

Получение в плазме тлеющего разряда каталитических наночастиц никеля заданных размеров путём многократного повторения циклов намагничивания-осаждения

Р. В. Лапшин^{1,2}, П. В. Азанов^{1,2}, Е. П. Кириленко¹

¹ НИИ Физических проблем им. Ф. В. Лукина, проезд 4806, дом 6, Зеленоград, Москва, Россия

² Московский государственный институт электронной техники, проезд 4806, дом 5, Зеленоград, Москва, Россия

e-mail: rlapshin@yahoo.com, web: www.niifp.ru/staff/lapshin/

Предложен простой способ формирования каталитических наночастиц (КНЧ) никеля, позволяющий в определённых пределах управлять латеральными размерами и высотой получаемых наночастиц. Способ заключается в следующем: вначале производится осаждение наночастиц Ni путём бомбардировки Ni-мишени (99.99%) ионами Ag⁺ в плазме тлеющего разряда [1], затем образец извлекается из камеры и в течение нескольких часов намагничивается с помощью постоянного магнита в поле с индукцией 0.36 Тл, после чего снова производится осаждение наночастиц Ni. Процесс намагничивания-осаждения повторяется столько раз, сколько требуется для получения наночастиц заданного размера. В работе исследовалось влияние разных направлений намагничивания на размер наночастиц. В качестве подложки использовалась полированная поверхность Si(100).

Типичные параметры процесса осаждения КНЧ: давление аргона в рабочей камере около 0.35 тор, ток через плазму 4 мА, продолжительность 1 мин, расстояние до мишени 10 мм.

На Рис. 1а показано изображение наночастиц Ni контрольного образца, намагничивания которого между процессами осаждения не производилось. На Рис. 1б приводится изображение наночастиц Ni, образовавшихся после двух циклов намагничивания-осаждения. Изображения получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Смена™ ВВ (НТ-МДТ, Россия) на воздухе в режиме прерывистого контакта.

В таблице приведены: плотность (число частиц на мкм²), высота и диаметр основания изго-

товленных КНЧ. Поскольку измерения наночастиц Ni проводились разными кантилеверами, то диаметры наночастиц имеют разброс, связанный с разными радиусами кривизны и разными формами кончиков используемых зондов. Данное обстоятельство следует учитывать, анализируя изменение диаметра от цикла к циклу. При сканировании на АСМ использовались кремниевые кантилеверы с коэффициентом упругости ~12 Н/м и резонансной частотой 255 кГц (NSG10, НИИ Физических проблем, Россия).

Цикл	1	2	3	4
Плотность, мкм ⁻²	44, 31	31, 18	25, 20	21, 16
Высота, нм	1.8, 2.7	1.5, 5.1	3.0, 4.8	1.7, 5.1
Диаметр, нм	39, 48	22, 91	32, 60	47, 94

Плотность и средние геометрические размеры полученных КНЧ никеля. Первое значение соответствует контрольному образцу, второе – намагниченному (нормально поверхности).

Из представленных результатов следует, что благодаря намагничиванию в каждом последующем цикле осаждения к имеющимся наночастицам добавляется новая порция материала, тогда как при отсутствии намагничивания процесс стремится к некоторому равновесному состоянию, при котором новые наночастицы зарождаются, а полученные на предыдущей стадии исчезают.

Наблюдаемое равновесное состояние, по всей вероятности, достигается благодаря расположению подложки вблизи мишени. Из-за небольшого расстояния между мишенью и подложкой температура поверхности последней несильно отличается от температуры на поверхности мишени. Кроме того, при таком расстоянии до мишени кинетическая энергия нейтральных частиц – атомов Ni всё ещё остаётся достаточно высокой. Оба фактора приводят к уменьшению коэффициента прилипания атомов Ni к поверхности подложки, устанавливая таким образом состояние близкое к равновесному.

Предполагается, что намагничивание КНЧ в промежутках между осаждениями приводит

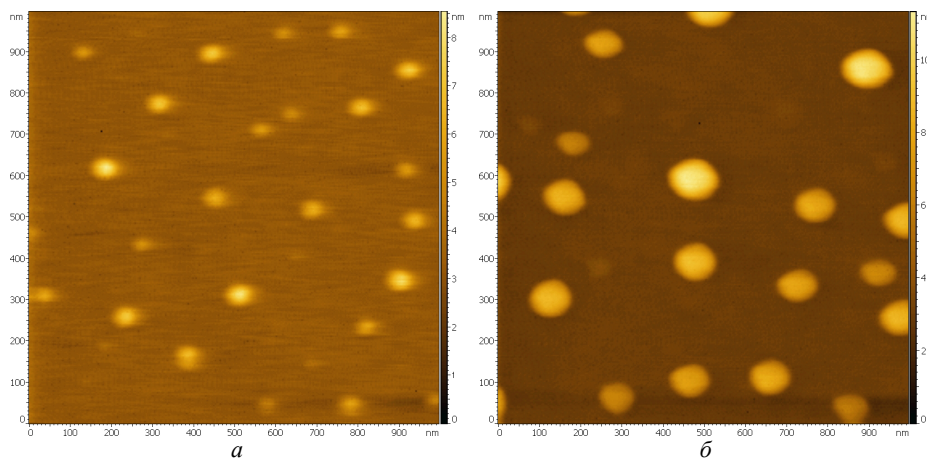


Рис. 1. Каталитические наночастицы никеля на полированной поверхности Si(100) после (а) трёх циклов осаждения (контрольный образец), (б) двух циклов намагничивания-осаждения (образец намагнитен в направлении нормали к поверхности). Изображения получены на атомно-силовом микроскопе.

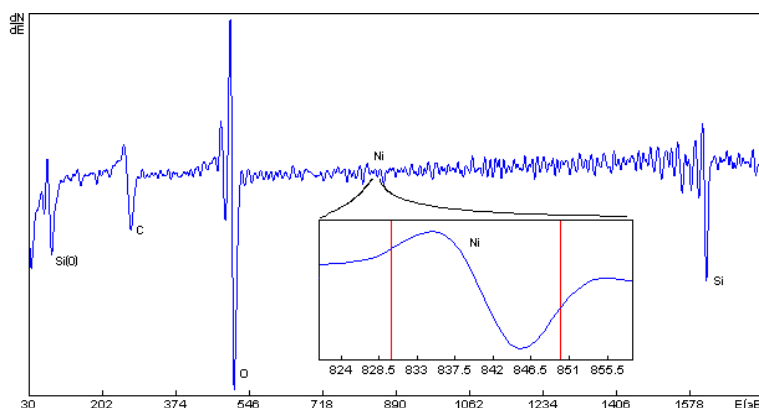


Рис. 2. Дифференциальный оже-спектр поверхности. Ускоряющая разность потенциалов 5 кВ. Разрешение по энергии 0.5 эВ. На вставке показан пик никеля 848 эВ, измеренный в режим высокой чувствительности (режим мультиплекс).

к появлению дополнительной силы, которая стремится привлечь к намагниченной частице Ni и удержать около неё зарождающиеся наночастицы Ni (кластеры), активно мигрирующие по поверхности подложки в процессе осаждения. Для проверки данного предположения образец намагничивался в разных направлениях. Наблюдающаяся в экспериментах независимость результатов формирования КНЧ от направления намагничивания указывает на правильность сделанного предположения.

В некоторых процессах намагничивания-осаждения зафиксирована дифференциация наночастиц Ni на условно мелкие, средние и крупные. Изменение геометрических размеров наночастиц в каждой группе от цикла к циклу имело разный характер. Так высота мелких частиц в пределах первых трёх циклов росла, после чего уменьшалась. Высота частиц среднего размера вначале возрастала и, достигнув определённого значения, далее практически не менялась. Высота крупных частиц возрастала.

Указанная дифференциация частиц, по видимому, связана с наличием на поверхности подложки трёх групп дефектов, на которых происходит первоначальное зарождение наночастиц. Такими дефектами могут являться, например, отличающиеся по высоте и величине латерального излома ступеньки vicинальной поверхности кремния.

Продолжительность осаждения в каждом цикле следует задавать небольшой (~1 мин), в противном случае из-за вызываемого плазмой размагничивания эффективность предложенного способа будет снижаться. При извлечении образца из камеры на поверхности КНЧ образуется естествен-

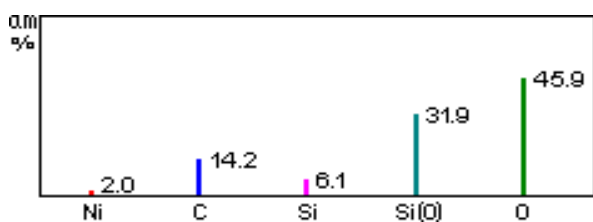


Рис. 3. Процентное содержание химических элементов на поверхности образца. Кремний представлен двумя оже-пиками. Наличие углерода связано с загрязнением.

ный окисел NiO, поэтому, строго говоря, получаемые данным способом наночастицы состоят из чередующихся слоёв Ni-NiO.

Анализ элементного состава исследуемых поверхностей, выполненный методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС), подтвердил то, что осаждаемые наночастицы являются наночастицами Ni. На Рис. 2 показан дифференциальный оже-спектр, полученный с области поверхности диаметром ~250 мкм. На Рис. 3 представлен процентный состав обнаруженных элементов. Осаждение наночастиц Ni на исследуемый образец производилось в течение 5 мин (остальные параметры соответствуют указанным выше).

Результаты оже-анализа позволяют утверждать, что наблюдаемые в АСМ наночастицы Ni (см. Рис. 1) лежат непосредственно на естественном окисле кремния, а не на тонкой плёнке Ni. Данное заключение основано на анализе пиков O, Si и Si(O). В случае сплошной плёнки Ni (или плёнки никеля, покрывающей значительные участки поверхности), даже имеющей толщину одного монослоя, регистрируемая интенсивность этих пиков была бы заметно меньше наблюдаемой (примерно в 3 раза) из-за сильного затухания оже-сигналов Si-92 эВ и Si(O)-78 эВ в этом слое. Большие амплитуды оже-сигналов от Si и O приходят от участков поверхности, расположенных между наночастицами Ni.

Ввиду малых размеров наночастиц Ni и, соответственно, слабого оже-сигнала от этих частиц (см. Рис. 2), сказать что-либо определённое по поводу кислорода, связанного с естественным оксидом NiO, не представляется возможным. Наличие пика углерода вызвано обычно имеющим место загрязнением поверхности образца углеводородами. Измерения оже-спектров выполнены на приборе РНН-660 (Perkin Elmer, США).

Изготовленные КНЧ никеля предназначены для синтеза углеродных наноструктур (УНС) методом плазмо-стимулированного химического осаждения из газовой фазы (ПСХОГФ) [1, 2].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-08-00252). Авторы признательны проф. Э. А. Полторацкому и проф. Э. А. Ильичёву за ценные советы, обсуждения и поддержку работы.

1. Лапшин, Р. В., Азанов, П. В., Ильичёв, Э. А. и др. Формирование в аргоновой плазме тлеющего разряда каталитических наночастиц никеля для низкотемпературного синтеза углеродных наноструктур // Тезисы докладов XIV международного симпозиума "Нанофизика и наноэлектроника". Нижний Новгород. 2010. Т. 2. С. 563-564 (www.niifp.ru/staff/lapshin/index.htm#formation2010).

2. Meuyappan, M. A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes // J. Phys. D. 2009. V. 42. № 213001. 15 p.