

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ LiMn_2O_4 И LiFePO_4

О.Ю. Ганц, В.М. Кяшкин, А.Д. Юдина, В.О. Жирнова, А.С. Тимонина, К.Н. Нищев

Оксана Юрьевна Ганц*, Владимир Михайлович Кяшкин, Ангелина Дмитриевна Юдина, Валентина Олеговна Жирнова, Анна Сергеевна Тимонина, Константин Николаевич Нищев
Институт физики и химии, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Большевистская, 68, Саранск, Российская Федерация, 430005
E-mail: oksa.94.2011@mail.ru *, kyashkin@mail.ru, yurowa.ver@yandex.ru, zhirnova.valentina.olegovna@gmail.com, timka2014pb@gmail.ru, inst-phys-chem@adm.mrsu.ru

Предложен и успешно реализован подход к синтезу LiMn_2O_4 и LiFePO_4 методом атомно-слоевого осаждения. Выявлены основные закономерности процесса и предложена методика реализации синтеза. Предложены и использованы следующие реагенты: 2,2,6,6-тетрамethylгептан-3,5-дион марганца, кислород, хлорид железа (II), триметилфосфат, вода и трет-бутилат лития. Азот использовался как инертный газ для продувки реактора и газ-носитель. Описано влияние параметров процесса на синтез тонких пленок на основе LiMn_2O_4 и LiFePO_4 . Установлено, что на фазовый состав образующихся пленок оказывают влияние время напуска прекурсоров и температура процесса. Сделан вывод, что увеличение температуры процесса положительно сказывается на плотности тонких пленок LiFePO_4 и LiMn_2O_4 . Оптимальная температура осаждения LiFePO_4 и LiMn_2O_4 400 °С. Показано, что возможно регулирование содержания каждого элемента и фазового состава в пленках на основе LiFePO_4 и LiMn_2O_4 посредством изменения времени напуска прекурсоров. Оптимальное время напуска прекурсоров для синтеза LiFePO_4 и LiMn_2O_4 4 с при заявленных условиях. Большое значение оказывает время напуска окисляющих агентов – 4 и 6 с для осаждения LiFePO_4 и LiMn_2O_4 соответственно. Выявлена корреляция скорости роста слоя за один цикл, которая составила 0,2 нм/цикл для синтеза LiFePO_4 . Получаемая в условиях процесса пленка является рентгено-аморфной. Для получения кристаллической структуры пленки отжигали в аргоне при температуре 800 °С. Изучен механизм взаимодействия прекурсоров с поверхностью подложки: выявлено влияние активации подложки на равномерность роста пленки.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, тонкие пленки, литий-ионные аккумуляторы, литий-марганцевые шпинели, литий-железо фосфат

USING OF ATOMIC LAYER DEPOSITION METHOD FOR OBTAINING THIN FILMS BASED ON LiMn_2O_4 AND LiFePO_4

O.Yu. Gants, V.M. Kyashkin, A.D. Yudina, V.O. Zhirnova, A.S. Timonina, K.N. Nichchev

Oksana Yu. Gants*, Vladimir M. Kashkin, Angelina D. Yudina, Valentina O. Zhirnova, Anna S. Timonina, Konstantin N. Nichchev
Institute of Physics and Chemistry, National Research Mordovia State University named after N.P. Ogarev, Bolshevistskaya st., 68, Saransk, 430005, Russia
E-mail: oksa.94.2011@mail.ru *, kyashkin@mail.ru, yurowa.ver@yandex.ru, zhirnova.valentina.olegovna@gmail.com*, timka2014pb@gmail.ru, inst-phys-chem@adm.mrsu.ru

An approach to the synthesis of LiFePO_4 and LiMn_2O_4 by atomic layer deposition is proposed and successfully implemented. The main regularities of the process are revealed and the method of synthesis realization is proposed. The following reagents were proposed and used: 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5 - dione of manganese, oxygen, iron (II) chloride, trimethyl phosphate, water and lithium tret-butylate. Nitrogen was used as an inert gas for purging the reactor

and as a carrier gas. The influence of process parameters on the synthesis of thin films based on LiFePO_4 and LiMn_2O_4 is described. It has been established that the phase composition of the resulting films is influenced by the time of precursor release and the process temperature. It is concluded that the increase in process temperature has a positive effect on the density of thin films of LiFePO_4 and LiMn_2O_4 . The optimum deposition temperature of LiFePO_4 and LiMn_2O_4 is 400 °C. It was shown that it is possible to regulate the content of each element and phase composition in films based on LiFePO_4 and LiMn_2O_4 by changing the time of precursors release. The optimal time for the release of precursors for the synthesis of LiFePO_4 and LiMn_2O_4 is 4 s under the stated conditions. Of great importance is the time of release of oxidizing agents-4 and 6 s for the deposition of LiFePO_4 and LiMn_2O_4 , respectively. The correlation of the layer growth rate per cycle was revealed, which was 0.2 nm/cycle for the synthesis of LiFePO_4 . The film obtained in the process is X-ray amorphous. To obtain the crystal structure, the films were annealed in argon at a temperature of 800 °C. The mechanism of interaction of precursors with the substrate surface is studied. The influence of substrate activation on the uniformity of film growth is revealed.

Key words: atomic layer deposition, thin films, lithium-ion batteries, lithium-manganese spinels, lithium-iron phosphate

Для цитирования:

Ганц О.Ю., Кяшкин В.М., Юдина А.Д., Жирнова В.О., Тимонина А.С., Нищев К.Н. Использование метода атомно-слоевого осаждения для получения тонких пленок на основе LiMn_2O_4 и LiFePO_4 . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 77–81

For citation:

Gants O.Yu., Kyashkin V.M., Yudina A.D., Zhirnova V.O., Timonina A.S., Nichchev K.N. Using of atomic layer deposition method for obtaining thin films based on LiMn_2O_4 and LiFePO_4 . *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 9. P. 77–81

ВВЕДЕНИЕ

В качестве активных материалов положительного электрода литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) интенсивно используются LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 [1, 2]. Преимуществом LiMn_2O_4 является более высокий разрядный потенциал [3, 4]. К достоинствам LiFePO_4 следует отнести высокую удельную емкость [5, 6]. Оба материала обладают приемлемой электропроводностью, они безопасны, термически устойчивы в полностью заряженном состоянии, токсическое воздействие на окружающую среду и человека отсутствует [7, 8].

Традиционный способ получения LiMn_2O_4 и LiFePO_4 основан на высокотемпературном твердофазном синтезе, но данный метод не позволяет получать наноразмерный материал [9-13]. Получение наноразмерных электродных материалов для ЛИА – это ключ к созданию сверхмощных источников тока нового поколения. Известны методы синтеза наноразмерных частиц LiMn_2O_4 : спрей-пиролиз [14], гидротермальный метод [15], окислительный метод [16, 17], золь-гель метод [18], матричный метод [19] и другие. Для синтеза наноразмерного LiFePO_4 применяются такие методы, как химическое и плазмохимическое осаждение из газовой фазы, вакуумное осаждение и другие [20, 21]. Однако пока не достигнуты выдающиеся эксплуатационные показатели, значи-

тельно превосходящие свойства субмикронных и микронных порошков [14].

Для нанесения таких пленок в настоящее время существует наиболее перспективный и развивающийся при этом метод, который обеспечивает постоянство толщины и заданный состав покрытия, – технология атомно-слоевого осаждения (АСО) [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки был выбран кристаллический кремний Si (100). Кремний трижды очищали ацетоном «х.ч.», затем промывали этанолом «х.ч.», далее высушивали сжатым воздухом.

Процесс осаждения аморфного LiFePO_4 проводили при 400 °C методом АСО. В качестве прекурсоров были использованы хлорид железа (II) (FeCl_2), триметилфосфат ($(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$), вода (H_2O) и *трет*-бутилат лития (LiO^tBu).

Один АСО цикл для получения пленки LiFePO_4 образует следующую комбинацию: FeCl_2 (4 с пульса/10 с продувки) + H_2O (4 с пульса/10 с продувки) + $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$ (4 с пульса/10 с продувки) + H_2O (4 с пульса/10 с продувки) + LiO^tBu (4 с пульса/10 с продувки) + H_2O (4 с пульса/10 с продувки).

Процесс получения LiMn_2O_4 проводили при 400 °C методом АСО. В качестве прекурсоров были использованы: 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дион марганца ($\text{Mn}(\text{thd})_3$), *трет*-бутилат лития

(LiO¹Bu) и кислород (O₂). Контейнер из нержавеющей стали с Mn(thd)₃ был нагрет до 100 °С, а линия от контейнера к реактору была нагрета до 110 °С. Азот (чистота > 99,999%; низкое давление 2,2·10⁻² мбар) был использован в качестве газа-носителя для дозирования Mn(thd)₃.

Один АСО цикл для получения пленки аморфного LiMn₂O₄ образует следующую комбинацию: Mn(thd)₃ (4 с пульса/6 с продувки) + O₂ (6 с пульса/7 с продувки) + LiO¹Bu (4 с пульса/3 с продувки) + O₂ (6 с пульса/7 с продувки).

Азот выступал в качестве инертного газа для продувки реактора от излишков прекурсора и продуктов реакции в каждом процессе. Отжиг аморфных пленок LiMn₂O₄ и LiFePO₄ проводили при 800 °С в течение 3 ч в атмосфере аргона.

Процесс проведения синтеза материалов проводили на комплексе высокотехнологичного оборудования фирмы Vepec (Финляндия). Для индентирования вещества применялся рентгеновский дифрактометр фирмы IMPYREAN PANalytical BW (Голландия). Морфологию поверхности пленки изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) SPM 9600 фирмы SHIMADZU.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что использование метода АСО позволяет получать тонкие пленки, в состав которых входит LiFePO₄. Однако, помимо основного компонента в пленку, по данным метода рентгенофазового анализа (РФА), входят дополнительно три соединения: LiFe₅O₈, Li₃PO₄, Fe_{1,987}O₃, LiFePO₄.

С целью получения целевой пленки, состоящей из LiFePO₄, нами варьировались следующие условия: температура процесса и время напуска прекурсора. Увеличение температуры реактора до 400 °С, при сохранении исходных параметров, не позволило заметно увеличить количество LiFePO₄ в образующейся пленке.

Следующим этапом было увеличение времени напуска прекурсоров в реактор. Как известно, рост пленки в методе АСО осуществляется за счет хемосорбции прекурсора с поверхностью подложки, то есть протекает химическое взаимодействие прекурсора с самой подложкой или активными группами на ее поверхности. Поэтому в случае создания трехкомпонентных систем важное значение имеет создание («зарождение») первых слоев пленки. Неэффективное «зарождение» пленки, то есть получение «островковых» точек роста приведет к формированию дефектной пленки. В этом случае огромное значение имеет реак-

ционная способность используемых прекурсоров по отношению как к функциональным группам, содержащимся на поверхности подложки, так и к друг другу. Действительно, использование любого из прекурсоров приводило к неэффективному зарождению пленки (по «островковому» механизму). Вероятной причиной этого является не оптимальное время напуска прекурсоров в реактор. Действительно, увеличение времени напуска всех прекурсоров до 2 с привело к образованию более однородной пленки уже на начальных этапах по данным СЗМ. После отжига при 800 °С, по данным полуколичественного анализа, используя для расчета метод корундовых чисел, процентное содержание целевой фазы LiFePO₄ составило 43%. Дальнейшее увеличение времени напуска прекурсоров до 4 с привело к получению пленки состоящей исключительно из целевого соединения LiFePO₄ (рис. 1).

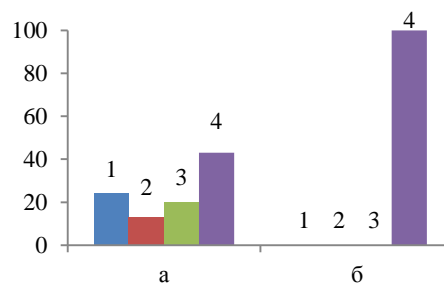


Рис. 1. Диаграмма процентного соотношения фаз пленки LiFePO₄, полученной методом АСО после отжига в аргоне при 800 °С, до (а) и после (б) оптимизации параметров, где 1 – фаза LiFe₅O₈, 2 – фаза Li₃PO₄, 3 – фаза Fe_{1,987}O₃, 4 – фаза LiFePO₄
 Fig. 1. Diagram of the percentage ratio of phases of the LiFePO₄ film obtained by the ALD method after annealing in argon at 800 °С, before (а) and after (б) parameter optimization, where 1- phase LiFe₅O₈, 2 – phase Li₃PO₄, 3-phase Fe_{1,987}O₃, 4-phase LiFePO₄

Следующим этапом работы было нахождение корреляции между толщиной пленки и количеством проведенных циклов. Измерения проводили при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) путем измерения толщины пленки при срезе. Нами были приготовлены 5 образцов с пленками с заданным количеством циклов: 100, 300, 500, 700, 900 циклов (рис. 2).

Как видно из графика, толщина пленки имеет линейную зависимость от количества циклов, и в среднем увеличивается на 0,2 нм за цикл.

Для получения пленки LiMn₂O₄ в качестве прекурсора для марганца был выбран доступный Mn(thd)₃. Известно, что данный прекурсор обладает невысокой реакционной способностью, поэтому изначально нами была апробирована успешная методика (в том числе и очередность) получения LiFePO₄.

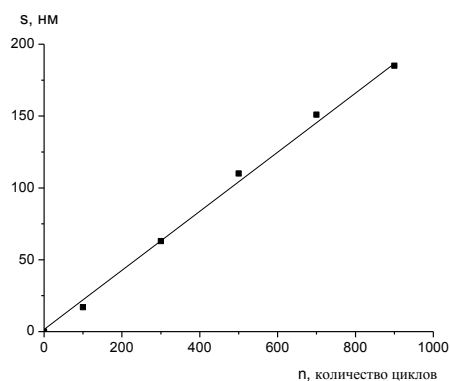


Рис. 2. Зависимость толщины пленки (s) от количества циклов (n) атомно-слоевого осаждения LiFePO_4

Fig. 2. Dependence of the film thickness (s) on the number of cycles (n) of the atomic layer deposition of LiFePO_4

Анализ дифрактограммы полученного материала, в сопоставлении с эталонными дифрактограммами, показывает образование трех соединений: MnO , LiMn_2O_4 и LiMnO_2 . По данным полуколичественного анализа, используя для расчета метод корундовых чисел, процентное содержание целевой фазы LiMn_2O_4 составило 22%. Из полученных результатов следует, что окисление прекурсора марганца в условиях процесса АСО протекает не до конца. В этой связи, нами было увеличено время напуска кислорода – с 2 до 8 с. Дальнейшее изучение полученной пленки (после отжига) показало наличие четырех соединений, среди которых присутствовали фазы, принадлежащие оксидам марганца: MnO и Mn_2O_3 . Кроме того, заметно увеличилось содержание основного соединения LiMn_2O_4 до 54%, а содержание LiMnO_2 снизилось 39% до 23%. Наилучших результатов удалось достичь при уменьшении времени напуска кислорода до 6 с. При этом, по данным РФА, образуется пленка, состоящая на 98% из целевого соединения LiMn_2O_4 (рис. 3).

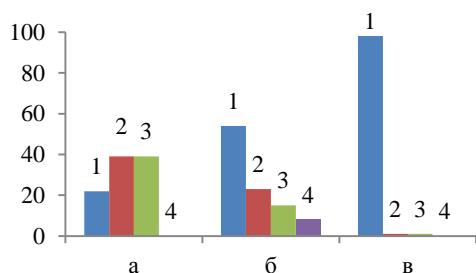


Рис. 3. Диаграмма процентного соотношения фаз пленки LiMn_2O_4 , полученной методом АСО после отжига в аргоне при 800°C , до (а) и после (б, в) оптимизации параметров, где 1 – фаза LiMn_2O_4 , 2 – фаза LiMnO_2 , 3 – фаза MnO , 4 – фаза Mn_2O_3

Fig. 3. Diagram of the percentage ratio of phases of the LiMn_2O_4 film obtained by the ALD method after annealing in argon at 800°C , before (a) and after (б, в) parameter optimization, where 1- phase LiMn_2O_4 , 2 – phase LiMnO_2 , 3-phase MnO , 4-phase Mn_2O_3

Таким образом, нами оптимизированы условия получения соединения LiMn_2O_4 методом АСО. На рис. 4 видно, что при 200 циклах образуется пленка с LiMn_2O_4 толщиной ~ 50 нм.

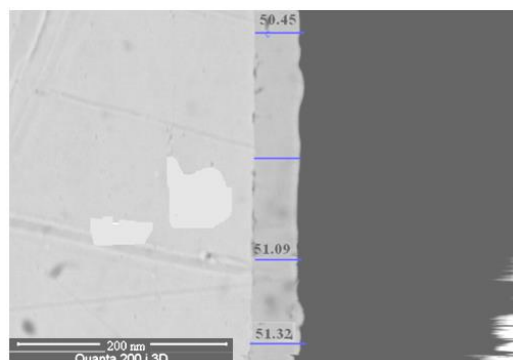


Рис. 4. Структура среза пленки LiMn_2O_4 , полученной методом АСО, с использованием РЭМ. Условия: подача $\text{Mn}(\text{thd})_3$ 4 с, O_2 8 с, LiOtBu 4 с, O_2 4 с

Fig. 4. The structure of the cut of the LiMn_2O_4 film obtained by the ALD method using REM. Conditions are: feed of $\text{Mn}(\text{thd})_3$ is 4 s, O_2 is 8 s, LiOtBu is 4 s, O_2 is 4 s

ВЫВОДЫ

Таким образом, было установлено, что с помощью метода атомно-слоевого осаждения могут быть получены наноразмерные пленки из LiFePO_4 и LiMn_2O_4 . Комбинируя параметры процесса, можно получить наноразмерный материал заданного фазового состава и толщины. Фазовый состав пленок, полученных методом атомно-слоевого осаждения, был исследован с использованием ряда физических методов. Рост пленки в АСО осуществляется за счет хемосорбции прекурсора с поверхностью подложки, то есть протекает химическое взаимодействие прекурсора с самой подложкой или активными группами на ее поверхности. Предложенные материалы могут быть использованы в качестве катода в литий-ионных аккумуляторах.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Lewis N., Nocera D. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 2006. V. 103. N 42. P. 15729-15735. DOI: 10.1073/pnas.0603395103.
2. Julien C.M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. Comparative issues of cathode materials for Li-Ion batteries. *Inorganics*. 2014. V. 2. N 1. P. 132-154. DOI: 10.3390/inorganics2010132.
3. Dahn J.R., Fuller E.W., Obrovac M., Yon U. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells. *Sol. St. Ionics*. 1994. V. 69. N 3. P. 265-270. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90415-4.

4. **Whittingham M.S.** Lithium batteries and cathode materials. *Mater. Chem. Rev.* 2004. V. 104. N 10. P. 4271-4302. DOI: 10.1021/cr020731c.
5. **Zhang J.Z., Zhang L., Schlueter J.A., Redfern P.S., Curtiss L., Amine K.** Understanding the redox shuttle stability of 3,5-di-tert-butyl-1,2-dimethoxybenzene for overcharge protection of lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2010. V. 195. N 15. P. 4957-4962. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.075.
6. **Churikova A.V., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Sycheva V.O., Khasanova N.R., Antipov E.V.** Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO₄ electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques. *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. N 8. P. 2939-2950. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.12.079.
7. **Fan J., Fedkiw P.S.** Electrochemical impedance spectra of full cells: Relation to capacity and capacity-rate of rechargeable Li cells using LiCoO₂, LiMn₂O₄, and LiNiO₂ cathodes. *J. Power Sources.* 1998. V. 72. N 2. P. 165-173. DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02708-0.
8. **Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B.** Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.* 1983. V. 18. N 4. P. 461-472. DOI: 10.1016/0025-5408(83)90138-1.
9. **Sun Y.-K., Oh I.-H., Kim K.Y.** Synthesis of spinel LiMn₂O₄ by the sol-gel method for a cathode-active material in lithium secondary batteries. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. N 11. P. 4839-4846.
10. **Hon Y.M., Lin S.P., Fung K.Z., Hon M.H.** Synthesis and characterization of nano-LiMn₂O₄ powder by tartaric acid gel process. *J. European Ceramic Soc.* 2002. V. 22. N 5. P. 653-660. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00382-X.
11. **Medvedeva A.E., Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M., Koshtyal Yu.M., Pervov V.S., Eremenko I.L.** Synthesis and electrochemical properties of lithium-ion battery cathode materials based on LiFePO₄-LiMn₂O₄ and LiFePO₄-LiNi_{0.82}Co_{0.18}O₂ composites. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 829-840. DOI: 10.1134/S003602361907012X.
12. **Nipan G.D., Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Nikiforova G.E.** Gel combustion synthesis of Li(Ni,Mn,Co,Fe)O₂ solid solutions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1304-1308. DOI: 10.1134/S0036023619100103.
13. **Fu Y.-P., Lin C.-H., Su Y.-H., Jean J.-H., Wu S.-H.** Electrochemical properties of LiMn₂O₄ synthesized by the microwave-induced combustion method. *Ceramics Intern.* 2004. V. 30. N 7. P. 1953-1959. DOI: 10.1016/j.ceramint.2003.12.183.
14. **Patey T.J., B'uchel R., Nakayama M., Novak P.** Electrochemistry of LiMn₂O₄ nanoparticles made by flame spray pyrolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009. V. 11. N 19. P. 3756. DOI: 10.1039/b821572n.
15. **Zhang Q.-H., Li S.-P., Sun S.-Y., Yin X.-S., Yu J.-G.** LiMn₂O₄ spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption. *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. N 1. P. 169-173. DOI: 10.1016/j.ces.2009.06.045.
16. **Amarilla J.M., Petrov K., Pico F., Avdeev G., Rojo J.M., Rojas R.M.** Sucrose-aided combustion synthesis of nanosized LiMn_{1.99-y}Li_yM_{0.01}O₄ (M=Al³⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Co³⁺, y=0.01 and 0.06) spinels. *J. Power Sources.* 2009. V. 191. N 2. P. 591-600. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.02.026.
17. **Aklalouch M., Rojas R.M., Rojo J.M., Saadouni I., Amarilla J.M.** The role of particle size on the electrochemical properties at 25 and at 55 °C of the LiCr_{0.2}Ni_{0.4}Mn_{1.4}O₄ spinel as 5V-cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2009. V. 54. N 28. P. 7542-7550. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.08.012.
18. **Kamarulzaman N., Yusoff R., Kamarudin N., Shaari N.H., Abdul Aziz N.A., Bustam M.A., Blagojevic N., Elcombe M., Blackford M., Avdeev M., Arof A.K.** Investigation of cell parameters, microstructures and electrochemical behaviour of LiMn₂O₄ normal and nano powders. *J. Power Sources.* 2009. V. 188. N 1. P. 274-280. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.139.
19. **Raja M.W., Mahanty S., Basu R.N.** Filter paper templated interconnected nanocrystalline LiMn₂O₄ with high coulombic efficiency and rate capability. *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. N 34. P. 6161. DOI: 10.1039/b905261e.
20. **Yang M.R., Teng T.H., Wu S.H.** LiFePO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Power Sources.* 2006. V. 159. N 1. P. 307-311. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.113.
21. **Arnold G., Garche J., Hemmer R., Ströbele S., Vogler C., Wohlfahrt-Mehrens M.** Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique. *J. Power Sources.* 2003. V. 119. P. 247-251. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00241-6.
22. **Gants O.Y., Yudina A.D., Zhirnova V.O., Timonina A.S., Lyukshina Y.I., Akhmatova A.A.** Synthesis of ruthenium (IV) oxide on tantalum by atomic layer deposition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]* 2020. V. 63. N 7. P. 26-30. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6190.

Поступила в редакцию 06.12.2019
Принята к опубликованию 25.05.2020

Received 06.12.2019
Accepted 25.05.2020