

## СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 52.40.Hf, 61.05.cp, 61.46.Bc, 68.37.Hk, 68.37.Ps, 81.07.Pr, 81.15.Cd

### Низкотемпературный синтез и структура гибридных наноматериалов Ni@C, полученных методом реактивного магнетронного распыления

М. И. Мохненко, В. Н. Варюхин, А. М. Прудников, Р. В. Шалаев

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, просп. Науки, 46, 03680, ГСП, Киев, Украина*

Методом магнетронного распыления получены гибридные наноплёнки, состоящие из частиц никеля, инкапсулированных в углеродную оболочку (Ni@C). Благодаря определённым условиям напыления (низкая температура, высокое давление) достигнут кластерный характер формирования плёнок. Исследованы две группы образцов с различными концентрационными соотношениями C:Ni. Определено, что кластеры I-ой группы образцов (C:Ni = 60:40) являются аморфными и только при определённой критической температуре формируют кристаллическую структуру, тогда как кластеры II-ой группы образцов (C:Ni = 30:70) образуют кристаллическую структуру уже в плазме. Рассмотрен характер формирования нанокomпозитных плёнок при различных концентрациях углерода и температурах подложки.

Методом магнетронного розпорошення одержано гібридні наноплівки, які складаються з частинок нікелю, інкапсульованих у вуглецеву оболонку (Ni@C). Завдяки певним умовам напорошення (низька температура, високий тиск) досягнуто кластерний характер формування плівок. Досліджено дві групи зразків із різними концентраційними співвідношеннями C:Ni. Встановлено, що кластери I-ої групи зразків (C:Ni = 60:40) є аморфними і лише за певної критичної температури формують кристалічну структуру, тоді як кластери II-ої групи зразків (C:Ni = 30:70) утворюють кристалічну структуру вже у плазмі. Розглянуто характер формування нанокomпозитних плівок за різних концентрацій вуглецю і температур підложжя.

Hybrid nanofilms (Ni@C) consisting of nickel particles encapsulated in a carbon shell are grown by the method of magnetron sputtering. Clustered nature of film formation is reached due to the specific conditions of deposition (low temperature, high pressure). Two groups of samples with different concentration ratios C:Ni are investigated. As determined, the clusters of the I<sup>st</sup> group of samples (C:Ni = 60:40) are amorphous and form a crystal structure only at certain

critical temperature, while the clusters of the II<sup>nd</sup> group (C:Ni = 30:70) form a crystal structure within the plasma. The nature of formation of nanocomposite films with different concentrations of carbon and substrate temperatures is considered.

**Ключевые слова:** нанокластеры, карбид никеля, гибридные наноматериалы, магнетронное напыление.

*(Получено 24 марта 2015 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Хотя исключительные физические и химические свойства углеродных наноматериалов определяют значительный интерес к ним с момента их появления, на сегодняшний день на первый план выходят уже более актуальные, так называемые, гибридные материалы. Гибридные материалы обычно представляют собой металл, инкапсулированный в углеродную оболочку (Me@C) [1–4]. Углеродная оболочка, покрывающая металлическую частицу, обеспечивает ей не только защиту от механических повреждений, но и предохраняет от окисления [5, 6], тем самым увеличивая диапазон возможного практического применения.

Потенциал применения такого рода материалов лежит главным образом в области техники и медицины. В качестве отдельного функционального элемента гибридный материал может быть применён в наноразмерных источниках электронов для электронной микроскопии и электронно-лучевой литографии, в электрохимических датчиках, функциональных сканирующих зондах и многом другом [7, 8]. Инертное углеродное покрытие металлических частиц открывает возможность для их медицинского применения в качестве биосовместимых и нетоксичных средств доставки для диагностики и терапии новообразований [9, 10].

В настоящее время существует довольно большое количество методов, позволяющих получать металлические материалы, покрытые углеродной оболочкой: лазерная абляция, дуговой способ, химическое парофазное осаждение (CVD), напыление конденсацией из газовой фазы (PVD), плазмохимическое осаждение (PECVD) и т.д. [11–13]. Все перечисленные методы основываются на том, что в образованную углеродную фазу вводятся металлические кластеры или кластерные пучки, которые являются центрами зародышеобразования получаемых структур. Следует отметить, что структурное и фазовое состояние гибридных материалов со структурой вида «металлическое ядро–углеродная оболочка» изучено недостаточно, из-за большого количества способов синтеза, каждый из которых вносит свои определённые особенности в структуру таких компози-

тов. Перечисленные методы получения такого рода структур обычно являются высокотемпературными, что значительно усложняет возможность их синтеза.

В данной работе рассматривается метод получения гибридных материалов, не требующий высоких температур — метод низкотемпературного магнетронного распыления. Наличие достаточно высокого давления и невысоких температур является положительным фактором при использовании данного метода, что приводит к образованию нанокластеров. Использование данного метода и применение гибридной мишени позволяют получать в плазме нанокластеры типа «металлическое ядро–углеродная оболочка», которые формируют на подложке различные наноструктуры.

Целью данной работы является исследование структуры гибридных плёнок Ni@C, полученных методом низкотемпературного реактивного магнетронного распыления, и её модификации при изменении температуры подложки.

## 2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе методом магнетронного распыления гибридной мишени в атмосфере чистого аргона было выращено две серии Ni–C плёнок на подложках из покровного и кварцевого стекла. В качестве мишени применили двухдисковую структуру, в которой на сплошной диск из графита накладывался никелевый диск с отверстиями, так чтобы в зоне магнетронного разряда процентное соотношение C:Ni для группы I составляло 30:70, для группы II — 60:40. Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 Вт. Температуру подложек варьировали в пределах 30–250°C. Подложки предварительно очищали в смеси растворителей. Давление газа в камере составляло 150 мТорр. Время роста плёнок 10 минут.

Исследование структуры образцов выполнялось методом рентгеновского дифракционного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Морфологию поверхности плёнок и их толщину анализировали при помощи методов атомно-силовой микроскопии (зондовая нанолаборатория Ntegra Aura) и полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (прибор JEOL JSM-6490LV). Относительное количество атомов в материале определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3.

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались две группы плёнок, различные по концентрацион-

ному соотношению углерода и никеля С:Ni при напылении (группа I — 30:70 и группа II — 60:40). Толщина плёнок достигала 100 нм.

Дифрактограммы плёнок группы I (С:Ni = 30:70) представлены на рис. 1, а. Для данной группы образцов при различных температурах подложки присутствуют рефлексы, соответствующие ГЦК-решётке никеля, а также наблюдается возрастание их интенсивности с увеличением температуры. Отличие заключается лишь в некотором уширении и сдвиге линий в сторону меньших углов. Сдвиг брэгговских рефлексов прямо указывает на увеличение параметра ГЦК-решётки никеля, что соответствует наличию твёрдого раствора углерода в никеле. Что касается уширения рефлексов, то это может свидетельствовать о сравнительно малом размере кристаллитов, из которых построены плёнки. В то же время наличие в составе плёнок углерода свидетельствует, как это показано в работе [5], о наличии углеродной оболочки вокруг нанокристаллитов никеля.

Таким образом, в процессе синтеза нанокластеров Ni@C сначала образуется твёрдый раствор на основе никель-углерод без образования углеродной оболочки [14]. Затем твёрдый раствор распадается на никель и чистый углерод, формируя никелевый нанокластер с углеродной оболочкой. При этом твёрдый раствор может частично или полностью распадаться, понижая концентрацию углерода в металлическом ядре [15]. Дальнейший отжиг, как свидетельствуют наши эксперименты, приводит к существенному дополнительному распаду системы.

Рентгеновский дифракционный анализ плёнок группы II (С:Ni = 60:40) показал полное отсутствие рефлексов, соответствующих какой-либо структурной решётке никеля, при этом отчётливо видна ГПУ-фаза карбида никеля Ni<sub>3</sub>C (рис. 1, б). Если при температуре подложки 170°C ещё довольно сложно утверждать факт наличия данной структуры, так как пик Ni<sub>3</sub>C (113) уширен и сдвинут в сторону больших углов, что можно объяснить довольно маленьким размером кристаллитов, то с повышением температуры подобный вопрос уже не возникает.

Как показали исследования, при температуре подложки ниже 160°C для группы II отсутствуют рефлексы, соответствующие какой-либо фазе никеля или карбида никеля, из чего можно заключить, что при низких температурах кластеры Ni-C имеют аморфную структуру.

Размеры  $D$  нанокристаллитов были определены по формуле Шеррера для фазы Ni(111) группы I и для фазы Ni<sub>3</sub>C(113) группы II. На рисунке 2 приведена зависимость размера кристаллитов  $D$  от температуры подложки для двух групп образцов. Очевидным является увеличение размера кристаллитов с увеличением температуры подложки. Именно увеличения размера нанокристаллитов  $D$  в сравнении с их размером при более низкой температуре позволяет

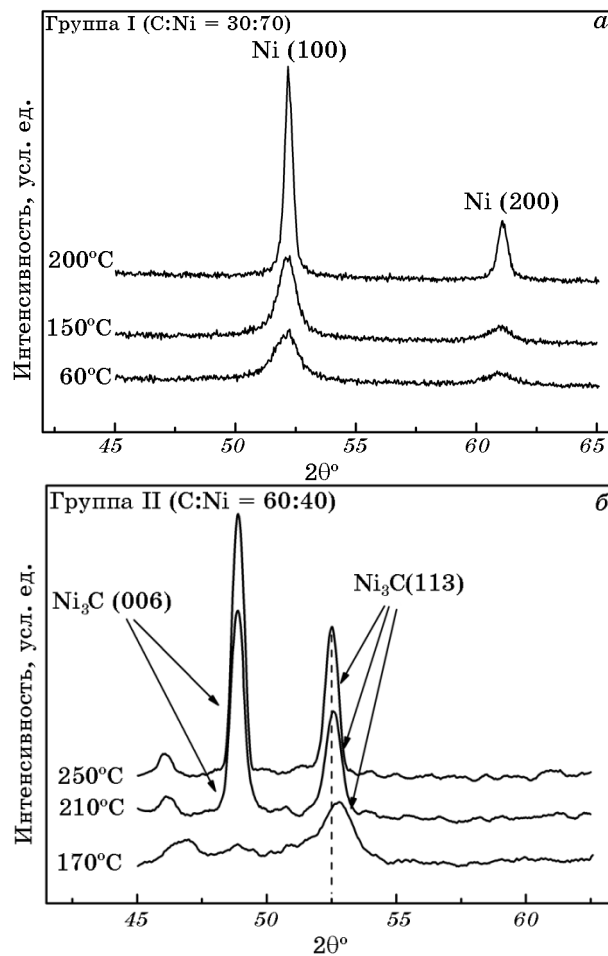


Рис. 1. Дифрактограммы плёнок группы I (а) и группы II (б).

утверждать, что рост происходит благодаря диффузионным процессам во время температурного воздействия подложки.

В то же время, как видно из рис. 2, при заданных условиях роста (давление буферного газа, рабочий ток магнетрона, состав мишени) для группы II существует критическая температура  $T_{кр}$  подложки около 150°C, ниже которой размер частиц никеля стремится к нулю.

Атомная силовая микроскопия (АСМ) позволяет исследовать динамику роста наноструктурных плёнок и процессы зародышеобразования на поверхности подложки. На рисунке 3 представлено АСМ-изображение поверхности гибридной плёнки Ni@C после 10-секундного напыления. Видны характерные кластерные элементы

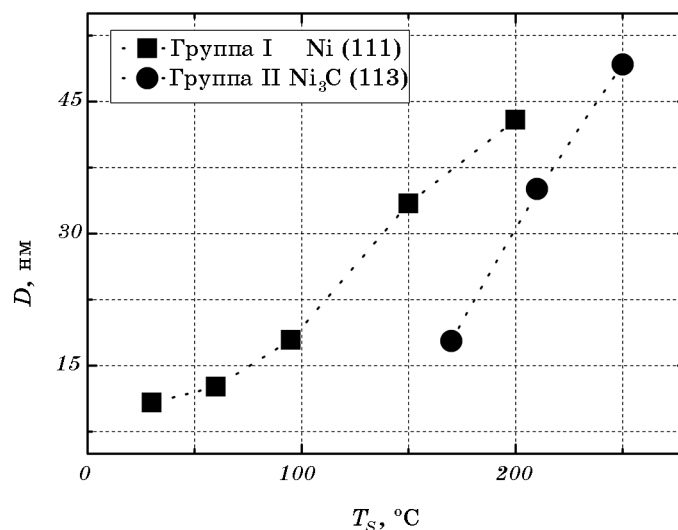


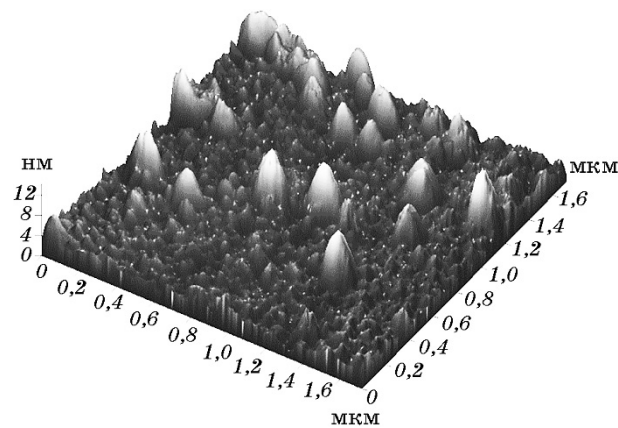
Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов  $D$  от температуры подложки.

с размерами порядка 10 нм, которые хаотически покрывают подложку. Так как при изготовлении образцов были использованы подложки из полированного кварцевого стекла с шероховатостью 1 нм, подложка хорошо видна на свободных от кластеров участках.

Условия формирования кластеров в плазме требуют достаточно большого давления буферного газа [16], в нашем случае около 150 мТорр — это почти на порядок больше, чем встречается в литературе, и большого времени жизни магнетронной плазмы. Всё это приводит к высокой концентрации расплывённых атомов в небольшой области расположения плазмы. При относительно невысокой температуре расплывённых атомов создаются условия, при которых они могут образовывать химические связи. Начинают протекать процессы образования в плазме кластеров из материала мишени. При этом буферный газ непрерывно прокачивается через зону разряда магнетрона. Скорость течения буферного газа мала по сравнению с тепловыми скоростями атомов мишени и атомов буферного газа и не оказывает влияния на концентрацию и распространение расплывённых атомов. Кластеры, образовавшиеся в плазме из материала мишени и продуктов химического взаимодействия атомов мишени с буферным газом, осаждаются на подложке.

При попадании потока заряженных кластеров на относительно холодную, по отношению к температуре плазмы и самих кластеров, подложку происходит их «застывание» с передачей тепловой энергии подложке. При этом образуются центры зародышеобразования плёнки, что наблюдается при АСМ-исследованиях.

Становится очевидным, что для системы Ni–C при данном маг-



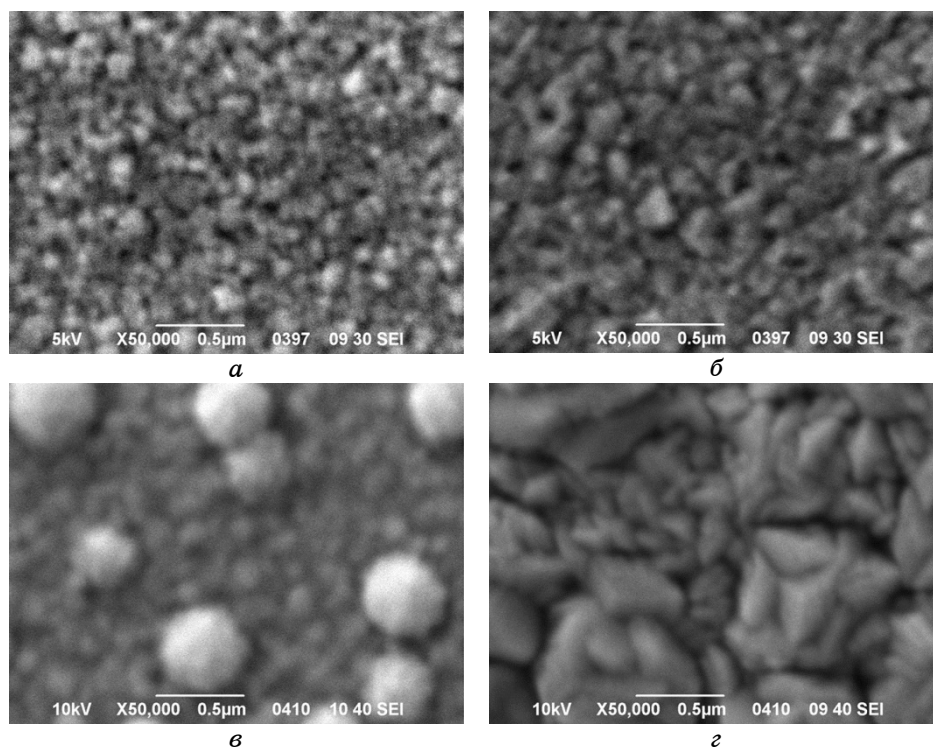
**Рис. 3.** АСМ-изображение поверхности гибридной Ni@C-плёнки спустя 10 секунд роста.

негронном распылении процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер: на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

Размер нанокластеров Ni@C, оценённый на основании данных АСМ-изображения, составляет от 8 до 12 нм, что совпадает с размерами кристаллитов никеля, выращенных при низкой температуре подложки, оценёнными из рентгеноструктурных данных.

На рисунке 4 приведены SEM-изображения наноструктурных гибридных Ni@C-плёнок двух групп. Первое, что обращает на себя внимание, это различная структура плёнок группы I и группы II, отличающихся концентрационным соотношением Ni:C. Как видно на рис. 4, а, плёнки группы I с содержанием углерода 30 ат.%, полученные при температуре подложки 150°C, представляют собой плотно прилегающие друг к другу нанокolonны диаметром 70–100 нм с наличием пор между ними (аналогичная структура выявлена в работе [17]). Увеличение температуры подложки до 200°C приводит к увеличению размеров нанокolonн и частичной кристаллизации (рис. 4, б). На рисунке 4, в, характеризующем наноструктурную плёнку карбида никеля Ni<sub>3</sub>C группы II при температуре 210°C, отчётливо видно глобулярное строение с характерным размером элементов  $\cong$  50–80 нм, объединённых в агрегаты шарообразной формы размером  $\cong$  300–500 нм и не имеющих кристаллографической огранки. Повышение температуры до 250°C приводит к тому, что поверхность плёнки Ni<sub>3</sub>C группы II состоит из плотноупакованных кристаллитов большого размера ( $\cong$  800 нм) с кристаллографической огранкой и кристаллитов малого размера  $\cong$  100–150 нм.

Таким образом, исследование процессов зародышеобразования



**Рис. 4.** SEM-изображения наноструктурных гибридных Ni@C-плёнок. Группа I: 150°C (а), 200°C (б); группа II: 210°C (в), 250°C (г).

на поверхности подложки показывает, что имеет место кластерный характер напыления плёнок Ni@C при низкотемпературном магнетронном распылении гибридной мишени: на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала размером от 8 до 12 нм.

Изменение концентрации углерода от 30 до 60 ат.% приводит к коренным изменениям структуры нанокластеров, фазового и структурного состояния гибридных плёнок Ni–C, выращенных на подложках при температурах от 30 до 250°C.

При концентрации углерода 60 ат.% (группа II) и температуре подложки ниже  $T_{кр}$  образуются аморфные гибридные Ni@C-плёнки. Как было показано выше, в условиях нашего эксперимента при попадании нанокластеров на достаточно холодную, по отношению к температуре плазмы и самих кластеров, подложку происходит их «застывание» с передачей тепловой энергии подложке. Нанокластеры размером порядка 10 нм представляют собой совокупность атомов Ni и C. При температуре подложки выше  $T_{кр}$  в этих кластерах начинает кристаллизоваться фаза карбида никеля Ni<sub>3</sub>C с



дальнейшим увеличением размера нанокристаллитов.

В плёнках группы I уже в магнетронной плазме формируются кристаллические нанокластеры. В процессе синтеза нанокластеров сначала образуется твёрдый раствор на основе никель–углерод без образования углеродной оболочки. Затем твёрдый раствор распадается на никель и чистый углерод с вытеснением атомов C на поверхность никелевого кристаллита, формируя никелевый нанокластер с углеродной оболочкой Ni@C. При этом твёрдый раствор может частично либо полностью распасться, понижая концентрацию углерода в металлическом ядре.

При температурах подложки до 250°C диффузионные процессы приводят к росту Ni-кристаллитов и/или их объединению в более крупные кристаллы с общей углеродной оболочкой. Такой характер формирования нанокompозитных плёнок при совместном осаждении металла и углерода подтверждается рядом работ [5, 6], в которых были получены образцы аналогичных композитов и показано, что частицы этих нанокompозитов представляют собой сферические образования с металлическим ядром (Fe, Ni) и углеродной оболочкой.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Методом низкотемпературного магнетронного распыления графит-никелевой мишени на подложках из стекла при температурах 30–250°C синтезированы гибридные плёнки Ni@C. Показано, что механизм роста данных плёнок носит кластерный характер: на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме Ni@C-кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

2. Формирование кластеров в магнетронной плазме обусловлено достаточно высоким давлением газа в рабочем объёме порядка 150 мТорр, при низкой мощности плазмы ( $\cong 20$  Вт). Данное давление примерно на порядок выше, чем давления при магнетронном напылении в большинстве опубликованных работ.

3. Установлено, что при соотношении C:Ni = 60:40, кластеры, осаждающиеся на поверхность подложки, являются аморфными. Формирование кристаллической структуры начинается выше некоторой критической температуры подложки. При соотношении C:Ni = 30:70 кластеры уже в плазме формируют Ni-кристаллиты с углеродной оболочкой.

4. Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы морфология, структура и химический состав никель-углеродных гибридных наноструктур. Установлено, что в зависимости от концентрации углерода и температуры подложки при помощи этой технологии могут быть выращены наноструктуры с различной

морфологией и структурой.

5. Предложен механизм формирования нанокomпозитных плёнок, предполагающий полный и/или частичный распад твёрдого никель-углеродного раствора и как следствие образование нанокластеров с углеродной оболочкой.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Asahina, M. Suga, H. Takahashi, H. Yo. Jeong, C. Galeano, F. Schüth, and O. Terasaki, *Appl. Mater.*, **2**: 113317-7 (2014).
2. D. A. Gymez-Gualdryn, J. M. Beetge, and P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. C*, **117**, No. 23: 12061 (2013).
3. D. S. Jacob, I. Genish, L. Klein, and A. Gedanken, *J. Phys. Chem. B*, **110**, No. 36: 17711 (2006).
4. D. Cheng, W. Wang, and S. Huang, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**: 356217 (2007).
5. V. Sunny, D. S. Kumar, Ya. Yoshida, M. Makarewicz, W. Tabis, and M. R. Anantharaman, *Carbon*, **48**: 1643 (2010).
6. A. A. El Mel, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier, and P. Y. Tessier, *Carbon*, **49**: 4595 (2011).
7. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, *J. Appl. Phys.*, **97**: 041301-39 (2005).
8. R. Vajtai, B. Wei, Z. Zhang, Y. Jung, G. Ramanath, and P. Ajayan, *Smart Mater. Struct.*, **11**, No. 5: 691 (2002).
9. S. Sacanna, L. Rossi, and D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: 6112 (2012).
10. Gy. J. Kovács, A. Koós, G. Bertoni, G. Sáfrán, O. Geszti, V. Serin, C. Colliex, and G. Radnyczi, *J. Appl. Phys.*, **98**: 034313-5 (2005).
11. V. I. Merkulov, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, *Appl. Phys. Lett.*, **80**: 476 (2002).
12. D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazquez, W. Lee, and K. Nielsch, *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 192501 (2007).
13. G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, and R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, No. 10: 105503-4 (2004).
14. E. P. Yelsukov, G. A. Dorofeev, A. V. Zagainov, N. F. Vildanov, and A. N. Maratkanov, *Mater. Sci. Eng. A*, **16**: 369 (2004).
15. N. Grobert, M. Terrones, O. J. Osborne, H. Terrones, W. K. Hsu, S. Trasobares, Y. Q. Zhu, J. P. Hare, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Appl. Phys. A*, **67**: 595 (1998).
16. P. Kashtanov, B. Smirnov, and R. Hippler, *Phys. Usp.*, **50**: 455 (2007).
17. A. I. Linnik, A. M. Prudnikov, R. V. Shalaev, V. N. Varyukhin, S. A. Kostyrya, and V. V. Burkhovetski, *Techn. Phys. Lett.*, **38**: 499 (2012).