08

Синтез и морфологические свойства графена на наночастицах металлов и диэлектриков

© Ю.А. Саламатов, Е.А. Кравцов, Ю.В. Корх, Ю.С. Поносов, М.А. Уймин, Д.И. Девятериков, М.В. Макарова, В.В. Матюхов, Т.В. Кузнецова

Институт физики металлов УрО РАН,
620137 Екатеринбург, Россия
e-mail: salamatov@imp.uran.ru

Поступило в Редакцию 26 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 26 апреля 2025 г.
Принято к публикации 26 апреля 2025 г.

Рассмотрена возможность нанесения углеродных оболочек на наночастицы методом химического осаждения из газовой фазы. Показано, что пленки многослойного графена могут быть синтезированы на наночастицах металлов и оксида алюминия. Такие пленки на наночастицах металлов обладают высоким структурным совершенством, несмотря на существенное отличие геометрии от планарной. Используя смесь данных наночастиц, можно избежать спекания металлических порошков. Проанализирован также синтез углеродных оболочек на ансамблях металлических наночастиц, которые образуются на диэлектрической подложке в результате термической коагуляции тонких пленок. Оболочки обладают различными морфологическими свойствами в зависимости от толщины исходной пленки и результирующих размеров наночастиц, чаще всего представляют собой многослойный графен. В качестве методов исследования применялись спектроскопия комбинационного рассеяния света, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифракция и рефлектометрия.

Ключевые слова: нанопорошки, углеродная оболочка, термическая коагуляция, химическое осаждение из газовой фазы, комбинационное рассеяние света, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифракция, рентгеновская рефлектометрия.

DOI: 10.61011/JTF.2025.09.61237.81-25

Введение

В последние десятилетия активно исследуются свойства наночастиц ферромагнитных металлов (Fe, Co, Ni) и их сплавов. Показано [1], что в зависимости от интенсивности обменного взаимодействия между частицами могут реализовываться различные магнитные состояния их ансамбля, объединяемые термином „супермагнетизм“. Нанесение на металлические частицы графена — один из возможных способов влияния на магнитное взаимодействие между ними, так как графеновая оболочка изменяет расстояния между ферромагнитными ядрами частиц, кроме того, в графене наблюдается собственный магнетизм в случае присутствия в нем дефектов [2]. Поэтому развитие данного подхода может быть полезно для более детального изучения явлений супермагнетизма, которым посвящено достаточно большое количество работ (см., например, [3–5] и ссылки в них). Графен „изолирует“ металлические частицы друг от друга, что позволит создать супермагнитные ансамбли в насыпных порошках, а не только в системах на подложке.

Упомянутые металлы являются катализаторами термического разложения углеводородов [6]. При помещении таких наночастиц в атмосферу газа, содержащего углеводороды даже при малых парциальных давлениях, на их поверхности начнет формироваться пленка углерода. Изменяя давление газа и температуру процесса, можно контролируемым образом варьировать количество слоев углерода и наличие в нем структурных дефектов. Но для нанопорошков ферромагнитных переходных металлов (Fe, Co, Ni) и их сплавов имеется достаточно мало экспериментальных данных об изменении их свойств (в т. ч. магнитных) при нанесении углеродного покрытия. Те результаты, которые имеются, не носят систематического характера: как правило, это данные для одних конкретных условий синтеза, причем под конкретную, обычно прикладную, задачу.

Известно, например, что каталитическая активность наночастиц Co существенно возрастает при нанесении на них оболочки графена [7]. После синтеза графена саму частицу можно вытравить соляной кислотой, оставив лишь графеновую оболочку — каталитическая активность таких объектов оказывается еще больше, что свидетельствует о том, что сама частица не принимает прямого участия в процессах. В работе [8] было показано, что нанесение графена на наночастицу способствует применению оптических методов исследования. Это связано, во-первых, с оптической прозрачностью графена, во-вторых, с тем, что он защищает объект исследования от химических воздействий, в частности, от окисления атмосферным воздухом. В ряде случаев он также подавляет эффекты флуоресценции и фотообесцвечивания. Авторы [9] синтезировали частицы FeCo в графеновой оболочке, но основная цель — применение в жидких

электролитах. Была измерена только намагниченность насыщения наночастиц. Эта же группа проводила более глубокое исследование образцов, но только условий роста и количества слоев графена, без соотнесения их со свойствами наночастиц [10]. В этих работах использовались не насыпные нанопорошки, а ансамбли наночастиц на алюминиевой матрице. „Самостоятельные“ наночастицы Fe в оболочке графена изучались в некоторых работах [11], но в основном применительно к биомедицинским задачам (доставка биологически активных веществ в организм и их высвобождение там). Наночастицы в углеродных оболочках имеют прикладной потенциал и в решении экологических проблем, в частности, для очистки воды методом магнитной сепарации [12,13].

Существует несколько способов получения наночастиц как чистых, так и покрытых оболочками. Одним из таких способов является метод газофазного синтеза, который заключается в следующем. Левитирующая в магнитном поле капля расплавленного металла обдувается потоком газа-носителя (аргона). Пары металла при этом конденсируются и кристаллизуются, образуя наночастицы. При добавлении в аргон кислорода или углеводородов (метан, бутан и т. п.) можно получить наночастицы оксидов или карбидов. Возможно также инкапсулирование металлических частиц в углеродные оболочки, которые, как правило, представляют собой аморфный углерод или графит [14]. Более подробно с методом можно ознакомиться в работах [15–17].

Авторами работы [18] предложен метод, основанный на термическом разложении ацетатов металлов в герметичной капсуле. Этим методом в той же группе пробовали синтезировать и биметаллические многослойные наночастицы в углеродной оболочке [19].

Другим подходом к получению нанопорошков является механический размол в шаровых мельницах, планетарных мельницах или дезинтеграторах. При ударно-истирающем взаимодействии исходных частиц друг с другом или с механизмом мельницы происходит их постепенное измельчение до желаемого размера. Время размола зависит от материала и метода измельчения и составляет обычно от десятков до сотен часов [20].

Описанные выше методы предназначены для изготовления нанопорошков в насыпном состоянии. Есть возможность синтеза ансамбля наночастиц на подложке [8]. На диэлектрическую подложку наносится тонкая металлическая пленка (толщина не превышает нескольких сотен ангстрем), затем она отжигается при температуре, близкой к температуре плавления. Сплошность металлического слоя нарушается, и он образует множество кластеров на исходной подложке, размер которых зависит от исходной толщины материала.

Удобным методом синтеза углеродных оболочек является химическое осаждение из газовой фазы. Газ, содержащий углерод (метан, этилен, ацетилен, бутан и т. п.), пропускается через кварцевую трубку при высокой температуре (обычно $900\,^\circ\mathrm{C}-1100\,^\circ\mathrm{C}$). Образец размещается в этой же трубке. Его поверхность должна обладать каталитическими свойствами и способствовать термической диссоциации молекул углеводородов. Высвобождающиеся в этом процессе атомы углерода адсорбируются поверхностью образца и формируют на нем пленку. Преимуществами метода химического осаждения являются возможность наносить углерод на объекты любой морфологии и его скорость (углеродная пленка формируется в течение нескольких минут в случае металлических катализаторов независимо от размера образца). К недостаткам можно отнести необходимость нагрева до высоких температур, что делает метод непригодным для термически нестабильных образцов.

В настоящей работе подробно рассматривается метод химического осаждения из газовой фазы, как способ синтеза углеродных оболочек на различных типах наночастиц, устанавливается зависимость их структурных свойств и качества от типа исходных образцов. Предлагаются подходы к решению некоторых проблем, характерных для данного метода, — спекание нанопорошков, образование „паразитных“ немагнитных фаз в наночастицах. Для ансамблей наночастиц на подложке анализируется зависимость морфологии углеродного покрытия от толщины исходной металлической пленки. В качестве материала наночастиц выбраны Ni и его сплав $Ni_{81}Fe_{19}$ (пермаллой), так как никель является очень эффективным катализатором для роста углеродных пленок.

1. Эксперимент

Для проведения экспериментов по синтезу углеродных покрытий и исследованию их морфологических свойств были подготовлены следующие образцы:

1) фольга Ni, толщина ~ 0.3 mm;

2) нанопорошок Ni, средний размер частиц 53 nm;

3) планарная подложка Al_2O_3, вырезанная в плоскости R $(1\bar{1}02)$;

4) нанопорошок Al_2O_3, средний размер частиц 30 nm;

5) смесь нанопорошков $Ni + Al_2O_3$ в соотношении 1 : 3 соответственно;

6) тонкие пленки Al_2O_3//Py(t). Здесь Py — обозначение сплава пермаллоя ($Ni_{81}Fe_{19}$), $t = 15$, 55, 105, 300, 500 Å — толщина слоя пермаллоя.

Фольга Ni и подложки Al_2O_3 являются коммерчески доступными. Нанопорошок Ni был изготовлен методом газофазного синтеза в потоке аргона без добавления иных газов, на оригинальной установке в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Давление в камере синтеза составляет 150 mm Hg. Скорость потока газа — 130 l/min. При синтезе металлических нанопорошков после их получения проводится пассивация, для чего в камеру синтеза постепенно добавляется воздух. В результате на поверхности частиц образуется тонкий слой оксида, который предотвращает дальнейшее окисление (и возможное самовозгорание) порошка при его контакте с воздухом.

Для синтеза нанопорошка Al_2O_3 в газ-носитель добавляется кислород. Конденсация паров сопровождается окислением. В результате довольно быстрого охлаждения при переносе частиц током газа может быть получено довольно значительное отклонение от стехиометрического соотношения металл–кислород (дефицит кислорода). В частности, такое наблюдается для оксидов алюминия, цвет которых может быть ближе к серому, и только после отжига на воздухе при температурах выше 500 °C–1000 °C стехиометрическое соотношение восстанавливается (визуально цвет порошка меняется на белый).

Размеры наночастиц оценивались по результатам измерений площади удельной поверхности методом Брунауэра–Эммета–Теллера. После этого для удобства работы используемые нанопорошки и их смесь прессовались в таблетки диаметром 4–5 mm и толщиной 1 mm. Давление прессования составляло 1 t.

Пленки Al_2O_3//Py(t) были приготовлены методом магнетронного распыления мишени соответствующего химического состава аргоновой плазмой на установке ULVAC в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Напыление производилось при комнатной температуре, базовый вакуум в камере роста составлял $5 \cdot 10^{-7}$ Pa, давление аргона — 0.1 Pa, скорость роста ~ 0.5 Å/s.

Синтез углеродных слоев проводился на установке химического осаждения из газовой фазы. Установка оборудована горизонтальным реактором из кварцевого стекла, вытесняющего типа, с горячими стенками. Столик горизонтальный, не требующий дополнительных креплений для образцов. В качестве источника углерода используется метан CH_4.

Непосредственно перед загрузкой в реактор фольга и подложка Al_2O_3 были промыты в ультразвуковой ванне в ацетоне для удаления органических загрязнений с поверхности. Затем они выдерживались в уксусной кислоте, которая также растворяет следы органики и, кроме того, делает более рыхлым оксидный слой на поверхности металла, что способствует его дальнейшему удалению при отжиге. Окончательная очистка от остатков реактивов и механических загрязнений осуществлялась промывкой в деионизированной воде и изопропиловом спирте. Сушка фольги и подложки проводилась в потоке сухого азота.

Таблетки нанокристаллических порошков изготавливались коллективом авторов самостоятельно в лабораторных условиях, поэтому они предполагаются достаточно чистыми. Их промывание существенно затруднено, поэтому оно не проводилось.

Первоначально был проведен синтез углеродного покрытия одновременно на фольге Ni и таблетке прессованного нанопорошка Ni.

В реакторе образцы предварительно отжигались в водороде, чтобы удалить с поверхности металла оксидную пленку. Температура отжига 1075 °C, время — 30 min, поток водорода 120 cm^3/min, давление газа 10 mm Hg. Для образцов из оксида алюминия отжиг выполняет функцию дополнительной очистки.

Собственно синтез проводился при температуре 1035 °C. В реактор подавалась смесь водорода и метана, потоки 120 и 5 cm^3/min соответственно, давление 10 mm Hg. Газовая смесь подавалась в течение 10 min, после чего поток газов был остановлен, печь выключена и открыта, чтобы обеспечить быстрое охлаждение реактора и образцов. Охлаждение осуществлялось в потоке чистого водорода 200 cm^3/min, давление 10 mm Hg. По достижении температуры 300 °C водород перекрывался, реактор продувался аргоном, а затем заполнялся аргоном до атмосферного давления. Дальнейшее остывание проходило в аргоне, образцы извлекались при температуре ниже 50 °C. Следует отметить, что все приведенные параметры оптимизированы для конкретной установки, геометрии реактора и схемы подачи газа. При воспроизведении экспериментов на других установках следует подобрать или пересчитать параметры, исходя из их характеристик. Приведенные значения можно использовать только как ориентировочные.

При высокой температуре синтеза, как следует из фазовой диаграммы (см., например, [21]), значительно увеличивается растворимость углерода в никеле. Помимо этого, никель является катализатором термического разложения углеводородов. Это приводит к тому, что углерод, выделяющийся при разложении метана, активно абсорбируется никелевой подложкой (или наночастицами порошка Ni). При быстром охлаждении (15–20 °C/min) образца по окончании синтеза растворимость падает, и избыточный углерод выделяется на поверхности, формируя на ней графен, многослойный графен или графит, в зависимости от количества растворthного углерода [22]. Возможно образование аморфного углерода, но его зародыши при взаимодействии с водородом диссоциируют и образуют газообразные углеводороды, которые удаляются из реактора. Упорядоченные слои за счет более сильных связей в решетке не разрушаются. Поэтому, чтобы уменьшить количество паразитного аморфного углерода на образцах, на этапах синтеза и охлаждения через реактор непрерывно пропускается поток водорода.

Оксид алюминия Al_2O_3 (сапфир) также является катализатором термической диссоциации углеводородов и способен формировать на своей поверхности графеновую пленку [23,24]. В связи с этим представляет интерес проверка возможности нанесения углеродной оболочки на наночастицы сапфира. Для проведения эксперимента одновременно использовались планарная подложка Al_2O_3 (как реперный образец) и нанопорошок Al_2O_3, спрессованный в таблетку. Отличия от описанной выше схемы синтеза для металла заключаются во времени роста и величинах потоков газов. Поскольку сапфир обладает значительно более слабой каталитической активностью, время роста составило 90 min. По этой же причине был уменьшен поток водорода до 50 cm^3/min, а поток метана увеличен до 15 cm^3/min — для взаимо-

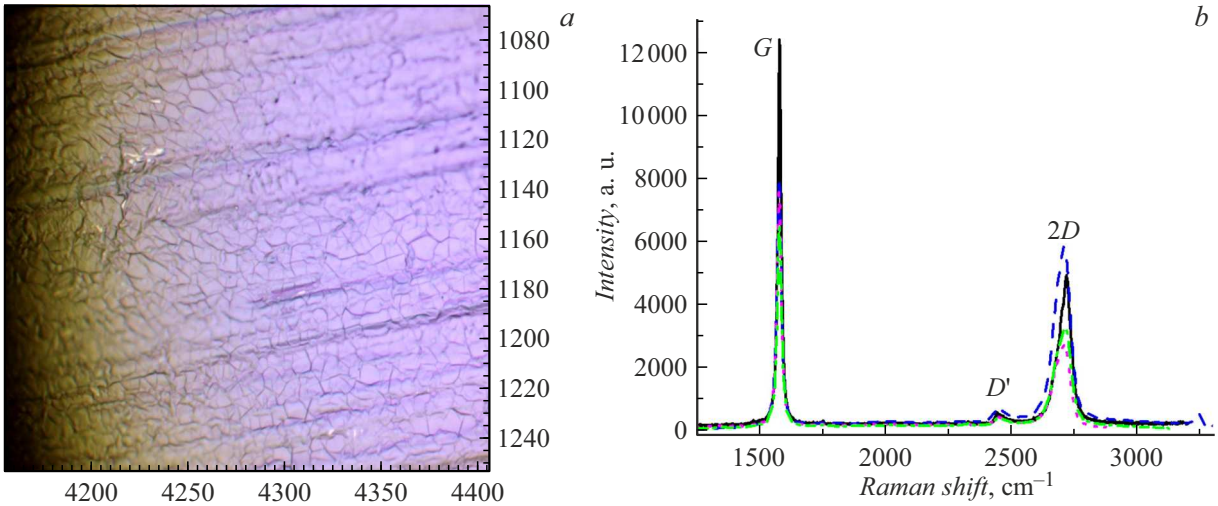

Рис. 1. *a* — оптическая микрофотография поверхности фольги Ni (участок $180 \times 250\,\mu\text{m}^2$); *b* — спектры КРС, полученные в четырех различных точках образца.

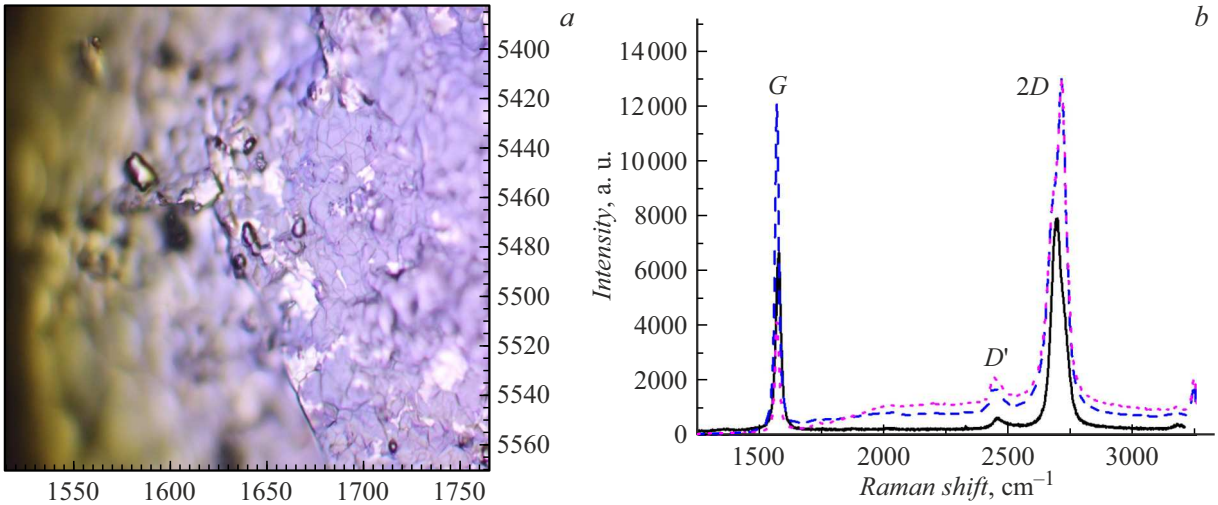

Рис. 2. *a* — оптическая микрофотография поверхности таблетки Ni (участок $180 \times 250\,\mu\text{m}^2$); *b* — спектры КРС, полученные в трех различных точках образца.

действия с поверхностью большего количества атомов углерода.

Синтез углеродных оболочек на смеси нанопорошков и на ансамбле частиц на подложке проводился по той же схеме, что и для чистого никеля.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Фольга и нанопорошок Ni

Полученные образцы исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС возбуждались линией с длиной волны 532 nm (энергия фотонов 2.33 eV) твердотельного лазера. Использовались спектрометры КРС SOL Instruments Confotec MR 200 (Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург) и Renishaw RM 1000 (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург). Оптическая микрофотография поверхности фольги и спектры в нескольких точках приведены на рис. 1, *a*.

На микрофотографии хорошо видны полосы прокатки фольги и достаточно крупные зерна (от 3 до $14\,\mu$m, в среднем $7\,\mu$m), увеличившиеся в процессе рекристаллизации при отжиге. Для сравнения на таблетке, наночастицы которой спеклись в процессе синтеза, зерна мельче, полосы отсутствуют (рис. 2). На таблетке заметны также отдельные более светлые области. Размытые участки на микрофотографии возникли вследствие того, что в процессе спекания поверхность таблетки стала неровной, и не было возможности сфокусироваться на всем видимом диапазоне. По данным спектров КРС (рис. 1, *b*) на обоих образцах обнаружены следующие

спектральные линии: G ($1575\,\text{cm}^{-1}$) — спектральная линия первого порядка, являющаяся продольной модой колебаний атомов углерода (т. е. вырожденной E_{2g} модой, растягивающей углеродное кольцо в плоскости), $2D$ или G' ($2710\,\text{cm}^{-1}$) — спектральная линия второго порядка (обертон D), характерная для графена. Мода D возникает вследствие активированного беспорядком двойного резонанса от LO оптических ветвей фононного спектра вблизи точки K зоны Бриллюэна. Если роль беспорядка играет второй фонон с большим волновым вектором, то появляется G' мода, которую и называют обертоном D моды.

Отношение пиков I_{2D}/I_G показывает, что на поверхности никелевой фольги сформировался многослойный графен ($I_{2D}/I_G < 1$, количество слоев более 3, это же следует из анализа полуширины пика $2D$). При синтезе на таблетке на поверхности сформировались серые области (их большинство) с двухслойным ($I_{2D}/I_G > 1$) и местами однослойным графеном ($I_{2D}/I_G > 2$) и белые области с однослойным графеном. В некоторых точках образца присутствует графит. Во всех спектрах обоих образцов отсутствует пик D, что указывает на отсутствие разупорядоченности, деформаций и дефектов в кристаллической структуре углеродных слоев. Основные характеристики спектров представлены в табл. 1.

Есть некоторая неоднозначность в интерпретации данных КРС для графена, синтезированного на никеле. Согласно обзору [25], электрон-фононное взаимодействие в этой системе изменяется так, что условия резонанса, необходимого для формирования рамановского сигнала, не выполняются. Сигнал от графена либо отсутствует полностью, либо сильно подавлен. Наблюдение сигнала может свидетельствовать либо о наличии многослойного графена, либо об ослаблении связи между графеном и никелем за счет наличия примесей. Для работы использовался химический чистый никель, и второй вариант выглядит маловероятным. Поэтому здесь и в дальнейшем будем считать, что спектр КРС, описывающий графен на никеле, на самом деле соответствует двуслойному графену.

В обзоре [26] отмечается, что наличие примесей, механические напряжения и другие факторы могут приводить к сдвигу пиков КРС, в том числе возможно получение конфигураций, характерных для графена, когда на самом деле в образце присутствуют несколько углеродных слоев. Для однозначного определения количества слоев необходимо привлечение дополнительных методик, например, просвечивающей электронной микроскопии. В настоящей работе исследуются морфологические характеристики углеродных покрытий, которые можно охарактеризовать как многослойный графен (небольшое количество атомных монослоев углерода). Нужно лишь отличить их от аморфного углерода и графита, для чего достаточно возможностей спектроскопии КРС.

Таблица 1. Характеристики пиков спектров КРС, полученных на образцах фольги Ni и таблетки нанопорошка Ni

Подложка	Положение пика $2D$, cm^{-1}	Полуширина пика $2D$, cm^{-1}	I_{2D}/I_G
Фольга	2710	77–80	0.4–0.7
Таблетка			
Серые области	2710	75	1.07–3.1
Белые области	2690	45	3

Для таблетки получена карта распределения интенсивности пика $2D$ ($2700\,\text{cm}^{-1}$) по поверхности исследуемой области образца (выделена черным прямоугольником), характеризующая распределение количества углеродных слоев (рис. 3). Светлые участки здесь соответствуют серым областям на поверхности, спектры на них показывают высокие пики G и $2D$, соотношение их высот соответствует многослойному графену. Темные участки карты распределения максимумов интенсивности $2D$ соответствуют спектрам с меньшими интенсивностями всех пиков, но соотношение между G и $2D$ соответствует больше двуслойному графену. Итак, в более светлых областях карты — больше слоев углерода. Карта иллюстрирует неоднородное распределение количества слоев по поверхности образца. Областей с двуслойным графеном больше. Причиной неоднородности может быть изменение формы таблетки в процессе спекания наночастиц, поскольку, ввиду малого размера образца, обтекание его газовой смесью было равномерным. Кроме того, может влиять и геометрия наночастиц, поверхность которых, за счет очень малого размера, сильно отличается от планарных поверхностей стандартных подложек.

На этой серии образцов показано, что на наночастицах никеля возможен синтез многослойного графена, причем количество слоев в среднем меньше, чем для фольги, служившей реперным образцом. Это можно объяснить малым объемом наночастицы, что приводит к растворению в ней небольшого количества углерода. Выделяясь при охлаждении на поверхности (достаточно большой в случае наночастицы), это количество должно сформировать меньшее количество слоев, чем в случае массивного образца. Подбирая параметры синтеза (время выдержки, температура, соотношение потоков газов), можно добиться и формирования графена. Получаемые оболочки обладают высоким структурным совершенством, о чем свидетельствует отсутствие пика D на спектрах.

Но остается проблема спекания нанокристаллического порошка никеля при высоких температурах, необходимых для синтеза. Эта проблема будет актуальной и для других переходных металлов, способных к формированию углеродных пленок в процессе химического осаждения из газовой фазы. Для ее решения было предложено использовать смесь нанопорошков никеля и оксида алюминия $Ni + Al_2O_3$. Оксид алюминия был выбран по следующим причинам. Во-первых, высокая

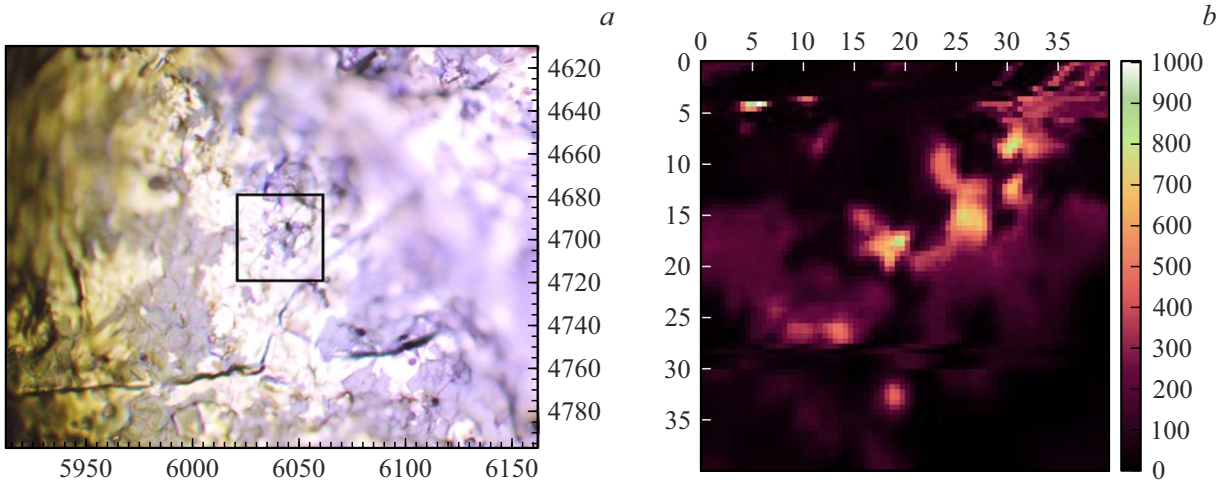

Рис. 3. *a* — оптическая микрофотография поверхности таблетки Ni ($180 \times 250\,\mu m^2$), указан исследуемый участок; *b* — карта распределения интенсивности пика 2*D* в точках этого участка.

температура плавления (выше 2000 °C) исключает возможность спекания наночастиц оксида и препятствует спеканию наночастиц никеля. Во-вторых, оксида алюминия также способен формировать углеродную пленку на поверхности, хотя и обладает значительно более слабой каталитической активностью. Сначала была проверена возможность синтеза углеродного покрытия на наночастицах Al_2O_3.

2.2. Подложка и нанопорошок Al_2O_3

Спектр КРС для сапфировой подложки после синтеза (рис. 4) подтверждает, что на ее поверхности сформировалось углеродное покрытие с переменным числом монослоев и с высокой плотностью структурных дефектов. Пиков, соответствующих аморфному углероду, не наблюдается. Результаты анализа пиков спектра

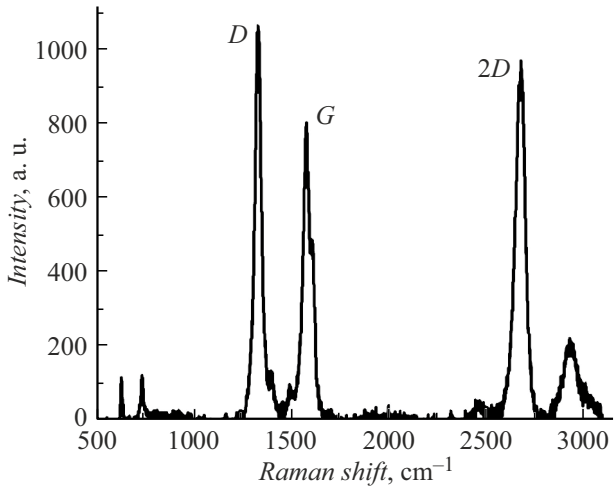

Рис. 4. Спектр КРС для образца углеродной пленки, синтезированной на подложке Al_2O_3.

Таблица 2. Параметры разложения пиков спектра КРС для графена на сапфире с использованием функции Лоренца

Положение пика *G*, cm^{-1}	I_D/I_G	Положение пика 2*D*, cm^{-1}	Полуширина пика 2*D*, cm^{-1}	I_{2D}/I_G
1582	~ 1.3 высокая плотность дефектов	2676	63	~ 1.2 $\sim 2-3$ слойный графен

посредством их аппроксимации функцией Лоренца приведены в табл. 2.

На частицах нанопорошка Al_2O_3 также сформировалось аналогичное покрытие, что подтверждается спектром КРС (рис. 5). Соотношение интенсивностей пиков 2*D* и *G* свидетельствует о наличии 2–3 углеродных монослоев. Большая полуширина пиков, высокий пик *D* и появление пика *D′* (рядом с пиком *G*) обусловлены большим количеством структурных дефектов. Углеродная пленка на сапфире формируется, образуя множество зародышей, которые увеличиваются и соединяются друг с другом, что приводит к возникновению большого количества межзеренных границ [23]. Они являются основным источником дефектов атомной решетки монослоев. Степень дефектности зависит от плоскости, в которой вырезана подложка [24], но в нанопорошках могут присутствовать любые возможные ориентации поверхности, причем ребра между гранями также являются источником дефектов. В общем случае, на них могут возникать и зародыши аморфного углерода, но в наших образцах они не наблюдаются. Это свидетельствует о правильном выборе величины потока водорода в процессе синтеза, которого хватает для разрушения аморфного углерода. В работе [24] также показано, что можно немного

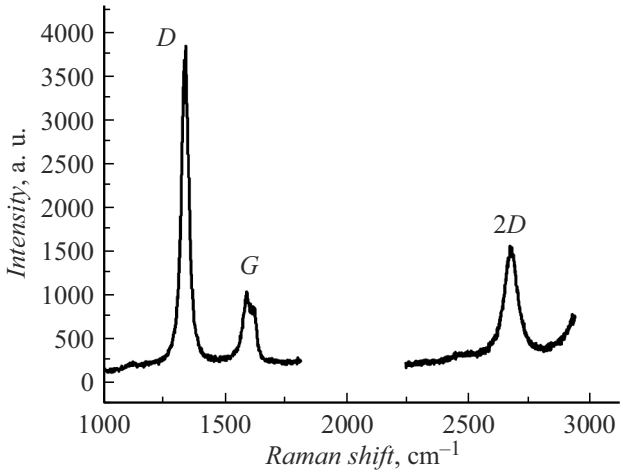

Рис. 5. Спектр КРС для образца нанокристаллического порошка Al_2O_3 с углеродным покрытием.

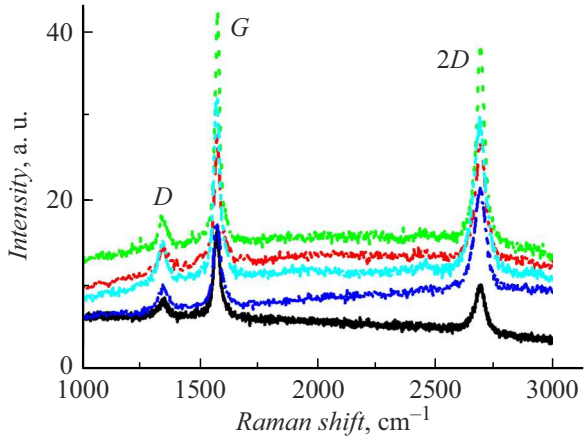

Рис. 6. Спектры КРС для образца из смеси нанокристаллических порошков $Ni + Al_2O_3$ с углеродным покрытием. Разные кривые соответствуют различным точкам на образце.

понизить дефектность углеродной пленки на сапфировой подложке, если увеличить температуру синтеза.

2.3. Смесь нанопорошков $Ni + Al_2O_3$

Спекания данного образца в процессе синтеза углеродного покрытия не произошло. Спектры КРС в нескольких точках приведены на рис. 6.

Соотношения высот пиков $2D$ и G на представленных спектрах соответствуют преимущественно многослойному графену. В некоторых точках количество слоев достигает 4–5. В отличие от рассмотренного ранее нанопорошка чистого никеля здесь появляется слабый пик D ($\sim 1350\,\text{cm}^{-1}$), который свидетельствует о наличии дефектов в атомной решетке углеродных слоев. Таким образом, добавление наночастиц сапфира Al_2O_3 незначительно ухудшает качество покрытия и увеличивает количество слоев, но при этом предохраняет нанокристаллический порошок от спекания.

При проведении рентгеновской диагностики порошка после синтеза было обнаружено, что произошло частичное восстановление оксида алюминия. Алюминий не выделился в чистом виде, а образовал фазу Ni_3Al. Предварительная оценка показала, что чистого никеля осталось не более 2% от исходного количества. Формирование фазы Ni_3Al происходит во время взаимодействия порошка с метаном, поскольку после простого отжига в водороде ее не наблюдается. Природа этого явления до конца не ясна и требует дальнейших детальных исследований. Пока следует отметить, что Al_2O_3 не подходит в качестве разделителя для нанопорошка Ni (хотя нами было проверено, что он не вступает в химическое взаимодействие с другими нанопорошками, не содержащими Ni, например, с порошком FeCo). В качестве альтернативы может быть предложен порошок наноалмаза. При использовании его в качестве разбавителя для наночастиц Ni результаты по синтезу и морфологии углеродных покрытий аналогичны изложенным выше, но в химическое взаимодействие он не вступает.

2.4. Ансамбль наночастиц на подложке

Часто эксперименты по синтезу графена и иных видов углеродных оболочек проводятся на ансамбле изолированных наночастиц на поверхности подложки. Этот подход заведомо исключает спекание, а также химические взаимодействия ввиду отсутствия порошка-разбавителя. Ранее [8,27] было показано, что в процессе химического осаждения углерода происходит разрыв тонкой эпитаксиальной пленки на отдельные частицы и покрытие синтезируется на этих частицах. Причиной кластеризации является расплавление или размягчение пленки и плохая смачиваемость диэлектрической подложки металлом.

Далее в тексте для краткости будем обозначать образцы по толщине исходной пленки пермаллоя. Например, „образец 15“ означает систему Al_2O_3//Py(15 Å)/C, где C — образовавшаяся на поверхности углеродная наноструктура.

Были проведены рентгеновские исследования рассматриваемых образцов. Использовались методы рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифракции в скользящем пучке. Измерения проводились на лабораторном рентгеновском дифрактометре Empyrean (Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург). Используемое излучение — линия CoK_α, средневзвешенная длина волны 1.79 Å.

Аттестация методом рентгеновской рефлектометрии исходных пленок пермаллоя показала хорошее структурное совершенство и близость реальных толщин пленок к заявленному значению. На всех рефлектометрических кривых (рис. 7, a) наблюдаются четкие осцилляции, что говорит о хорошей гладкости как поверхности пленки, так и границы с подложкой. Определенные экспресс-методом фурье-анализа толщины пленок приведены

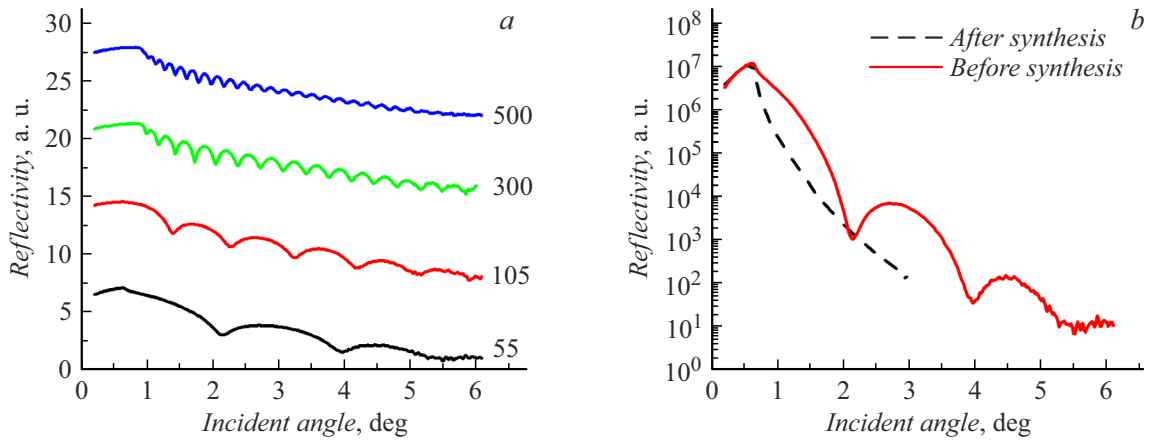

Рис. 7. Рефлектометрические кривые образцов Al_2O_3//Py(t Å): a — исходные пленки пермаллоя до синтеза углеродного покрытия (графики сдвинуты вдоль вертикальной оси для наглядности); b — сравнение кривых до и после синтеза углеродного покрытия на примере образца 55.

Таблица 3. Сравнение номинальных и определенных методом рентгеновской рефлектометрии толщин исходных пленок пермаллоя

Образец	Измеренная толщина, Å
55	50
105	105
300	290
500	475

в табл. 3 в сравнении с заявленными значениями. Видно, что различия не носят принципиального характера. Данные по образцу 15 не получены ввиду недостаточного количества материала для рентгеновского исследования.

При попытке провести рефлектометрическое исследование образцов после синтеза углеродного покрытия был обнаружен резкий спад интенсивности отражения без каких-либо осцилляций (рис. 7, b), что говорит о существенном увеличении шероховатости поверхности исследуемых пленок, связанной с образованием наночастиц.

На рентгеновских дифрактограммах в скользящем пучке видны достаточно интенсивные пики углерода (0004) на образцах 300 и 500 (рис. 8). Это свидетельствует о наличии кластеров или зерен многослойного графена либо графита. Характерный размер этих частиц, оцененный по полуширине пика, составляет ~ 30 Å.

На рис. 9 приведены оптические микрофотографии поверхности исследуемых образцов (размер области $190 \times 250\,\mu$m). Для образцов 15 и 55 поверхность выглядит гладкой, не имеет выраженных особенностей. Треугольные объекты являются дефектами подложки и не имеют отношения к углеродному покрытию. Для образцов 105, 300 и 500 наблюдается зернистость поверхности, которая свидетельствует об образовании

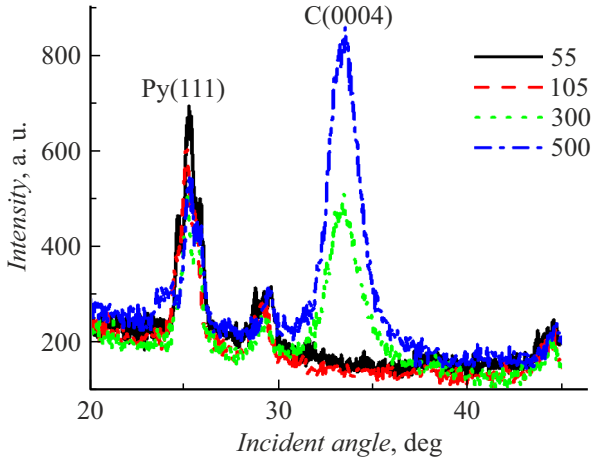

Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученные в скользящем пучке.

наночастиц. С увеличением толщины пермаллоя пятна становятся более четкими, а их распределение более равномерным. На образце 105 также видны крупные размытые темные области, природа которых не вполне понятна. По всей видимости, они являются особенностями исходной подложки Al_2O_3.

Был проведен анализ поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Прибор — атомно-силовой микроскоп Solver Next (Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург). В целях сравнения проводилось сканирование исходных пленок пермаллоя; пленок после отжига в водороде; пленок после синтеза графена (рис. 10).

Для исходных пленок АСМ изображения практически не меняются с толщиной. Хорошо видны „ступеньки“ вицинальной плоскости сапфира $(1\bar{1}02)$, которую еще обозначают, как r-плоскость. Они становятся слаборазличимыми для образца 500, что связано с большой

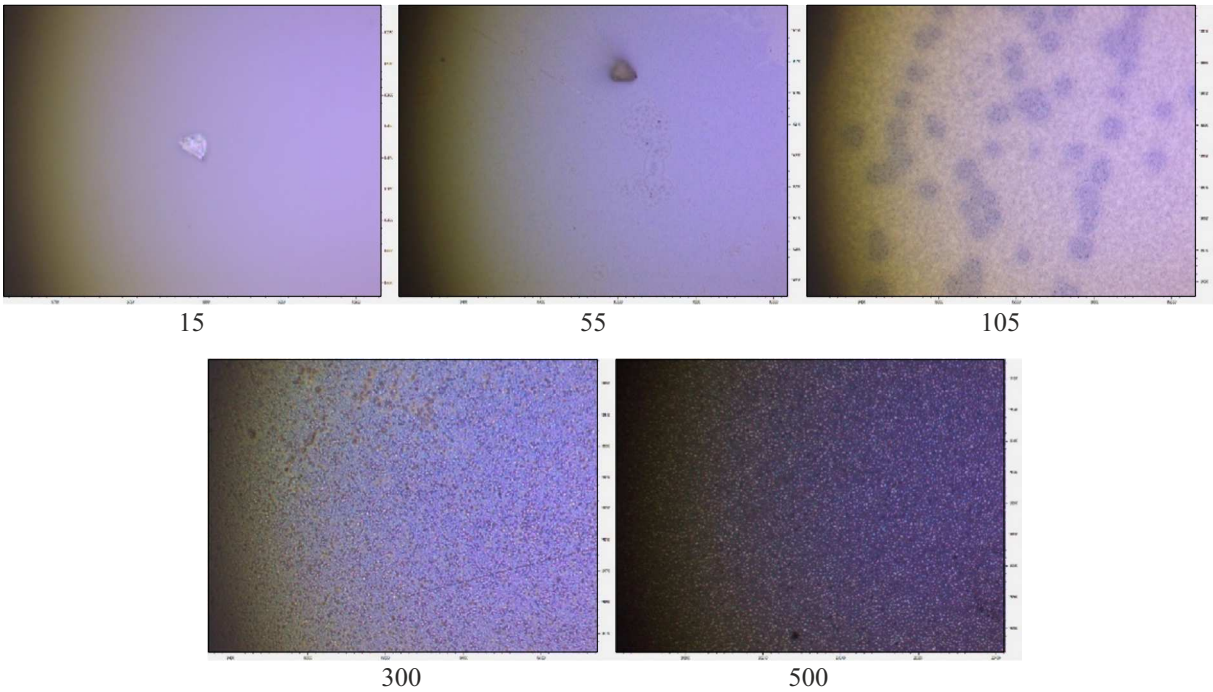

Рис. 9. Оптические микрофотографии поверхности исследуемых образцов.

толщиной слоя пермаллоя, который начинает сглаживать неровности сапфировой подложки. Несколько ярких точек слева на изображении для образца 55 являются загрязнениями, которые будут удалены в процессе отжига перед синтезом графена. Среднеквадратичная шероховатость поверхности примерно одинакова для всех образцов и составляет 0.4–0.5 nm. Профили поверхности представлены на рис. 11, *a*.

Для образца 15 после отжига картинка не испытывает существенных изменений, но можно заметить маленькие светлые точки, достаточно равномерно разбросанные по поверхности. Несколько увеличивается среднеквадратичная шероховатость поверхности, примерно до 0.5–0.6 nm. После синтеза углеродного покрытия на поверхности наблюдается множество мелких, равномерно распределенных круглых частиц. Они расположены настолько часто, что, по-видимому, сливаются друг с другом, но не образуют более крупные кластеры за счет разной высоты.

На рис. 11, *b* представлены профили поверхности пленок после отжига. Для образца 15 шероховатость настолько мала, что его профиль не виден на фоне остальных. Для образцов 55 и 105 пики, обусловленные наночастицами, имеют достаточно острую вершину, что может говорит о их близкой к сферической форме. Для образцов 300 и 500 на вершине пиков возникает плато, ширина которого сопоставима с высотой пика. Такое характерно уже для кубической формы частицы. Средние размеры полученных наночастиц, определенные по АСМ изображениям, сведены в табл. 4.

Итак, после отжига наблюдается кластеризация пленки, она образует множество частиц. Размеры частиц в среднем растут с увеличением толщины исходной пленки. При малых толщинах наночастицы имеют форму, близкую к сферической. Для больших толщин (300 и 500) некоторые частицы приобретают плоскую вершину. По мере роста частиц увеличиваются и расстояния между ними.

После синтеза углеродного покрытия частицы еще несколько увеличиваются в размерах, возрастает и высота, что связано с образованием на них углеродной пленки. Исключением является образец 500 (табл. 4), средняя высота частиц над поверхностью пленки для которого уменьшается после синтеза.

Пермаллой имеет кубическую гранецентрированную решетку. При кристаллизации миниатюрных капель они могут принимать форму, диктуемую симметрией решетки. Поэтому мы наблюдаем частицы квадратной и шестиугольной формы, в зависимости от ее ориентации. Если две частицы оказались рядом и слились в процессе роста, они могут образовать вытянутый шестиугольник. В случае недостаточности разрешающей способности микроскопа для различения углов, увидим круг или овал соответственно.

Спектры КРС для всех исследуемых образцов представлены на рис. 12.

Для образца 15 спектр получился сильно зашумленным и с пиками низкой интенсивности. Это связано с малой толщиной пленки пермаллоя. В соответствии с механизмом, описанным выше, такая пленка могла растворить лишь небольшое количество углерода, которое

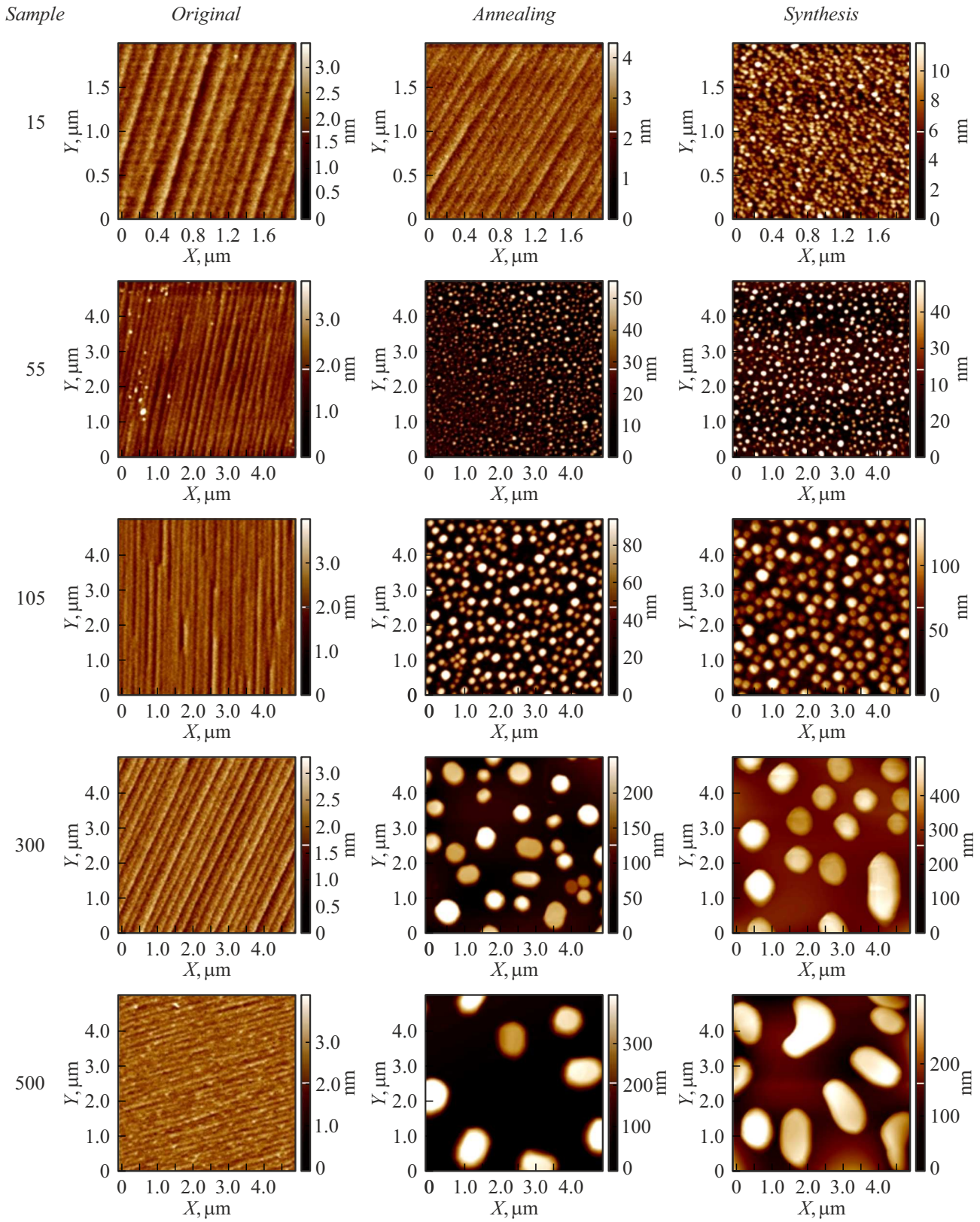

Рис. 10. Изображения поверхности исследуемых пленок, полученные методом АСМ. Размер изображений $5 \times 5\,\mu$m. Для образца 15 размер составляет $2 \times 2\,\mu$m.

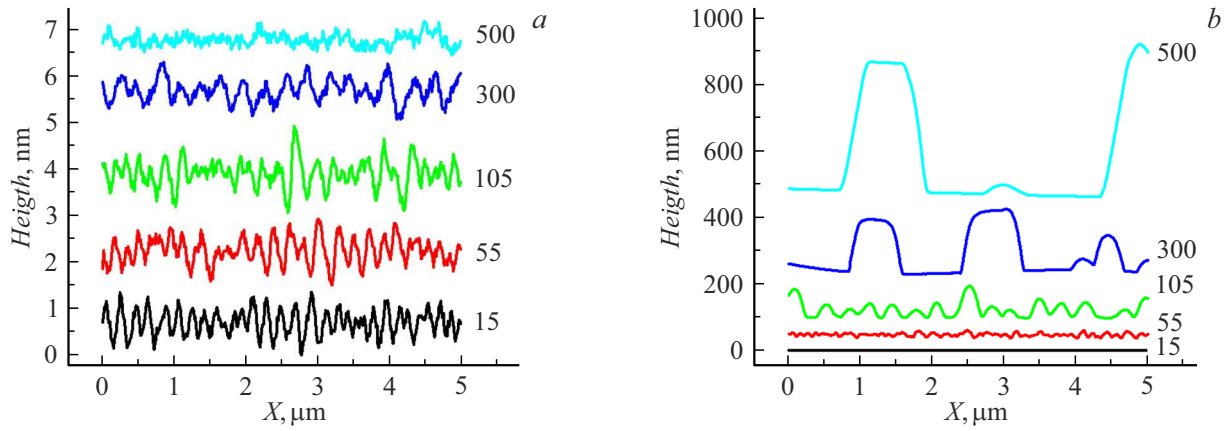

Рис. 11. Профили поверхности подложек Al_2O_3//Py до отжига (a) и после отжига (b).

Таблица 4. Усредненные характеристики наночастиц, образовавшихся на различных этапах синтеза

Образец	После отжига			После синтеза		
	Форма	Размеры, nm	Высота, nm	Форма	Размеры, nm	Высота, nm
15	Частицы не наблюдаются			Круги	45–60	2.5
55	Круги	65–140	12	Круги	80–160	14
105	Квадраты	70–230	27	Квадраты	250–350	31
300	Круги, вытянутые шестиугольники	600 × 800	69	Шестиугольники	900 × 1500	90
500	Овалы, вытянутые шестиугольники	800 × 1300	110	Овалы, прямоугольники	1100 × 1700	89

затем было выделено на поверхности при охлаждении. Малое количество углерода на поверхности, в свою очередь, привело к слабому сигналу КРС. Тем не менее на спектре различим пик G, что свидетельствует о наличии упорядоченного углеродного покрытия, а не аморфного. Пик $2D$ гораздо выше пика G, он широкий и состоит, как минимум, из двух компонент (возможно, из трех, но низкое соотношение „сигнал/шум“ не позволяет уверенно идентифицировать третью компоненту). Такой вид спектра характерен для многослойного графена [28] с достаточно сильной дефектностью. Учитывая малое количество материала, можно предположить, что многослойный графен образовал отдельные островки, между которыми расположен аморфный углерод или чистая пленка пермаллоя.

Спектр КРС для образца 55 имеет пик $2D$ той же высоты и структуры, что также позволяет сделать предположение о наличии многослойного графена. Пики G и D более высокие, что может быть обусловлено бóльшим количеством материала, по сравнению с образцом 15. Соотношение интенсивностей $I_D/I_G = 1.34$ ниже, чем для образца 15 ($I_D/I_G = 1.97$), полученный многослойный графен менее дефектный. На пике G наблюдается слабая асимметрия, связанная с проявлением пика D', также описывающего дефектность углеродного покрытия.

На образце 105, как было показано выше, есть темные и светлые области, видимые на микрофотографии. Для каждого типа характерен свой вид спектра КРС. Спектры в темных областях в наибольшей степени соответствуют спектрам многослойного нанографена или нанографита [28], т.е. в этих областях должны были сформироваться графеновые „стопки“, имеющие нанометровые поперечные размеры и открытые края. В светлых областях образца 105 пики спектра имеют заметно большую интенсивность и соответствуют сильно дефектному многослойному графену.

Спектр образца 300 характеризуется отсутствием пика D и симметричностью пиков G и $2D$. На данной пленке сформировался многослойный (количество слоев больше 5) графен высокого структурного совершенства. Спектр от светлых областей образца 105 и спектр образ-

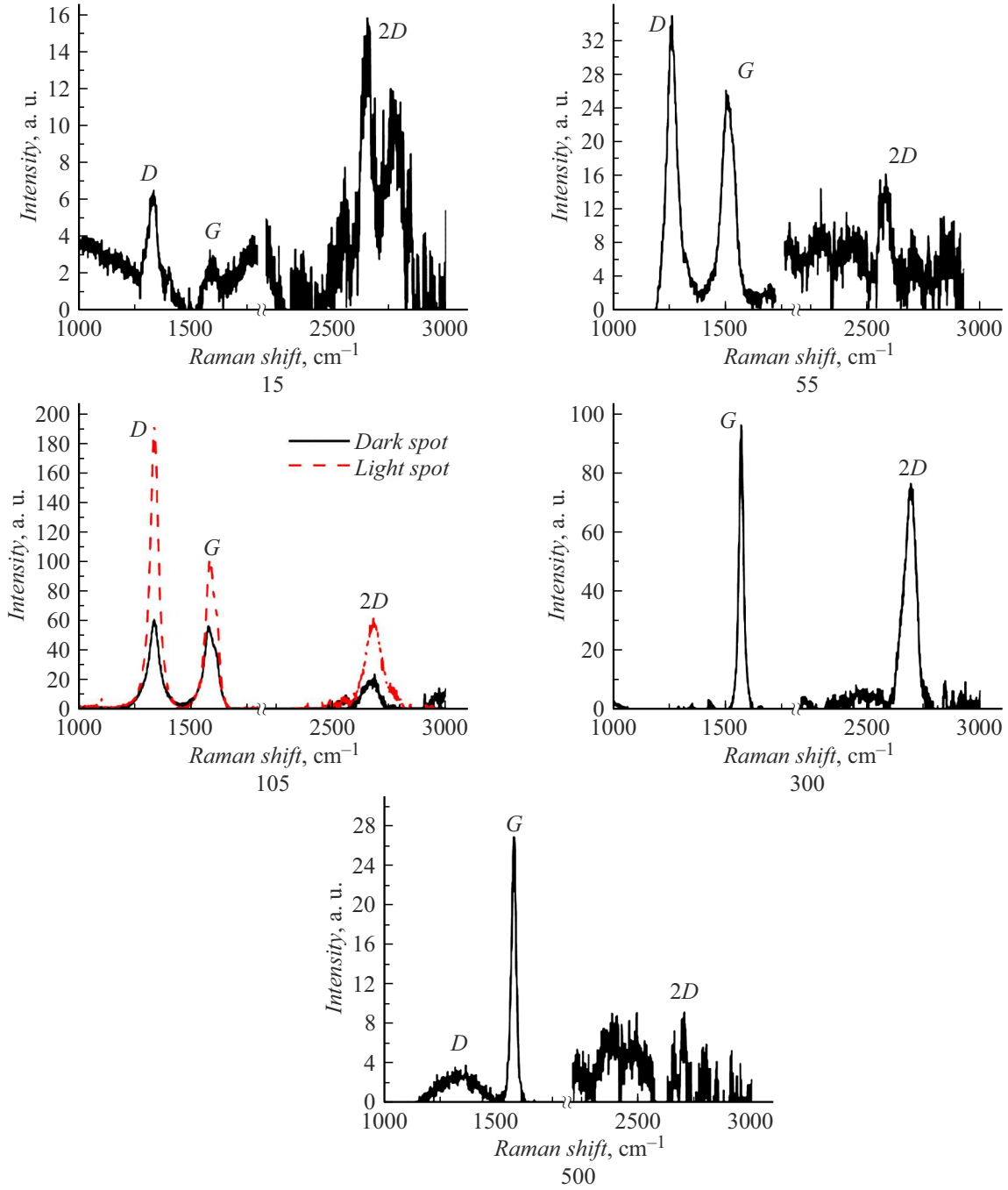

Рис. 12. Спектры КРС исследуемых образцов.

ца 300 дополнительно анализировались с использованием функции Лоренца, полученные параметры приведены в табл. 5. Спектр КРС для образца 500 соответствует графиту с небольшим количеством дефектов.

Углеродные слои „обертывают“ наночастицы на подложке, а в случае больших толщин исходных пленок заполняют и пространство между ними. Это следует из экспериментов по АСМ — для образцов 300 и 500 высота „фона“ (пространства между частицами) оказывается ненулевой по шкале микроскопа. Для этих же образцов рентгеновская дифракция в скользящем пучке обнаруживает четкий пик углерода, соответствующий плоскости (0004), параллельной поверхности подложки. Для систем с меньшей исходной толщиной такого пика не наблюдается. Отсюда можно сделать вывод, что многослойный графен (графит) присутствует в заметном количестве между частиц. Зародыши углерода, растущие на разных частицах, оказываются достаточно большими, чтобы сомкнуться. В случае образца 300 возможно также образование „висящего“ многослойного графена,

Таблица 5. Характеристики пиков спектров КРС для образцов 105 и 300

Образец	Положение пика G, cm^{-1}	FWHM пика $2D$, cm^{-1}	I_D/I_G	Положение пика $2D$, cm^{-1}	FWHM пика $2D$, cm^{-1}	I_{2D}/I_G
105	1585	63	~ 1.9 высокая плотность дефектов	2681	90 многослойный графен	~ 0.6 многослойный графен
300	1571	26	~ 0.01 очень низкая плотность дефектов	2689	74 многослойный графен	~ 0.8 многослойный графен

„опорами“ для которого служат островки, но данная гипотеза требует отдельной проверки. В ее пользу может свидетельствовать отсутствие пика D на спектре КРС данного образца, поскольку при соединении нескольких зародышей границы между ними должны увеличивать дефектность углеродных слоев.

Структурное совершенство покрытий демонстрирует некоторую зависимость от исходной толщины пленки. При малых толщинах получился многослойный графен с высокой плотностью дефектов. Это связано с его локализацией на частицах (соответственно существенным отклонением его геометрии от планарной) и наличием больших не закрытых углеродом площадей. При толщине 300 образуется практически бездефектное покрытие. Но при дальнейшем увеличении толщины и переходе многослойного графена в графит дефектность начинает слабо расти, что связано с соединением зародышей от различных частиц.

Заключение

Показано, что методом химического осаждения из газовой фазы возможно формирование углеродных оболочек, представляющих собой многослойный графен, как на металлических, так и на диэлектрических наночастицах (в форме насыпных порошков). В случае использования нанопорошков чистого никеля получается практически бездефектный многослойный графен. Используя смесь наночастиц „металл + диэлектрик“, можно предотвратить спекание, но в углеродных оболочках появляется небольшое количество структурных дефектов. Для никельсодержащих порошков оптимальным разбавителем является наноалмаз, для других видов подходит сапфир Al_2O_3.

Также проведен систематический анализ влияния размера наночастиц в ансамбле на подложке (т. е. влияния толщины исходной металлической пленки) на морфологические свойства образующегося на них углеродного покрытия. Показано, что при малых толщинах исходной пленки углеродное покрытие локализуется на частицах при больших — начинает заполнять и пространство между ними. Структурное совершенство покрытий в среднем выше для образцов с большей толщиной металлической пленки. Оптимальное значение толщины, обеспечивающее минимум дефектов, составляет ~ 300 Å. При одинаковых условиях синтеза для пленок с толщиной менее 500 Åпокрытие представляет собой многослойный графен, для 500 Å — графит. Формирования покрытия из аморфного углерода не произошло.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для ИФМ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Bedanta, W. Kleemann. J. Phys. D: Appl. Phys., **42** (1), 013001 (2009). DOI: 10.1088/0022-3727/42/1/013001
[2] O.V. Yazyev, L. Helm. Phys. Rev. B, **75** (12), 125408 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.125408
[3] L.F. Kiss, L. Bujdosó, D. Kaptás. J. Magn. Magn. Mat., **586**, 171217 (2023). DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171217
[4] S. Nakamae. J. Magn. Magn. Mat., **355**, 225 (2014). DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.12.018
[5] S. Sharma, R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye. Chem. Phys. Lett., **558**, 48 (2013). DOI: 10.1016/j.cplett.2012.12.003
[6] А.В. Елецкий, И.М. Искандарова, А.А. Книжник, Д.Н. Красиков. УФН, **181** (3), 233 (2011). [A.V. Eletskii, I.M. Iskandarova, A.A. Knizhnik, D.N. Krasikov. Phys. Usp., **54** (3), 227 (2011). DOI: 10.3367/UFNe.0181.201103a.0233]
[7] M. Zeng, Y. Liu, F. Zhao, K. Nie, N. Han, X. Wang, W. Huang, X. Song, J. Zhong, Y. Li. Adv. Funct. Mater., **26** (24), 4397 (2016). DOI: 10.1002/adfm.201600636
[8] Y. Liu, Y. Hu, J. Zhang. J. Phys. Chem. C, **118** (17), 8993 (2014). DOI: 10.1021/jp500751a

[9] M. Sarno, C. Cirillo, C. Scudieri, M. Polichetti, P. Ciambelli. Ind. Eng. Chem. Res., **55** (11), 3157 (2016). DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04499
[10] M. Sarno, C. Cirillo, P. Ciambelli. Chem. Eng. J., **246**, 27 (2014). DOI: 10.1016/j.cej.2014.02.014
[11] B. Zhong, A. Mateu-Roldán, M.L. Fanarraga, W. Han, D. Muñoz-Guerra, J. González, L.T. Weng, M.R. Ibarra, C. Marquina, K.L. Yeung. Chem. Eng. J., **435** (1), 134466 (2022). DOI: 10.1016/j.cej.2021.134466
[12] G. Zhao, S. Song, C. Wang, Q. Wu, Z. Wang. Anal. Chim. Acta, **708** (1-2), 155 (2011). DOI: 10.1016/j.aca.2011.10.006
[13] R.J. Fullerton, D.P. Cole, K.D. Behler, S. Das, F. Irin, D. Parviz, M.N.F. Hoque, Z. Fan, M.J. Green. Carbon, **72**, 192 (2014). DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.002
[14] A.H. Lu, W.C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bönnemann, F. Schüth. Chem. Commun., **1**, 98 (2005). DOI: 10.1039/B414146F
[15] В.А. Цурин, А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мысик, Н.Н. Щеголева, В.С. Гавико, В.В. Майков. ФТТ, **56** (2), 287 (2014). [V.A. Tsurin, A.Y. Yermakov, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, V.S. Gaviko, V.V. Maikov. Phys. Solid State, **56** (2), 287 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414020309]
[16] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, Е.С. Локтева, А.А. Мысик, С.А. Качевский, А.О. Туракулова, В.С. Гавико, В.В. Лунин. ЖФХ, **83** (7), 1338 (2009). [A.E. Ermakov, M.A. Uimin, E.S. Lokteva, A.A. Mysik, S.A. Kachevskii, A.O. Turakulova, V.S. Gaviko, V.V. Lunin. J. Phys. Chem. A, **83**, 1187 (2009). DOI: 10.1134/S0036024409070243]
[17] V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova, M.A. Uimin, A.A. Mysik, N.N. Shchegoleva, A.Ye. Yermakov, E.Z. Kurmaev. J. Phys. Chem. C, **114** (51), 22413 (2010). DOI: 10.1021/jp106612b
[18] E. Butovsky, A. Irzh, B. Markovsky, A. Gedanken. New J. Chem., **36** (1), 155 (2012). DOI: 10.1039/C1NJ20627C
[19] E. Butovsky, I. Perelshtein, A. Gedanken. J. Mater. Chem., **22** (30), 15025 (2012). DOI: 10.1039/C2JM32528D
[20] А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Физматлит, М., 2007)
[21] P. Alvaredo, M. de Dios, B. Ferrari, E. Gordo. *European Congress and Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings* (Reims, France, 2015), p. 1.
[22] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S. Pei. Appl. Phys. Lett., **93** (11), 113103 (2008). DOI: 10.1063/1.2982585
[23] H.J. Song, M. Son, C. Park, H. Lim, M.P. Levendorf, A.W. Tsen, J. Park, H.C. Choi. Nanoscale, **4** (10), 3050 (2012). DOI: 10.1039/c2nr30330b
[24] Y. Ueda, J. Yamada, T. Ono, T. Maruyama, S. Naritsuka. Appl. Phys. Lett., **115** (1), 013103 (2019). DOI: 10.1063/1.5098806
[25] A. Dahal, M. Batzill. Nanoscale, **6** (5), 2548 (2014). DOI: 10.1039/c3nr05279f
[26] T. Alves, W.S. Mota, C. Barros, D. Almeida, D. Komatsu, A. Zielinska, J.C. Cardoso, P. Severino, E.B. Souto, M.V. Chaud. J. Mater. Sci., **59** (32), 14948 (2024). DOI: 10.1007/s10853-024-10061-4
[27] X. Zhang, S. Xu, S. Jiang, J. Wang, J. Wei, S. Xu, S. Gao, H. Liu, H. Qiu, Z. Li, H. Liu, Z. Li, H. Li. Appl. Surf. Sci., **353**, 63 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.084
[28] J.-B. Wu, M.-L. Lin, X. Cong, H.-N. Liu, P.-H. Tan. Chem. Soc. Rev., **47** (5), 1822 (2018). DOI: 10.1039/C6CS00915H