



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2022-20-3-5-12>

Оригинальная статья / Original paper

УДК 54-31; 544.654

ФОРМИРОВАНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

И.А. ГРЕКОВ, К.О. ЯНУШКЕВИЧ, Е.Б. ЧУБЕНКО, В.П. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(г. Минск, Республика Беларусь)*

Поступила в редакцию 11 октября 2021

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2022

Аннотация. Методом электрохимического осаждения получены пленки оксида кобальта и оксида никеля на подложках монокристаллического кремния. Проведены исследования их структуры и состава методами рамановской микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Результаты исследования методом рамановской спектроскопии показали, что полученные пленки представляют собой поликристаллические структуры оксида кобальта (II, III) и оксида никеля (II), кристаллическое совершенство которых возрастает с увеличением температуры электролита. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что пленки оксида никеля отличаются гладкой поверхностью, в то время как оксид кобальта обладает более развитой структурой и состоит из кристаллов пластинчатой формы. Измеренная методом вольтамперометрии удельная электрохимическая емкость пленок оксида кобальта и оксида никеля, полученных в оптимальных условиях, составила соответственно 14,67 и 1634,08 Ф/г. Высокая удельная электрохимическая емкость пленки оксида никеля может быть использована для создания эффективных электрохимических приборов и устройств накопления энергии.

Ключевые слова: оксид никеля, оксид кобальта, электрохимическое осаждение, рамановская спектроскопия, электрохимическая емкость.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Греков И.А., Янушкевич К.О., Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П. Формирование и электрохимические свойства пленок оксидов никеля и кобальта. Доклады БГУИР. 2022; 20(3): 5-12.

FORMATION AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF NICKEL AND COBALT TRANSITION METALS OXIDE FILMS

IGOR A. GREKOV, K.O. YANUSHKEVICH, EUGENE B. CHUBENKO,
VITALY P. BONDARENKO

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Submitted 11 October 2021

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2022

Abstract. Films of cobalt oxide and nickel oxide on monocrystalline silicon substrates were obtained by electrochemical deposition from aqueous electrolyte solutions. Their structure and composition were studied by Raman microscopy and scanning electron microscopy. The results of the study by Raman spectroscopy showed that the obtained films are polycrystalline structures of cobalt (II, III) oxide and nickel (II) oxide, the crystalline perfection of which increases with an increase in the electrolyte temperature. It was found by scanning electron microscopy that nickel oxide films have a smoother surface, while cobalt oxide has a more developed structure consisting of lamellar crystals. The specific electrochemical capacity of cobalt oxide and nickel oxide films obtained under optimal conditions, measured by voltammetry, was 14.67 and 1634.08 F/g, respectively. The high specific electrochemical capacity of a nickel oxide film can be used to create efficient electrochemical devices and energy storage devices.

Keywords: nickel oxide, cobalt oxide, electrochemical deposition, Raman spectroscopy, electrochemical capacitance.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Grekov I.A., Yanushkevich K.O., Chubenko E.B., Bondarenko V.P. Formation and Electrochemical Properties of Nickel and Cobalt Transition Metals Oxide Films. Doklady BGUIR. 2022; 20(3): 5-12.

Введение

Оксиды переходных металлов считаются одним из наиболее интересных классов материалов, демонстрирующих широкое разнообразие свойств и применений. В зависимости от структуры и состава, они могут обладать как полупроводниковыми, так и диэлектрическими свойствами [1]. Наличие уникального набора электрофизических, оптических, магнитных и каталитических свойств поддерживает актуальность их исследований на протяжении последних десятилетий. Оксиды переходных металлов могут использоваться в запоминающих устройствах высокой плотности, оптических устройствах, пассивных дисплейных электродах, магнитных записывающих и голографических устройствах, топливных элементах, интегральных микроэлектронных схемах [1]. Многие из свойств оксидов металлов сильно зависят от количества и типа дефектов получаемого материала. Например, электропроводность оксида цинка в большой степени определяется концентрацией вакансий кислорода [2, 3]. Управление дефектами является одним из наиболее эффективных способов контроля свойств оксидов переходных металлов [1].

Среди оксидов переходных металлов оксиды никеля и кобальта представляют наибольший интерес для создания электрохимических устройств, таких как аккумуляторные батареи и суперконденсаторы, благодаря распространенности, дешевизне и отличным каталитическим и транспортным свойствам.

Оксид кобальта (II, III) (Co_3O_4) – это полупроводник *p*-типа, который считается одним из наиболее многообещающих материалов для высокоэффективных накопителей энергии благодаря его хорошим магнитным, оптическим и транспортным свойствам, высокому окислительно-восстановительному потенциалу и разнообразию морфологических форм, обеспечивающих высокую удельную площадь поверхности [4, 5]. Изготовленные псевдосуперконденсаторы на основе пористого электрода нанокристаллического Co_3O_4 показывают высокую удельную емкость $\sim 430,6$ Ф/г в 6 М водном растворе КОН. При этом пористые нанокристаллы Co_3O_4 с развитой морфологией, большой площадью удельной поверхности и улучшенной взаимосвязью могут способствовать образованию больших активных центров и быстрому переносу ионов по поверхности электродов, что приводит к значительному увеличению емкости и улучшению электрохимических характеристик [6].

Оксид никеля (NiO) – также полупроводник *p*-типа с большой шириной запрещенной зоны 3,5–4,0 эВ и высокой химической стабильностью. Это электрохромный материал, который окрашивается при восстановлении. Явление анодной окраски NiO позволяет использовать его в сочетании с оксидом вольфрама в качестве катода в электрохромных устройствах. Это позволяет увеличить изменение оптической плотности устройства – система окрашивается и обесцвечивается одновременно. Помимо этого, NiO – перспективный материал для таких применений, как умные окна, активные оптические волокна, датчики газа, солнечные поглотители тепла, катализатор окисления CO , электроды топливных элементов и отозлектролиза,

антиферромагнитные материалы, электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, электрохимические суперконденсаторы, газовые сенсоры-адсорбенты, оптические усилители, перестраиваемые лазеры и фотоэлектрические устройства [7, 8].

Оксиды переходных металлов могут быть получены различными методами, среди которых электрохимическое осаждение имеет ряд преимуществ, таких как низкая температура процесса и возможность обработки электродов большой площади. Несмотря на это, особенности электрохимических методов осаждения оксидов переходных металлов на кремниевые подложки до сих пор изучены плохо, что серьезно ограничивает потенциальные возможности широкого использования этих методов.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей процессов катодного электрохимического осаждения оксидов металлов NiO и Co₃O₄ и изучение их электрохимических свойств для применения в качестве материалов электродов в устройствах хранения и преобразования электрической энергии.

Методика проведения эксперимента

Синтез тонких пленок NiO и Co₃O₄ проводился электрохимическим методом в двухэлектродной ячейке. В качестве анода использовался платиновый электрод. В качестве катода – пластины монокристаллического кремния марки ЭКЭС-0,01 с кристаллографической ориентацией (111). Для очистки кремниевых пластин от органических загрязнений использовался насыщенный безводный раствор оксида хрома (VI) в концентрированной серной кислоте с последующей длительной промывкой в деионизованной воде. Далее пластины помещались на 5 мин в 4,5 % водный раствор плавиковой кислоты для удаления с их поверхности слоя оксида кремния. Оксид кобальта осаждался из водного 0,05 М раствора нитрата кобальта при температуре 80 °С, а оксид никеля – из водного 0,025 М раствора хлорида никеля с добавлением 0,54 М хлорида калия и 0,02 М гидроксида калия при температуре 40 °С. Таким же образом были получены пленки этих оксидов с увеличением *pH* и с добавлением изопропилового спирта (*IP*) 10 % от объема раствора и уменьшением температуры осаждения до 20 °С для оксида никеля и до 60 °С для оксида кобальта.

Для нагрева и поддержания постоянной температуры в процессе электрохимического осаждения оксидов переходных металлов использовался лабораторный электронагреватель. Все образцы получены в гальваностатическом режиме с помощью потенциогальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Плотность тока составляла 1 мА/см², время осаждения – 10 мин.

Анализ химического состава и кристаллической структуры полученных пленок оксидов проводился методом рамановской спектроскопии на 3D-сканирующем лазерном спектрометре SOL Instruments Confotec NR500. В качестве источника возбуждающего излучения использовался лазер с длиной волны 473 нм. Электронные микрофотографии поперечных сколов образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S-4800.

Электрохимическая емкость пленок была измерена в трехэлектродной ячейке в 1 М водном электролите Na₂SO₄ с помощью потенциогальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N. Расчет емкости проводился путем интегрирования площади петли вольтамперограммы по формуле [9]

$$C = \frac{\int IdV}{2km\Delta V}, \quad (1)$$

где IdV – площадь петли; k – скорость сканирования; m – масса пленки; ΔV – диапазон напряжений.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры рамановского рассеяния образцов, полученных электрохимическим осаждением из раствора, содержащего нитрат кобальта. Зарегистрированы полосы, соответствующие колебательным модам, характерным для Co₃O₄.

Две полосы комбинационного рассеяния на 470 и 512 см^{-1} относятся к фоновым модам E_g и F_{2g} и соответствуют характеристике тетраэдрической структуры (CoO_4). Резкая полоса с положением около 676 см^{-1} , которая является фоновым модой A_{1g} , соответствует характеристике октаэдрической структуры (CoO_6). Увеличение интенсивности этого пика свидетельствует о качестве получаемой кристаллической структуры [5]. Таким образом, пленки, полученные электрохимическим осаждением из раствора, содержащего нитрат кобальта, являются поликристаллическим Co_3O_4 .

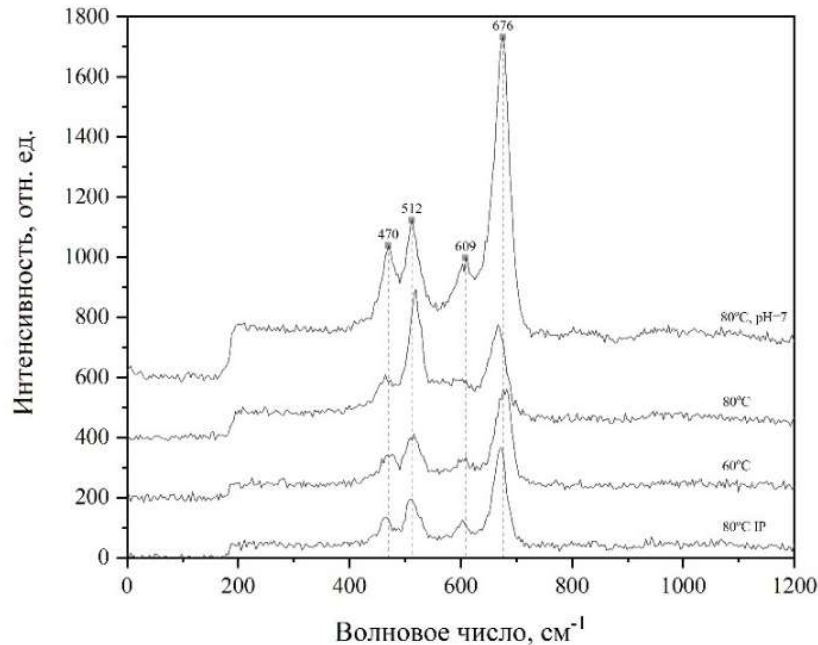


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния пленок Co_3O_4 , полученных электрохимическим методом при различных условиях

Fig. 1. Raman scattering spectra of Co_3O_4 films, obtained by electrochemical method under different conditions

Из спектров, приведенных на рис. 1, видно, что увеличение pH раствора (начальная кислотность электролита $pH = 4$) при прочих равных условиях приводит к общему усилению рамановского сигнала, а также значительному увеличению интенсивности полосы A_{1g} , что косвенно говорит о снижении концентрации дефектов в пленке и увеличении ее оптической плотности. На спектре пленки, полученной при температуре 80 $^{\circ}\text{C}$, наблюдается повышенная интенсивность полосы на 512 см^{-1} , что косвенно говорит о меньшей толщине по сравнению с другими пленками. Добавление изопропилового спирта в электролит равноценно осаждению при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$, что видно из полученных спектров рамановского рассеяния.

На полученных спектрах рамановского рассеяния образцов, полученных в результате осаждения из растворов, содержащих ионы никеля (рис. 2), присутствует несколько характерных полос, расположенных на 274 , 409 , 490 , 535 , 1080 и 1562 см^{-1} . Рамановское рассеяние в NiO происходит в результате взаимодействия излучения с однофононными молекулярными колебательными модами TO при 400 см^{-1} и LO при 500 и 535 см^{-1} , двухфононными модами $2TO$ при 740 см^{-1} , $TO+LO$ при 925 см^{-1} и $2LO$ при 1100 см^{-1} и двухмагнонным возбуждением при 1560 см^{-1} . Пик на 400 см^{-1} соответствует нестехиометрическому составу пленок NiO [7]. Таким образом, сформированные в результате электрохимического осаждения из содержащих ионы никеля растворов пленки представляют собой поликристаллический NiO .

Анализ представленных на рис. 2 спектров рамановского рассеяния показывает, что повышение температуры электролита приводит к увеличению интенсивности пиков, соответствующих колебательным модам кристаллической решетки NiO . При добавлении изопропилового спирта появляется полоса на 274 см^{-1} , которую не удалось идентифицировать, а при увеличении температуры до 40 $^{\circ}\text{C}$ появляется полоса на 1080 см^{-1} . Для исследования электрохимических свойств были выбраны образцы, демонстрирующие наибольшую

интенсивность рамановского сигнала, соответствующего Co_3O_4 и NiO . В случае Co_3O_4 был использован образец, полученный при температуре 80°C без повышения pH , и в случае NiO – полученный при температуре электролита 40°C без добавления спирта.

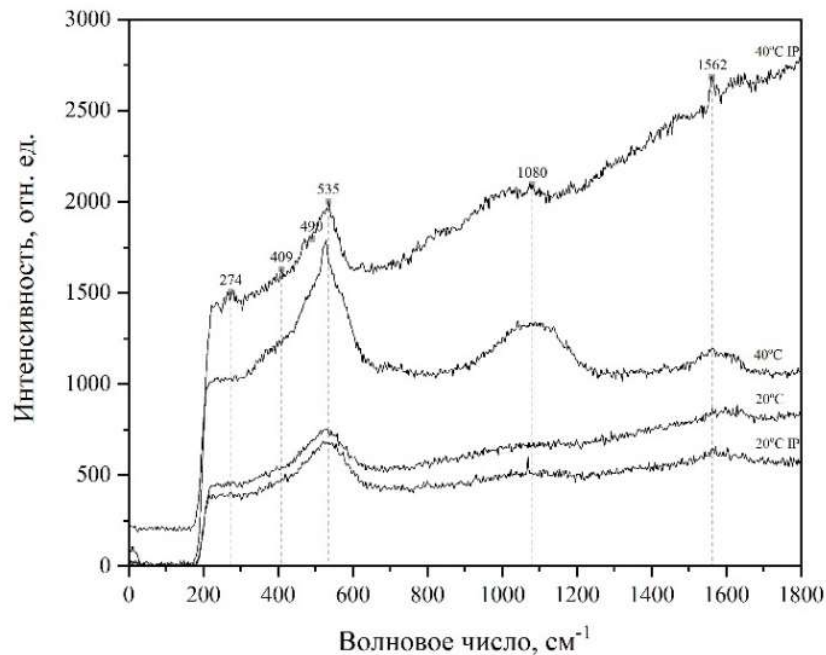


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния пленок NiO , полученных электрохимическим методом
Fig. 2. Raman scattering spectra of NiO , obtained by electrochemical method

На рис. 3 представлены изображения поперечных сколов образцов, полученные методом СЭМ. Пленка Co_3O_4 представляет собой пластинчатую структуру с толщиной около $4\ \mu\text{m}$. Пленка NiO имеет гладкую поверхность с макродефектами в виде трещин и состоит из мелких частиц округлой формы. Ее толщина составила около $500\ \text{nm}$. Меньшая толщина полученной пленки NiO по сравнению с пленкой Co_3O_4 , сформированной в процессе той же продолжительности, обусловлена вдвое меньшей концентрацией ионов никеля в растворе и уменьшением выхода по току. Анализ электронных изображений сколов показывает, что полученные пленки имеют развитую поверхность с большой удельной площадью, что важно для электродов в электрохимических устройствах.

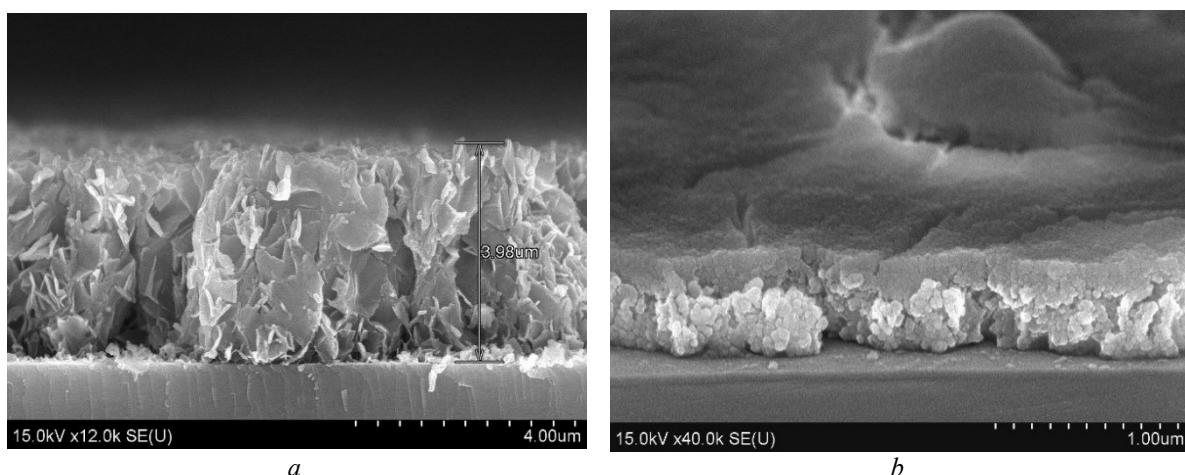


Рис. 3. Электронные микрофотографии поперечных сколов пленки Co_3O_4 , осажденной при температуре 80°C (a), и пленки NiO , осажденной при температуре 40°C (b)

Fig. 3. Electron micrograph of a transverse cleavages of a Co_3O_4 film deposited at 80°C (a) and NiO deposited at 40°C (b)

На рис. 4, 5 представлены циклические вольтамперограммы пленки Co_3O_4 , полученной при температуре электролита 80°C , и пленки NiO , полученной при 40°C , соответственно.

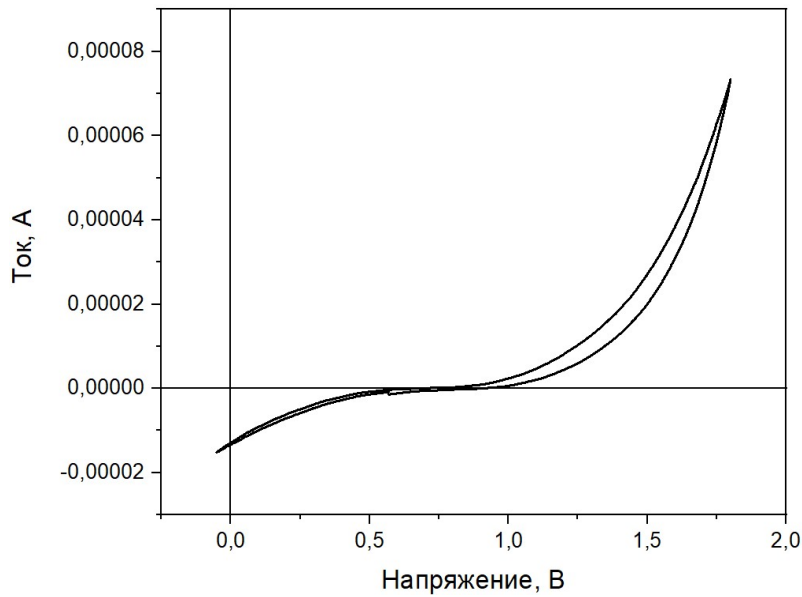


Рис. 4. Вольтамперограмма пленки Co_3O_4 , полученной при температуре 80°C
Fig. 4. Voltammogram of Co_3O_4 film, obtained at a temperature of 80°C

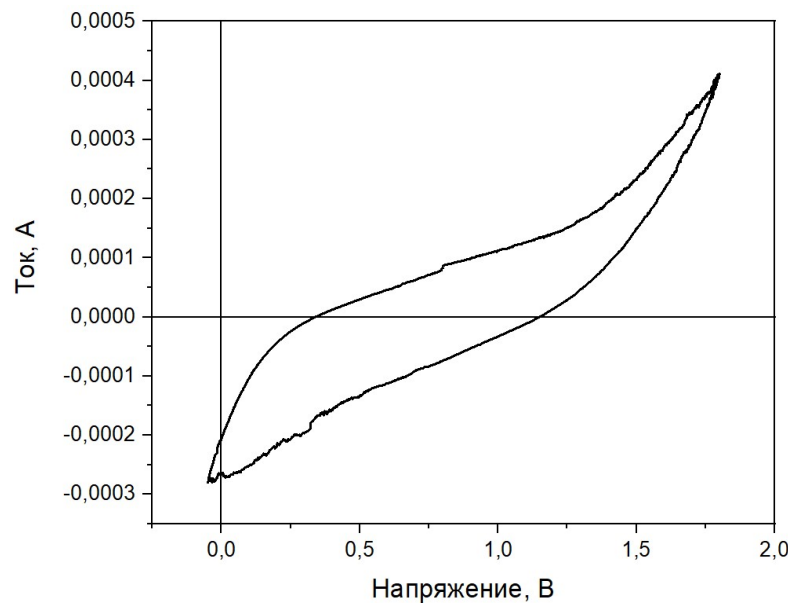


Рис. 5. Вольтамперограмма пленки NiO , полученной при температуре 40°C
Fig. 5. Voltammogram of NiO film, obtained at a temperature of 40°C

Расчет удельной электрохимической емкости для Co_3O_4 в соответствии с выражением (1) показал, что она равна $C_{\text{Co}_3\text{O}_4} = 14,67 \text{ Ф/г}$, и для NiO – $C_{\text{NiO}} = 1634,08 \text{ Ф/г}$. Это показывает, что полученные пленки Co_3O_4 имеют низкую удельную электрохимическую емкость по сравнению с проведенными ранее другими исследованиями ($430,6 \text{ Ф/г}$) [5]. Это может быть обусловлено меньшей удельной площадью поверхности полученных пленок Co_3O_4 .

В случае пленки NiO измеренная удельная электрохимическая емкость получилась значительно больше, чем в других исследованиях пленок NiO ($170\text{--}290 \text{ Ф/г}$, в зависимости от температуры отжига) [7], так и Co_3O_4 [5]. Увеличение электрохимической емкости может быть связано с высокой удельной площадью поверхности и кристаллической структурой полученных пленок NiO .

Заключение

Методом электрохимического осаждения получены пленки оксидов никеля и кобальта на подложках монокристаллического кремния. Исследованы закономерности их формирования. Проведено исследование структуры пленок методом рамановской спектроскопии и измерена их удельная электрохимическая емкость. Анализ спектров рамановского рассеяния показал, что пленки, полученные из растворов, содержащих ионы кобальта, представляют собой поликристаллический Co_3O_4 . При электрохимическом осаждении из растворов, содержащих ионы никеля, были получены пленки поликристаллического NiO . Показано, что увеличение температуры осаждения приводит к увеличению интенсивности полос рамановского рассеяния, соответствующих колебательным модам кристаллических решеток полупроводниковых оксидов, что указывает на рост кристаллического совершенства формируемых пленок. Измерения удельной электрохимической емкости пленки Co_3O_4 , полученной при температуре 80°C , соответствующей оптимальным условиям осаждения, показали, что она равна $14,76$ Ф/г. Удельная электрохимическая емкость пленки NiO составила $1634,08$ Ф/г. Это один из самых высоких показателей для пленок оксидов переходных металлов, полученных в других исследованиях.

Полученные результаты представляют интерес для разработки технологии изготовления электрохимических приборов и устройств накопления энергии на основе электродов Co_3O_4 и NiO .

Работа выполнена в рамках задания 2.2 ГПНИ Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций». Авторы также выражают благодарность Д.В. Жигулину за проведение исследований образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

Список литературы / References

1. Al-Rashdi K., Farooqui M., Mohsin M., Rabbani G. Metal oxide thin films: a mini review. *J. of Advanced Scientific Research*. 2016;7(1):1-8. DOI: 0976-9595.
2. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc oxide – from synthesis to application: a review. *Materials*. 2014;7:2833-2881. DOI: 10.3390/ma7042833.
3. Balucani M., Nenzi P., Chubenko E., Klyshko A., Bondarenko V. Electrochemical and hydrothermal deposition of ZnO on silicon: from continuous films to nanocrystals. *J. Nanopart. Res.* 2011;13(11):5985-5997. DOI: 10.1007/s10971-017-4554-1.
4. Pal J., Chauhan P. Study of physical properties of cobalt oxide (Co_3O_4) nanocrystals. *Materials characterization*. 2010;61(5):575-570. DOI: 10.1016/j.matchar.2010.02.017.
5. Jang G., Ameen S., Akhtar M. S., Shin H. Cobalt oxide nanocubes as electrode material for the performance evaluation of electrochemical supercapacitor. *Ceramics International*. 2018;44(1):588-595. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.217.
6. Diallo A., Kaviyarasu K., Ndiaye S., Mothudi B. M., Ishaq A., Rajendran V., Maaza M. Structural, optical and photocatalytic applications of biosynthesized NiO nanocrystals. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2018;11(2):166-175. DOI: 10.1080/17518253.2018.1447604.
7. Subramanian B., Mohammed Ibrahim M., Murali K.R., Vidhya V.S., Sanjeeviraja C., Jayachandran M. Structural, optoelectronic and electrochemical properties of nickel oxide films. *J. of Materials Science*. 2009;20:953-957. DOI: 10.1007/s10854-008-9819-6.
8. Mallick A.K., Khan M.K.A. Preparation and properties of manganese dioxide thin films for applications in selective surface. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XI: Selective Materials, Concentrators and Reflectors, Transparent Insulation and Superwindows*. 1992;1727:380-392. DOI: 10.1117/12.130525.
9. Anwar A.W., Majeed A., Iqbal N., Ullah W., Shuaib A., Ilyas U., Rafique H. M. Specific Capacitance and Cyclic Stability of Graphene Based Metal/Metal Oxide Nanocomposites: A Review. *J. of Materials, Science & Technology*. 2015;31(7):699-707. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.12.012.

Вклад авторов

Греков И. А. осуществил подготовку образцов и электрохимическое осаждение пленок оксидов металлов, исследовал структуру пленок на рамановском спектрометре и измерил удельную емкость. Принимал участие в интерпритации полученных результатов.

Янушкевич К. О. принял участие в выборе методик формирования и исследовании полученных образцов, а также в интерпретации полученных результатов.

Чубенко Е. Б. определил задачи исследования и принимал участие в интерпретации полученных результатов.

Бондаренко В. П. участвовал в обсуждении полученных результатов.

Authors' contribution

Grekov I. A. carried out the preparation of samples and the electrochemical deposition of metal oxide films, investigated the structure of the films on a Raman spectrometer and measured the specific capacity. Took part in the interpretation of the results obtained.

Yanushkevich K.O. took part in the choice of methods for the formation and study of the obtained samples, as well as in the interpretation of the results.

Chubenko E.B. defined the tasks of the research and took part in the interpretation of the obtained results.

Bondarenko V.P. participated in the discussion of the results.

Сведения об авторах

Греков И.А., инженер-электроник НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, магистрант кафедры микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Янушкевич К.О., младший научный сотрудник НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Чубенко Е.Б., к.т.н., доцент, ведущий научный сотрудник НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Бондаренко В.П., к.т.н., доцент, зав. НИЛ 4.3 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники;
тел. +375-33-667-93-28;
e-mail: traktorzek@gmail.com
Греков Игорь Александрович

Information about the authors

Grekov I.A., Electronic Engineer at R&D Laboratory 4.3 of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Undergraduate at the Department of Micro- and Nanoelectronics of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Yanushkevich K.O., Junior Researcher at R&D Laboratory 4.3 of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Chubenko E.B., Cand. of Sci., Associate Professor, Leading researcher at R&D Laboratory 4.3 of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Bondarenko V.P., Cand. of Sci, Associated Professor, Head of R&D Laboratory 4.3 of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovka St., 6,
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics;
tel. +375-33-667-93-28;
e-mail: traktorzek@gmail.com
Grekov Igor Alexandrovich