13

Влияние оксидных буферных слоев на формирование каталитических наночастиц и углеродных нанотрубок

© И.Х. Худайкулов, А.А. Рахимов, А.А. Исматов, М.М. Адилов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
E-mail: i_khudaykulov@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 18 октября 2025 г.
Принято к публикации 30 октября 2025 г.

Исследована морфология Ni-наночастиц, синтезированных на буферных слоях SiO_2 и TiO_2, а также углеродных нанотрубок, выращенных на их основе. По результатам анализа методами сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наночастицы, образующиеся на поверхности TiO_2, обладают увеличенными размерами и низкой поверхностной плотностью, что приводит к формированию ограниченного числа зародышей углеродных нанотрубок и снижению их однородности. Напротив, наночастицы на поверхности SiO_2 имеют меньший средний диаметр, близкую к сферической форму и равномерное распределение, а также характеризуются высокой плотностью. В результате синтезированные углеродные нанотрубки отличаются упорядоченной структурой, узким диапазоном диаметров (5–25 nm) и высоким уровнем кристалличности. Полученные результаты позволяют рекомендовать буферный слой SiO_2 в качестве эффективной платформы для катализатора.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, буферные слои, TiO_2, SiO_2, наночастицы Ni, CVD-синтез, морфология, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, кристалличность, аморфный углерод, каталитические частицы.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.04.62327.20493

В последние годы в области материалов и технологий на наноуровне ведутся масштабные исследования. Углеродные нанотрубки благодаря высокой механической прочности [1], уникальным электрическим свойствам [2,3], высокой теплопроводности [4,5] и легкости [6] находят применение в различных сферах. Они открывают широкие возможности в системах хранения энергии, интегральных микросхемах [7,8], электрохимических конденсаторах [9], сенсорах, композитах и термоинтерфейсных материалах [10–12].

Для указанных выше приложений требуется синтез углеродных нанотрубок (УНТ), ориентированных в одном направлении, с высокой чистотой и необходимыми параметрами. В настоящее время каталитическое химическое осаждение из паровой фазы (CVD) используется в качестве стандартного метода синтеза благодаря возможностям контроля и масштабируемости. Для эффективного протекания процесса CVD необходимо первоначальное образование каталитических частиц и предотвращение их побочной реакции с подложкой. Катализаторы, как правило, осаждаются в виде тонкой пленки и при нагревании распадаются на наночастицы. Показано, что с помощью буферных слоев можно управлять формой и плотностью каталитических частиц [13]. Металлические буферные слои оказались неэффективными [14], однако использование нитридных и оксидных буферов существенно повышает качество и выход УНТ [15–17]. Например, при исследовании влияния различных буферных слоев (Al, Al_2O_3, TiN, TiO_2) на катализаторе Fe были выявлены значительные различия [14]. Кроме того, установлено, что морфология буферного слоя и метод его формирования напрямую влияют на плотность и морфологию катализатора, а также на формирование массивов УНТ [18]. Таким образом, для получения высококачественных УНТ особое значение имеет выбор эффективного буферного слоя и катализатора.

Настоящая работа посвящена оценке эффективности буферных слоев TiO_2 и SiO_2, сформированных на монокристаллическом кремнии, в формировании каталитических частиц и синтезе углеродных нанотрубок.

Для синтеза каталитических частиц Ni была подготовлена подложка Si(110) n-типа диаметром 7.6 cm и толщиной 376 μm. Подложка была очищена ацетоном и изопропиловым спиртом, промыта в ультразвуковой ванне и высушена в атмосфере Ar.

Буферный слой TiO_2 формировался методом атомно-слоевого осаждения (ALD, SENTECH Instruments GmbH) с использованием в качестве прекурсоров титан изопропоксида и воды. В качестве транспортного газа применялся азот с расходом 120 cm^3/min. Давление в реакторе составляло около 60 Pa, температура подложки 200 °C. Процесс осаждения включал 200 циклов длительностью по 8 s каждый, что обеспечивало образование слоя толщиной около 40 nm. Буферный слой SiO_2 был получен методом термического окисления при температуре 1000 °C в течение 2 h в печи типа SNOL на воздухе. Толщина сформированного слоя составила около 55 nm. Никелевое покрытие осаждалось методом электронно-лучевого напыления (EB-PVD) при давлении порядка 10^{-6} Torr и температуре подложки 20 °C. Эмис-

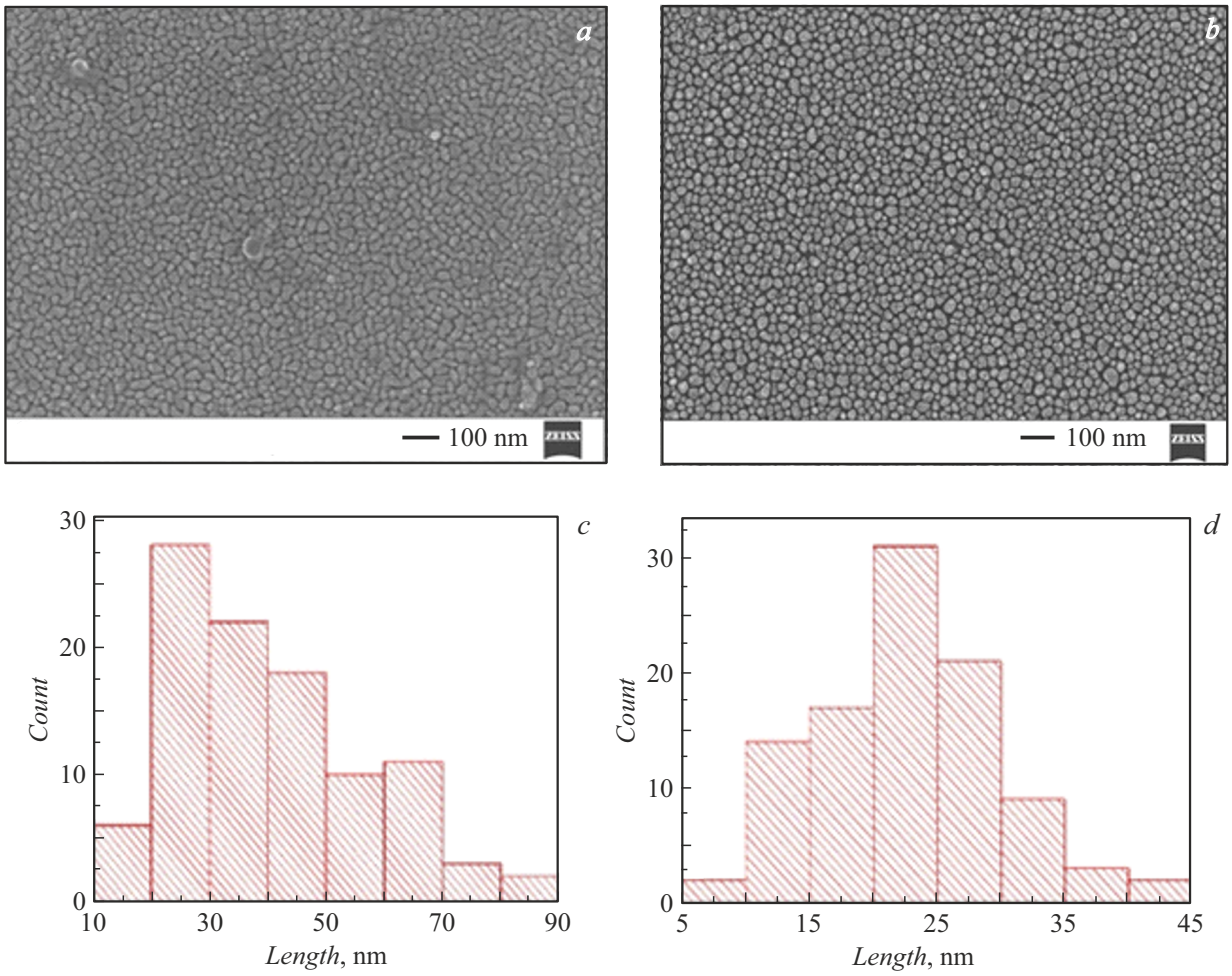

Рис. 1. СЭМ-изображения частиц катализатора Ni, сформированных на образцах TiO_2/Si (*a*) и SiO_2/Si (*b*), и статистические гистограммы распределения наноструктур (*c*, *d*).

сионный ток составлял 50 mA, ускоряющее напряжение 10 kV, расстояние между подложкой и мишенью 25 cm, время осаждения 40 s. Скорость роста пленки определялась по данным спектроскопической эллипсометрии и составляла около 0.3 nm/s. Перед синтезом углеродных нанотрубок проводилась активация никелевого катализатора в атмосфере смеси водорода и аргона при соотношении $H_2 : Ar = 1 : 3$ в течение 10 min. Время активации выбиралось с учетом толщины исходного слоя Ni и температуры нагрева, что обеспечивало равномерное образование каталитических наночастиц. Образцы нагревались в CVD-камере при температуре 700 °C в атмосфере H_2 и Ar, после чего подавался CH_4, и при соотношении $Ar : H_2 : CH_4 = 5 : 1 : 2$ проводился синтез УНТ в течение 30 min. Толщина буферных слоев, измеренная методом спектроскопической эллипсометрии (SENTECH SER850), составляет 40 nm для TiO_2 и 55 nm для SiO_2. Согласно результатам предыдущих исследований [19], слой TiO_2 имеет анатазную фазу с нанокристаллической структурой, тогда как SiO_2 является аморфным. Для анализа использовались сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (ZEISS Sigma 500), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (HRTEM JEM 3010 URP-JEOL), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) (Renishaw RM 100, длина волны лазера 785 nm, мощность излучения лазера 1 mW). При более высоких мощностях наблюдалось локальное разрушение поверхности образцов, поэтому измерения проводились при минимальной мощности излучения.

Морфология тонкой пленки Ni была исследована методом СЭМ. На рис. 1, *a*, *b* представлены изображения Ni-частиц, образовавшихся после нагрева на буферных слоях TiO_2 и SiO_2. На поверхности TiO_2 они имеют вид островков различного размера и нерегулярной формы, тогда как на поверхности SiO_2 приближены к сферической форме, имеют меньший средний диаметр и более равномерное распределение. Отсюда следует, что буферный слой SiO_2 является более эффективным для формирования каталитических частиц с высокой плотностью и их равномерного распределения по поверхности. Разрушение тонкой пленки Ni под воздействием температуры связано с минимизацией ее поверхностной энергии, и данный процесс осуществляется за счет поверхностной диффузии [19]. СЭМ-изображения были

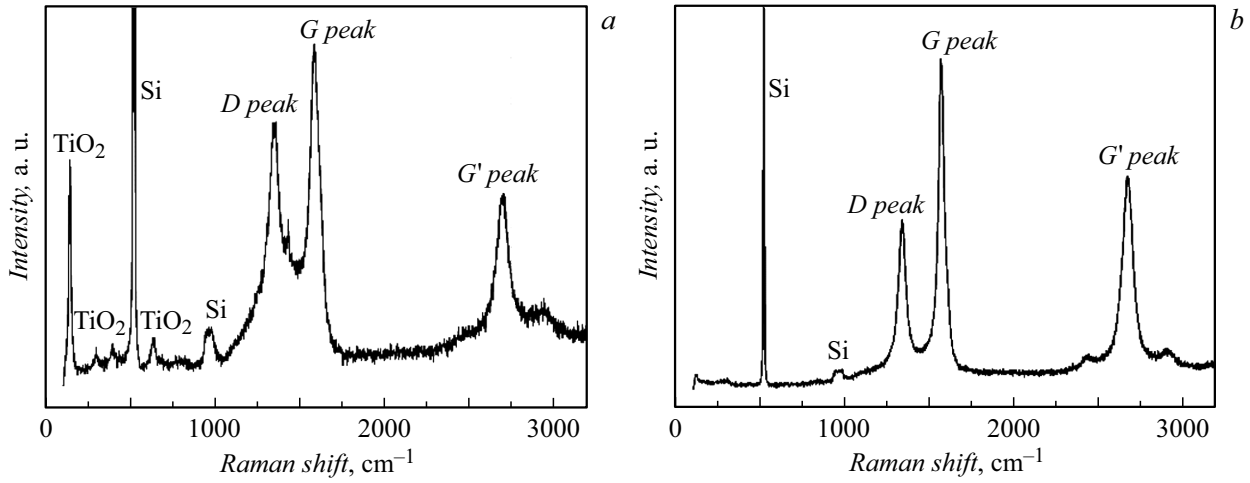

Рис. 2. КР-спектр УНТ, выращенных на образце $Ni/TiO_2/Si$ (a) и на образце $Ni/SiO_2/Si$ (b).

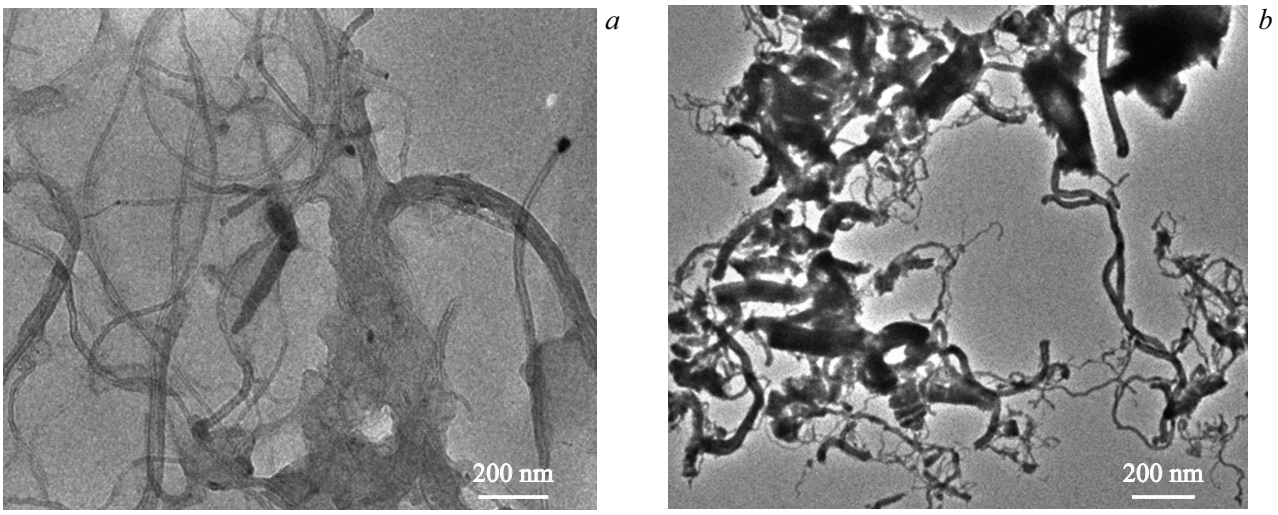

Рис. 3. ПЭМ-изображения многостенных углеродных нанотрубок, синтезированных на образцах $Ni/SiO_2/Si$ (a) и $Ni/TiO_2/Si$ (b).

проанализированы с помощью программы ImageJ. На поверхности TiO_2/Si средний размер частиц составил 40.8 nm при плотности $853\,\mu m^{-2}$, тогда как на поверхности SiO_2/Si средний размер равнялся 22.8 nm, а плотность — $1090\,\mu m^{-2}$. Гистограмма также показала, что частицы на поверхности SiO_2/Si значительно меньше и распределены в более узком диапазоне. КР-спектры, представленные на рис. 2, a, b, показали образование многостенных УНТ в обоих случаях. Пик RBM не наблюдался, при этом G-пик был зафиксирован на $1591\,cm^{-1}$ (TiO_2) и $1574\,cm^{-1}$ (SiO_2), а D-пик — на 1357 и $1340\,cm^{-1}$ соответственно. Пик второго порядка G' также был обнаружен в обоих образцах. Соотношение D/G составило 0.79 для TiO_2 и 0.53 для SiO_2, что указывает на более высокую чистоту УНТ, синтезированных на буферном слое SiO_2 [20].

ПЭМ-изображения, представленные на рис. 3, показали, что УНТ на поверхности SiO_2 имеют многостенную структуру с диаметром в диапазоне 5–25 nm и длиной в несколько десятков микрометров. Они ориентированы хаотично, однако обладают гладкой поверхностью, при этом на их концах были выявлены частицы Ni. В образце, синтезированном на поверхности TiO_2, УНТ диаметром 5–40 nm образовались в небольшом количестве, преимущественно совместно с аморфным углеродом. Это связано с укрупнением каталитических частиц, что приводит к снижению их активности и преждевременному прекращению синтеза.

Таким образом, Ni-наночастицы, сформированные на буферных слоях SiO_2 и TiO_2, существенно различаются по морфологии и плотности, что напрямую влияет на качество и структуру синтезированных на их основе углеродных нанотрубок. На поверхности TiO_2 из-за формирования крупных наночастиц с низкой плотностью наблюдался рост УНТ с примесью аморфного углерода и менее упорядоченной структурой. В то же время на поверхности SiO_2, где формируются наночастицы с меньшим средним диаметром, близкой к сфериче-

ской формой и высокой плотностью, получены УНТ с узким диапазоном диаметров, высокой степенью кристалличности и чистоты. Соотношение интенсивностей $I_D/I_G = 0.53$ в спектрах КР подтверждает высокое качество синтезированных УНТ. Следовательно, буферный слой SiO_2 может рассматриваться как эффективная платформа для контролируемого роста высококачественных наноуглеродных структур.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.S. Ruoff, D. Qian, W.K. Liu, Compt. Rend. Phys., **4** (9), 993 (2003). DOI: 10.1016/j.crhy.2003.08.001

[2] X.F. Sánchez-Romate, A. Jiménez-Suárez, A. Ureña, in *Handbook of carbon nanotubes* (Springer, Cham, 2022), p. 213–247.

[3] C.J. Barnett, C.E. Gowenlock, K. Welsby, A. Orbaek White, A.R. Barron, Nano Lett., **18** (2), 695 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03390

[4] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tománek, Phys. Rev. Lett., **84** (20), 4613 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.4613

[5] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Phys. Rev. B, **59** (4), R2514 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R2514

[6] A. Wang, Z. Zhang, Y. Liu, Z. Li, J. Leng, Carbon, **225**, 119105 (2024). DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119105

[7] M. Horibe, M. Nihei, D. Kondo, A. Kawabata, Y. Awano, Jpn. J. Appl. Phys., **44** (7R), 5309 (2005). DOI: 10.1143/JJAP.44.5309

[8] A.T. Lawal, Carbon Trends, **19**, 100470 (2025). DOI: 10.1016/j.cartre.2025.100470

[9] G.G. Bizuneh, A.M. Adam, J. Ma, Battery Energy, **2** (1), 20220021 (2023). DOI: 10.1002/bte2.20220021

[10] L. Ci, J. Suhr, V. Pushparaj, X. Zhang, P.M. Ajayan, Nano Lett., **8** (9), 2762 (2008). DOI: 10.1021/nl8012715

[11] H.M. Dewey, A. Lamb, J. Budhathoki-Uprety, Nanoscale, **16** (35), 16344 (2024). DOI: 10.1039/d4nr01892c

[12] A. Nylander, J. Hansson, M. Kabiri Samani, C. Chandra Darmawan, A. Borta Boyon, L. Divay, J. Liu, Energies, **12** (11), 2080 (2019). DOI: 10.3390/en12112080

[13] Y. Wang, B. Li, P.S. Ho, Z. Yao, L. Shi, Appl. Phys. Lett., **89** (18), 183113 (2006). DOI: 10.1063/1.2382735

[14] T. de los Arcos, M.G. Garnier, P. Oelhafen, D. Mathys, J.W. Seo, C. Domingo, J.V. García-Ramos, S. Sánchez-Cortés, Carbon, **42** (1), 187 (2004). DOI: 10.1016/j.carbon.2003.10.020

[15] Y.J. Jung, B. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Y. Homma, K. Prabhakaran, T. Ogino, Nano Lett., **3**0 (4), 561 (2003). DOI: 10.1021/nl034075n

[16] N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J.B. Nagy, J. Mol. Catal. A, **181** (1-2), 57 (2002). DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00375-2

[17] G.B. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, Mater. Sci. Forum, **544-545**, 773 (2007). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.773

[18] Y. Wang, Z. Luo, B. Li, P.S. Ho, Z. Yao, L. Shi, E.N. Bryan, R.J. Nemanich, J. Appl. Phys., **101** (12), 124310 (2007). DOI: 10.1063/1.2749412

[19] Т.К. Турдалиев, Х.Х. Зохидов, Ф.И. Абдурахманов, А.А. Рахимов, Х.Б. Ашуров, ФТТ, **66** (7), 1202 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58395.115 [T.K. Turdaliev, K.K. Zokhidov, F.I. Abdurakhmanov A.A. Rakhimov, K.B. Ashurov, Phys. Solid State, **66** (7), 1158 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.07.58992.115].

[20] R. Saito, A. Grüneis, Ge.G. Samsonidze, V.W. Brar, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cançado, C. Fantini, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, New J. Phys., **5** (1), 157 (2003). DOI: 10.1088/1367-2630/5/1/157