

NAMANGAN DAVLAT
UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-9]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427



01.00.00-FIZIKA-MATEMATIKA
journal.namdu.uz
PHYSICS AND MATHEMATICS

UO' K 621.793

PE-ALD SIKLLARI SONINING NIKEL NANOZARRACHALARINING SHAKLLANISHI VA O' LCHAM TAQSIMOTIGA TA'SIRI

Abduraxmanov Farxod Ilxom o' gli

U.A. Arifov nomidagi Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti kichik ilmiy xodimi

ORCID: 0009-0005-3533-2237

Email: abdurakhmanov@iplt.uz

Turdaliyev Temur Kamilovich

Ion-plazma va lazer texnologiyalari instituti katta ilmiy xodimi

ORCID: 0000-0002-0732-9357

Email: turdaliev@iplt.uz

Annotatsiya: Ushbu ishda kremniy tagliklarida nikel oksidi yupqa qatlamlarini plazma bilan kuchaytirilgan atom qatlamlab o' stirish (PE-ALD) usuli yordamida olingan va keyinchalik vodorod muhitida qaytarish orqali nikel nanozarrachalarini shakllanish jarayoni o' rganilgan. NiCp₂ prekursor va O₂-plazmadan foydalanilgan holda 250, 500 va 750 ta PE-ALD sikllar qilingan. Olingan NiO qatlamlarining sirt morfologiyasi va element tarkibi skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM) hamda energiya-dispers rentgen spektroskopiyasi (EDS) yordamida o' rganilgan. Keyingi bosqichda NiO qatlamlari vodorod muhitida termik ishlov berib, metall nikel nanozarrachalari hosil qilingan. SEM tasvirlarini o' rqli nanozarrachalarning o' lcham taqsimoti baholandi. Tadqiqot natijalari PE-ALD sikllari sonini oshirish nikel nanozarrachalarining shakllanishi, o' lchami va sirt bo' yicha taqsimlanishiga ta'sir qilmaydi.

Kalit so' zlar: atom qatlamlab o' stirish, PE-ALD, nikel oksidi, nikel nanozarrachalari, NiCp₂, vodorod bilan ishlov berish, SEM, o' lcham taqsimoti

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЦИКЛОВ PE-ALD НА ФОРМИРОВАНИЕ И РАЗМЕРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ

Аннотация: В данной статье исследован процесс получения тонких пленок оксида никеля на кремниевых подложках методом плазменно-усиленного атомно-слоевого осаждения (PE-ALD) с последующим формированием никелевых наночастиц путём восстановления в водородной среде. С использованием прекурсора NiCp₂ и O₂-плазмы было проведено 250, 500 и 750 циклов PE-ALD. Морфология поверхности и элементный состав полученных пленок NiO исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. На следующем этапе тонкие пленки NiO подвергались термическому восстановлению в водородной среде, в результате чего формировались металлические никелевые наночастицы. После обработки СЭМ-изображений оценивалось размерное распределение никелевых наночастиц. Результаты исследования показали, что количество циклов PE-ALD кардинально не влияет на формирование, размер и поверхностное распределение никелевых наночастиц.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение, PE-ALD, оксид никеля, никелевые наночастицы, NiCp₂, восстановление водородом, SEM, размерное распределение.

EFFECT OF THE NUMBER OF PE-ALD CYCLES ON THE FORMATION AND SIZE DISTRIBUTION OF NICKEL NANOPARTICLES

Abstract: This article investigates the preparation of thin nickel oxide thin films on silicon substrates by plasma-enhanced atomic layer deposition (PE-ALD), followed by the formation of nickel nanoparticles through hydrogen reduction. Using NiCp₂ as the precursor and O₂ plasma as the oxidizing agent, 250, 500, and 750 PE-ALD cycles were performed. The surface morphology and elemental composition of the obtained NiO films were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In the subsequent stage, the NiO films were thermally reduced in a hydrogen atmosphere, resulting in the formation of metallic nickel nanoparticles. The size distribution of the nanoparticles was evaluated based on digital processing of SEM images. The results demonstrated that the number of PEALD cycles is not affecting the formation, size, and surface distribution of nickel nanoparticles.

Keywords: *atomic layer deposition, PEALD, nickel oxide, nickel nanoparticles, NiCr₂, hydrogen reduction, SEM, size distribution.*

Введение

Наночастицы никеля обладают исключительными свойствами, в отличие от объемного никеля. Никелевые наночастицы применяются в катализе, микроэлектронике и синтезе углеродных наноматериалов [1, 2]. Перспективным методом их получения является атомно-слоевое осаждение (ALD), позволяющее контролировать формирование материала изменением количества циклов [3, 4]. Плазменно-усиленный ALD (PE-ALD) обеспечивает получение тонких и однородных слоёв с регулируемыми характеристиками [5, 6]. В работах [1-4] исследовано, что увеличение числа циклов может изменять размер и распределение Ni-наночастиц, но в данных работах никелевые наночастицы осаждали на прямую в процессе PE-ALD с использованием аммиачной плазмы в качестве контрреагента. Другим из подходов получения никелевых наночастиц является формирование сначала тонких пленок NiO с последующим восстановлением в водороде для получения металлических наночастиц Ni [2]. В данной работе исследовано влияние PE-ALD циклов осаждения тонкой пленки NiO на формирование, размер и поверхностное распределение Ni наночастиц после водородного восстановления.

Экспериментальная часть

Осаждение плёнок оксида никеля проводили методом PE-ALD на установке SENTECH Instruments SI500D. В качестве прекурсора никеля использовали никелоцен (NiCr₂), а в качестве окислителя - кислородная плазма. Подложки из монокристаллического кремния Si(100) перед осаждением последовательно обрабатывали в ультразвуковой ванне в ацетоне, изопропиловом спирте и деионизированной воде по 10 мин. После очистки подложки были высушены потоком азота и помещены в реактор.

Осаждение проводили при температуре подложки 250 °С и давлении в реакторе 50 Па. Температура баблера с прекурсором NiCr₂ составляла 100 °С, а температура линии подачи прекурсора -125 °С. Мощность ICP-плазмы O₂ составляла 100 Вт, расход кислорода - 120 sccm. Аргон использовали в качестве газа-носителя и продувочного газа с расходом 120 sccm.

Один цикл PE-ALD состоял из последовательных стадий: импульс NiCr₂ в течение 5 с, продувка аргонem в течение 10 с, воздействие O₂-плазмы в течение 30 с и финальная продувка аргонem в течение 10 с. Таким образом, продолжительность одного полного цикла составляла 55 с.

Для исследования влияния толщины исходного NiO-слоя на последующее формирование металлических наночастиц были подготовлены три серии образцов после 250, 500 и 750 циклов PE-ALD. При этом температура подложки, температура прекурсора и линии подачи, давление, расходы газов, мощность плазмы и продолжительность отдельных стадий цикла сохранялись постоянными. Таким образом, основным изменяемым параметром являлось количество циклов PE-ALD.

После осаждения NiO-плёнки было проведено их термическое восстановление в водородной атмосфере. Образцы подвергали обработке при температуре 700 °С в течение 18 мин при расходе H₂ 0,4 л/мин водорода и 1 л/мин аргона. Остывание образцов проводили в аргоновой атмосфере до комнатной температуры. В результате восстановления NiO переходил в металлическое состояние с образованием Ni-наночастиц на поверхности подложки.

Результаты и их обсуждение

На СЭМ-изображении представленном на рисунке 1 наблюдается относительно однородная поверхность с мелкодисперсной структурой без выраженных крупных агломератов. На увеличенном участке видны равномерно распределённые наноразмерные образования. EDS-анализ выявил Si - 90,20 %, Ni - 5,97 % и O - 3,83 %. Высокое содержание Si связано с малой толщиной NiO плёнки и вкладом кремниевой подложки в сигнал. Наличие Ni и O подтверждает формирование никелевого и кислородсодержащего слоя на поверхности Si.

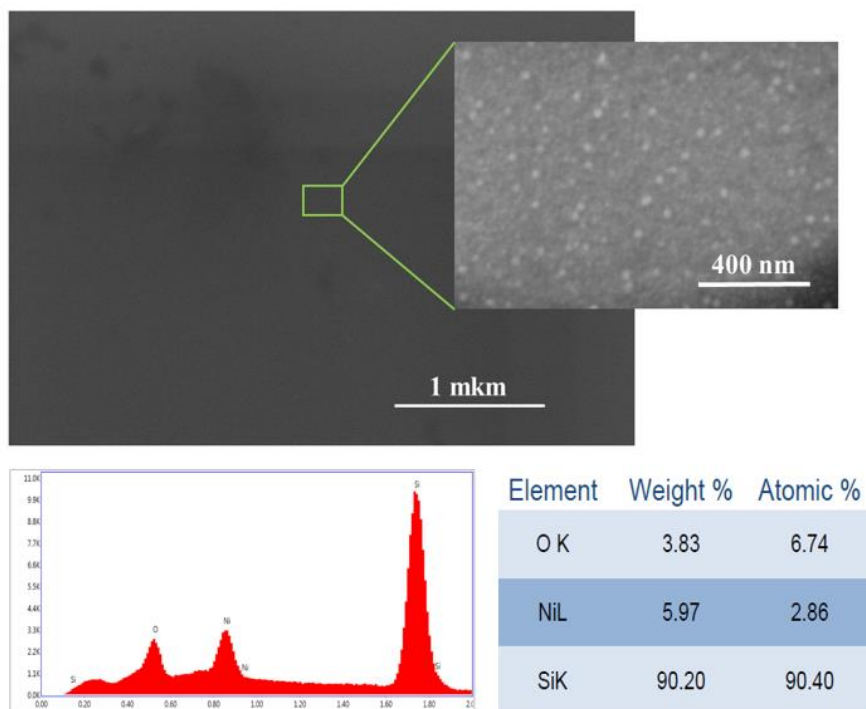


Рис. 1. СЭМ анализ пленки NiO осажденной при 500 циклах на кремниевую подложку

Морфология поверхности после водородного восстановления представлены на рисунках 2, 3, 4. Для образцов, полученных после 250, 500 и 750 циклов PE-ALD, выполняли сравнительный анализ СЭМ-изображений с использованием программы ImageJ, наноразмерные частицы были измерены вручную и для каждого количества циклов выбрано по 50 частиц.

Для 250 циклов основная область размеров сформированных Ni-наночастиц составила 8-14 нм, при этом максимум распределения находился примерно в диапазоне 10-11 нм. Для 500 циклов основная часть частиц имела размеры 8-13 нм, а максимум распределения соответствовал примерно 9-10 нм. При 750 циклах основной диапазон составлял 9-13 нм, с максимумом около 10-11 нм.

Полученные данные использовали для оценки влияния количества PE-ALD циклов на размер и распределение Ni-наночастиц. При этом анализ проводили при сопоставлении образцов, полученных при одинаковых условиях осаждения и восстановления, что позволяло рассматривать количество циклов как основной варьируемый технологический параметр.

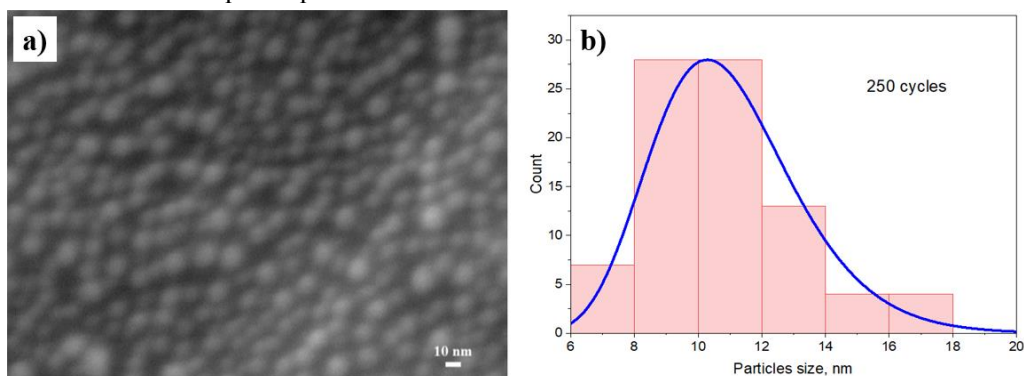


Рис. 2. Сформированные наночастицы никеля при 250 циклах осаждения и после водородного восстановления в течении 18 минут при 700 °C: а) СЭМ изображение похехности, б) гистограмма распределения размеров наночастиц

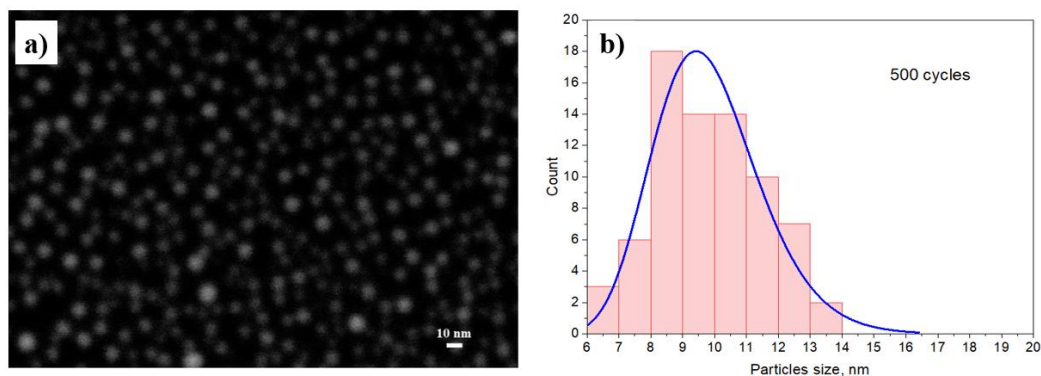


Рис. 3. Сформированные наночастицы никеля при 500 циклах осаждения и после водородного восстановления в течении 18 минут при 700 °С: а) СЭМ изображение повехности, б) гистограмма распределения размеров наночастиц

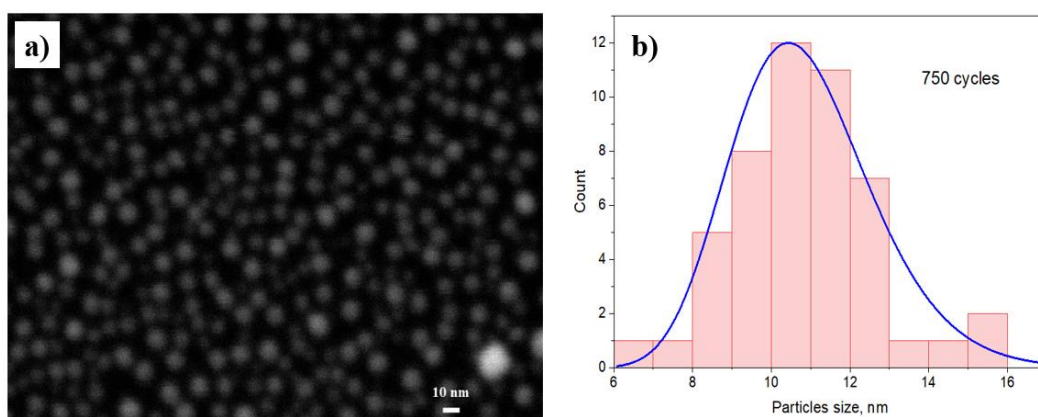


Рис. 4. Сформированные наночастицы никеля при 750 циклах осаждения и после водородного восстановления в течении 18 минут при 700 °С: а) СЭМ изображение повехности, б) гистограмма распределения размеров наночастиц

Сопоставление СЭМ-изображений и гистограмм для 250, 500 и 750 циклов показывает, что во всех исследованных случаях после водородного восстановления формируется массив дискретных Ni-наночастиц с размерами преимущественно порядка нескольких десятка нанометров.

Таблица 1. Влияние количества PEALD циклов на размер частиц

Количество PE-ALD циклов	Основная область размеров	Положение максимума распределения
250	8-14 нм	10-11 нм
500	8-13 нм	9-10 нм
750	9-13 нм	10-11 нм

Важным результатом является то, что увеличение количества циклов PE-ALD с 250 до 750 в исследованном диапазоне не приводит к увеличению размеров Ni-наночастиц. Исходя из этого количество исходных PE-ALD-циклов не является единственным фактором, определяющим конечный размер частиц.

На размер и распределение Ni-наночастиц после восстановления вероятно могут влиять толщина исходной NiO-пленки, состояние поверхности (наличие буферного слоя), плотность центров зародышеобразования, условия восстановления и процессы поверхностной диффузии и агрегации никеля при 700 °С.

Закключение

Исследование формирование Ni-наночастиц на кремнии по процессу PE-ALD NiO с последующим водородным восстановлением показало, что при 250, 500 и 750 циклах получают наночастицы никеля. Их основной размер составил соответственно 8-14, 8-13 и 9-13 нм, а максимумы распределения — 10-11, 9-10 и 10-11 нм. Увеличение числа циклов в исследованном диапазоне не привело к монотонному росту размера частиц. Следовательно, на их формирование влияют не только количество циклов, но и свойства исходной NiO плёнки, состояние поверхности и процессы диффузии и агрегации при восстановлении.

Вклад авторов, конфликты интересов и финансирование

Вклад авторов: все авторы внесли равный вклад в разработку концепции исследования, анализ данных и подготовку рукописи.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Финансирование: Авторы выражают признательность Министерству высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за финансовую и техническую поддержку, оказанную в рамках проекта № IL-5421101842.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Qian S.-B., Wang Y.-P., Shao Y., Liu W.-J., Ding S.-J. Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of High-Density Ni Nanoparticles for Amorphous In-Ga-Zn-O Thin Film Transistor Memory. *Nanoscale Research Letters*. 2017;12:138. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1925-z>
2. Dashjav E., Lipińska-Chwałek M., Grüner D., Mauer G., Luysberg M., Tietz F. Atomic layer deposition and high-resolution electron microscopy characterization of nickel nanoparticles for catalyst applications. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307:428–435. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.074>
3. Xie L.-Y., Xiao D.-Q., Pei J.-X., Huo J., Wu X., Liu W.-J., Ding S.-J. Growth, physical and electrical characterization of nickel oxide thin films prepared by plasma-enhanced atomic layer deposition using nickelocene and oxygen precursors. *Materials Research Express*. 2020;7:046401. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab82c9>
4. Zhang J., Chen C., Yan W., Duan F., Zhang B., Gao Z., Qin Y. Ni nanoparticles supported on CNTs with excellent activity produced by atomic layer deposition for hydrogen generation from the hydrolysis of ammonia borane. *Catalysis Science & Technology*. 2016;6:2112–2119. <https://doi.org/10.1039/c5cy01497b>
5. Wang Y.-P., Ding Z.-J., Liu Q.-X., Liu W.-J., Ding S.-J., Zhang D.W. Plasma-assisted atomic layer deposition and post-annealing enhancement of low resistivity and oxygen-free nickel nano-films using nickelocene and ammonia precursors. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016;4:11059–11066. <http://dx.doi.org/10.1039/C6TC03606F>
6. Motamedi P., Bosnick K., Cui K., Cadien K., Hogan J.D. Growth and characterization of metastable hexagonal nickel thin films via plasma-enhanced atomic layer deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(29):24722–24730. <https://doi.org/10.1149/1.1475199>