плівок NiO на наносистеми ZnO були досліджені структура та фазовий склад оксиду нікелю, сконденсованого на сколи монокристалів KCl при 200°C. При цьому було застосоване реактивне

магнетронне розпилення нікелю в суміші аргону та кисню ($\text{Ar}-70\%$, $\text{O}_2-30\%$). ПЕМ-дослідження отриманого конденсату показало, що його полікристалічна структура належить до $\alpha\text{-NiO}$. Варто зазначити, що симетрія позицій дифракційних максимумів та відповідні відстані між кристалографічними площинами в електрофотографічному дослідженні (див. рис. 3.7) узгоджується з ГЦК решіткою $\beta\text{-NiO}$ просторової групи $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Однак $\beta\text{-NiO}$ буде переходити в стан $\alpha\text{-NiO}$ при температурах нижче $252\text{ }^\circ\text{C}$.

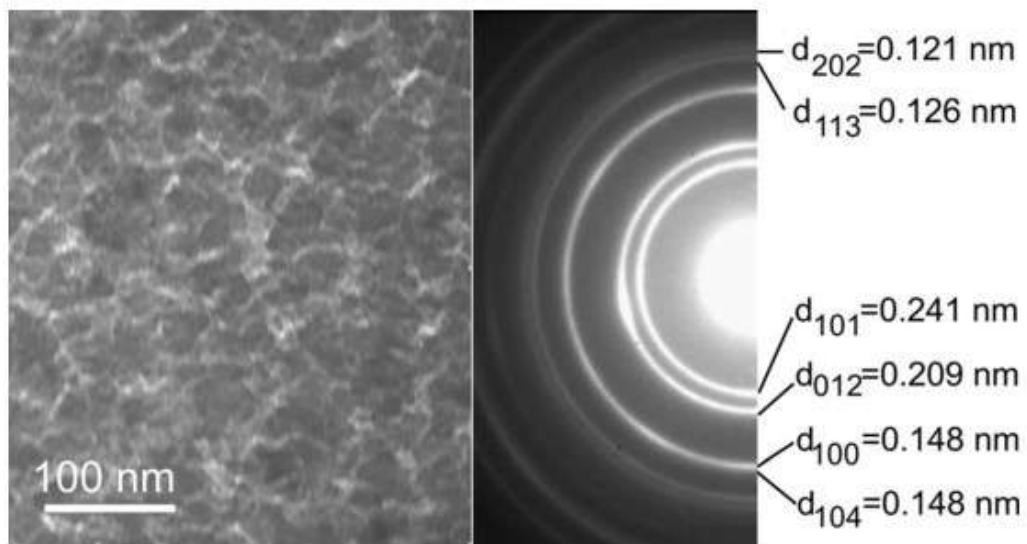


Рисунок 3.7 – Структура та електронограмма NiO [137]

Після цього ми нанесли тонкі плівки NiO на наносистеми ZnO . Структура поверхні наносистем ZnO , показана на малюнках 3.4 б і 3.5 б, не змінюється після нанесення плівки NiO . У цьому випадку максимальна товщина плівки оксиду нікелю на поверхневому шарі ZnO становить $\sim 40\div 60$ нм. Враховуючи відносно велику товщину (~ 5 мкм) пористого шару ZnO , при переході до глибших ділянок оксиду цинку товщина плівки оксиду нікелю зменшувалася до гранично малого значення.

Оскільки нанодропи та кристали ZnO орієнтовані під різними кутами до потоку осажденного Ni, а різні ділянки неперхневих нанодропів знаходяться в тінювих областях, розподіл товщини плівки NiO на нанодропах і кристалах ZnO неоднорідний.

Рентгенофазовий аналіз створеної наносистеми ZnO/NiO на основі дроту виявив наявність лише ГЦУ решітки з параметрами, що відповідають параметрам ZnO (рис. 3.8).

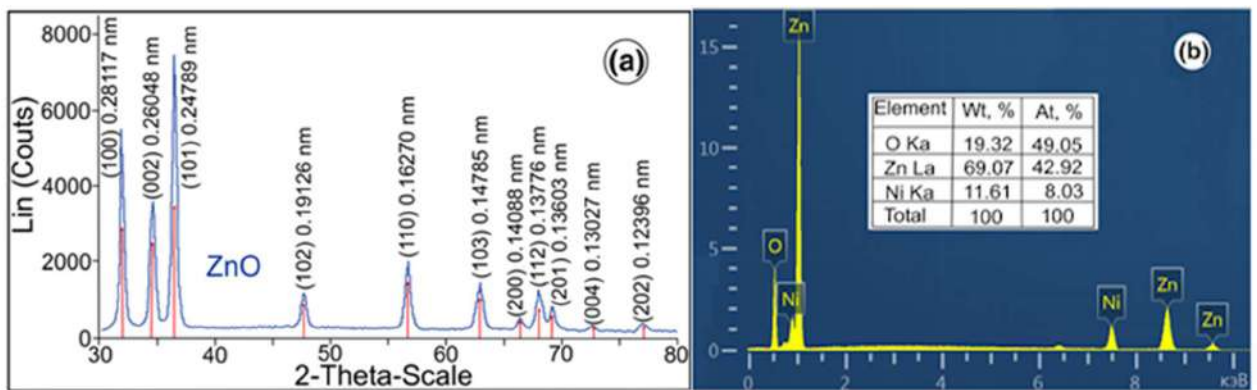


Рисунок 3.8 – Рентгенограма і елементний склад наносистем ZnO/NiO [137]

Водночас не виявлено дифракційних максимумів, які вказують на наявність плівок NiO, що пов'язано з їхньою незначною товщиною. Рентгенівський енергодисперсійний елементний аналіз наносистеми виявив наявність Zn і Ni, а також концентрації кисню, що необхідні для утворення оксидів (див. рис. 3.8). Таким чином, сформована наносистема ZnO/NiO являє собою високопористу систему з неоднорідним елементним складом. У цьому випадку слід очікувати утворення провідних кластерів різної конфігурації під впливом різних газоподібних реагентів на систему.

3.3 Сенсорні властивості пористих наносистем ZnO/NiO

Відгук від активних елементів газових сенсорів на основі наносистеми ZnO/NiO ми вивчали у вигляді вольт амперних характеристик (ВАХ) у цифровому варіанті. Тим самим ми отримували масив інформації, зміни в якому відповідали тому чи іншому газовому реагенту. Вивчення ВАХ проводилося з використанням програмного забезпечення LabVIEW 2012. Вимірювання кількох послідовних циклів ВАХ за умови незмінності навколишнього середовища (температури, тиску навколишнього газового середовища, наявності або відсутності газового реагенту) проводили до моменту, коли попередній цикл ВАХ співпадав з останнім. В цьому випадку усі процеси заміщення адсорбованого на поверхні сенсорного елементу уже стабілізувалися і, відповідно, останній цикл ВАХ був результатом відгуку. У всіх експериментах по встановленню ВАХ, швидкість зміни напруги становила 54 мВ/с, а температура наносистеми – 350 °С. Разом з тим були проведені попередні дослідження вентильних характеристик n(ZnO)-p(NiO) - переходу. Для цього була сформована структура, що представлена на рис. 3.9. Спочатку ми досліджували ВАХ p(NiO)-n(ZnO)-переходу на повітрі за атмосферного тиску, а потім за присутності 190 ppm метану або 200 ppm метанолу в повітрі. Результати цих досліджень представлені на рис. 3.10.

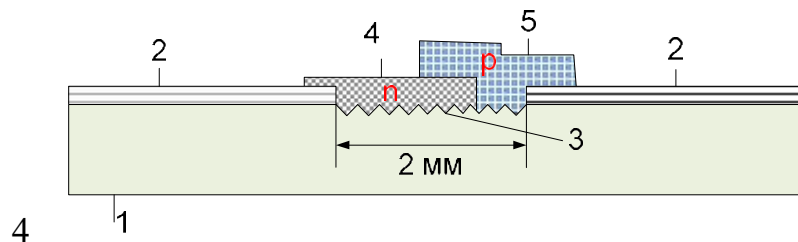


Рисунок 3.9 – Схематичне зображення $n(\text{ZnO})$ - $p(\text{NiO})$ - переходу (1 – скляна підкладка; 2 – контактні площадки на основі плівок ІТО; 3 – шорстка поверхня скляної підкладки; 4 – пориста наносистема ZnO ; 5–плівка NiO)

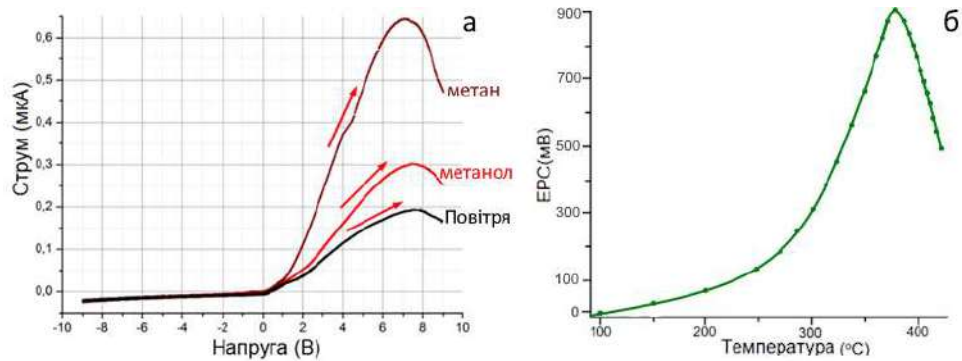


Рисунок 3.10 – ВАХ $p(\text{NiO})$ - $n(\text{ZnO})$ – переходу в чистому повітрі, а також при вмісті в повітрі метану і метанолу (а) за концентрації 200ppm; залежність ЕРС від температури (б)

Перш за все із наведених ВАХ (див. рис 3.10) можна зробити висновок про переважаючу односторонню провідність, що підтверджує наявність $n(\text{ZnO})$ - $p(\text{NiO})$ – переходу. У той же час на графіках присутні максимуми, які свідчать про складний характер зарядопереносу. Як буде встановлено пізніше наявність максимумів обумовлено присутністю в наносистемах ZnO системи РС-ланцюгів. При цьому при переході від чистого повітря, а потім від метанолу до метану прямий струм зсуву збільшується, що свідчить про наявність сенсорних властивостей. Таким чином, коли оксид нікелю наноситься на наносистеми ZnO , утворюється p - n -переходи зі значно різними прямими та зворотними струмами зміщення та сенсорними властивостями.

Для розуміння ролі складової NiO розглянемо модельні уявлення щодо структури поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами різної

провідності, а також еквівалентні їм електричні схеми за присутності адсорбованого кисню (див. рис. 3.11).

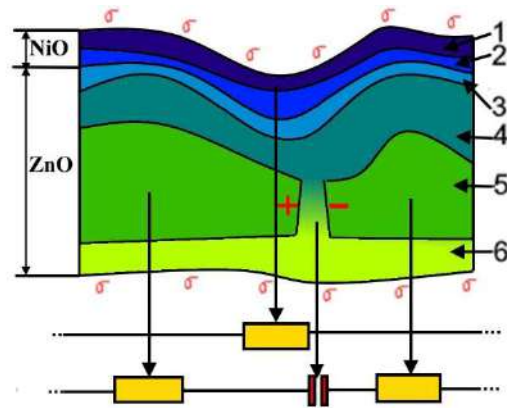


Рисунок 3.11 – Модельні уявлення про структуру поздовжнього перерізу нанонитки ZnO/NiO з елементами різної провідності, а також еквівалентні їм електричні схеми за присутності адсорбованого кисню (1 – збагачений дірками поверхневий шар NiO при адсорбції на поверхні кисню; 2 – провідна частина шару NiO; 3 – включений в р-n-перехід збіднений основними носіями (дірками) шар NiO; 4 – включений в р-n-перехід збіднений основними носіями (електронами) шар ZnO; 5 – провідна частина нитки ZnO; 6 – збіднений електронами поверхневий шар ZnO або утворений при адсорбції кисню шар дебаєвського екранування).

Відповідно до запропонованих модельних уявлень, у першому наближенні будемо вважати, що області 3, 4 і 6 збіднені основними носіями і мають близькі до діелектричних властивості. Крім того, області 1, 2 і 5 визначають напівпровідникову провідність наносистеми, а наявність тонкого поверхневого шару NiO може значно зменшити поперечний переріз провідної частини дроту ZnO (5) [138]. За умови адсорбції кисню оксидом нікелю відбувається захват ним

певної кількості неосновних носіїв. Тим самим відбувається збагачення відповідного прошарку оксиду нікеля основними носіями і, як наслідок, відповідний прошарок 1 збільшує свою провідність. Разом з тим за умови, коли шар NiO досить тонкий, таке збагачення носіями призводить до зменшення товщини шару 3 і значного збільшення товщини шару 4. Так, згідно до класичних уявлень про р–n–переходи сумарна товщина шарів 3 і 4 визначається наступним співвідношенням:

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_c (n_n + p_p)}{n_n p_p} \right)^{0.5} \quad (3.1)$$

де n_n і p_p – відповідно концентрація електронів і дірок провідності в ZnO і NiO; U_c – контактна різниця потенціалів. Кисень, адсорбований на поверхні тонкого шару NiO, захоплює електрони, тим самим збагачуючи шар 3 дірками. У цьому випадку збільшення градієнта концентрації p_p призводить до збільшення потоку дірок від NiO до ZnO або потоку електронів від ZnO до NiO. При цьому основні носії прилегло до поверхні шару 4 оксиду цинку глибоко збіднюються. Отже, при виконанні нерівності $p_p \gg n_n$ співвідношення (3.2) має вигляд:

$$d_{3+4} \approx \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_c}{n_n} \right)^{0.5} \quad (3.2)$$

Іншими словами, шар 4 значно товщий, ніж шар 3. Таким чином, наявність досить тонкого шару NiO на поверхні дроту ZnO призводить до зменшення його провідного перерізу 5, що разом із покращеною каталітичною дією NiO з відновними газами [138] робить сенсор більш ефективним. Іншими словами,

нанесення тонкої плівки NiO визначає більш ефективну дію адсорбованого кисню на зарядопереніс через нанодроти.

З модельного зображення поздовжнього перерізу слід зробити висновок про те, що в нанодротах, радіус яких співставний з дебаєвською товщиною наявність адсорбованого кисню є передумовою формування розгалуженої системи конденсаторів. Коли концентрація кисню на поверхні збільшується, кількість утворених конденсаторів збільшується (див. рис. 3.11), і навпаки, за умови збільшення концентрації відновлюючого газу, кількість утворених конденсаторів зменшується. Окрім утворення конденсаторів в нанодротах ZnO/NiO внаслідок блокування шляху напівпровідникового струму під час дебаївського екранування, у наносистемі також формується зарядова ємність р–п –переходу.

При дослідженні ВАХ наносистем ZnO/NiO ми майже завжди спостерігаємо явище гістерезису (див. рис. 3.12), наявність якого можна пояснити процесом заряду та розряду конденсаторної системи в точці переходу від зростання до спаду напруги. Це пояснюється тим, що коли напруга змінюється від збільшення до зменшення, розрядний струм RC-ланцюга буде протилежним струму, спричиненому зовнішньою напругою U , прикладеною до наносистеми, що призводить до прискореного падіння струму в момент переходу до зниження напруги. Таким чином, наявність RC-ланцюга перешкоджає узгодженості ВАХ при зростанні та зниженні напруги, через що виникає гістерезис.

Очевидно, коли адсорбований кисень видаляється з поверхні наносистеми, кількість ланцюгів RC зменшується. При цьому гістерезис також повинен мати місце в меншій мірі. Справедливість цього висновку ми підтвердили дослідженнями ВАХ при вакуумі 10^{-3} Па і температурі 350 °С. За умови мінімізації адсорбованого кисню, гістерезис проявляється значно менше, ніж на повітрі, що підтверджує наявність RC-ланцюгів. За умови адсорбції великої

кількості кисню при відносно низьких температурах або значної товщини екранування Дебая може відбуватися відключення зарядженого конденсатора від решти наносистеми. Таку локалізацію заряду на ізольованих конденсаторах можна підтвердити експериментально. Для цього ми виконали наступні операції. Спочатку ми нагріли наносистему ZnO/NiO до 370°C у вакуумі 10^{-3} Па, а потім витримали її при цій температурі протягом 1 години. Протягом цього часу кисень десорбується з поверхні наносистеми, і товщина шару, пов'язана з екрануванням Дебая, відповідно зменшується. В даному випадку ми отримали варіант нанодроту, в якому практично відсутні конденсатори. Потім до наносистеми подавали постійну напругу 5 В, її температуру повільно знижували до кімнатної, а тиск повітря у вакуумній камері поступово підвищували до атмосферного. В результаті цієї зміни умов в наносистемі накопичується адсорбований кисень і відповідно утворюється система локально заряджених конденсаторів. Після зарядки конденсаторів наносистему залишили на повітрі при кімнатній температурі на кілька днів. Потім ми поміщали наносистему у вакуумну камеру з тиском 10^{-3} Па і поступово нагрівали її до температури 440 °C. При цьому під час нагрівання вимірювали різницю потенціалів у контактних точках, що ведуть до наносистеми. Було встановлено, що при нагріванні наносистеми звільняється електрорушійна сила (ЕРС) заряджених конденсаторів. Залежно від температури нагрівання наносистеми значення цієї ЕРС показано на рисунку 3.10 б. Отже, експерименти, проведені із зарядженням і розрядженням конденсаторів, підтвердили існування RC-ланцюгів, модель якого показана на малюнку 3.11.

В подальшому були досліджені сенсорні властивості пористих наносистем ZnO/NiO щодо різних концентрацій метанолу та метану. Результати сенсорних досліджень представлені на рис. 3.12.

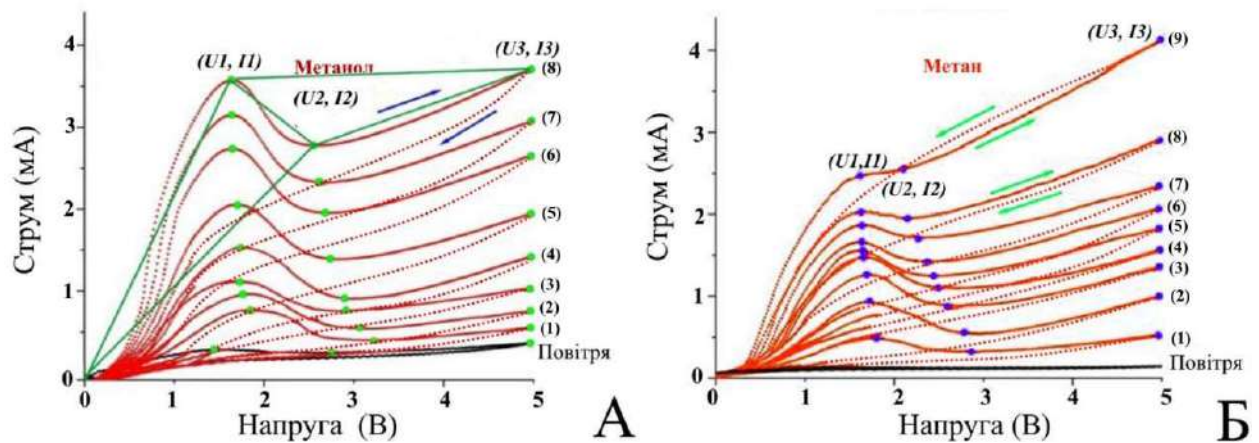


Рис. 3.12. Вольт-амперні характеристики пористих наносистем ZnO/NiO в чистому повітрі та при різних концентраціях метанолу та метану: (1) 90 ppm, (2) 280 ppm, (3) 410 ppm, (4) 520 ppm, (5) 820 ppm, (6) 1020 ppm, (7) 1280 ppm, (8) 1650 ppm, (9) 1850 ppm

В усіх випадках ВАХ вимірювалися при атмосферному тиску повітря за наявності різних концентрацій метанолу або метану (рис. 3.12 а,б). Найбільш важливими характеристиками особливостями АПХ є наявність гістерезису, відсутність лінійності, наявність мінімумів та максимумів та загальне збільшення струму з підвищенням коецентрації реагентів, що є важливою особливістю фрактально-перколяційних систем та можна пояснити наявністю додаткового зарядного струму для конденсаторних систем з різними RC -характеристиками.

Порівняльний аналіз ВАХ у присутності метанолу (рис. 3.12А) і метану (рис. 3.12Б) в повітрі показав значні їх відмінності. При цьому унікальні характеристики ВАХ та їх відмінності зберігаються при низьких концентраціях метану і метанолу. Цей факт дозволяє говорити про принципову можливість ідентифікації реагентів, що є важливим кроком на шляху вирішення проблеми підвищення селективності.

Також аналіз ВАХ показав, що сенсорні елементи на основі фрактально–перколяційних систем ZnO/NiO здатні вимірювати різні концентрації газоподібних етанолу та метану, так як залежно від концентрації реагентів суттєво змінюються струми. Слід також підкреслити, що сенсорна інформація може бути представлена у вигляді масиву пар чисел, аналіз якого за допомогою математичного методу обробки або нейронних мереж дозволяє розпізнавати газові реагенти.

ВИСНОВКИ ДО ТРЕТЬОГО РОЗДІЛУ

1. При використанні системи повної самоорганізації на базі магнетронного розпилювача в поєднанні з пустотілим катодом, а також глибокоочищеного робочого газу (Ar) з тиском $\sim 4 \div 6$ Па формуються наносистеми цинку у вигляді тривимірних мереж. При цьому товщина нанодротів отриманих мереж змінюється в межах від 50 до 140 нм, а їх фазовий склад відповідає ГПУ ґратці масивного цинку.

2. В разі прискореного початкового розігріву пористих наносистем цинку в атмосфері повітря зі швидкістю $\sim 16 \div 21$ град/с до температури 350 °С та подальшого окислення за цих умов на протязі трьох годин відбувається повне окислення вихідної цинкової наносистеми з утворенням полікристалічної структури. При цьому відбувається незначна зміна структурно-морфологічних характеристик в порівнянні з вихідними, а фазовий та елементний склади повністю співпадають зі стехіометрією та фазовим складом ZnO.

3. Встановлено, що за умови реактивного магнетронного розпилення з використаннями в якості робочого газу суміші аргону та кисню (Ar–70%, O₂–30%) та конденсації розпиленого нікелю при температурі 200°C формується полікристалічна напівпровідникова структура, що належить до α -NiO та має р-провідність.

4. Встановлена косервація заряду наносистемою ZnO/NiO шляхом її розігріву до 370°C у вакуумі 10^{-3} Па, підведенням до наносистеми постійної напругу, та при подальшому повільному зниженні температури і підвищенні тиску повітря до атмосферного, що вказує на фрактально-перколяційні характеристики наносистем за наявності в них RC-ланцюгів.

5. На основі зміни характеру ВАХ в фрактально-перколяційних наносистемах ZnO/NiO показана принципова можливість розпізнавання в атмосфері повітря присутності таких газових реагентів, як метанол та метан.

РОЗДІЛ 4. СТРУКТУРНО–МОРФОЛОГІЧНІ ТА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТИХ МІКРО– ТА НАНОСИСТЕМ

4.1. Отримання та структурно–морфологічні властивості базових контактних шарів Cu

В літій іонних акумуляторах в якості контактів для підведення або відведення заряду до активних ємнісних електродів найбільш часто використовуються мідна фольга. Так у роботі [139] пористий шар ZnO вирощували безпосередньо на підкладці з мідної фольги методом хімічного осадження у ванні. У цьому випадку пористі наноструктури ZnO демонструють кращі циклічні характеристики. Зважаючи на високу провідність міді цілком логічним є перехід до плівкового стану міді, як основи для подальшого нарощування ємнісних електродів. Наступним кроком в напрямку подальшого удосконалення є створення мідних шарів, що мають високу пористість. Тим самим створюються передумови формування на мідній пористій основі ємнісних шарів з підвищеною пористістю. Для створення мідних токопровідних контактних площадок були використані підкладки із ситалу, що мали шорстку поверхню. В цьому випадку була використана неpolірована поверхня ситалу. Слід також підкреслити, що вирощування мідної основи на шосткій поверхні ситалу суттєво підвищує адгезію, що дозволяє без облущування формувати пористі конденсати кремнію.

Таким чином вирощування пористих мідних контактів, наприклад, на плоску і жорстку підкладку замість зазвичай використовуваної мідної фольги, виглядає як багатообіцяючий спосіб одночасного вирішення двох проблем, таких як: високорозвинена поверхня з контрольованою морфологією, і плоска геометрія. Дійсно, поверхня мідної пористої наносистеми не потребує будь-якої

громіздкої обробки поліруванням, щоб продемонструвати відносно добру площинність [140] та виступає в якості прекурсора для підвищення пористості ємнісних електродів. Мідні пористі основи з причин підвищеної пластичності певною мірою виконують роль демпфера, що знижує механічні напруги, які виникають між ємнісним електродом та діелектричною підкладкою.

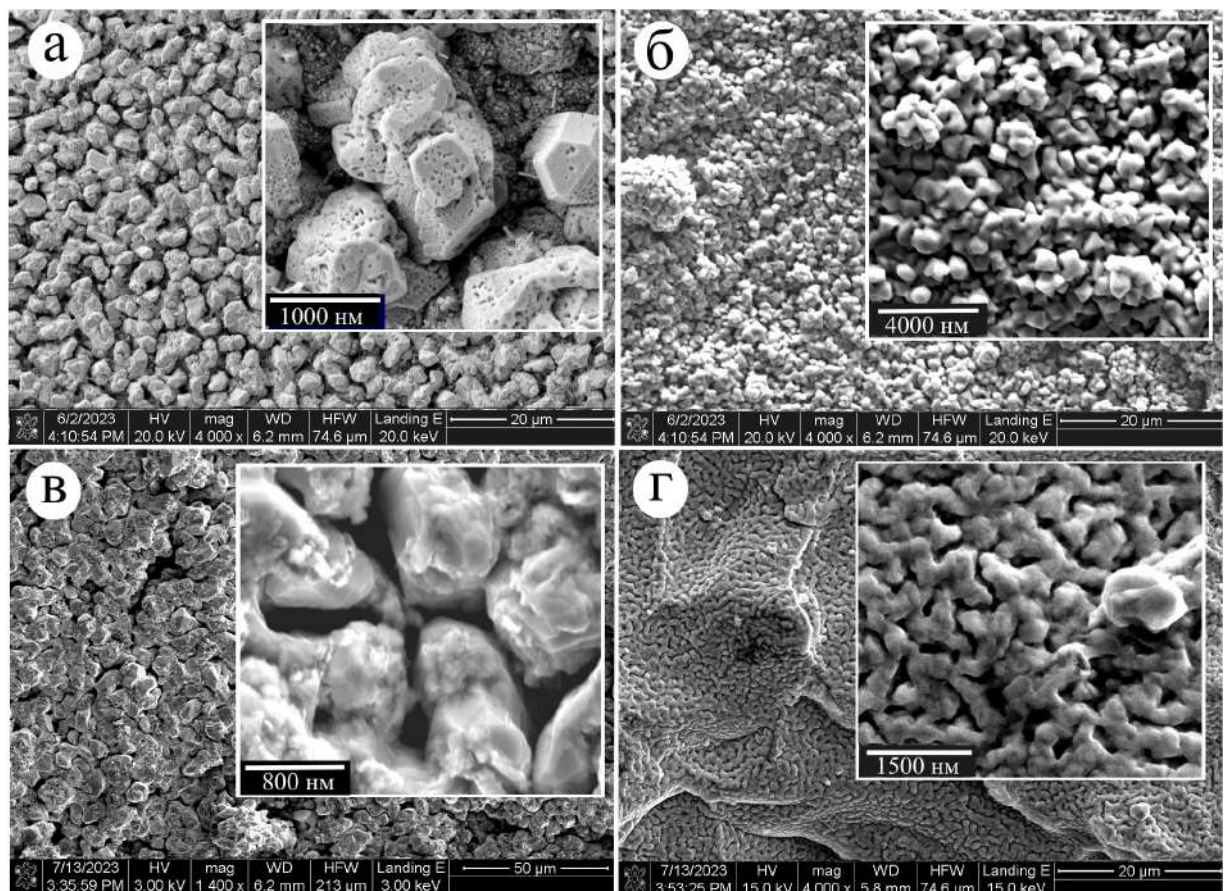


Рис. 4.1 – РЕМ–зображення морфології пористих конденсатів міді, які отримані за умов, коли $P_{Ar}=2.5$ Па, $T_c=450$ °С та різних підведених до магнетронного розпилювача потужностях (а – $P_w=45$ Вт; б – $P_w=40$ Вт; в – $P_w=30$ Вт; г – $P_w=25$ Вт)

Разом з тим в окремих випадках на мідній пористій основі формувалися з прошарком хрому між підкладкою та мідним конденсатом. При цьому для делокалізації механічних напруг перехід від хрому до міді формувався градієнтно за методикою, що представлена в розділі 2 на рис. 2.5. Також слід підкреслити, що для формування пористих систем міді використаний некомпенсований магнетронний розпилювач, блок живлення якого мав підвищений внутрішній опір. Зазначені фактори підвищували енергію часток плазми та підсилювали її потік, що діяв безпосередньо на ростову поверхню.

На рис. 4.1 представлено РЕМ-зображення морфології пористих конденсатів міді, які отримані за умов використання в якості робочого газу височистого аргону при тиску 2.5 Па, температурі ростової поверхні 450 °С та різних підведених до магнетронного розпилювача потужностях, що визначали відповідно різні але близькі до термодинамічної рівноваги умови конденсації. Очевидно, що підвищення підведеної до магнетронного розпилювача потужності, при всіх інших незмінних технологічних умовах, збільшує осаджуваний потік пари міді і, як наслідок, підвищує відносне пересичення. Виходячи з цього, зміни в структурно-морфологічних характеристиках, що визначаються переходом від структурних елементів пористих конденсатів, що мають кристалічну огранку (рис. 4.1. а, б) до структурних елементів за її відсутності (рис. 4.1. в, г) при поступовому зменшенні потужності магнетронного розпилювача є наслідком зменшення відносного пересичення. В цьому випадку відбувається перехід від пошарового нарощування кристалів до їх нормального росту. Такий характерний перехід відбувається при нульовому значенні вільної енергії моносходенки росту. Разом з тим відбуваються і інші характерні зміни морфологічних характеристик. Так при найбільших пересиченнях пари міді формуються монокристалічні елементи, що мають систему пор (див. рисю 4.1), а при найнижчих пересиченнях спостерігається формування на макрорівні розвиненої поверхні (див. рис. 4.1. г).

При цьому за оцінкою найбільшу пористість мають конденсати міді, що сконденсовані за умови, коли $P_w = 40$ Вт.

В усіх випадках елементний склад конденсатів міді мав приблизно три проценти кисню (див. рис. 4.2). Як показали подальші енергодисперсійні дослідження розподілу елементного складу, весь кисень локалізований на поверхні конденсату, що визначається окисненням її на повітрі, та адсорбцією води. В силу цих обставин, зберігання отриманих пористих систем міді відбувалося в вакуумній камері.

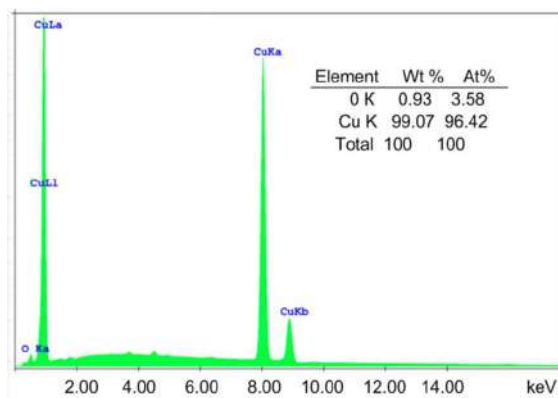


Рис. 4.2 – Результати дослідження елементного складу конденсатів міді за допомогою рентгенівського енергодисперсійного аналізу.

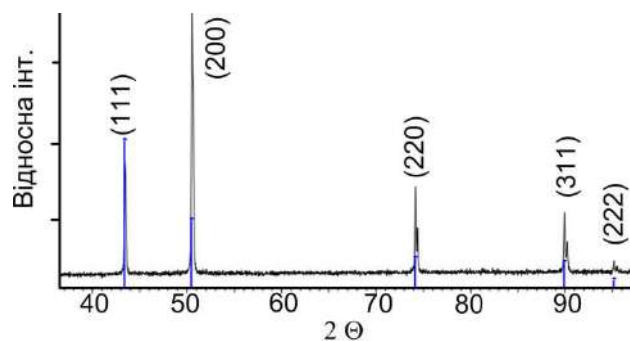


Рис. 4.3 – Результати рентгенофазових досліджень пористих конденсатів міді.

Як показали рентгенівські дослідження (див. рис. 4.3), фазовий склад пористих конденсатів міді повністю відповідає фазовому стану об'ємної міді, тобто кристали конденсату мають ГЦК ґратку з періодом 0.3615 нм.

4.2. Отримання, структурно-морфологічні та ємнісні властивості композитів Cu/ZnO і Cu/Zn/ZnO

В розділі 3 були розглянуті структури Zn і ZnO, як активні елементи газових сенсорів. Як показали дослідження ємнісних характеристик (див. рис. 4.4, при використанні в якості анодів наносистем ZnO, структура яких представлена на рис. 3.3 б, останні досить швидко деградують і перетворюються в структуру, зображення якої представлено на рис. 4.5.

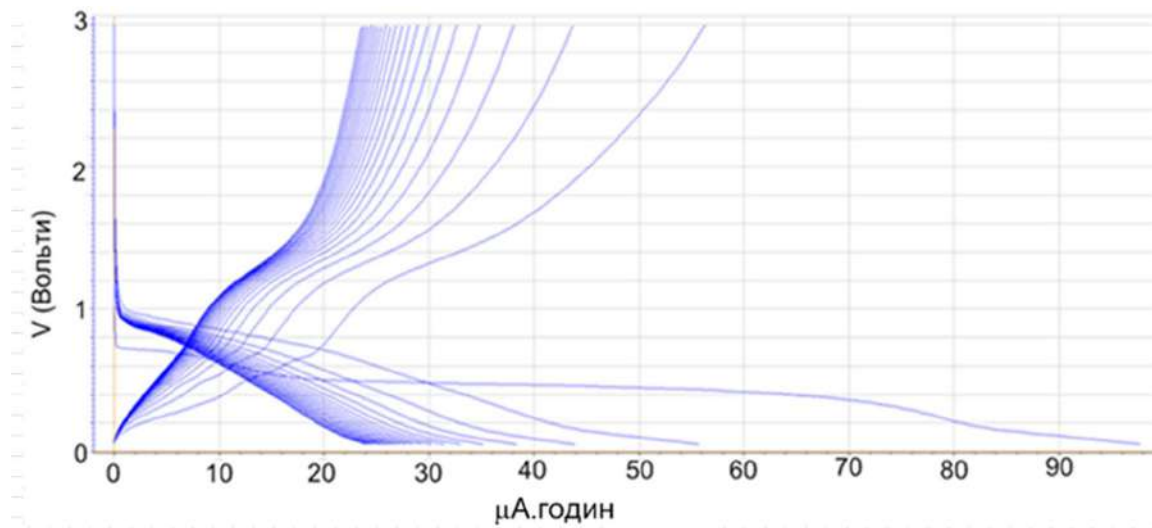
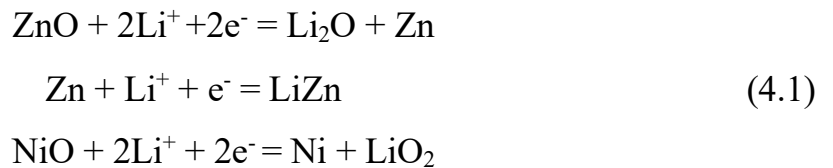


Рис. 4.4 –500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі пористого композиту Cu/ZnO.

Електрохімічні реакції на поверхні аноду представляються наступним чином



Слід зазначити, що по осі X представлений параметр $\mu\text{A}\cdot\text{годину}$. Для отримання ємності необхідно останній розділити на масу активної частини електрода, яка визначалася вимірюванням зміни маси до і після нанесення ZnO. Виходячи з цього ємність пористої структури ZnO знаходилася в межах від 140 до 180 А.годин/кг уже при 500 циклів зарядки–розрядки, а також відбувалися значні втрати енергії при перезаряджанні навіть при низьких режимах струму. Добре відомо, що ці недоліки є наслідком значного електричного опору тонких нанодотів ZnO [10,13].

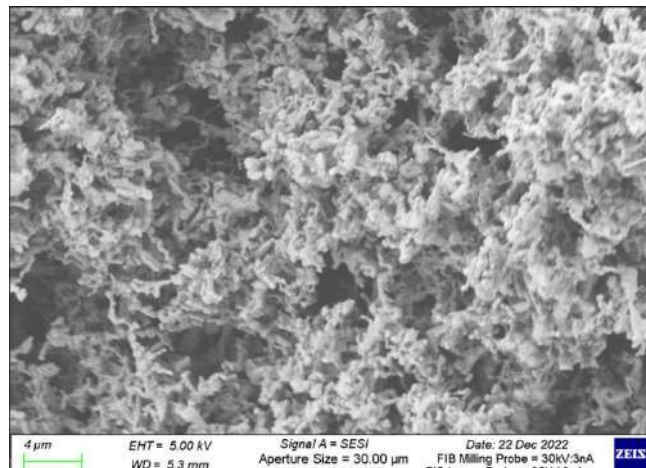


Рис. 4.5 – Структурно морфологічні характеристики електродів після короткочасного використання в якості електродів ЛІА.

Виходячи з цього в роботі поставлено завдання отримати структури пористих наносистем ZnO, що, на відміну від з'єднаних в мережі нанодотів, складаються з окремих кристалів з більш високою провідністю. Таке завдання було вирішене підвищенням тиску робочого газу до 8 Па при використанні

системи повної самоорганізація, яка представлена на рис. 2.9. В цьому випадку зменшується відстань, на якій відбувається повна термалізація розпиленій атомів, і, як наслідок, згідно до виразу 2.9, підвищується потік осаджуваного цинку і відповідно до цього відносно пересичення. В цьому випадку відбувається перехід до формування пористих систем у вигляді з'єднаних між собою об'ємних кристалів (див. рис. 4.6 а).

Після окислення за методикою, що представлена в розділі 3.1, формують пористі системи, морфологія яких представлена на рис. 4.6 б. При цьому за допомогою досліджень структури і фазового складу в ПЕМ було встановлена полікристалічна будова оксиду цинку, а його фазовий склад відповідав гексагональній ґратці ZnO (рис. 4.7).

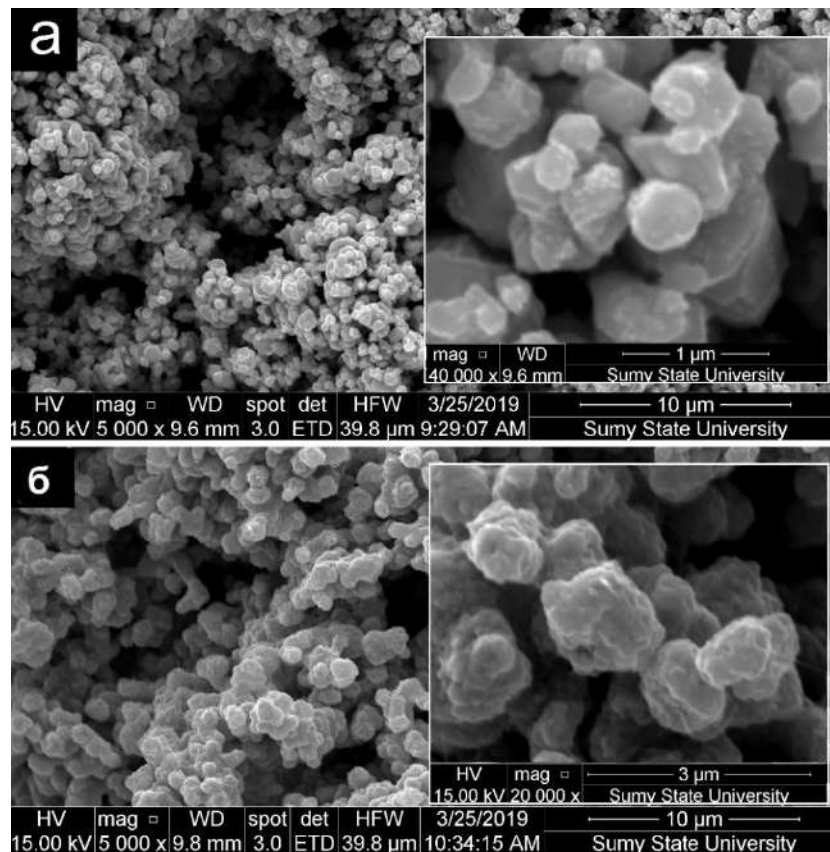


Рис 4.6 – Результати РЕМ-досліджень морфології наносистеми у вигляді об'ємних кристалів цинку (а), оксиду цинку (б).

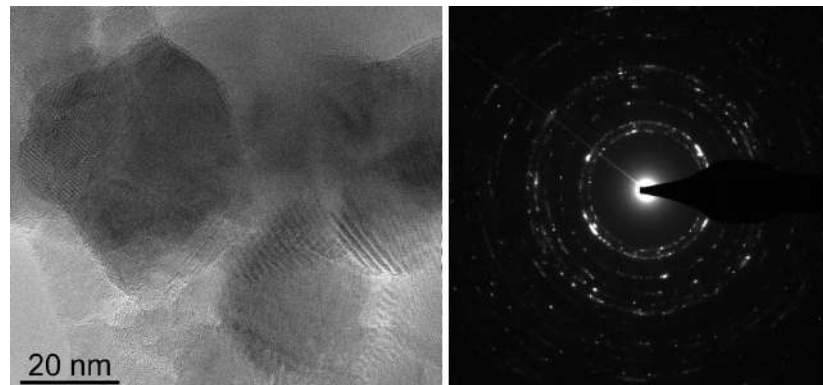


Рис. 4.7 – ПЕМ зображення фрагментів наносистем ZnO і відповідна електронограма.

Підвищити провідність можна також за рахунок не повного окислення конденсатів цинку. В цьому випадку внутрішня частина структурних фрагментів залишається не окислена, що суттєво підвищує провідність системи в цілому. На відміну від повного окислення, неповне окислення проводилося на протязі п'яти хвилин при температурі 350 °С. В подальшому зразок видалявся із зони розігріву. Доказом неповного окислення є наявність на рентгенограмах дифракційних максимумів Zn і ZnO (див. рис. 4.7)

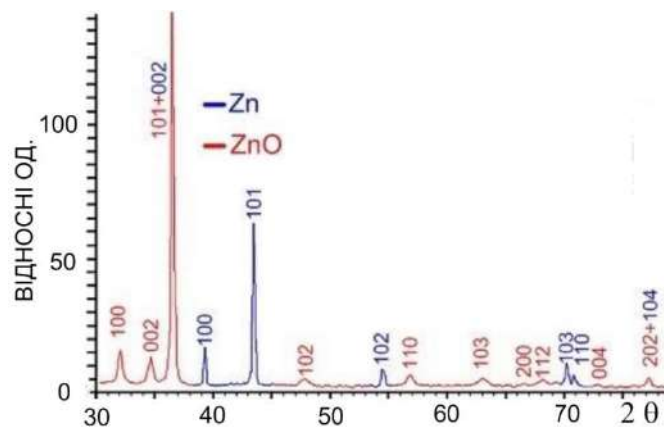


Рис. 4.7 – Рентгенограма від неповністю окисленого пористого цинку.

На рис. 4.8 представлені 500 циклів зарядки–розрядки при використанні електродів на основі пористого композиту Cu/Zn/ZnO . Після проведення перерахунків з урахуванням маси активної частини електроду Zn/ZnO ємність склала величину $200\div 218$ А.годин/кг.

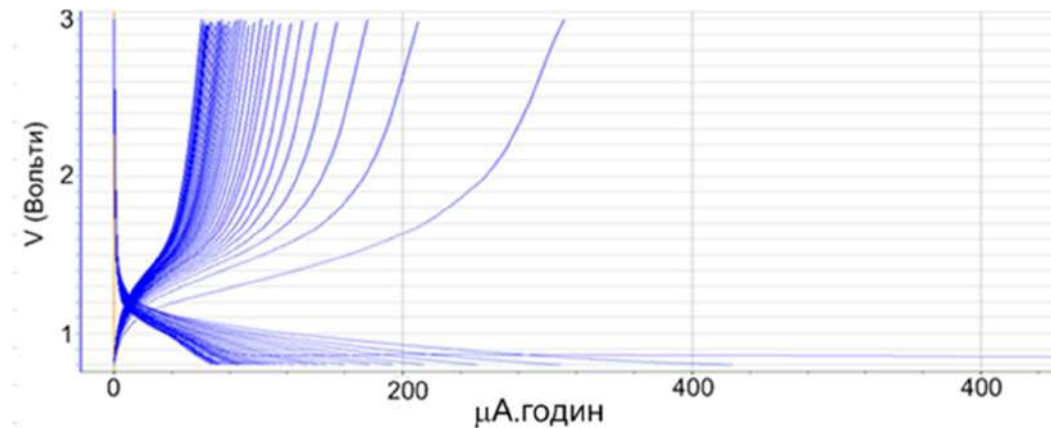


Рис. 4.8 – 500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі пористого композиту Cu/Zn/ZnO .

4.3. Аноди на основі турбостратного графіту

Подальші дослідження проводилися з використанням анодів на основі вуглецевих матеріалів. Коротко проаналізуємо їх структурно-морфологічні характеристики та перспективи застосування в ЛІА. Відомо, що нові вуглецеві матеріали, отримані з використанням нанотехнологій, мають переваги за рахунок збільшення електрохімічної активної площі [141]. Розроблені нановуглецеві матеріали для анодних і катодних структур представляють значний інтерес для покращення продуктивності ЛІА, включаючи більшу потужність, швидкість зарядки та стабільну циклічність.

Нановуглецеві матеріали – це наносистеми, мезопористі вуглецеві матеріали та нові родини вуглецю з різними морфологічними характеристиками

– фулерени, вуглецеві нанотрубки (ВНТ), графен тощо. Нанорозмір зі специфічною морфологією надає їм унікальні фізико-хімічні властивості: високу електро- та теплопровідність, відмінну механічну гнучкість і хімічну стабільність. Таким чином, новітні вуглецеві наноматеріали широко вивчаються і, як очікується, будуть використовуватися як електроди ЛІА.

Відомо, що графітовий анод ЛІА має потенціал до 0,1 В відносно літію. Цей факт обумовлює його широке застосування в якості анода для високовольтних літій-іонних акумуляторів. Для отримання нановуглецевих матеріалів розроблено багато нових технологій їх синтезу. До останніх належать хімічне осадження з газової фази (CVD) [48], безматричний синтез з парової фази [49], відновлення оксидом графіту (GO) [50], плазово-дуговий метод [51], сольвотермічний метод [52], термічний розщеплення частинок SiC [87] тощо.

З метою отримання вуглецевих наноматеріалів із контрольованими структурними та морфологічними характеристиками значний інтерес викликало вивчення селективних процесів при конденсації відносно високоенергетичних атомів (іонів) вуглецю [91]. При цьому в області взаємодії енергійних частинок із ростовою поверхнею, що захоплює досить обмежену кількість атомів, виникають температури та інші термодинамічні параметри, що відрізняються від аналогічних параметрів усієї термодинамічної системи. Слід також зазначити, що зі збільшенням енергії конденсованих частинок змінюються індивідуальні властивості їх взаємодії з поверхнею росту. У зв'язку з цим теоретичні уявлення про прояв фазової селективності у вуглецевих конденсатах ґрунтуються на феноменологічних методах, а ймовірності використовуваних при цьому процесів визначаються експериментально.

В якості вуглецевого компонента анода ЛІА ми використовуємо пористий турбостатний графіту (ТГ). Його структура заснована на кластерах з декількох графенових шарів, які тісно пов'язані між собою. Важливою особливістю

кластерної структури є те, що паралельні шари графену розташовані нерегулярно один проти одного, як у графіті. При цьому графенові шари в кластері можуть обертатися на певний кут навколо осі, перпендикулярної до графенового шару. Двовимірність упаковки кластерів визначає їх турбостратність. Оскільки відстань між шарами графену в ТГ на $0,06 \text{ \AA}$ більша, ніж у графіту, інтеркаляція іонів літію в ТГ призведе до меншого розширення, що може запобігти подальшому пошкодженню анода ЛІА. Водночас у кластерах ТГ атоми вуглецю на краях графену формують міцні хімічні зв'язки із сусідніми графеновими площинами, що є необхідною умовою для механічної стабільності ТГ. Модельні уявлення щодо структури ТГ показані на рис. 4.9.

Синтез ТГ відбувався з використанням розробленої та запатентованої нами методики, яка викладена в розділі 2.1.5, а зображення самого пристрою представлено на рис. 2.11.

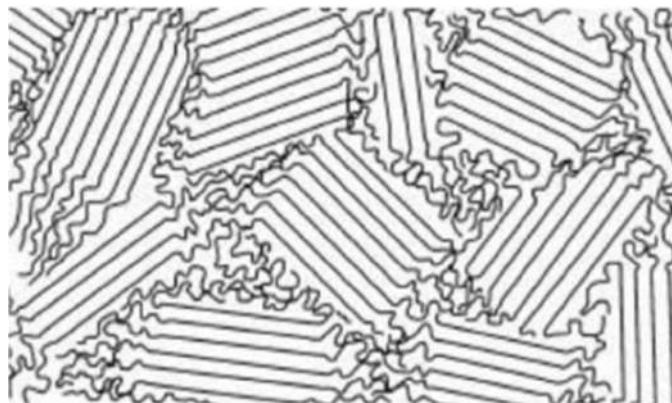


Рис. 4.9 – Модельні уявлення про будову ТГ.

Доказом формування турбостратного графіту є наявність на рентгенограммах двох розмитих дифракційних максимумів, що визначають міжплощинні відстані 0.261 нм і 0.181 нм (див. рис.4.10).

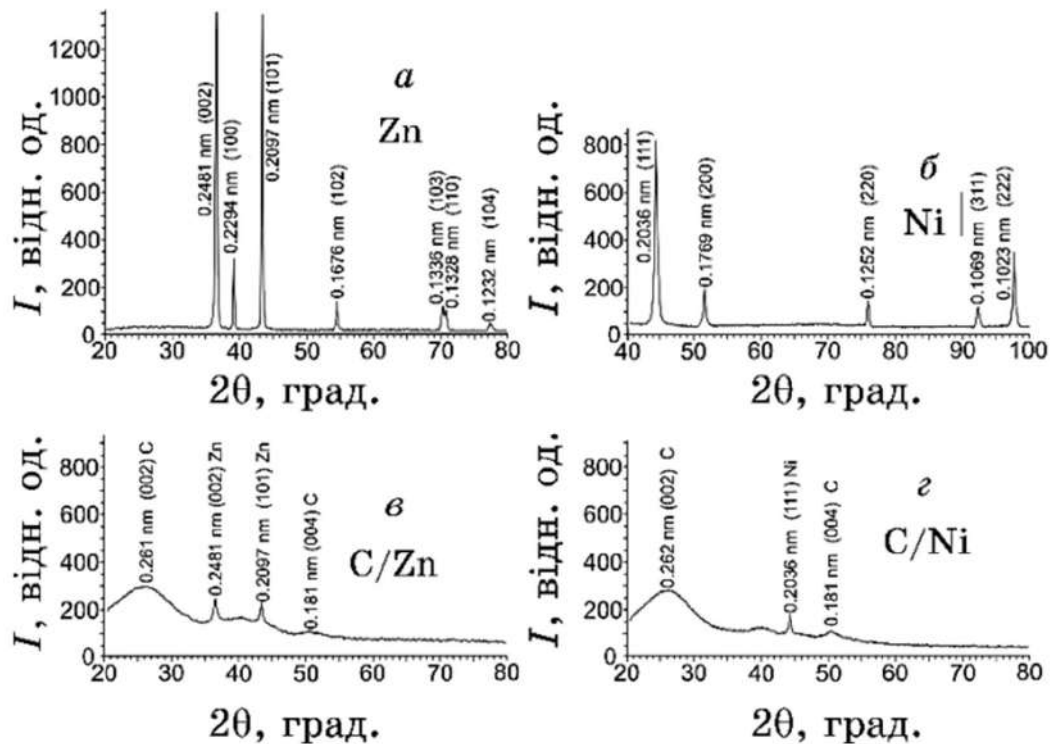


Рис. 4.10 – Результати рентгенофазового аналізу пористих систем Zn (а) і Ni (б), а також композитів C/Zn (в) і C/Ni (г)

При цьому пористі шари ТГ, з метою підсилення пористості, були сформовані на попередньо нанесених пористих поверхнях Zn або Ni. Фазові склади пористих прошарків на основі Ni і Zn відповідають ГЦК та ГПУ решітками з міжплощинними відстанями, що повністю співпадають з міжплощинними відстанями масивних Ni і Zn (див. рис. 4.10). Слід також зазначити, що з метою покращення адгезії та окислення при формуванні електродів на основі ТГ, були використані прошарки на основі Cr і Au з градієнтною зміною елементних складів.

Морфологія поверхні та хімічний склад композитів Cr/Au/Zn/C і Cr/Au/Ni/C представлені на рисунках 4.12 та 4.14 (позиції а, б і в). Слід зазначити, що Au і Cr були вилучені безпосередньо при дослідженні елементних складів. Подібно до

попередніх експериментів, циклічні вольт-амперні характеристики проявляли виразний гістерезис, що був результатом процесів інтеркаляції та деінтеркаляції літію в ТГ.

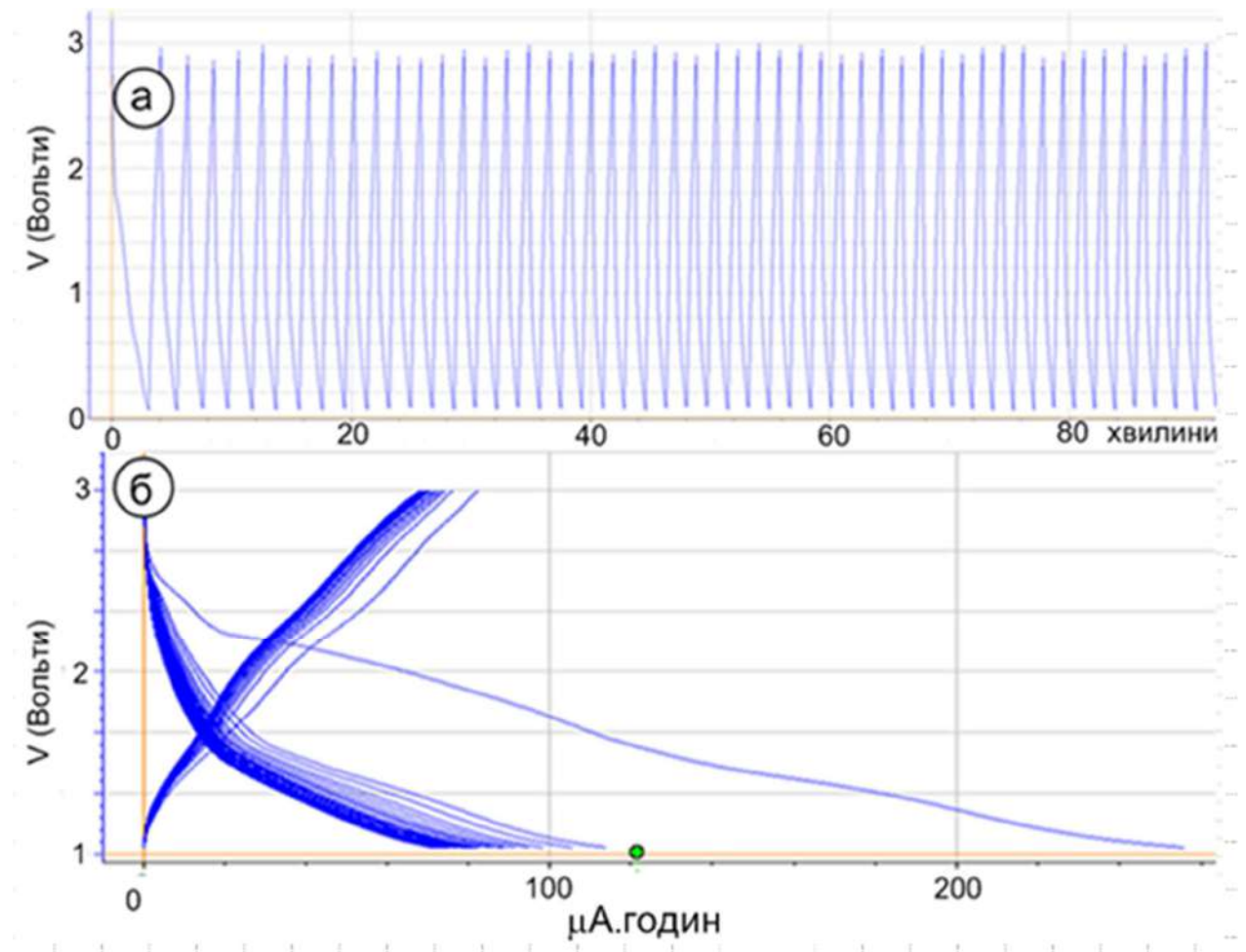


Рис. 4.11 – 500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі пористого композиту $\text{Cr}/\text{Au}/\text{Ni}/\text{C}$ (а–фрагмент циклів зарядки–розрядки; б–цикли, перераховані в $\mu\text{A}\cdot\text{год}$).

Із аналізу циклів зарядки-розрядки (рис. 4.11 та 4.12) можна зробити висновок, що отримані системи демонструють підвищену стабільність навіть при 500 циклів (див. 4.13), що підтверджує особливість структури ТГ. Разом з тим в

обох випадках ємність складала $190 \div 280$ А.годин/кг. Основна похибка в вимірюванні ємності пов'язана з малою масою ТГ, що нанесена на площу 1 см^2 .

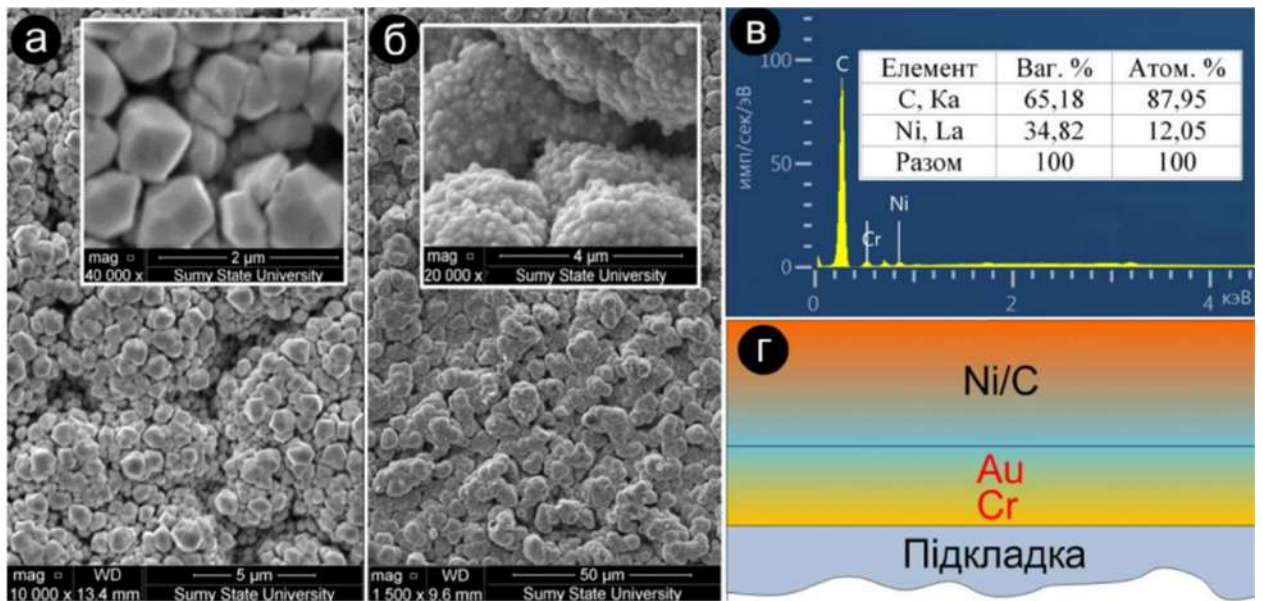


Рис. 4.12 – РЕМ-зображення морфології поверхневого шару аноду на основі Ni (а) та нанесеного на нього шару С (б), результати елементного аналізу двошарової системи за допомогою EDX-спектру (в) та схематичне зображення пошарової будови аноду (г)

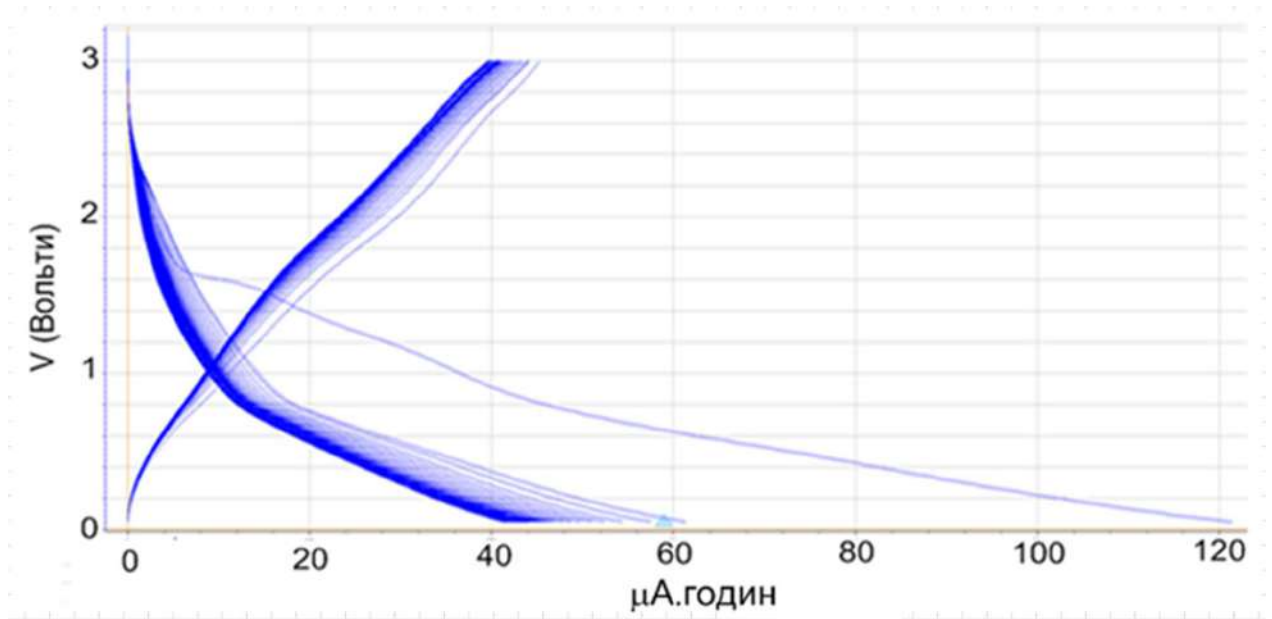


Рис. 4.13 – 500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі пористого композиту Cr/Au/Zn/C.

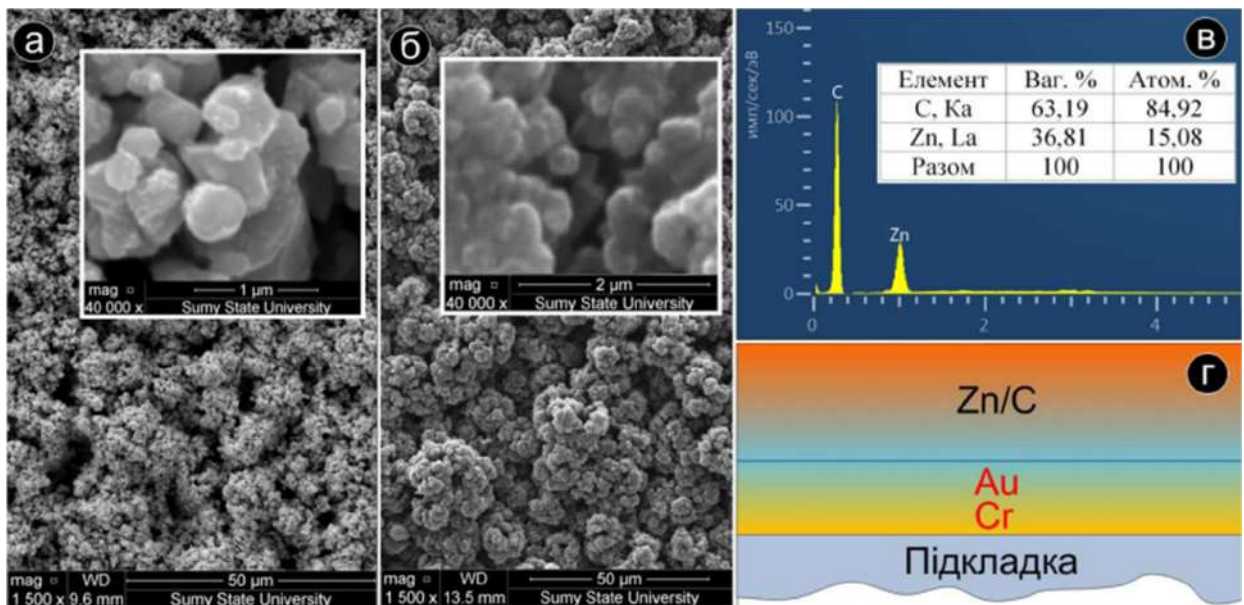


Рис. 4.14 – РЕМ-зображення морфології поверхневого шару аноду на основі Zn (а) та нанесеного на нього шару C (б), результати елементного аналізу

двошарової системи за допомогою EDX-спектру (в) та схематичне зображення пошарової будови аноду (г)

4.4. Отримання, структурно–морфологічні та ємнісні властивості композитів Cu/Si і Cu/Si+W

Формування наносистем кремнію відбувалося отриманих попередньо пористих наносистемах міді, структура яких представлена на рис. 4.1 б. При цьому був використаний незбалансований магнетронний розпилювач, блок живлення з підвищеним внутрішнім опором, температура підкладки 350 °С та потужність розряду 45 Вт. Як зазначалося раніше, такі умови конденсації в високочистому аргоні визначали наближення до термодинамічної рівноваги та відповідне до цього формування пористих наносистем Si. На рис. 4.15 наведено зображення структурно–морфологічних характеристик кремнію, що має досить розвинуту поверхню.

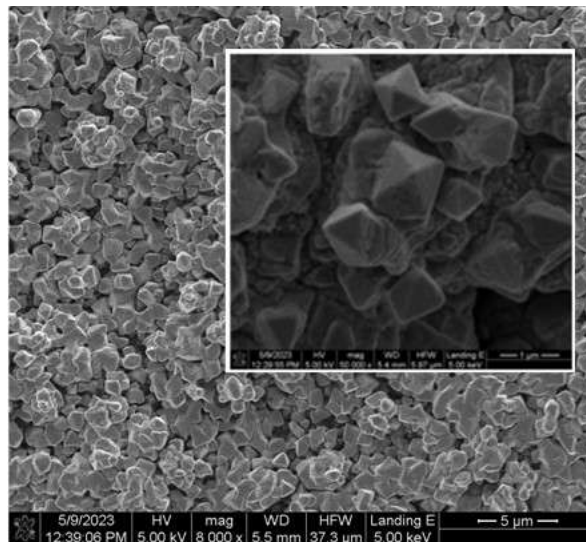


Рис. 4.15 – РЕМ–зображення структурно–морфологічних характеристик кремнію.

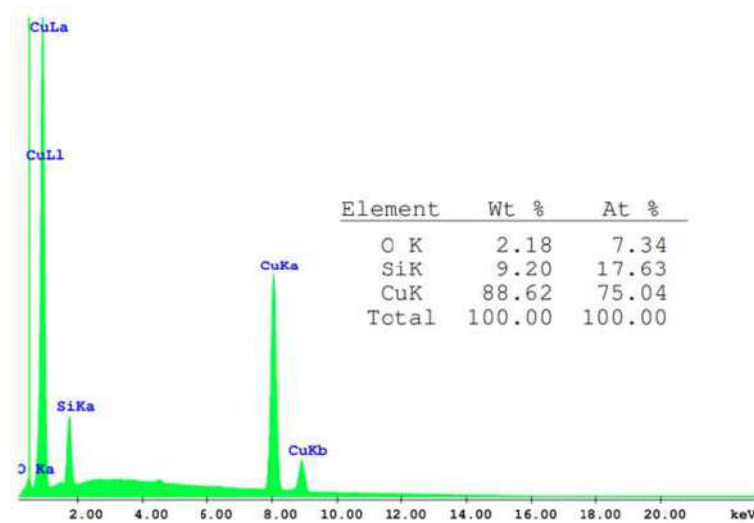


Рис. 4.16 – Результати елементного аналізу двошарової системи за допомогою EDX-спектру.

При цьому основу пористої структури складають слабо пов'язані між собою кристали, що мають добре виражену огранку. Разом з тим, аналіз елементного складу (див. рис. 4.16) вказує на значний вміст в конденсаті кисню. При цьому, як показали зображення перетину структури на основі характеристичного рентгенівського випромінювання (див. рис. 4.17), косень розташований в кремнієвій частині конденсату.

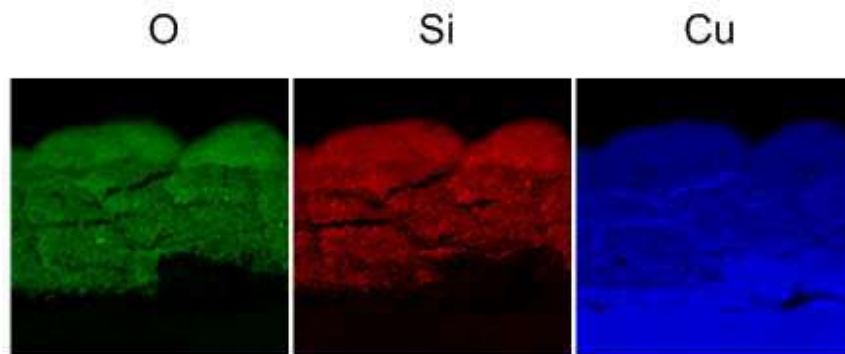


Рис. 4.17 - Зображення розподілу хімічних елементів в конденсаті, що сформоване на основі характеристичного рентгенівського випромінювання.

Незважаючи на досить розвинену поверхню частини кремнієвого електроду його ємнісні характеристики характеризувалися високою стабільністю та відносно низькими ємнісними характеристиками. Так, після 500 циклів зарядки-розрядки (див. рис. 4.18) ємнісні характеристики складають величину, що не перевищує 100 А.годин/кг. Оскільки теоретичні розрахунки прогнозують значно вищі ємнісні характеристики кремнію (до 3000 Агод/кг), з наукової, та прикладної точок зору важливо встановити причини такого зниження ємнісних характеристики. Виходячи з цього в роботі додатково були тримані аморфні структурно нерівноважні конденсати шляхом конденсації кремнію на холодні підкладки з використанням потужності магнетронного розпилювача 110 Вт. При цьому були проведені два експеримента по дослідженні ємнісних характеристик. В першому із них досліджувалися свіжо приготовлені зразки (рис. 4.19).

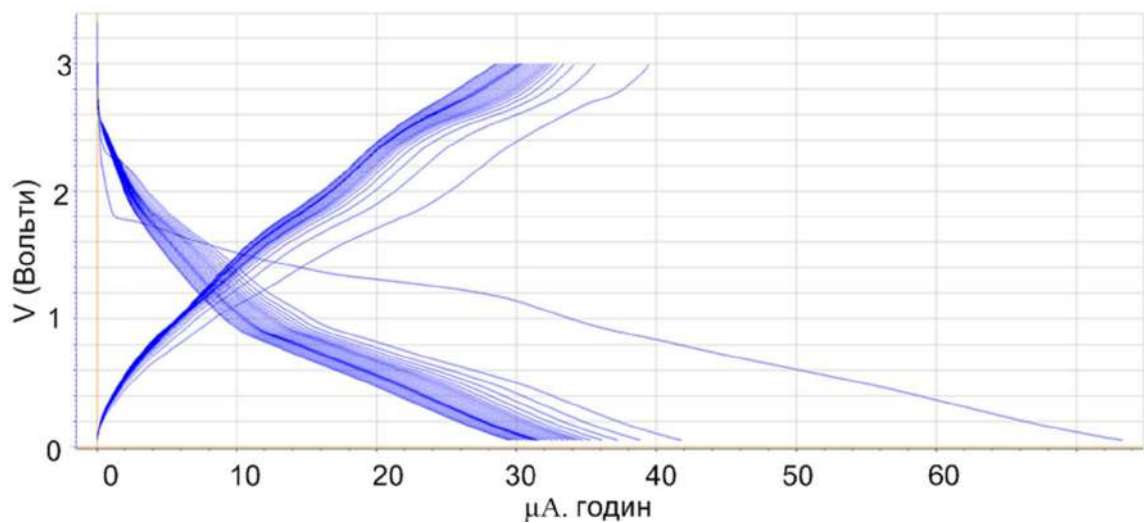


Рис. 4.18 - 500 циклів зарядки-розрядки з використанням електроду на основі пористого композиту Cu/Si.

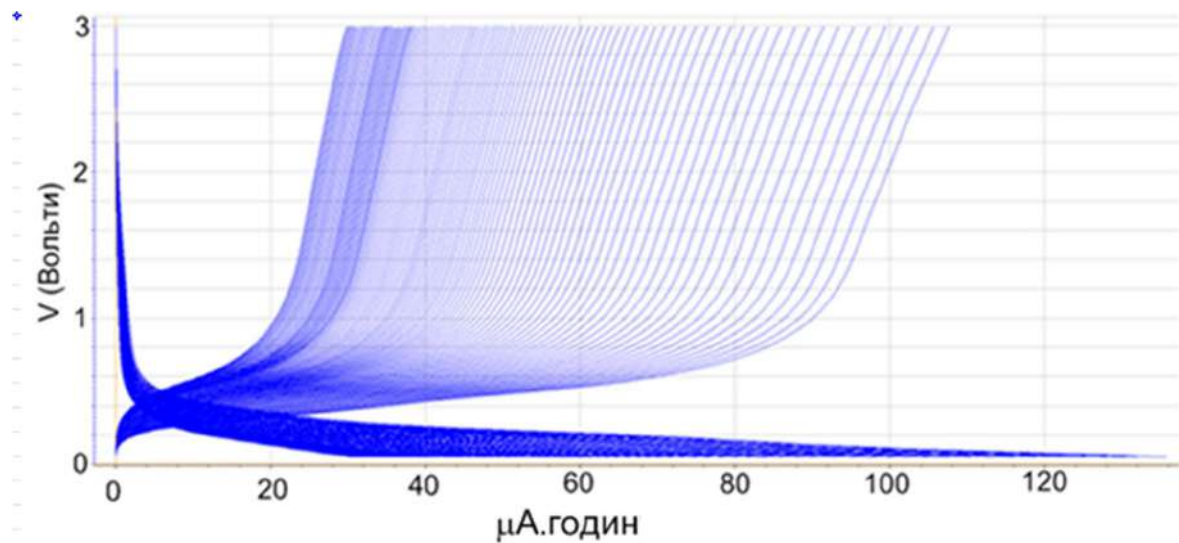


Рис 4.19 – 500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі пористого композиту Cu/Si з аморфною структурою кремнію.

При цьому було встановлено низьку стабільність електродів та низькі їх ємнісні стабільні характеристики (~ 100 А.годин/кг). Звертає на себе увагу підвищена початкова ємність, яка досить повільно знижується. Очевидно, що за низьку стабільність електродів та їх деградацію відповідає структурна нерівноважність та велика кількість розірваних хімічних зв'язків. Інтерколяція літію в подібні електроди створює передумови для їх руйнування. Разом з тим перебування довгий час на повітрі аморфних електродів кремнію суттєво знижує ємнісні характеристики (див. рис. 4.20)

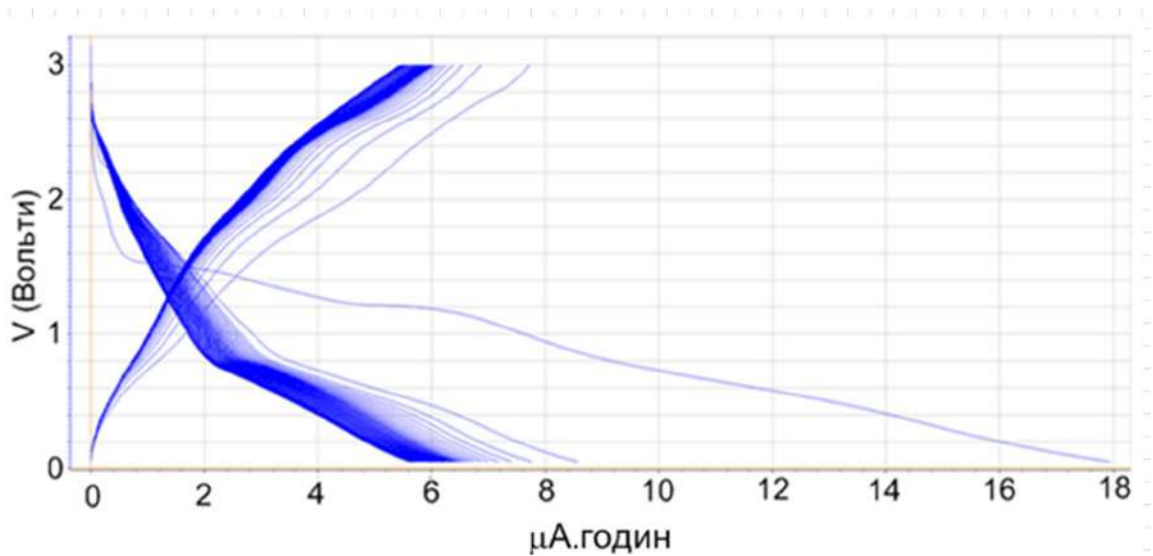


Рис. 4.20 – 500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі композиту Cu/Si з аморфною структурою кремнію після його перебування в атмосфері повітря на протязі 90 годин.

На основі досліджень електродів аморфного кремнію необхідно зробити два важливі висновки:

1. При збільшенні пористості на нанорівні в аморфних електродах кремнію ємнісні характеристики підвищуються а стабільність їх роботи знижується. Цей висновок ґрунтується на порівнянні ємнісних характеристик, що представлені на рис. 4.18 і рис. 4.19.

2. Після перебування аморфного кремнію в атмосфері на протязі 90 годин, що, найбільш ймовірно, приводило до його окислення, відбувається значне зниження ємнісних характеристик (див рис. 4.19 і рис. 4.20).

Таким чином підвищення ємнісних характеристик та стабільності роботи електродів на основі кремнію можливе за умови формування стійких до окислення структурно рівноважних і той же час пористих на нанорівні конденсатів. Синергетику зазначених характеристик в роботі було частково

реалізовано шляхом формування пористих близько рівноважних конденсатів кремнію з домішками вольфрама. Для цього магнетроном розпилювалася мішень, що складена з вольфраму та кремнію. Слід зазначити, що вибір вольфраму в якості легуючого елементу був зроблений з міркувань значного розміру атомів цього елементу.

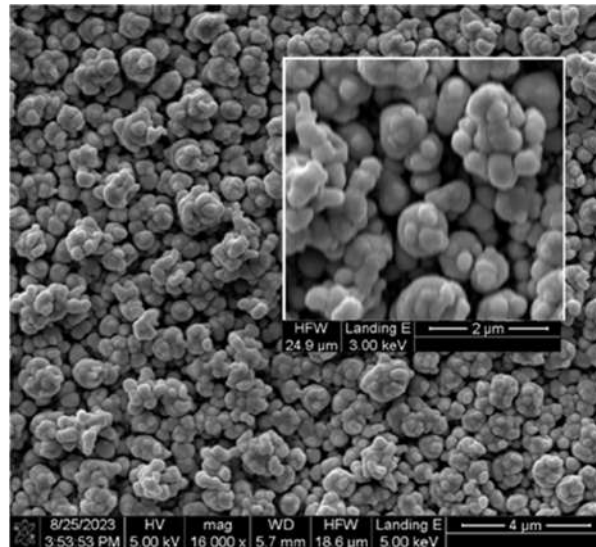


Рис. 4.21 – РЕМ–зображення пористих електродів на основі композитів Cu/Si+W

Цей факт дозволяє говорити про те, що при легуванні вольфрамом порушується щільність упаковки атомами кремнію. Утворені при цьому структурні дефекти заміщення та впровадження є передумовою більш ефективної інтерполяції літію. Зображення отриманої при цьому пористої структури наведено на рис. 4.21. Порівняння морфологічних характеристик конденсатів кремнію, отриманих без домішків (див. рис. 4.15) і з домішками вольфраму (див. рис. 4.21) вказує на те, що наявність в конденсатах вольфраму порушує пошаровий ріст кристалів кремнію.

Дослідження елементного складу композитів вказують на відносно малий вміст в ньому кисню (див. рис. 4.22 і рис. 4.23). При цьому, як показали зображення на основі характеристичного рентгенівського випромінювання кластери пористої структури, в основному, складаються з кремнію, а інші хімічні елементи роз приділені рівномірно (див. рис. 4.23).

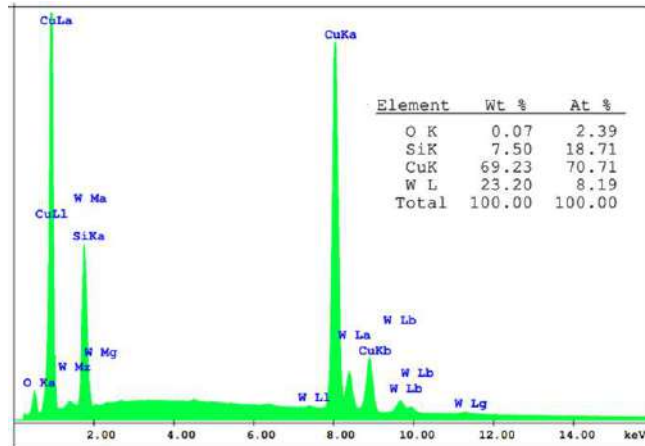


Рис. 4.22 – Результати елементного аналізу двошарової системи Cu/Si+W за допомогою EDX-спектру.

На заключному етапі в роботі були досліджені ємнісні характеристики електродів, що створені на основі Cu/Si+W (рис. 4.24). При цьому 500 циклів зарядки–розрядки показали високу стабільність за наявності підвищеної ємності (270÷320 А.годин/кг). Така ємність знаходиться на рівні ємнісних характеристик ЛА, що на даний час виробляються промисловістю.

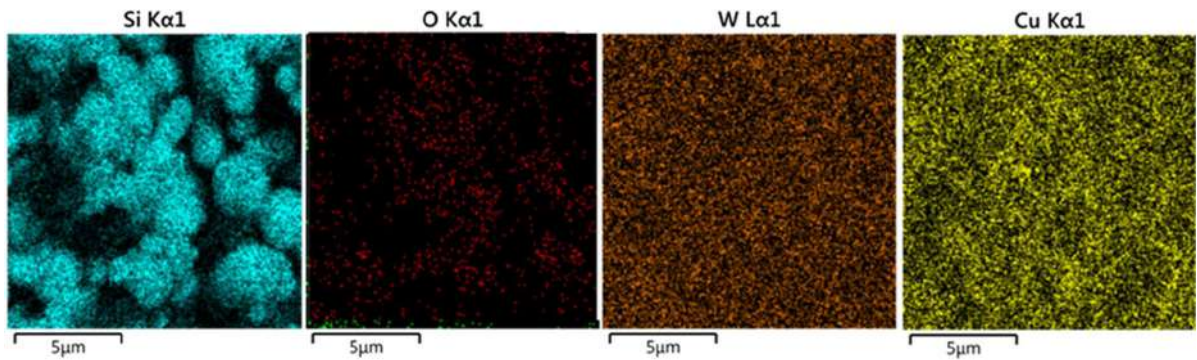


Рис. 4.23 – Зображення пористої структури Cu/Si+W, що сформоване на основі характеристичного рентгенівського випромінювання.

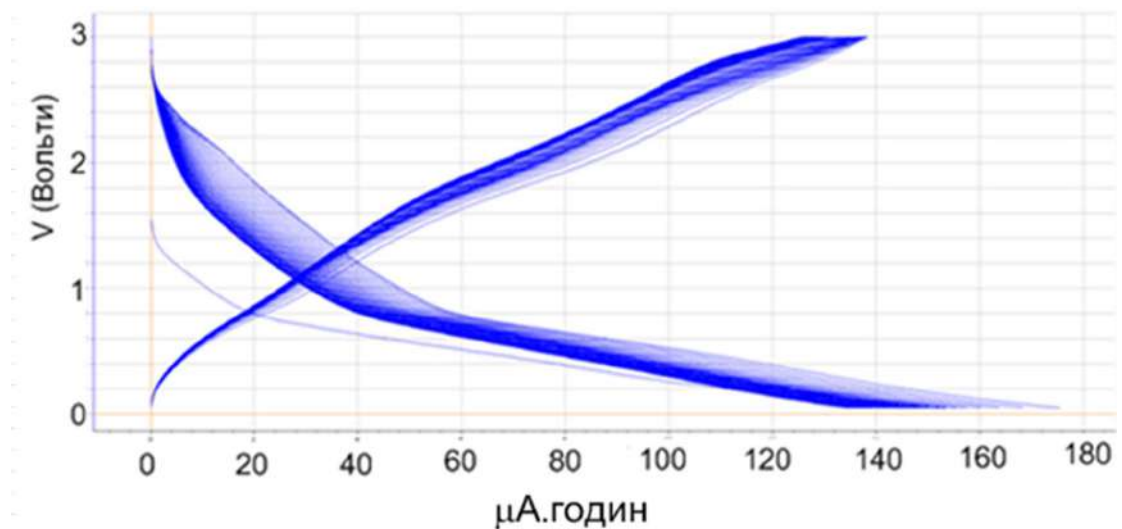


Рис. 4.24 – 500 циклів зарядки–розрядки з використанням електрода на основі композиту Cu/Si+W.

ВИСНОВКИ ДО ЧЕТВЕРТОГО РОЗДІЛУ

1. Встановлені технологічні параметри отримання базових пористих мікроносим систем міді за умов, що відповідають тиску високочистого робочого газу (Ar) 2.5 Па, температурі ростової поверхні 450 °C та різних підведених до магнетронного розпилювача потужностях ($P_w = 45$ Вт; $P_w = 40$ Вт; $P_w = 30$ Вт; P_w

=25 Вт). Зменшення потужності розряду в зазначених межах призведе до змін структурно–морфологічних характеристик від не повністю зрощених між собою мікро– та нанокристалів з огранкою до формування пористості зі структурних фрагментів без огранки.

2. За допомогою технологічних систем з елементами самоорганізації отримані наносистеми Zn з різними структурно–морфологічними характеристиками (від пов'язаних між собою нанодротів до слабкозв'язаних кристалів об'ємної форми). Встановлено, що підвищення ємнісних характеристик електродів ЛІА до $180 \div 218$ Агод/кг при задовільній стабільності циклів можна отримати при використанні слабкозв'язаних кристалів ZnO об'ємної форми або в наносистемі з неповним окисленням вихідних пористих конденсатів Zn.

3. Встановлені технологічні параметри отримання пористого турбостратного графіту при використанні розробленого та запатентованого пристрою. Використовуючи отримані багат шарові композити Cr/Au/Zn/C і Cr/Au/Ni/C в якості електродів ЛІА показано, що їх ємнісні параметри характеризуються високою стабільністю та мають величину $190 \div 280$ Агод/кг.

4. Показано, що легування пористих конденсатів кремнію домішками вольфраму в процесі їх нарощування порушує пошаровий ріст кристалів та призводить до формування високопористої системи у вигляді з'єднаних між собою кластерів. Разом з тим при використанні отриманого пористого композита Cu/Si+W в якості електродів ЛІА були встановлені висока стабільність циклів зарядки-розрядки та підвищена ємність на рівні $270 \div 320$ Агод/кг.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що використання технологічної системи, в якій поєднані магнетронний ефект з ефектом порожнистого катоду на основі магнетронного розпилювача, дозволяє відтворювано формувати пористі наносистеми Zn у вигляді тривимірної мережі пов'язаних між собою нанодротів за умови тиску високочистого аргону $2.5 \div 3$ Па. При цьому нанодроти мають полікристалічну будову та товщину $50 \div 140$ нм, а їх фазовий склад відповідає ГЦУ гратці масивного цинку.

2. Показано, що за умови магнетронного розпилення нікелю з використаннями в якості робочого газу суміші аргону і кисню ($\text{Ar}-70\%$, $\text{O}_2-30\%$) та конденсації розпиленого нікелю при температурі 200°C формується полікристалічна напівпровідникова структура оксиду нікелю. На основі досліджень ВАХ $p(\text{NiO})-n(\text{ZnO})$ -перехода на повітрі за атмосферного тиску встановлені вентильні властивості пропускання струму, що підтверджує p -провідність оксиду нікелю.

3. Виходячи з факту концервації заряду в тривимірних мережах ZnO/NiO з товщиною $50 \div 140$ нм, за умови послідовних процесів десорбції – адсорбції на поверхні цих нанодртів кисню з одночасним підведення до них різниці потенціалів, можна говорити про факт формування фрактально–перколяційних наносистеми, що мають RC–ланцюги.

4. На прикладі сенсорних досліджень метану та метанолу в повітрі з використанням фрактально–перколяційних наносистемах ZnO/NiO показана можливість підвищення селективності в розпізнаванні газових реагентів шляхом аналізу змін в характерах вольт–амперних характеристик.

5. Встановлено, що при зміні підведеної потужності до некомпенсованого магнетронного розпилювача Cu в межах від 25 до 45 Вт, та

за умови тиску високочистого робочого газу (Ar) 2.5 Па і при температурі ростової поверхні 450 °С формуються різні за структурно–морфологічними характеристиками пористі мікро–та наносистеми міді. При цьому зменшення потужності розряду в зазначених межах призведе до змін структурно–морфологічних характеристик від не повністю зрощених між собою мікро– та нанокристалів з огранкою до формування пористості зі структурних фрагментів без огранки.

6. Встановлені дві можливості підвищення ємнісних характеристик електродів в ЛІА до 180÷218 Агод/кг, що створені на основі пористих мікро– та наносистем ZnO. Перша з них визначається переходом від пов'язаних між собою нанодротів до слабкозв'язаних кристалі об'ємної форми. Другий варіант підвищення ємнісних характеристик ґрунтується на використанні не повністю окислених наносистем Zn/ZnO.

7. На основі поєднання порожнистого катоду та аноду з магнітною системою розроблено та запатентовано пристрій та відповідні до нього технологічні умови формування пористого турбостратного графіту. Показано, що використання отриманих в роботі багатошарових електродів Cr/Au/Zn/C і Cr/Au/Ni/C з поверхневим турбостратним графітом дозволяє отримати стабільну ємність, величиною 190÷280 Агод/кг.

8. Вперше показано, що введення домішків W в пористі конденсати кремнію шляхом магнетронного розпилення складеної з цих двох хімічних елементів мішені призведе до формування пористої наносистеми у вигляді з'єднаних між собою кластерів. Встановлено, що при використанні отриманих за цих умов пористих композитів Cu/Si+W в якості електродів ЛІА реалізується підвищена та стабільна ємність на рівні 270÷320 Агод/кг.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Jamdagni P, Khatri P, Rana JS. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract of *Nyctanthes arbor-tristis* and their antifungal activity. *J King Saud Univ Sci* 2018;30. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2016.10.002>.
- [2] Jayaseelan C, Rahuman AA, Kirthi AV, Marimuthu S, Santhoshkumar T, Bagavan A, et al. Novel microbial route to synthesize ZnO nanoparticles using *Aeromonas hydrophila* and their activity against pathogenic bacteria and fungi. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2012;90. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.01.006>.
- [3] Mirzaei H, Darroudi M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceram Int* 2017;43. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.051>.
- [4] Nagajyothi PC, Sreekanth TVM, Tetley CO, Jun YI, Mook SH. Characterization, antibacterial, antioxidant, and cytotoxic activities of ZnO nanoparticles using *Coptidis Rhizoma*. *Bioorg Med Chem Lett* 2014;24. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.07.023>.
- [5] Rajeshkumar S. Synthesis of silver nanoparticles using fresh bark of *Pongamia pinnata* and characterization of its antibacterial activity against gram positive and gram negative pathogens. *Resource-Efficient Technologies* 2016;2. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.06.003>.
- [6] Laurenti M, Garino N, Porro S, Fontana M, Gerbaldi C. Zinc oxide nanostructures by chemical vapour deposition as anodes for Li-ion batteries. *J Alloys Compd* 2015;640. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.222>.
- [7] Bresser D, Mueller F, Fiedler M, Krueger S, Kloepsch R, Baither D, et al. Transition-metal-doped zinc oxide nanoparticles as a new lithium-ion anode material. *Chemistry of Materials* 2013;25. <https://doi.org/10.1021/cm403443t>.

- [8] Teng Y, Mo M, Li Y, Xue J, Zhao H. Amorphous carbon-coated ZnO porous nanosheets: Facile fabrication and application in lithium- and sodium-ion batteries. *J Alloys Compd* 2018;744. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.191>.
- [9] Gao L, Li S, Huang D, Shen Y, Wang M. ZnO decorated TiO₂ nanosheet composites for lithium ion battery. *Electrochim Acta* 2015;182. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.108>.
- [10] Liu J, Li Y, Ding R, Jiang J, Hu Y, Ji X, et al. Carbon/ZnO nanorod array electrode with significantly improved lithium storage capability. *Journal of Physical Chemistry C* 2009;113. <https://doi.org/10.1021/jp900427c>.
- [11] Zhao Y, Huang G, Li Y, Edy R, Gao P, Tang H, et al. Three-dimensional carbon/ZnO nanomembrane foam as an anode for lithium-ion battery with long-life and high areal capacity. *J Mater Chem A Mater* 2018;6. <https://doi.org/10.1039/c8ta00940f>.
- [12] Qi Y, Zhang C, Liu S, Zong Y, Men Y. Roomerature synthesis of ZnO@GO nanocomposites as anode for lithium-ion batteries. *J Mater Res* 2018;33. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.110>.
- [13] Pan Q, Qin L, Liu J, Wang H. Flower-like ZnO-NiO-C films with high reversible capacity and rate capability for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta* 2010;55. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.017>.
- [14] Zhou J, Zhao B, Bai J, Fang Z, Li K, Ma H, et al. Three-dimensional porous Zn₂VO₄/ZnO/C thin film anode materials for high-performance Li-ion batteries. *Scr Mater* 2019;166:87–91. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.006>.
- [15] Quartarone E, Dall'asta V, Resmini A, Tealdi C, Tredici IG, Tamburini UA, et al. Graphite-coated ZnO nanosheets as high-capacity, highly stable, and binder-free anodes for lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2016;320. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.107>.

- [16] Xiao L, Li E, Yi J, Meng W, Wang S, Deng B, et al. Enhancing the performance of nanostructured ZnO as an anode material for lithium-ion batteries by polydopamine-derived carbon coating and confined crystallization. *J Alloys Compd* 2018;764. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.081>.
- [17] Dall'Asta V, Tealdi C, Resmini A, Anselmi Tamburini U, Mustarelli P, Quartarone E. Influence of the ZnO nanoarchitecture on the electrochemical performances of binder-free anodes for Li storage. *J Solid State Chem* 2017;247. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.12.016>.
- [18] Li J, Yan D, Hou S, Lu T, Yao Y, Chua DHC, et al. Metal-organic frameworks derived yolk-shell ZnO/NiO microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal* 2018;335:579–89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.183>.
- [19] Liu X, Yu M, Chen Y, Meng D, Zhang W, Zhang H, et al. Molecular single-crystal-derived precursor strategy for carbon nanosheets with metal-nitrogen-doping moves towards high capacity lithium ion battery. *Appl Surf Sci* 2023;635:157719. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157719>.
- [20] Saikia D, Deka JR, Lu B-J, Chen Y-C, Lian J-W, Kao H-M, et al. Pinecone-derived biomass carbons as anodes for lithium and sodium-ion batteries by template-assisted and chemically activated approaches. *J Power Sources* 2023;580:233329. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233329>.
- [21] Ashraf H, Karahan BD. Biowaste Valorization into Valuable Nanomaterials: Synthesis of Green Carbon Nanodots and Anode Material For Lithium-Ion Batteries from Watermelon Seeds. *Mater Res Bull* 2023:112492. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112492>.
- [22] Centi G, Perathoner S, Su DS. Nanocarbons: Opening New Possibilities for Nano-engineered Novel Catalysts and Catalytic Electrodes. *Catalysis Surveys from Asia* 2014;18. <https://doi.org/10.1007/s10563-014-9172-0>.

- [23] Ji L, Lin Z, Alcoutlabi M, Zhang X. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2011;4. <https://doi.org/10.1039/c0ee00699h>.
- [24] Xiong Z, Yun YS, Jin HJ. Applications of carbon nanotubes for lithium ion battery anodes. *Materials* 2013;6. <https://doi.org/10.3390/ma6031138>.
- [25] Liu W, Song MS, Kong B, Cui Y. Flexible and Stretchable Energy Storage: Recent Advances and Future Perspectives. *Advanced Materials* 2017;29. <https://doi.org/10.1002/adma.201603436>.
- [26] Geim AK. Graphene: Status and prospects. *Science* (1979) 2009;324. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>.
- [27] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MCW, Lu X, Choi D, Lemmon JP, et al. Electrochemical energy storage for green grid. *Chem Rev* 2011;111. <https://doi.org/10.1021/cr100290v>.
- [28] Hou D, Guo Z, Wang Y, Hou X, Yi S, Zhang Z, et al. Microwave-assisted reconstruction of spent graphite and its enhanced energy-storage performance as LIB anodes. *Surfaces and Interfaces* 2021;24:101098. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101098>.
- [29] Askaruly K, Yeleuov M, Taurbekov A, Sarsembayeva B, Tolynbekov A, Zhylybayeva N, et al. A facile synthesis of graphite-coated amorphous SiO₂ from biosources as anode material for LIBs. *Mater Today Commun* 2023;34:105136. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105136>.
- [30] Rane RP, Patil BM, Varande SP, Patil PM, Patil VM, Barve KA, et al. Enhancement of recovered graphite's electrochemical performance during LIB recycling to promote circular sustainable development. *Sustainable Materials and Technologies* 2023;36:e00613. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00613>.

- [31] Che G, Lakshmi BB, Fisher ER, Martin CR. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature* 1998;393. <https://doi.org/10.1038/30694>.
- [32] Frackowiak E, Gautier S, Gaucher H, Bonnamy S, Beguin F. Electrochemical storage of lithium multiwalled carbon nanotubes. *Carbon N Y* 1999;37. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00187-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00187-0).
- [33] Sato K, Noguchi M, Demachi A, Oki N, Endo M. A mechanism of lithium storage in disordered carbons. *Science* (1979) 1994;264. <https://doi.org/10.1126/science.264.5158.556>.
- [34] Su DS, Schlögl R. Nanostructured carbon and carbon nanocomposites for electrochemical energy storage applications. *ChemSusChem* 2010;3. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900182>.
- [35] Eom JY, Kim DY, Kwon HS. Effects of ball-milling on lithium insertion into multi-walled carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapour deposition. *J Power Sources* 2006;157. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.024>.
- [36] Xiang X, Huang Z, Liu E, Shen H, Tian Y, Xie H, et al. Lithium storage performance of carbon nanotubes prepared from polyaniline for lithium-ion batteries. *Electrochim Acta* 2011;56. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.014>.
- [37] Xiang HF, Li ZD, Xie K, Jiang JZ, Chen JJ, Lian PC, et al. Graphene sheets as anode materials for Li-ion batteries: preparation, structure, electrochemical properties and mechanism for lithium storage. *RSC Adv* 2012;2:6792. <https://doi.org/10.1039/c2ra20549a>.
- [38] Wang G, Shen X, Yao J, Park J. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon N Y* 2009;47. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.053>.

- [39] Xin S, Guo YG, Wan LJ. Nanocarbon networks for advanced rechargeable lithium batteries. *Acc Chem Res* 2012;45. <https://doi.org/10.1021/ar300094m>.
- [40] Su DS. The use of natural materials in nanocarbon synthesis. *ChemSusChem* 2009;2. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900046>.
- [41] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future. *J Power Sources* 2010;195. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- [42] Tollefson J. Car industry: Charging up the future. *Nature* 2008;456. <https://doi.org/10.1038/456436a>.
- [43] Thackeray MM, Wolverton C, Isaacs ED. Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci* 2012;5. <https://doi.org/10.1039/c2ee21892e>.
- [44] Tarascon JM, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 2001;404:359–67.
- [45] Gogotsi Y. Materials science: Energy storage wrapped up. *Nature* 2014;509. <https://doi.org/10.1038/509568a>.
- [46] Sun H, Xu Z, Gao C. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Advanced Materials* 2013;25. <https://doi.org/10.1002/adma.201204576>.
- [47] Baughman RH, Zakhidov AA, De Heer WA. Carbon nanotubes - The route toward applications. *Science* (1979) 2002;297. <https://doi.org/10.1126/science.1060928>.
- [48] Kim KS, Zhao Y, Jang H, Lee SY, Kim JM, Kim KS, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009;457:706–10. <https://doi.org/10.1038/nature07719>.
- [49] Dato A, Radmilovic V, Lee Z, Phillips J, Frenklach M. Substrate-free gas-phase synthesis of graphene sheets. *Nano Lett* 2008;8. <https://doi.org/10.1021/nl8011566>.

- [50] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* N Y 2007;45. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [51] Subrahmanyam KS, Panchakarla LS, Govindaraj A, Rao CNR. Simple method of preparing graphene flakes by an arc-discharge method. *Journal of Physical Chemistry C* 2009;113. <https://doi.org/10.1021/jp900791y>.
- [52] Deng D, Pan X, Yu L, Cui Y, Jiang Y, Qi J, et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis. *Chemistry of Materials* 2011;23. <https://doi.org/10.1021/cm102666r>.
- [53] Ding N, Xu J, Yao Y, Wegner G, Lieberwirth I, Chen C. Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. *J Power Sources* 2009;192. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.017>.
- [54] Xie J, Imanishi N, Zhang T, Hirano A, Takeda Y, Yamamoto O. Li-ion diffusion in amorphous Si films prepared by RF magnetron sputtering: A comparison of using liquid and polymer electrolytes. *Mater Chem Phys* 2010;120. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.031>.
- [55] Kim H, Chou CY, Ekerdt JG, Hwang GS. Structure and properties of Li-Si alloys: A first-principles study. *Journal of Physical Chemistry C* 2011;115. <https://doi.org/10.1021/jp1083899>.
- [56] Usui H, Kono T, Sakaguchi H. Novel composite thick-film electrodes consisted of zinc oxide and silicon for lithium-ion battery anode. *Int J Electrochem Sci* 2012;7. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)19541-1](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)19541-1).
- [57] Park MH, Kim MG, Joo J, Kim K, Kim J, Ahn S, et al. Silicon nanotube battery anodes. *Nano Lett* 2009;9. <https://doi.org/10.1021/nl902058c>.
- [58] Tan L, Wang MS, Liu YJ, Xiao XC, Fan L-Z, Wang YD. Synthesis of SnO₂ nanorods and hollow spheres and their electrochemical properties as anode

- materials for lithium ion batteries. *Materials Technology* 2012;27:191–5. <https://doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000001>.
- [59] Whittingham MS. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* 1976;192:1126–7. <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>.
- [60] Yoshio M, Brodd RJ, Kozawa A. *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*. New York: Springer; 2009.
- [61] Ghiji M, Novozhilov V, Moinuddin K, Joseph P, Burch I, Suendermann B, et al. A review of lithium-ion battery fire suppression. *Energies (Basel)* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/en13195117>.
- [62] Delacourt C, Poizot P, Levasseur S, Masquelier C. Size Effects on Carbon-Free LiFePO₄ Powders: The Key to Superior Energy Density. *Electrochemical and Solid-State Letters* 2006;9:352.
- [63] Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future. *Materials Today* 2015;18. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [64] Persson K, Sethuraman VA, Hardwick LJ, Hinuma Y, Meng YS, Van Der Ven A, et al. Lithium diffusion in graphitic carbon. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2010;1. <https://doi.org/10.1021/jz100188d>.
- [65] Kaskhedikar NA, Maier J. Lithium storage in carbon nanostructures. *Advanced Materials* 2009;21. <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>.
- [66] Goriparti S, Miele E, De Angelis F, Di Fabrizio E, Proietti Zaccaria R, Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources* 2014;257. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.
- [67] Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull* 1980;15. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).

- [68] Du Pasquier A, Plitz I, Menocal S, Amatucci G. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *J Power Sources* 2003;115. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00718-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00718-8).
- [69] Rougier A, Gravereau P, Delmas C. Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J Electrochem Soc* 1996;143:1168–75. <https://doi.org/10.1149/1.1836614>.
- [70] Arai H, Okada S, Sakurai Y, Yamaki JI. Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism. *Solid State Ion* 1998;109. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(98\)00075-7](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(98)00075-7).
- [71] Fu LJ, Liu H, Li C, Wu YP, Rahm E, Holze R, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries. *Solid State Sci* 2006;8. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.019>.
- [72] Li H, Zhang N, Li J, Dahn JR. Updating the Structure and Electrochemistry of Li_xNiO_2 for $0 \leq x \leq 1$. *J Electrochem Soc* 2018;165. <https://doi.org/10.1149/2.0381813jes>.
- [73] Kalyani P, Kalaiselvi N. Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review. *Sci Technol Adv Mater* 2005;6. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.06.001>.
- [74] Tanaka M, Kageyama T, Sone H, Yoshida S, Okamoto D, Watanabe T. Synthesis of Lithium Metal Oxide Nanoparticles by Induction Thermal Plasmas. *Nanomaterials* 2016;6:60. <https://doi.org/10.3390/nano6040060>.
- [75] Chen CH, Liu J, Stoll ME, Henriksen G, Vissers DR, Amine K. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *J Power Sources* 2004;128. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.009>.
- [76] Rossen E, Jones CDW, Dahn JR. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{MnyNi}_{1-y}\text{O}_2$. *Solid State Ion* 1992;57. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90164-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90164-K).

- [77] Kamali-Heidari E, Kamyabi-Gol A, Sohi MH, Ataie A. Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review 2018;51:1–12.
- [78] Cabana J, Monconduit L, Larcher D, Palacín MR. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions. *Advanced Materials* 2010;22. <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>.
- [79] Dong X, Li L, Zhao C, Liu HK, Guo Z. Controllable synthesis of RGO/FexOy nanocomposites as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 2014;2. <https://doi.org/10.1039/c4ta01804d>.
- [80] Zhou W, Zhu J, Cheng C, Liu J, Yang H, Cong C, et al. A general strategy toward graphene@metal oxide core-shell nanostructures for high-performance lithium storage. *Energy Environ Sci* 2011;4. <https://doi.org/10.1039/c1ee02168k>.
- [81] Liu XY, Wang KX, Chen JS. Template-directed metal oxides for electrochemical energy storage. *Energy Storage Mater* 2016;3. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.12.002>.
- [82] Vu A, Qian Y, Stein A. Porous electrode materials for lithium-ion batteries-how to prepare them and what makes them special. *Adv Energy Mater* 2012;2. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200320>.
- [83] Zhang Y, Wu Y, Ding H, Yan Y, Zhou Z, Ding Y, et al. Sealing ZnO nanorods for deeply rechargeable high-energy aqueous battery anodes. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, vol. 2020- November, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.021>.
- [84] Park KT, Xia F, Kim SW, Kim SB, Song T, Paik U, et al. Facile synthesis of ultrathin ZnO nanotubes with well-organized hexagonal nanowalls and sealed layouts: Applications for lithium ion battery anodes. *Journal of Physical Chemistry C* 2013;117. <https://doi.org/10.1021/jp310428r>.

- [85] Madian M, Klose M, Jaumann T, Gebert A, Oswald S, Ismail N, et al. Anodically fabricated TiO₂-SnO₂ nanotubes and their application in lithium ion batteries. *J Mater Chem A Mater* 2016;4. <https://doi.org/10.1039/c6ta00182c>.
- [86] Zhang P, Zhu S, He Z, Wang K, Fan H, Zhong Y, et al. Photochemical synthesis of SnO₂/TiO₂ composite nanotube arrays with enhanced lithium storage performance. *J Alloys Compd* 2016;674. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.041>.
- [87] Deng D, Pan X, Zhang H, Fu Q, Tan D, Bao X. Freestanding graphene by thermal splitting of silicon carbide granules. *Advanced Materials* 2010;22. <https://doi.org/10.1002/adma.200903519>.
- [88] Dimov N, Kugino S, Yoshio M. Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: Advantages and limitations. *Electrochim Acta* 2003;48. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00030-6).
- [89] Liu J, Huang X, Li Y, Ji X, Li Z, He X, et al. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission. *Journal of Physical Chemistry C* 2007;111. <https://doi.org/10.1021/jp067782o>.
- [90] Liu J, Li Y, Huang X, Li G, Li Z. Layered double hydroxide nano- and microstructures grown directly on metal substrates and their calcined products for application as Li-ion battery electrodes. *Adv Funct Mater* 2008;18. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701383>.
- [91] Kosminska YO, Perekrestov VI. Regularities of self-organization of technological conditions during plasma-arc synthesis of carbon nanotubes. *Diam Relat Mater* 2018;85. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.032>.
- [92] Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B* 2018;229:206–17. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>.

- [93] Nunes Simonetti EA, Cardoso de Oliveira T, Enrico do Carmo Machado Á, Coutinho Silva AA, Silva dos Santos A, de Simone Cividanes L. TiO₂ as a gas sensor: The novel carbon structures and noble metals as new elements for enhancing sensitivity – A review. *Ceram Int* 2021;47:17844–76. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.189>.
- [94] Brattain WH, Bardeen J. Surface Properties of Germanium. *Bell System Technical Journal* 1953;32:1–41. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1953.tb01420.x>.
- [95] Lee J-H. Technological realization of semiconducting metal oxide–based gas sensors. *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides*, Elsevier; 2019, p. 167–216. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811224-3.00004-4>.
- [96] Yi S, Shi W, Yang X, Yao Z. Engineering sensitive gas sensor based on MOF-derived hollow metal-oxide semiconductor heterostructures. *Talanta* 2023;258:124442. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2023.124442>.
- [97] Paul R, Das B, Ghosh R. Novel approaches towards design of metal oxide based hetero-structures for room temperature gas sensor and its sensing mechanism: A recent progress. *J Alloys Compd* 2023;941:168943. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.168943>.
- [98] Uma S, Shobana MK. Metal oxide semiconductor gas sensors in clinical diagnosis and environmental monitoring. *Sens Actuators A Phys* 2023;349:114044. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.114044>.
- [99] Zegebreall LT, Tegegne NA, Hone FG. Recent progress in hybrid conducting polymers and metal oxide nanocomposite for room-temperature gas sensor applications: A review. *Sens Actuators A Phys* 2023;359:114472. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2023.114472>.
- [100] Kong L, Yuan Z, Gao H, Meng F. Recent progress of gas sensors based on metal oxide composites derived from bimetallic metal-organic frameworks. *TrAC*

Trends in Analytical Chemistry 2023;166:117199.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117199>.

- [101] Singh A, Sikarwar S, Verma A, Chandra Yadav B. The recent development of metal oxide heterostructures based gas sensor, their future opportunities and challenges: A review. *Sens Actuators A Phys* 2021;332:113127. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113127>.
- [102] Annathurai S, Chidambaram S, Baskaran B, Prasanna Venkatesan GKD. Green Synthesis and Electrical Properties of p-CuO/n-ZnO Heterojunction Diodes. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2019;29:535–40. <https://doi.org/10.1007/s10904-018-1026-1>.
- [103] Zhang Y, Rosen J, Hutchings GS, Jiao F. Enhancing photocatalytic oxygen evolution activity of cobalt-based spinel nanoparticles. *Catal Today* 2014;225:171–6. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.009>.
- [104] Han F, Li F, Liu S, Niu L. Sub-stoichiometric WO_{2.9} as co-catalyst with platinum for formaldehyde gas sensor with high sensitivity. *Sens Actuators B Chem* 2018;263:369–76. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.103>.
- [105] Lou C, Lei G, Liu X, Xie J, Li Z, Zheng W, et al. Design and optimization strategies of metal oxide semiconductor nanostructures for advanced formaldehyde sensors. *Coord Chem Rev* 2022;452:214280. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214280>.
- [106] Nikolic MV, Milovanovic V, Vasiljevic ZZ, Stamenkovic Z. Semiconductor Gas Sensors: Materials, Technology, Design, and Application. *Sensors* 2020;20:6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>.
- [107] Xu J, Jia X, Lou X, Xi G, Han J, Gao Q. Selective detection of HCHO gas using mixed oxides of ZnO/ZnSnO₃. *Sens Actuators B Chem* 2007;120:694–9. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.03.033>.

- [108] Yamazoe N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. *Sens Actuators B Chem* 1991;5:7–19. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(91\)80213-4](https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4).
- [109] Kumar R, Al-Dossary O, Kumar G, Umar A. Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review. *Nanomicro Lett* 2015;7:97–120. <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>.
- [110] Li Q, Zeng W, Li Y. Metal oxide gas sensors for detecting NO₂ in industrial exhaust gas: Recent developments. *Sens Actuators B Chem* 2022;359:131579. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131579>.
- [111] Ahmad R, Majhi SM, Zhang X, Swager TM, Salama KN. Recent progress and perspectives of gas sensors based on vertically oriented ZnO nanomaterials. *Adv Colloid Interface Sci* 2019;270:1–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.006>.
- [112] Han H Van, Hoa ND, Tong P Van, Nguyen H, Hieu N Van. Single-crystal zinc oxide nanorods with nanovoids as highly sensitive NO₂ nanosensors. *Mater Lett* 2013;94:41–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.006>.
- [113] Li C, Li L, Du Z, Yu H, Xiang Y, Li Y, et al. Rapid and ultrahigh ethanol sensing based on Au-coated ZnO nanorods. *Nanotechnology* 2008;19:035501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/03/035501>.
- [114] Zhu L, Zeng W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sens Actuators A Phys* 2017;267:242–61. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.021>.
- [115] Bhati VS, Hojamberdiev M, Kumar M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. *Energy Reports* 2020;6:46–62. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.070>.
- [116] Huang JH, Wang CY, Liu CP, Chu WH, Chang YJ. Large-area growth of vertically aligned ZnO pillars by radio-frequency magnetron sputtering. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2007;87. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3893-0>.

- [117] Chen YJ, Li JB, Han YS, Dai JH. Self-assembly of Si and SiO_x nanostructures. *J Mater Sci Lett* 2002;21. <https://doi.org/10.1023/A:1014261602564>.
- [118] Friedrich I, Weidenhof V, Njoroge W, Franz P, Wuttig M. Structural transformations of [formula omitted] films studied by electrical resistance measurements. *J Appl Phys* 2000;87. <https://doi.org/10.1063/1.373041>.
- [119] BUNN CW. Modern Crystallography. *Nature* 1973;245. <https://doi.org/10.1038/245393a0>.
- [120] Martin CR. Membrane-based synthesis of nanomaterials. *Chemistry of Materials* 1996;8. <https://doi.org/10.1021/cm960166s>.
- [121] Perekrestov VI, Olemskoi AI, Kosminska YO, Mokrenko AA. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices. *Phys Lett A* 2009;373:3386–91. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2009.07.032>.
- [122] Matson DW, Fulton JL, Petersen RC, Smith RD. Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions: Solute Formation of Powders, Thin Films, and Fibers. *Ind Eng Chem Res* 1987;26. <https://doi.org/10.1021/ie00071a021>.
- [123] Walton D. Nucleation of vapor deposits. *J Chem Phys* 1962;37. <https://doi.org/10.1063/1.1732985>.
- [124] Walton D. The orientation of vapour deposits. *Philosophical Magazine* 1962;7. <https://doi.org/10.1080/14786436208213702>.
- [125] Walton D, Rhodin TN, Rollins RW. Nucleation of silver on sodium chloride. *J Chem Phys* 1963;38. <https://doi.org/10.1063/1.1733576>.
- [126] Lewis B. Bond energy formulations of heterogeneous nucleation theory. *Thin Solid Films* 1967;1. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(67\)90007-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(67)90007-7).
- [127] Pound GM. Selected Values of Evaporation and Condensation Coefficients for Simple Substances. *J Phys Chem Ref Data* 1972;1. <https://doi.org/10.1063/1.3253096>.

- [128] Mokrenko AA, Perekrestov VI, Kosminska YO. Influence of averaging of energy of the sputtered atoms on quasiequilibrium steady-state condensation. *Journal of Nano- and Electronic Physics* 2010;2.
- [129] Chen J, Wang K, Zhou W. Vertically aligned ZnO nanorod arrays coated with SnO₂/noble metal nanoparticles for highly sensitive and selective gas detection. *IEEE Trans Nanotechnol* 2011;10. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2010.2091423>.
- [130] Chen PC, Ishikawa FN, Chang HK, Ryu K, Zhou C. A nanoelectronic nose: A hybrid nanowire/carbon nanotube sensor array with integrated micromachined hotplates for sensitive gas discrimination. *Nanotechnology* 2009;20. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/12/125503>.
- [131] Kunt T, McAvoy TJ, Cavicchi RE, Semancik S. Dynamic Modeling and Optimization of Micro-Hotplate Chemical Gas Sensors. *IFAC Proceedings Volumes* 1997;30. [https://doi.org/10.1016/s1474-6670\(17\)43145-4](https://doi.org/10.1016/s1474-6670(17)43145-4).
- [132] Perekrestov V, Latyshev V, Korniyushchenko A, Kosminska Y. Formation, Charge Transfer, Structural and Morphological Characteristics of ZnO Fractal-Percolation Nanosystems. *J Electron Mater* 2019. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-06977-2>.
- [133] Perekrestov VI, Kosminskaya YuA. The phase and morphological inhomogeneity of the Ti-C system deposits formed at the plasma-titanium substrate interface. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters* 2003;78. <https://doi.org/10.1134/1.1622036>.
- [134] Perekrestov VI, Korniyushchenko AS, Kosminskaya YuA. Formation of nanosystems under near-equilibrium copper condensation in an ultrapure inert medium. *JETP Lett* 2008;86. <https://doi.org/10.1134/S0021364007240046>.
- [135] Perekrestov V, Kosminska Y, Mokrenko A, Davydenko T. Self-assembly of condensates with advanced surface by means of the competing field selectivity

- and Gibbs–Thomson effect. *Appl Surf Sci* 2014;298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.153>.
- [136] Perekrestov VI, Kosminska YuO, Korniyushchenko AS, Latyshev VM. Self-organization of copper nanosystems under Volmer–Weber conditions during quasi-equilibrium condensation. *Physica B Condens Matter* 2013;411. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.11.036>.
- [137] Korniyushchenko A, Kosminska Y, Stas S, Wilde G, Perekrestov V. Structural, Morphological and Sensor Properties of the Fractal-Percolation Nanosystem ZnO/NiO. *J Electron Mater* 2021;50. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-08749-3>.
- [138] Perekrestov VI, Kravchenko SN. Change in the Composition of Residual Gases in a Vacuum Chamber during Ti Film Deposition. *Instruments and Experimental Techniques* 2002;45. <https://doi.org/10.1023/A:1016083909330>.
- [139] Joseph DP, Venkateswaran C. Bandgap Engineering in ZnO By Doping with 3d Transition Metal Ions. *J At Mol Opt Phys* 2011;2011. <https://doi.org/10.1155/2011/270540>.
- [140] Huet B, Raskin JP. Role of the Cu substrate in the growth of ultra-flat crack-free highly-crystalline single-layer graphene. *Nanoscale* 2018;10. <https://doi.org/10.1039/c8nr06817h>.
- [141] Abu-Lebdeh Y, Davidson I. *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. Book 2013.

ДОДАТОК А**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. A. Kornyushchenko, Y. Kosminska, **S. Shevchenko**, G. Wilde, V. Perekrestov. Structural, Morphological and Sensor Properties of the Fractal-Percolation Nanosystem ZnO/NiO. *Journal of Electronic Materials* 50 (2021) 2268-2276. (Q3)
2. Г.С. Корнющенко, Ю.О. Космінська, **С.Т. Шевченко**, В.В. Наталіч, В.І. Перекрестов. Етапи нуклеації квазірівноважних конденсатів іонно розпилених атомів Cr, Zn, Cu, Si, Ag та Al. *Журнал нано- та електронної фізики* Том 13, № 2 (2021) 02034-1 - 02034-6. (Q4)
3. Г.С. Корнющенко, **С. Т. Шевченко**, В. В. Наталіч, В. І. Перекрестов. Фізико-технологічні передумови формування та структурно-морфологічні характеристики композитів C/Zn і C/Ni з вуглецевою турбостратною складовою. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* 2021, т. 19, № 2, сс. 375–389. (Q4)
4. Г.С. Корнющенко, **С.Т. Шевченко**, В.В. Наталіч, В.І.Перекрестов. Отримання та структурно-морфологічні характеристики поруватих наносистем Zn/ZnO та Zn/ZnO/NiO // *Металофізика та новітні технології*. – 2021. – № 43(5) – Р. 613–628. (Q3)

Апробація матеріалів дисертації

5. Kornyushchenko A.S., Natalich V.V., **Shevchenko S.T.** Selective processes during formation of porous carbon nanosystems. *Proceedings of the 9th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties»*. – Odessa: Sumy State University, 2019. – P. 01SSAN20 (1-4).

6. Korniyushchenko A.S., Natalich V.V., **Shevchenko S.T.** Formation, structural and morphological characteristics and some features of electrodes charge transfer of lithium-ion batteries based on ZnO/NiO nanosystems. Proceedings of the 9th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». – Odessa: Sumy State University, 2019. – P. 02NEE18 (1-4).
7. Perekrestov V.I., Korniyushchenko A.S., Kosminska Y.O., **Shevchenko S.T.** Systems of complete self-organization of the nanotechnological process. Proceedings of the 11th International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties». – Odessa: Sumy State University, 2021.
8. Корнющенко Г.С., Шевченко С.Т., Наталіч В.В., Перекрестов В.І. Формування багаточарових пористих наносистем Zn/ZnO і Zn/ZnO/NiO. Функціональні матеріали для інноваційної енергетики (ФМІЕ-2020). Київ, Україна, Травень 25-27, 2020.
9. Shevchenko S.T., Korniyushchenko A.S., Natalich V.V., Perekrestov V.I. Formation of porous carbon nanosystems for application as electrodes of Li-ion batteries. 4th International research and practice conference: Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2020), Львів, Україна, Серпень 26-29, 2020.