



**Ежов Илья Сергеевич**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ  
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ И  
ОЗОНА**

2.6.5. Порошковая металлургия и композиционные материалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург  
2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор **Попович Анатолий Анатольевич**

**Научный консультант:**

доктор технических наук, **Максимов Максим Юрьевич**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, доцент **Оглезнева Светлана Аркадьевна**, профессор кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций» ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (г. Пермь)

доктор технических наук, доцент **Спивак Юлия Михайловна**, доцент кафедры «Микро- и наноэлектроники» ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (г. Санкт-Петербург)

**Ведущая организация:**

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», (г. Санкт-Петербург)**

Защита состоится «23» апреля 2026 года в 16-00 ч. на заседании диссертационного совета У.2.6.1.21 при ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, ул. Политехническая, д. 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета У.2.6.1.21,  
доктор технических наук, доцент



Н.Г. Разумов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Покрытия из оксида никеля (NiO) привлекают значительное внимание благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Одной из ключевых областей их применения являются электрохромные устройства, такие как «умные окна». Эти системы используются в архитектуре для создания светопрозрачных конструкций, способствующих повышению энергоэффективности зданий. Другим перспективным направлением выступает изготовление катодов полевой эмиссии. В данном случае покрытия NiO могут служить катализатором для осаждения массивов углеродных нанотрубок (УНТ).

Покрытия на основе оксидов металлов можно получать различными физическими (например, газотермическое напыление, вакуумное испарение, ионное распыление) и химическими (такими как химическое осаждение из газовой фазы и молекулярное наслаивание) методами. Особый интерес представляет формирование равномерных и конформных покрытий на материалах с высокой удельной поверхностью, (например, на порошки, углеродные нанотрубки и т.п.). Для этого зачастую важно использовать низкотемпературные методы, чтобы минимизировать образование градиента состава на границе раздела. Наиболее полно этим требованиям соответствует метод молекулярного наслаивания (МН), известный в англоязычной литературе как атомно-слоевое осаждение (АСО) или Atomic Layer Deposition (ALD).

Метод МН основан на проведении последовательных самоограничивающихся химических реакциях между функциональными группами поверхности подложки и газообразными молекулами подводимого реагента. При правильной реализации процесса за один цикл МН формируется покрытие толщиной не более одного монослоя. Конечная толщина получаемого покрытия регулируется не временем процесса, а количеством повторяющихся циклов МН. Ключевыми преимуществами метода, помимо возможности формирования конформных покрытий с прецизионным контролем толщины,

являются относительно низкие температуры нанесения (менее 300 °С) и высокая адгезия получаемых покрытий.

На сегодняшний день для нанесения никельсодержащих покрытий методом МН преимущественно используются реагенты на основе металлоорганических соединений. Эти соединения обладают набором подходящих характеристик, такими как летучесть, высокое давление насыщенного пара, реакционная способность и достаточная термическая стабильность. Среди никельсодержащих реагентов наиболее широко применяются  $\beta$ -дикетонатные и циклопентадиенильные соединения. Использование этих соединений в сочетании с кислородной плазмой или водой в качестве второго реагента продемонстрировало свою эффективность при получении оксидных покрытий. Однако до сих пор недостаточно изучены закономерности формирования покрытий оксида никеля в условиях соответствующих МН с применением озона в качестве второго реагента.

В связи с этим, актуальной задачей является определение закономерностей формирования покрытий методом молекулярного наслаивания с использованием металлоорганических никельсодержащих реагентов и озона, а также разработка технологических основ нанесения таких покрытий для применения в эмиссионных и электрохромных устройствах. Актуальность выбранной темы подтверждается её выполнением в рамках соглашения № 075–15–2024–562.

**Цель работы:** Разработка способа нанесения покрытий NiO методом молекулярного наслаивания для применения в эмиссионных и электрохромных устройствах на основе выявления закономерностей формирования таких покрытий с использованием металлоорганических никельсодержащих реагентов и озона.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Установить закономерности нанесения покрытий методом молекулярного наслаивания на подложках монокристаллического кремния в зависимости от используемых реагентов: бис(циклопентадиенил) никель ( $\text{NiCp}_2$ ),

бис(этилциклопентадиенил) никель ( $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$ ) и бис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионато) никель ( $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$ ), – с озоном ( $\text{O}_3$ ) в качестве второго реагента. Анализ особенностей химического и фазового составов покрытий от технологических параметров синтеза.

2. Изучить влияние толщины каталитических покрытий оксида никеля на морфологию углеродных наноструктур (УНС) для получения катодов полевой эмиссии на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (ВОУНТ).

3. Выявить особенности нанесения покрытий оксида никеля на поверхность ВОУНТ и оценить эмиссионные свойства полученных полевых катодов.

4. Разработать способ получения покрытий оксида никеля на подложках со слоем оксида индия-олова (ИТО), состоящим из нитевидных структур, и определить электрохромные свойства полученного оксидного покрытия.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Выявлены особенности использования покрытий  $\text{NiO}$ , полученных методом молекулярного наслаивания, в качестве каталитических покрытий на монокристаллическом кремнии для осаждения ВОУНТ. Установлено, что рост длинных УНТ в виде плотного массива наблюдается при толщине оксида никеля равной 3,6–3,8 нм.

2. Показаны закономерности формирования покрытий оксида никеля методом МН на монокристаллическом кремнии с использованием пар реагентов  $\text{NiCp}_2$  и  $\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$  и  $\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$  и  $\text{O}_3$ . Установлено, что в условиях, соответствующих МН, средний прирост за цикл (СПЦ) с использованием реагента  $\text{NiCp}_2$  составляет 0,028 нм/цикл (диапазон температур реактора 225-275 °С), для реагентов  $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$  (125-225 °С) и  $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$  (175-225 °С) – 0,024 нм/цикл.

3. Показан способ получения композиционного материала с применением метода молекулярного наслаивания посредством формирования покрытий  $\text{NiO}$  (толщиной до 20 нм) на поверхности слоя ИТО, состоящего из

нитевидных структур, для изготовления высокоэффективных электрохромных устройств. Установлено, что электрохромный эффект покрытия NiO на развитой поверхности ИТО превосходит аналогичный показатель для покрытий той же толщины, полученных на подложках с гладким ИТО.

### **Практическая значимость работы.**

1. Разработан способ получения электрохромных покрытий на основе оксидов никеля и кобальта методом МН, характеризующихся равномерной толщиной на поверхности подложки и однородностью по химическому составу, для создания и внедрения технологии изготовления «умных окон» (Патент на изобретение RU 2024134624, 19.11.2024 г.).

2. Предложен способ получения ВОУНТ путем формирования покрытий оксида никеля заданной толщины методом молекулярного наслаивания с последующей модификацией поверхности ВОУНТ оксидом никеля, нанесённым этим же методом. Такая методика может найти применение в технологиях производства вакуумной микро- и наноэлектронике (Патент на изобретение RU 2023114512 А, 03.07.2023 г.).

3. Экспериментально показана эффективность применения проточного испарителя по сравнению с диффузионным для получения покрытий оксида никеля. Установлено, что при исследовании пары реагентов NiCr<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> СПЦ 0,028 нм/цикл достигается при температуре диффузионного испарителя 110 °С, а для проточного – 90 °С.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерности процессов формирования покрытий оксида никеля методом молекулярного наслаивания с использованием реагентов NiCr<sub>2</sub>, Ni(EtCr)<sub>2</sub>, Ni(TMHD)<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>.

2. Особенности влияния толщины каталитического слоя оксида никеля на изменение морфологии УНС в процессе их синтеза.

3. Способ получения покрытий оксида никеля на подложках с нитевидным слоем ИТО в качестве активного материала электрохромных устройств.

**Методы исследования.** Изготовление образцов осуществлялось в проточно-вакуумной установке молекулярного наслаивания с нагреваемыми стенками реактора, испарителями с реагентами и линиями подачи реагентов. Для установления технологических параметров синтеза и особенностей получения покрытий использовали следующие методы анализа: спектральная эллипсометрия (СЭ), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеновская рефлектометрия (РР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

**Апробация работы.** Результаты работы апробированы и обсуждены при регулярном участии на следующих конференциях: 21-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.); International conference on nanomaterials - Research & Application (NANOCON) (Брно, Чехия, годы участия – 2019, 2020, 2021 гг.); Международный семинар по атомно-слоевому осаждению (ALD Russia) (годы участия – г. Санкт-Петербург, 2021 и г. Махачкала, 2023 г.); Фундаментальные проблемы ионики твердого тела (г. Черноголовка, 2022 г.); Седьмой семинар по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2024 г.).

#### **Публикации:**

По теме диссертации опубликовано 13 публикаций, в том числе 9 публикаций в журналах 1-го и 2-го квартилей (Q1 и Q2). Получено 2 патента.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных по теме исследования, в планировании и проведении исследований, в подготовке и выполнении экспериментов по исследованию процесса молекулярного наслаивания, самостоятельной обработке, анализе и обобщении

экспериментальных данных, подготовке и написанию публикаций. Результаты, составляющие научную новизну и выносимые на защиту, были получены лично автором диссертации. Участие коллег в исследованиях, послуживших основой для работы, нашло отражение в их соавторстве в соответствующих публикациях.

### **Структура и объем работы:**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, содержит 145 машинописных листа, включая 73 рисунка, 18 таблиц, 125 наименований библиографических ссылок.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы» в части пунктов:

- п. 3. Теоретические и экспериментальные исследования физических и химических процессов нанесения покрытий в контролируемой среде и вакууме, разработка технологии и оборудования;
- п. 5. Изучение структуры и свойств порошковых, композиционных материалов, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, определены цель и задачи диссертационной работы, показаны научная и практическая значимость, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** обоснована актуальность исследования, которая заключается в широком применении покрытий NiO в электрохромных и эмиссионных устройствах. Проведен обзор современного состояния вопроса, касающегося технологических особенностей получения покрытий оксида никеля с использованием различных методов нанесения покрытий. Описаны основные теоретические и технологические принципы метода МН и проанализированы его ключевые преимущества. Показаны применения данных покрытий в электрохромных устройствах, в синтезе углеродных нанотрубок и в эмиссионных устройствах.

**Во второй главе** приводится описание используемых в работе материалов, технологического оборудования и методов исследования, для реализации поставленных задач. В работе использовались три коммерческих металлоорганических никельсодержащих реагента:  $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$ . В качестве кислородсодержащего реагента использовался озон, полученный с помощью озонатора AC-2025 (IN-USA). Нанесение покрытий производилось на коммерческой установке R-150 (Picosun Oy). Один цикл МН включал в себя следующие этапы: [напуск Ni-реагента + продувка  $\text{N}_2$ ] + [напуск  $\text{O}_3$  + продувка  $\text{N}_2$ ].

**В третьей главе** описано получение методом МН покрытий системы Ni-O с использованием металлоорганических никельсодержащих реагентов и озона на подложках монокристаллического кремния.

Экспериментальным путем было установлено, влияние конструкции испарителя на средний прирост за цикл (СПЦ). СПЦ – это экспериментальный параметр, характеризующий приведенное приращение толщины покрытия за один технологический цикл МН. Для сравнения использовались испарители: диффузионный (термостатируемая емкость с реагентом, пары которого поступают через линию подачи в реактор благодаря диффузии) и проточный (термостатируемая емкость с реагентом, пары которого выносятся в реактор потоком газа-носителя). Для достижения СПЦ равному 0,028 нм/цикл требовалась температура, которая соответствовала 90 °С для проточного испарителя и 110 °С – для диффузионного. Использование проточного испарителя показало свою эффективность за счет создания высокой концентрации паров при меньшей температуре и загрузке реагента, вследствие прокачки газа-носителя через внутренний объем испарителя.

Для всех исследованных металлоорганических реагентов ( $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$ ) в паре с озоном были определены технологические параметры (температуры нанесения покрытий и длительности напуска реагентов), соответствующие условиям реализации метода МН. Установлено, что для пары реагентов  $\text{NiCp}_2$  и  $\text{O}_3$  постоянный СПЦ (0,028 нм/цикл) наблюдается в диапазоне

температур реактора 225–275 °С (рисунок 1, а) и при времени напуска NiCr<sub>2</sub> от 1 секунды (рисунок 1, г). Для пары реагентов Ni(EtCr)<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> постоянный СПЦ (0,024 нм/цикл) наблюдался в диапазоне температур реактора 125-225 °С (рисунок 1, б) и при 4 секундах времени напуска Ni(EtCr)<sub>2</sub> (рисунок 1, д). Для пары Ni(TMHD)<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> постоянный СПЦ 0,024 нм/цикл наблюдался в диапазоне 175-225 °С (рисунок 1, в) при времени напуска Ni(TMHD)<sub>2</sub> от 5 секунд (рисунок 1, е). При варьировании времени напуска второго реагента (озона) было установлено, что СПЦ является постоянным при времени напуска озона от 4 секунд для всех трех реагентов.

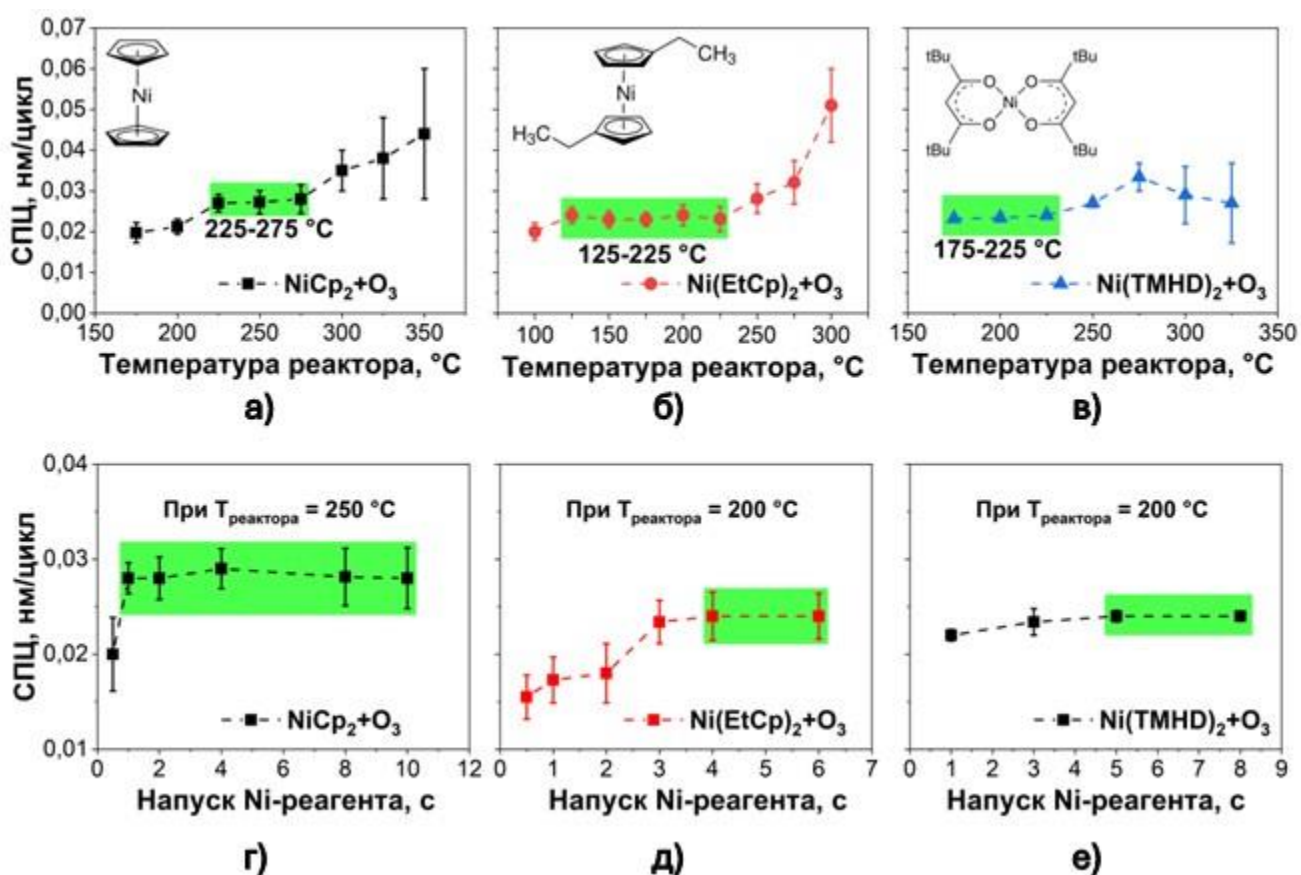


Рисунок 1 – Зависимость СПЦ от температуры реактора для пары реагентов а) NiCr<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, б) Ni(EtCr)<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, в) NiTMHD<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>. Зависимость СПЦ от времени напуска никелевого реагента г) NiCr<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, д) Ni(EtCr)<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>, е) NiTMHD<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>

Для оценки неравномерности покрытия по толщине были построены карты толщин, для серии экспериментов, в которых использовались подложки монокристаллического кремния площадью 20 см<sup>2</sup> (рисунок 2). Под неравномерностью понимается максимальное отклонение толщины покрытия от

среднего значения по площади поверхности. Технологические параметры нанесения покрытий соответствовали определенным ранее значениям. Неравномерность толщины по всей области для покрытий, полученных с помощью  $\text{NiCp}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{EtCp})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$ , была соответственно равна  $\approx 18$ , 23 и 20 %. Также были определены равные по площади области (на рисунке 2 выделена пунктирной линией), в которых неравномерность меньше и составляет  $\approx 11$ , 13 и 8 % соответственно.

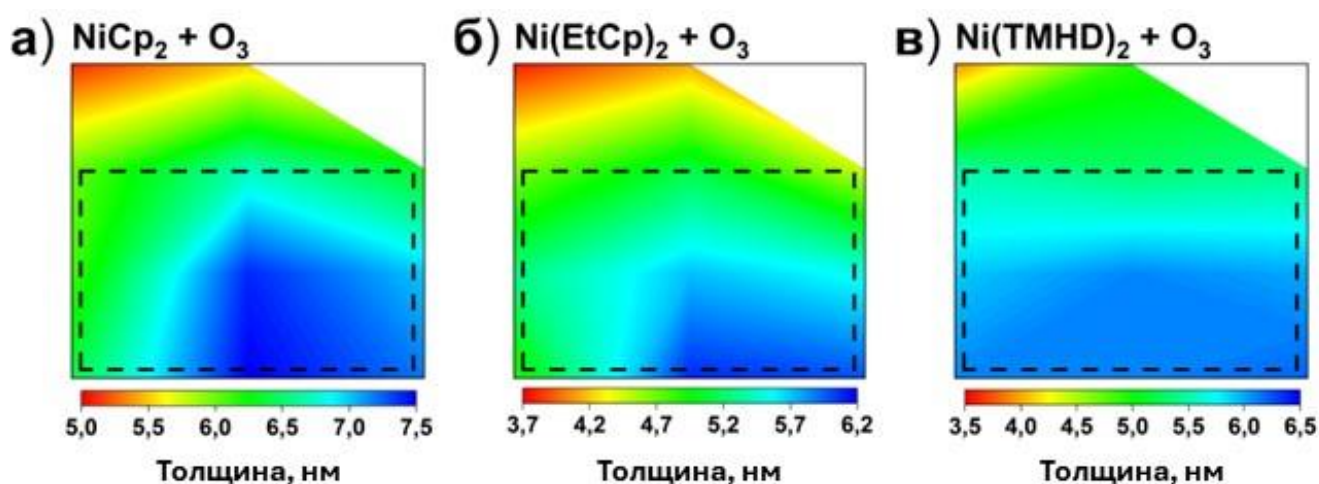


Рисунок 2 – Карты толщин никельсодержащих покрытий на подложках монокристаллического кремния площадью  $20 \text{ см}^2$ . Пунктирной линией выделена область с наименьшим градиентом толщины

По результатам экспериментов были выявлены технологические особенности получения покрытий методом МН при использовании исследуемых в данной работе реагентов никеля (таблица 1).

Таблица 1 – Сравнение процессов нанесения никельсодержащих покрытий на подложки площадью  $20 \text{ см}^2$

Название Ni-реагента	$\text{NiCp}_2$	$\text{Ni}(\text{EtCp})_2$	$\text{Ni}(\text{TMHD})_2$
$T_{\text{испарителя}}, ^\circ\text{C}$	90	70	150
Время напуска Ni-реагента, с	2,0	4,0	5,0
$T_{\text{реактора}}, ^\circ\text{C}$	225-275	125-225	175-225
Толщина (250 циклов МН), нм	$6,5 \pm 1,0$	$5,5 \pm 1,6$	$5,6 \pm 0,6$
СПЦ, нм/цикл	0,026	0,022	0,022
Неравномерность толщины по области (по всей пластине), %	11,1 (18,5)	13,8 (23,2)	7,7 (20,1)

NiCr<sub>2</sub> имеет более высокий СПЦ при меньшей длительности напуска никелевого реагента. NiEtCr<sub>2</sub> за счет низких температур реактора может применяться для нанесения покрытий на подложки, для которых критична высокая температура. Ni(TMHD)<sub>2</sub> может использоваться для нанесения покрытий, где наиболее важной характеристикой для нанесения покрытия является равномерность. Для последующих экспериментов в рамках данной работы для нанесения никельсодержащих покрытий был выбран NiCr<sub>2</sub> за счет высокого СПЦ, относительно небольшой неравномерности толщины и своей дешевизны.

Исследования химического и структурного составов осуществлялись для покрытий (более 22 нм) на кремниевой подложке, полученных с использованием реагентов NiCr<sub>2</sub> и озона. На спектрах РФЭС наиболее интенсивным компонентом покрытия является оксид никеля. Результаты рентгенофазового анализа покрытий толщиной 22 нм свидетельствуют о наличии кристаллического оксида никеля, соответствующего кубической модификации (*Fm3m*). Параметр решетки NiO, рассчитанный по методу Ритвельда ( $a = 0,415$  нм), хорошо согласуется с литературными данными (0,418 нм, ICSD № 61324 (2006)). Толщина покрытия, измеренная рентгеновской рефлектометрией (24,2 нм), незначительно расходится с результатами спектральной эллипсометрии (22 нм). Наблюдаемая пониженная плотность покрытия (6,0 г/см<sup>3</sup> против 6,72 г/см<sup>3</sup> для объемного образца) может быть следствием его наноразмерной природы. Морфология поверхности характеризуется как гладкая, с шероховатостью менее 1 нм.

**В четвертой главе** рассмотрено влияние толщины каталитических покрытий оксида никеля, полученных методом МН, на морфологию УНС.

Предварительно было установлено, что нанесения покрытия NiO с использованием озона (толщиной 38 нм) не приводит к изменению толщины естественного слоя оксида кремния на подложке монокристаллического кремния (рисунок 3). Между слоем NiO и кремнием наблюдается аморфный слой SiO<sub>2</sub> толщиной  $\approx 2,0$  нм, что соответствует характерной толщине естественного оксида. Таким образом, использование озона в процессе не оказывает существенного влияния на этот слой.

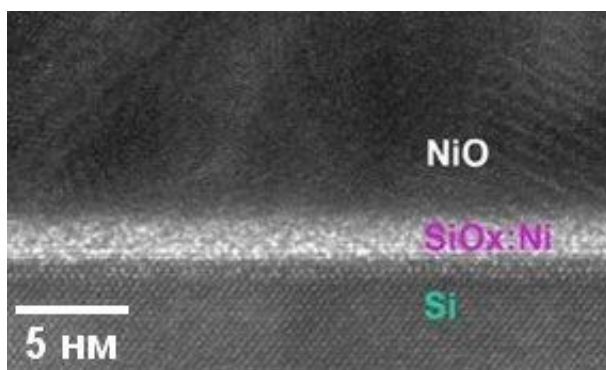


Рисунок 3 – ПЭМ-изображение скола образца с покрытием NiO на подложке Si/SiO<sub>2</sub>

Для осаждения УНС был исследован диапазон толщин покрытий NiO, полученных методом МН, от 2,8 до 8 нм. Нанесение покрытий проводилось с использованием реагента NiCr<sub>2</sub> (рисунок 4, а). В качестве подложек использовался монокристаллический кремний (100). Далее эти покрытия восстанавливались в атмосфере аммиака при температуре 680 °С до металлического никеля (рисунок 4, б).

Осаждение УНС проводилось при той же температуре в ацетилен-аммиачной смеси методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (рисунок 4, в).

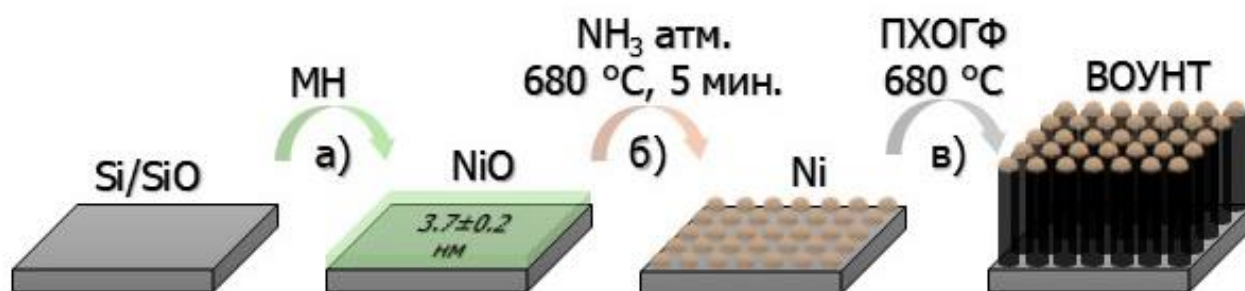


Рисунок 4 – Схема получения массивов ВОУНТ: а) нанесение покрытия NiO методом МН; б) Восстановление NiO до металлического никеля (Ni); в) Рост ВОУНТ методом плазмохимического осаждения из газовой фазы

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены микрофотографии образцов УНС при различной толщине покрытия NiO (Рисунок 5). Рост УНТ (до 7 мкм) наблюдался в диапазоне толщины покрытия NiO 3,5–3,9 нм. Диаметр УНТ составлял около 15±5 нм, а плотность трубок – около  $(7,5 \pm 0,2) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Образование УНТ не происходит при толщине покрытия менее 3,4 нм, вместо этого наблюдаются только углеродные зерна 10–40 нм. Образцы с исходной толщиной оксидного слоя более 4,6 нм уже не образовывали массивы вертикально ориентированных УНТ, а лишь массив углеродных зерен в виде

полусфер и столбиков высотой до 30 нм. При использовании покрытия NiO толщиной более 6 нм образование УНС не наблюдалось.

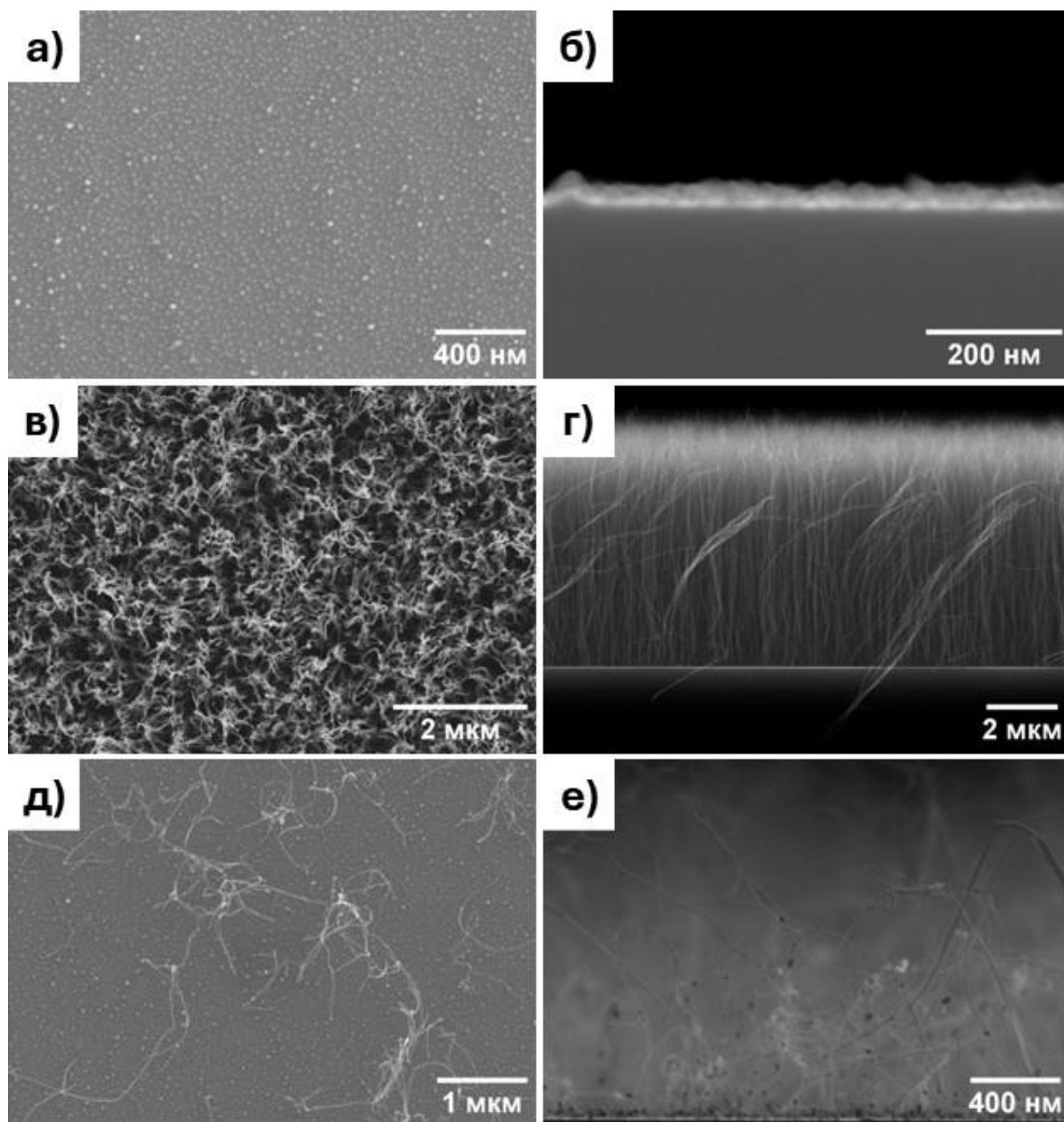


Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности и поперечного сечения образцов с различной исходной толщиной слоя NiO: а) и б) 2,8 нм; в) и г) 3,6 нм; д) и е) 4,6 нм

На следующем этапе на поверхности ВОУНТ наносились покрытия оксида никеля. Количество подаваемого озона было снижено путем уменьшения расхода кислородно-озоновой смеси с 550 мл/мин до 200 мл/мин. Это было сделано для

предотвращения интенсивного травления УНТ озоном. СПЦ на подложке монокристаллического кремния при данных условиях уменьшился и составил 0,014 нм/цикл, что два раза ниже значений, полученных при более высоком расходе озона. После проведения данных экспериментов толщина NiO на поверхности ВОУНТ составила 3,3 (рисунок 6, а) и 7,5 нм (рисунок 6, б) после 250 и 500 циклов МН соответственно. СПЦ на УНТ составил 0,013 (250 циклов) и 0,015 (500 циклов) нм/циклов, что хорошо согласуется с СПЦ, полученным на кремниевой подложке. Наиболее интенсивным компонентом в составе покрытий на УНТ, определенным с помощью РФЭС, и покрытий, полученных на подложках монокристаллического кремния, являлся оксид никеля.

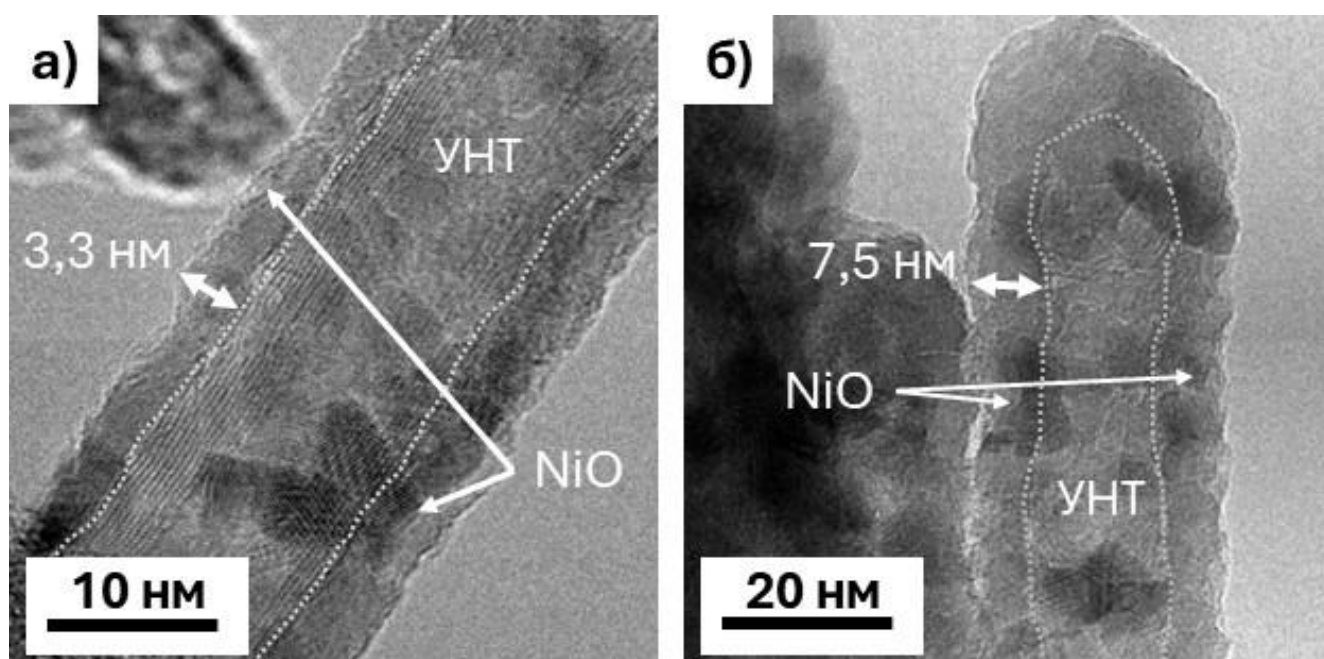


Рисунок 6 – ПЭМ-изображения ВОУНТ с покрытием NiO: а) 250 циклов МН, б) 500 циклов МН

Перед исследованием эмиссионных свойств полученных образцов на основе УНТ и УНТ/NiO была проведена термообработка при температуре 350 °С в инертной атмосфере. Было показано, что нанесение покрытия увеличивает площадь эмиссии и снижает пороговое значение поля эмиссии относительно образцов УНТ без покрытия.

**Пятая глава** посвящена результатам по нанесению покрытий оксида никеля методом МН на подложках со слоем ИТО, состоящим из нитевидных структур, в качестве материала электрохромного устройства.

Наноструктурированные покрытия ИТО, которые наносились на пластины из боросиликатного стекла с размерами 25x25x1,2 мм, были получены с помощью метода электронно-лучевого испарения. Для нанесения покрытий на подложки со слоем ИТО, состоящим из нитевидных структур, использовалась пара реагентов NiCr<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>. Время напуска NiCr<sub>2</sub> 8 секунд было выбрано для обеспечения достаточного количества реагента для проникновения внутрь данной структуры. До нанесения покрытия методом МН нитевидные кристаллы имеют вытянутую форму с сужением к концу (рисунок 7, а). При этом их плотность максимальна в приповерхностной области подложки, у основания структур. По полученным микрофотографиям видно, что, после нанесения NiO методом МН, покрытие повторяет морфологию исходных ИТО-структур и равномерно покрывает их (рисунок 7, б).

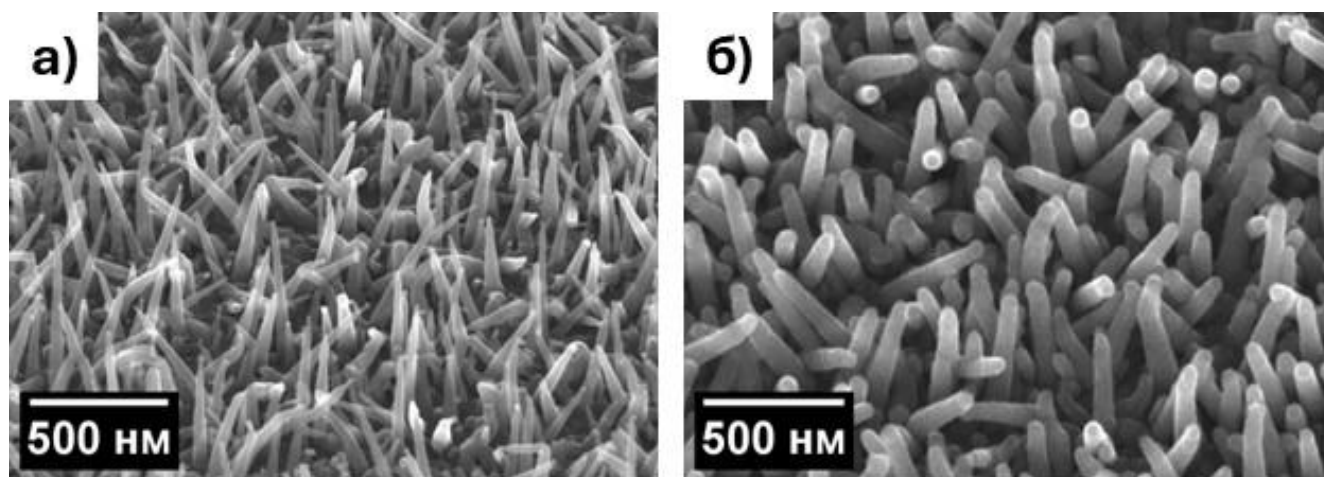


Рисунок 7 – СЭМ-изображения образцов поверхности структур ИТО (под углом 45°): а) до и б) после нанесения NiO

При более детальном рассмотрении морфологии одиночного нитевидного кристалла хорошо различима зернистая структура покрытия NiO (рисунок 8, а). Толщина нитевидного кристалла с покрытием составляет 54 нм.

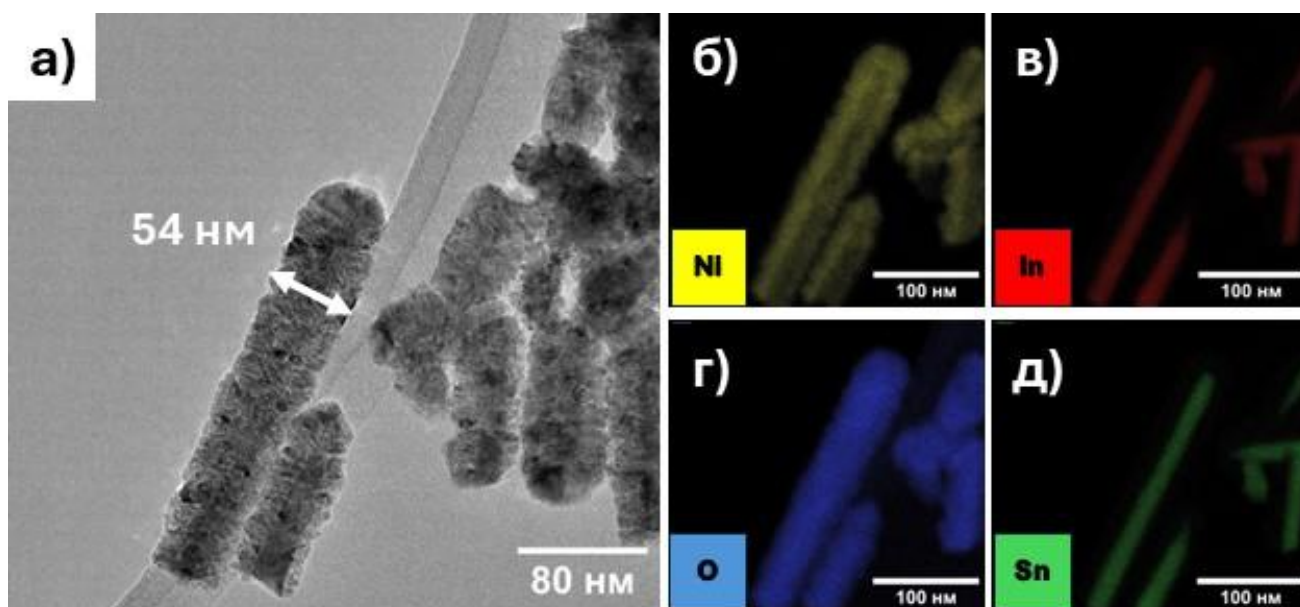


Рисунок 8 – а) ПЭМ-изображение кристаллов ITO с покрытием и карты распределения элементов: б) никель, в) индий, г) кислород, д) олово

Химический состав по карте распределения, определенный с помощью ПЭМ-ЭДС, включает в себя никель, индий, олово и кислород (рисунок 8б, в, г и д). Распределение элементов индия и олова соответствует расположению в составе исходного нитевидного кристалла. Элемент никель расположен по всей поверхности нитевидного кристалла в конформном покрытии. Наличие кислорода наблюдается во всем объеме исследуемой структуры, состоящей из оксидов никеля и индия-олова.

На изображении ПЭМ (Рисунок 9) с высоким разрешением можно наблюдать хорошо кристаллизованную структуру нитевидного кристалла ITO. Покрытие NiO в свою очередь является преимущественно рентгеноаморфным. Согласно изображению, диаметр нитевидного кристалла близок к 19 нм, а толщина покрытия в представленной области составляет  $18 \pm 3$  нм.

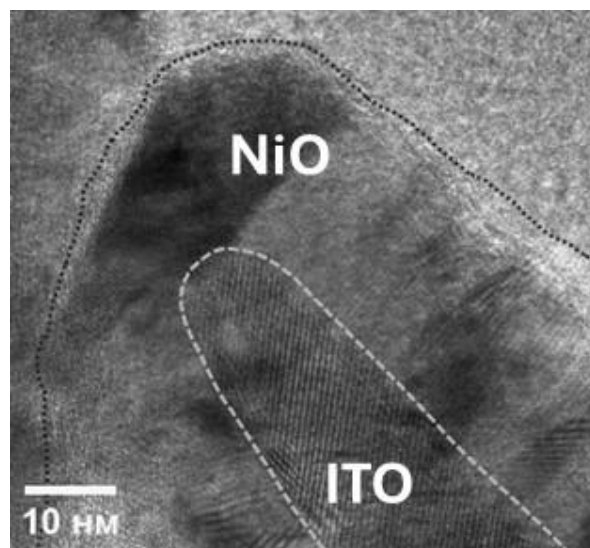


Рисунок 9 – ПЭМ-изображение образца нитевидного ITO с покрытием NiO

Экспериментально показано, что нанесенный NiO поверх нитевидного слоя ИТО может применяться в качестве электрохромного анодного покрытия. В качестве электролита использовался раствор 1М КОН. Наибольшее значение оптической модуляции (разность значений в двух состояниях: окрашенное и прозрачное) достигается при длине волны 500 нм, и составляет около 60 % (Рисунок 10, а). Окрашивание при пороге 90 % амплитуды сигнала происходит за 16,9 с, а переход в обесцвеченное состояние – за 12,5 с. Структурные изменения, определенные по уровню пропускания в окрашенном состоянии, показывают, что стабилизация структуры происходит уже при 50 циклах (Рисунок 10, б).  $\Delta T$  при 550 нм практически не изменяется в течение 1000 циклов (Рисунок 10, б). Таким образом, образец не демонстрирует значительной деградации в течение 1000 циклов переключения.

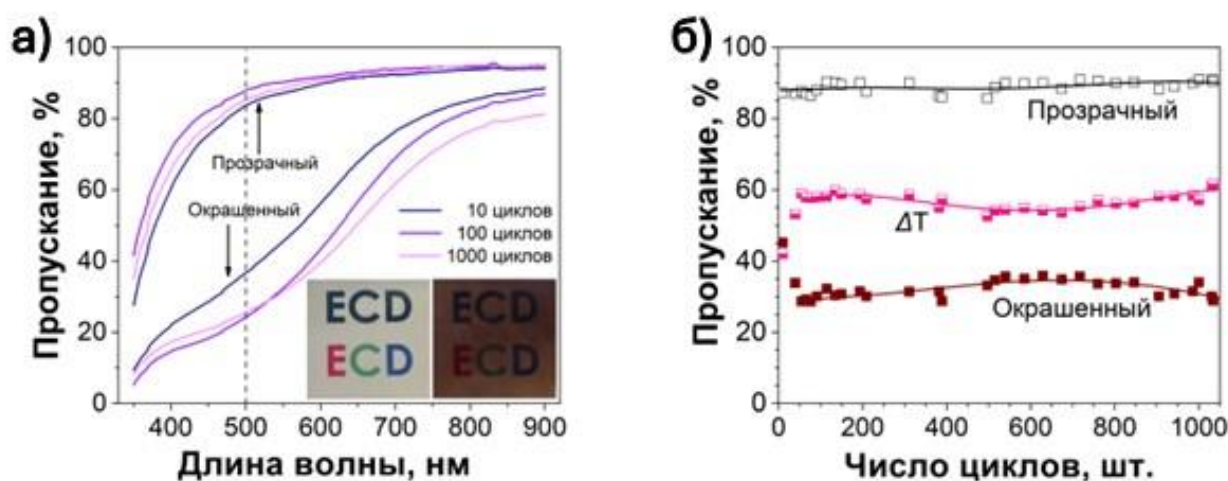


Рисунок 10 – а) спектры пропускания и фотография образца в обесцвеченном и окрашенном состояниях; б) исследование стабильности образцов по пропусканию и оптическая модуляции (на длине волны 500 нм)

Значение оптической модуляции для образца покрытия NiO, нанесенного поверх слоя ИТО, состоящего из нитевидных структур, составило 57,3 % ( $\pm 3,5$  %), что в 1,5 раза больше, чем для покрытий, нанесенных на гладкую поверхность исходного слоя ИТО. Увеличение площади поверхности за счет создания нитевидного слоя ИТО способствует более эффективному проникновению электролита в структуру композиционного материала.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе установленных технологических особенностей формирования покрытий оксида никеля методом МН на подложках монокристаллического кремния с использованием металлоорганических никельсодержащих реагентов и озона были разработаны технологические основы применения таких покрытий в эмиссионных и электрохромных устройствах.

2. Показано, что при использовании  $\text{NiCr}_2$  условия реализации метода МН соответствуют диапазону температур нанесения покрытий 225–275 °С при времени напуска  $\text{NiCr}_2$  от 1 секунды, при этом СПЦ составил 0,028 нм/цикл. С использованием реагента  $\text{Ni}(\text{EtCr})_2$  условия реализации метода МН соответствуют наиболее широкому диапазону температур нанесения покрытий 125–225 °С. При использовании реагента  $\text{Ni}(\text{TMHD})_2$  наблюдается наименьшая неравномерность толщины покрытия (по области) – 7 %. Было показано, что минимальное время напуска озона для достижения постоянного СПЦ составило 4 секунд вне зависимости от никелевого реагента.

3. Показана эффективность применения проточного испарителя для нанесения покрытий оксида никеля методом МН. Установлено, что при исследовании пары реагентов  $\text{NiCr}_2$  и  $\text{O}_3$  СПЦ 0,028 нм/цикл достигается при температуре 90 °С для проточного испарителя, а при использовании диффузионного требуется нагрев до 110 °С.

4. Определено, что формирование массива ВОУНТ на подложке  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  наблюдается при толщине  $\text{NiO}$  равной 3,5–3,9 нм. Высота массива ВОУНТ составляла не более 7 мкм, диаметр УНТ составлял около  $15 \pm 5$  нм, а плотность трубок – около  $(7,5 \pm 0,2) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . При толщинах менее 3,4 нм наблюдаются только углеродные зерна, а при толщинах катализатора более 4,6 нм лишь массивы углеродных зерен и столбиков.

5. Выявлено, что толщина покрытия  $\text{NiO}$  на поверхности УНТ согласуется с толщиной, полученной на пластинах монокристаллического кремния. Показано, что использование покрытия  $\text{NiO}$  на поверхности УНТ

приводит к увеличению площади эмиссии и снижению порогового значения поля эмиссии.

6. Определено, что применение метода МН позволяет формировать конформные покрытия на поверхности, состоящей из нитевидных структур ИТО. Нанесение покрытия толщиной  $18 \pm 3$  нм не приводит к зарастанию таких структур и повторяет морфологию исходных ИТО-структур.

7. Определены электрохромные свойства полученного композиционного материала ИТО/NiO. Время окрашивания при пороге 90 % происходит за 16,9 с, а переход в обесцвеченное состояние – за 12,5 с. Наблюдалось отсутствие значительной деградации покрытия в течение 1000 циклов переключения. Величина оптической модуляции для данного образца составила 57,3 % ( $\pm 3,5$  %), что превышает аналогичный показатель для покрытий NiO той же толщины, полученных на гладкой подложке ИТО.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

**Статьи:**

1. Ezhov I., Gorbov I., Vishniakov P., Chernyavsky V., Olkhovskii D., Nazarov D., Markov L., Smirnova I., Kumar R., Maximov M. Investigation of the growth of nickel oxide films using atomic layer deposition of NiCp<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> for electrochromic applications // Vacuum. – 2025 – V. 242. – P. 114774.

2. Filatov L., Chernyavsky V., Ezhov I., Markov L., Pavluchenko A., Smirnova I., Vishnyakov P., Yurchenko N., Zhukov P., Maximov M. Concept of atomic layer deposition application in electrochromic device fabrication approved on ITO@NiO whisker layers // Materials Today Communications. – 2025. – V. 44 – P. 112116.

3. Chumak M., Popov E., Filippov S., Kolosko A., Kirilenko D., Zhizhin E., Koroleva A., Ezhov I., Maximov M. Reducing and tuning the work function of field emission nanocomposite CNT/NiO cathodes by modifying the chemical composition of the oxide // Nanoscale. – 2024. – V. 16 – P. 10398-10413.

4. **Filatov L., Vishnyakov P., Ezhov I., Gorbov I., Nazarov D., Olkhovskii D., Kumar R., Peng S., He G., Chernyavsky V., Gushchina M., Maximov M. Application of NiO deposited by atomic layer deposition for carbon nanotubes catalytic growth // Materials Letters. – 2023. - V. 353. – P. 135250.**
5. **Kandpal S., Ezhov I., Tanwar M., Nazarov D., Olkhovskii D., Filatov L., Maximov M., Kumar R. Plasma assisted atomic layer deposition NiO nanofilms for improved hybrid solid state electrochromic device // Optical Materials. – 2023. – V. 136 – P. 113494.**
6. Чумак М.А., Попов Е.О., Филиппов С.В., Колосько А.Г., Жижник Е.В., Королева А.В., Филатов Л.А., Ежов И.С., Максимов М.Ю. Исследование полевой эмиссии нанокompозитных покрытий со структурами УНТ@TiO<sub>2</sub> // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94 (6), – С. 948-958.
7. Chumak M., Filatov L., Ezhov I., Kolosko A., Filippov S., Popov E., Maximov M. Influence of NiO ALD Coatings on the Field Emission Characteristic of CNT Arrays // Nanomaterials. – 2022. – V. 12, № 19 – P. 3463.
8. Prigoda K., Ermina A., Bolshakov V., Nazarov D., Ezhov I., Lyutakov O., Maximov M., Tolmachev V., Zharova Y. The Array of Silicon Nanowires Covered with Ag Nanoparticles by Atomic Layer Deposition and Their Optical Properties // Coatings. – 2022. - V.12 – P. 1748.
9. Ezhov I.S. Nazarov D.V., Vishnyakov P. S., Koshtyal Yu. M., Rumyantsev A. M., Rajesh Kumar, Popovich A. A., Maksimov M. Yu. Use of Equivalent Reactant Feeding in Deposition of Ni–Mn–O Coatings by Molecular Layering // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – V. 95, №3 – P. 323– 327.
10. Koshtyal Y. Mitrofanov I., Nazarov D., Medvedev O., Kim A., Ezhov I., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M. Atomic layer deposition of Ni-Co-O thin-film electrodes for solid-state libs and the influence of chemical composition on overcapacity // Nanomaterials. – 2021. – V. 11, № 4 – P. 907.
11. Ezhov I., Vishniakov P., Mitrofanov I., Koshtyal Y., Nazarov D., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M. Application of manganese oxide thin-films

obtained by ALD for Li-ion batteries anode // NANOCON Conference Proceedings. – 2021. – P. 231-236.

12. Mitrofanov I., Nazarov D., Koshtyal Y., Ezhov I., Fedorov P., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M. Nickel-cobalt oxide thin-films anodes for lithium-ion batteries // NANOCON Conference Proceedings. – 2021. – P. 196–201.

13. Koshtyal Y., Nazarov D., Ezhov I., Mitrofanov I., Kim A., Rymyantsev A., Lyutakov O., Popovich A., Maximov M. Atomic layer deposition of NiO to produce active material for thin-film Lithium-ion batteries // Coatings. – 2019. – V. 9, № 5 – P. 301.

#### **Патенты:**

1. Максимов М.Ю., Вишняков П.С., Ежов И.С., Назаров Д.В. Способ получения тонкого электрохромного слоя на основе оксидов никеля и кобальта. Патент, RU 2024134624, 19.11.2024 г.

2. Максимов М.Ю., Вишняков П.С., Ежов И.С., Ольховский Д.А. Способ модифицирования поверхности катода литий-ионного аккумулятора пленкой оксида титана. Патент, RU 2023114512 А, 03.07.2023 г.