

06

Влияние цементации никелевого катализатора на рост углеродных нанотрубок

© Л.А. Филатов¹, К.А. Балашова¹, И.С. Ежов¹, Д.В. Назаров², Л.К. Марков³, М.Ю. Максимов¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: balldr@mail.ru

Поступило в Редакцию 13 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 6 марта 2026 г.

Принято к публикации 17 марта 2026 г.

Использован метод атомно-слоевого осаждения для выращивания тонкого слоя NiO как источника катализатора для роста углеродных нанотрубок на кремниевых подложках с естественным оксидом кремния. Массивы углеродных нанотрубок были получены с использованием плазмохимического осаждения из газовой фазы. Предложена и изучена методика оптимизации катализатора с помощью процесса цементации никеля. Без предварительной цементации для образцов с исходным слоем NiO толщиной 1.4–3.7 nm созданные массивы углеродных нанотрубок характеризовались малой длиной или низкой плотностью расположения. Проведение цементации никелевой пленки в фазе ее подготовки позволило повысить указанные характеристики массивов. Предлагаемая операция не усложняет технологический процесс и может быть осуществлена средствами установки.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, катализатор, цементация, углеродный слой.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.12.62978.20571

Покрытия из углеродных нанотрубок (УНТ) имеют широкие перспективы применения в качестве катодного материала в электронных эмиссионных устройствах, рабочих элементов сенсоров на основе различных принципов, высокопористой электропроводящей платформы разнообразных устройств преобразования и хранения энергии и др. Такие покрытия обычно получают методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) на плоские кремниевые подложки с пленкой металла-катализатора, имеющей специальную островковую или зеренную структуру. Рост описывается механизмом ПЖТ (пар–жидкость–твердое тело), где состав и размеры частиц металла-катализатора во многом определяют возможность формирования трубок и их характеристики [1]. Однако используемые наночастицы металла вступают во взаимодействие с материалом подложки, что снижает эффективность их использования в качестве катализатора. Поэтому современные технологии УНТ предполагают введение дополнительных методик, реактивирующих частицы катализатора после их изменения или их стабилизирующих. Для этого применяются диффузионные барьерные слои между кремнием и катализатором, усложняется состав катализатора или производится дополнительная обработка созданной каталитической структуры перед осаждением УНТ [1].

В настоящей работе для управления морфологией выращиваемых УНТ предлагается и исследуется новый способ подготовки катализатора, включающий этап его цементации. В качестве катализатора используется островковая пленка никеля, формируемая на кремниевой подложке со слоем естественного оксида. Диффузионное

насыщение углеродом меняет многие характеристики никеля, например термодинамические свойства фазы, диффузионную проницаемость, скорость отравления при катализе, поверхностное натяжение на границах фаз и др. Такие изменения должны сказаться на взаимодействии катализатора с подложкой, его морфологии и каталитической активности. Островковые пленки никеля были сформированы из тонкой пленки оксида никеля путем восстановления металла и последующего диспергирования его сплошной пленки при повышенной температуре. Для получения исходного NiO использовался метод атомно-слоевого осаждения, имеющий перспективы в технологии выращивания УНТ в силу своих преимуществ [2], для получения УНТ использовался метод плазмохимического осаждения.

Атомно-слоевое осаждение оксида никеля проводилось на установке „Picosun R-150“ („Picosun“, Финляндия) на полированные подложки из кремния марки КДБ-10 (100) с естественным оксидом. Использовалась система реагентов бис(циклопентадиенил)никель/озон, азот в качестве плунжерного газа, температура осаждения 250 °С, температура испарителя никелоцена 90 °С. Режим цикла осаждения включал следующие этапы: напуск никелоцена/продувка/напуск озона/продувка с длительностями 4/20/6/20 s соответственно. Приведенное значение прироста толщины пленки за цикл составило $0.20 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Число циклов варьировалось для получения пленок требуемой толщины, в работе рассмотрен диапазон толщин NiO 1.3–3.7 nm. Восстановление никеля осуществлялось в установке плазмохимического осаждения нагревом образцов в восстановительной

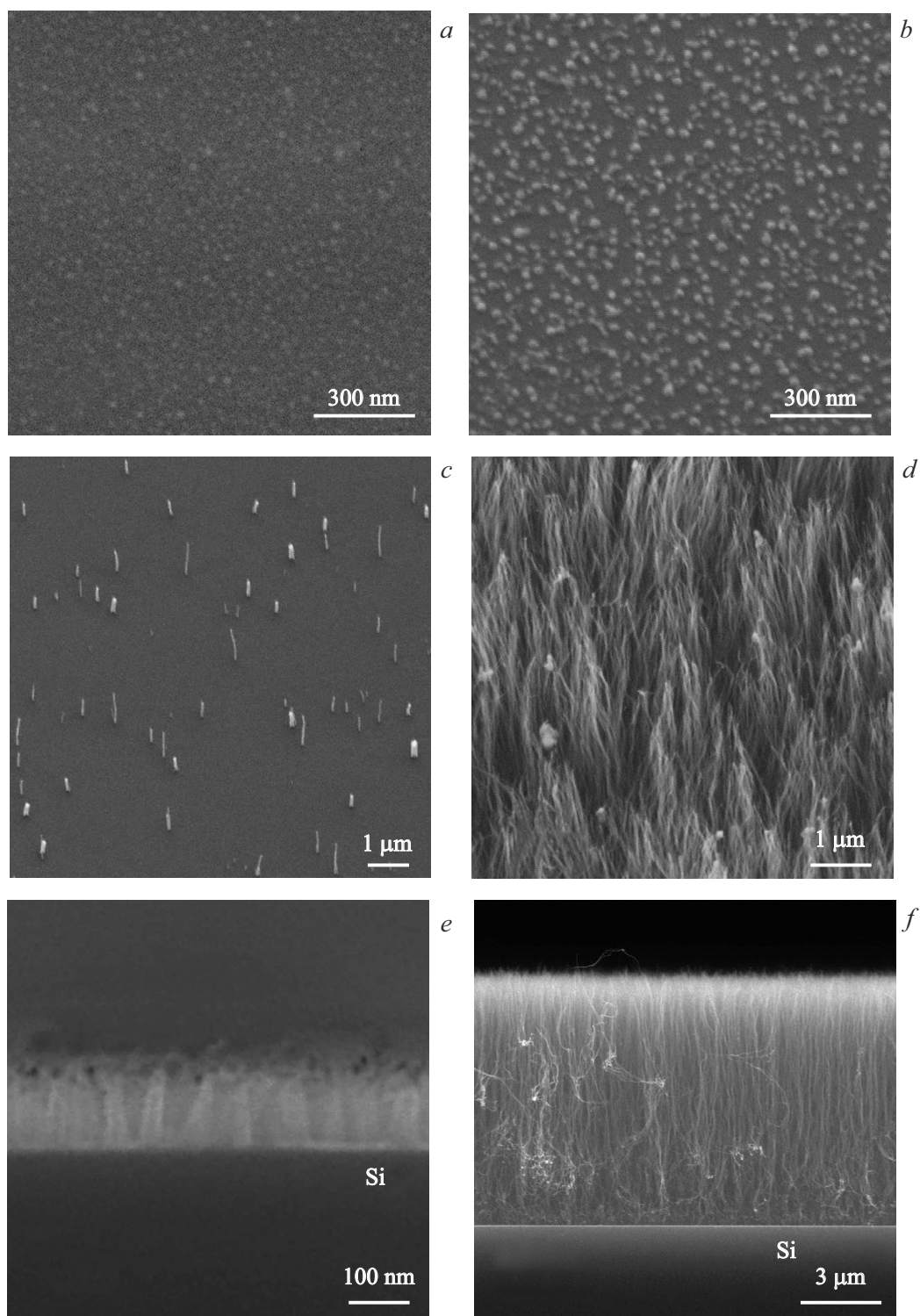
атмосфере: $\text{NH}_3/\text{Ar}=1/5$, общий расход 60 сссм, давление 300 Па. После достижения температуры осаждения 680 °С они выдерживались 10 min, затем в течение 2 min проводился синтез УНТ. В процессе поддерживалось общее давление 300 Па в потоке смеси $\text{NH}_3/\text{C}_2\text{H}_2 = 3$ с общим расходом 180 сссм. Для активации процесса использовался разряд постоянного тока, характеризующийся напряжением на электродах 460 В и током 5 мА, подложки размещались на графитовом катоде диаметром 40 мм. При включении этапа цементации в указанном выше („базовом“) технологическом процессе в фазе нагрева температура образцов фиксировалась при 450 °С на 10 min, в течение которых в камеру дополнительно подавался ацетилен с расходом 20 сссм. Для корректного сравнения результатов двух разных процессов такой же ступенчатый режим термообработки воспроизводился и в базовом режиме (но без введения ацетилена). Анализ поверхностной морфологии полученных образцов проводился методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), использовался микроскоп SUPRA-55VP („Carl Zeiss“).

В фазе нагрева образцов в восстановительной атмосфере начиная с 300 °С никель из тонкой пленки оксида никеля быстро восстанавливается до металла [3]. Затем на поверхности подложки под действием поверхностных сил пленка диспергируется на отдельные наночастицы [1]. После нагрева и выдержки при температуре 450 °С в течение 10 min диспергированная пленка никеля представляет собой массив наночастиц (см. рисунок, *a*), имеющих диаметр до 20 nm и высоту в среднем около 8 nm. В аналогичном процессе, но с введением ацетилена на изотермической стадии частицы на поверхности образца увеличиваются в несколько раз по высоте (см. рисунок, *b*). При этом они приобретают сопоставимые по значению диаметр и высоту (в среднем 25 и 30 nm соответственно). Контрольный образец кремниевой пластины без NiO после проведения цементации оставался чистым. Следовательно, изменение морфологии может быть связано только с выделением на подложке углеродистого осадка в областях с никелем. Закоксование поверхности наблюдается в различных реакциях углеводородов, катализированных никелем [4], что свидетельствует о сопутствующем реакциям растворения углерода в металле с последующим его выделением в отдельную фазу [5]. Процесс идет в условиях градиента концентрации и при наличии локального пересыщения углерода в фазе твердого раствора. Таким образом, по наличию у никелевых частичек выделений углерода следует также ожидать, что сам никель насыщен углеродом.

После проведения базового режима осаждения УНТ на поверхности подложек появляются различные углеродные наноструктуры. Для образцов с толщиной исходного слоя NiO ниже 2 nm характерен рост массива из редко расположенных нанотрубок. При больших толщинах исходного оксида полученные массивы УНТ были плотнее, что свидетельствует о более полном использовании катализатора. Например, на рисунке, *c* представ-

лен образец с исходным слоем толщиной 1.8 nm, где длина трубок составила $0.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$, а диаметр — от 10 до 50 nm; на рисунке, *e* для исходного слоя толщиной 2.4 nm их длина составила $130 \pm 10 \text{ nm}$, а диаметр — $22 \pm 5 \text{ nm}$. Серия экспериментов по времени осаждения (от 0.5 до 10 min для слоя NiO толщиной 2.4 nm) показала, что близкая к предельной высота достигается нанотрубками за время менее 30 s, что связывается нами с быстрой дезактивацией катализатора. Следует отметить, что отравление свойственно любым используемым катализаторам и условиям роста УНТ, а его причины достоверно пока не определены [1]. В данном случае в синтезе становятся задействованными не все частицы никеля, и наблюдается быстрая остановка роста УНТ. Наблюдаемую пониженную активность основной доли частиц катализатора нельзя связать с образованием на подложке силицида никеля (NiSi_2), хотя это типичная причина потери катализатора на кремнии без барьерных слоев уже при незначительных температурах [1]. Однако в настоящей работе кремний и металл не находятся в прямом контакте. При сохранении на подложке естественного оксида кремния — в структуре $\text{Ni}/\text{SiO}_x/\text{Si}$ — силицид не образуется при термообработке до 700 °С включительно [6]. Тем не менее может меняться химический состав в металлическом слое. Это наблюдали в работе [7] при использовании аналогичной рассматриваемой методики осаждения УНТ и применении тонкой пленки никеля толщиной 30 nm. Обнаружено легирование частиц никеля кремнием посредством его поступления из слоя естественного оксида кремния. Судя по результатам [7], рост трубок был заторможенным, но он не останавливался на всех рассмотренных отсечках времени до 10 min. Вероятно, растворенный кремний способствует отравлению частиц катализатора. Это приводит либо к замедленному росту УНТ, как в случае [7], либо к отравлению многих частиц катализатора, а также быстрой остановке роста зародившихся УНТ, что наблюдается в настоящей работе. Однако вклад такого неконтролируемого легирования никеля в механизм формирования УНТ пока никем не изучен.

На следующем этапе исследования была рассмотрена роль цементации катализатора в последующем росте УНТ. Предварительное науглероживание образцов с идентичным катализатором существенно меняет морфологию массивов УНТ: происходит увеличение длины выращенных нанотрубок или одновременное увеличение их длины и плотности расположения в массивах. Например, образец с толщиной исходного NiO 1.8 nm продемонстрировал существенно большее число использованных частиц катализатора и трехкратное увеличение длины нанотрубок (до $3 \mu\text{m}$; ср. фрагменты *c* и *d* рисунка), при этом массив имел уже существенно меньший разброс по диаметру нанотрубок ($14 \pm 3 \text{ nm}$). Для образца с оксидом толщиной 2.4 nm толщина слоя из УНТ возросла в 70 раз (до $10 \mu\text{m}$, ср. фрагменты *e* и *f* рисунка), но диаметр трубок практически не изменился, составив $20 \pm 3 \text{ nm}$, т. е. введение дополнительного этапа



РЭМ-картины образцов. *a* — поверхность образца со слоем NiO толщиной 3.5 nm после восстановления Ni (при 450 °C); *b* — аналогичный образец после цементации; *c* и *d* — поверхность образцов с NiO толщиной 1.8 nm после осаждения УНТ без цементации и с цементацией соответственно; *e* и *f* — скол образцов с NiO толщиной 2.4 nm после осаждения УНТ без цементации и с цементацией соответственно. Ориентация электронного луча относительно образца: *a* — нормально поверхности; *b–d* — под углом 45°; *e, f* — нормально сколу образцов.

показывает свою эффективность. Для осаждения УНТ удалось существенно повысить активность создаваемых из NiO частиц катализатора.

Изучение механизмов наблюдаемого эффекта требует отдельного детального исследования с применением сложных методик. Однако уже полученные экспериментальные данные, а также известные закономерности образования и распада твердого раствора Ni:C в наносистемах позволяют сделать ряд выводов. Характер распределения углеродистой фазы на поверхности образца (см. рисунок, *b*) свидетельствует о каталитическом дегидрировании ацетилена на наночастицах никеля и их закоксовании — явлении, хорошо известном в катализе углеводородов [4]. При этом процесс сопровождается растворением в металле атомов углерода и последующим распадом пересыщенного твердого раствора с образованием вторичной фазы углерода. Эта фаза склонна выделяться в виде графеновых пакетов, атомные сетки (001) которых воспроизводят форму поверхности никеля [8], т.е. реализуется механизм, свойственный формированию графена на никеле в процессе ХОГФ [9]. В этих системах при пересыщении твердого раствора графеновые слои выделяются как на внешней стороне никелевой тонкой пленки, так и на границе с подложкой — Ni/SiO₂, хотя и в меньшей степени [10]. В пользу появления подобного слоя между никелем и оксидом кремния могут также свидетельствовать работы по каталитической конверсии углеводородов [11], в которых выявлен факт „выноса“ частиц никеля углеродистыми отложениями с поверхности кремнеземного носителя. Если промежуточный слой также образуется в экспериментах, описанных в настоящей работе, то он способен понизить взаимодействие никеля с подложкой (межфазные реакции, диффузионные потери, неконтролируемое легирование), а это в свою очередь объясняет более высокую каталитическую активность наночастиц катализатора на момент выращивания УНТ. Например, структура Ni/a-C/SiO₂ с прослойкой из аморфного углерода не демонстрирует изменений при повышенных температурах [12], а графен считается одним из самых надежных барьеров для диффузии между кремнием и металлами [13]. Можно дополнительно заметить, что для сохранения структуры науглероженных образцов в ней не должно быть серьезных фазовых изменений при дальнейшем нагреве вплоть до момента осаждения УНТ (т.е. с 450 до 680 °С). Известно, что с температурой повышается предельная растворимость углерода в никеле. При этом концентрация углерода в растворе может легко возрастать за счет его подпитки из углеродистой оболочки [14]. Для стабильности наночастиц никеля важно, чтобы барьерная часть слоя углерода растворялась не полностью. В пользу сохранения прослойки между никелем и подложкой могут свидетельствовать, например, результаты работы [15]. При температурах выше 600 °С и постоянной подпитке наночастиц никеля углеродом с внешней стороны буферный графеновый слой не только сохраняется, но и демонстрирует свой латеральный

рост вдоль свободной от частиц поверхности подложки. Оставшийся на никеле после цементации достаточно массивный внешний углеродный слой (см. рисунок, *b*) в условиях синтеза не способен долго препятствовать зарождению УНТ. При генерации плазмы с избытком аммиака в аммиачно-ацетиленовой смеси происходит плазмохимическая очистка поверхности подложки от различных углеродных фаз, кроме растущих УНТ. Таким образом, наиболее вероятно, что стабильность наночастиц никеля до начала выращивания УНТ обеспечивает созданный при цементации барьерный слой из многослойного графена между подложкой и наночастицами.

В работе предлагается и исследуется оптимизированная технология осаждения плотных массивов УНТ на кремниевые подложки с никелевым катализатором, не использующая заранее созданных барьерных слоев. Для стабилизации наночастиц никеля, применяемых в качестве катализатора роста УНТ, и как дополнительный параметр управления микроструктурой массивов УНТ в процесс их подготовки вводится этап цементации. В работе экспериментально рассмотрены физико-химические эффекты использования такой операции, предложен наиболее вероятный их механизм. Рассмотренный технологический прием может быть реализован на базе типичного оборудования для ХОГФ углеродных нанотрубок.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке СПбГУ (шифр проекта 125021702335-5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.-C. Dupuis, Prog. Mater. Sci., **50** (8), 929 (2005). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.04.003
- [2] T. da Cunha, N. Adjeroud, J. Guillot, B. Duez, D. Lenoble, D. Arl, J. Vac. Sci. Technol. A, **40** (3), 033415 (2022). DOI: 10.1116/6.0001806
- [3] Р.А. Буянов, *Закоксование катализаторов* (Наука, Новосибирск, 1983), с. 83.
- [4] Там же, с. 78–81.
- [5] Там же, с. 102.
- [6] P.S. Lee, D. Mangelinck, K.L. Pey, J. Ding, J.Y. Dai, C.S. Ho, A. See, Microelectron. Eng., **51-52**, 583 (2000). DOI: 10.1016/S0167-9317(99)00521-3
- [7] Y. Yao, L.K.L. Falk, R.E. Morjan, O.A. Nerushev, E.E.B. Campbell, J. Microscopy, **219** (2), 69 (2005). DOI: 10.1111/j.1365-2818.2005.01494.x
- [8] И.Б. Салли, В.Н. Льяной, И.И. Пясецкий, *Углерод на поверхности растворов внедрения* (Наук. думка, Киев, 1973), с. 34, 35.
- [9] A. Dahal, M. Batzill, Nanoscale, **6** (5), 2548 (2014). DOI: 10.1039/c3nr05279f

- [10] Z. Peng, Z. Yan, Z. Sun, J.M. Tour, ACS Nano, **5** (10), 8241 (2011). DOI: 10.1021/nn202923y
- [11] Р.А. Буянов, *Закоксование катализаторов* (Наука, Новосибирск, 1983), с. 127.
- [12] H. Li, D. Shi, P. Guo, J. Wei, P. Cui, S. Du, A. Wang, Mater. Lett., **278**, 128468 (2020). DOI: 10.1016/j.matlet.2020.128468
- [13] W.K. Morrow, S.J. Pearton, F. Ren, Small, **12** (1), 120 (2016). DOI: 10.1002/sml.201501120
- [14] J. Kwak, J.H. Chu, J-K. Choi, S.-D. Park, H. Go, S.Y. Kim, K. Park, S.-D. Kim, Y.-W. Kim, E. Yoon, S. Kodambaka, S.-Y. Kwon, Nat. Commun., **3**, 645 (2012). DOI: 10.1038/ncomms1650
- [15] J. Baek, J. Kim, J. Kim, B. Shin, S. Jeon, Carbon, **143**, 294 (2019). DOI: 10.1016/j.carbon.2018.11.027