

PACS: 81.15.Gh, 81.07.–b, 61.46.–w, 52.40.–w, 61.05.C–

А.М. Прудников, Р.В. Шалаев, А.И. Линник, В.Н. Варюхин, М.И. Пасько

РОЛЬ УГЛЕРОДА В ФОРМИРОВАНИИ НАНОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК Ni–C

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2015 года

Наноструктурные гибридные Ni–C-пленки были выращены методом магнетронного распыления композитной графито-никелевой мишени. Атомная силовая микроскопия (АСМ) показала кластерный характер осаждения пленок на поверхность подложки. Мощность плазмы не превышала 20 W, давление буферного газа составляло 26 Pa. Относительно высокое давление в низкотемпературной магнетронной плазме позволило формировать нанокластеры типа ядро–оболочка Ni@C. При этом металлический никель является ядром, а углерод – оболочкой. Для определения роли углерода в формировании структуры и свойств нанокластеров Ni@C была выращена серия пленок, различающихся содержанием углерода, при постоянном времени роста без нагрева подложки. Было установлено, что намагниченность насыщения $4\pi M_s$ нанокластеров Ni@C резко падает при содержании углерода выше 30 at.%. Причиной является образование все более насыщенного твердого раствора углерода в никеле. При концентрации углерода выше 38 at.% в магнетронной плазме образуются аморфные нанокластеры Ni–C, которые и осаждаются на подложку. Увеличение температуры подложки и времени осаждения приводит к кристаллизации атомов Ni, а атомы C вытесняются на поверхность никелевого ядра, формируя массив элементов Ni@C.

Ключевые слова: гибридные материалы, нанокластеры типа ядро–оболочка, магнетронное напыление

Наноструктурні гібридні Ni–C-плівки було вирощено методом магнетронного розпилення композитної графіто-нікелевої мішені. Атомна силова мікроскопія (АСМ) показала кластерний характер осадження плівок на поверхню підкладки. Потужність плазми не перевищувала 20 W, тиск буферного газу становив 26 Pa. Відносно високий тиск у низькотемпературній магнетронній плазмі дозволив формувати нанокластери типу ядро–оболонка Ni@C. При цьому металевий нікель є ядром, а вуглець – оболонкою. Для визначення ролі вуглецю у формуванні структури й властивостей нанокластерів Ni@C було вирощено серію плівок, що розрізняються вмістом вуглецю, при постійному часі зростання без нагріву підкладки. Було встановлено, що намагніченість насичення $4\pi M_s$ нанокластерів Ni@C різко падає при вмісті вуглецю вище 30 at.%. Причиною є утворення все більш насиченого твердого розчину вуглецю в нікелі. При концентрації вуглецю вище 38 at.% в магнетронній плазмі утворюються аморфні нанокластери Ni–C, які і осідають на підкладку. Збільшення температури підкладки й часу осадження призводить до кристалізації атомів Ni, а атоми C витісняються на поверхню нікелевого ядра, формуючи масив елементів Ni@C.

Ключові слова: гібридні матеріали, нанокластери типу ядро–оболонка, магнетронне напилення

1. Введение

Углеродные наноматериалы обладают уникальными физическими и химическими свойствами [1,2]. В последние годы внимание привлекли так называемые гибридные наноматериалы с металлом, инкапсулированным в углеродную оболочку ($Me@C$) [3]. Углеродная оболочка, покрывающая ферромагнитный металл, не только обеспечивает ему защиту от механических повреждений, но и предохраняет его от окисления. Благодаря этому расширяются границы потенциального применения таких материалов [4]. Имеются две категории областей использования материала типа $Me@C$: 1) в качестве отдельного функционального элемента (наноразмерные источники электронов для электронной микроскопии и электронно-лучевой литографии, электрохимические датчики, функциональные сканирующие зонды и др. [5]); 2) в качестве объемного материала (изготовление микро- и наноэлектромеханических приборов [6], магнитных записывающих устройств, медицинская диагностика и «транспортировка» лекарственных средств в организме человека [7], наноконтейнеры для хранения металлических материалов [8] и др.).

Существует множество методов получения металлических материалов, покрытых углеродной оболочкой. Среди них: лазерная абляция, дуговой способ, химическое парофазное осаждение, напыление конденсацией из газовой фазы, плазмохимическое осаждение [9–11]. В данных методах в образованную углеродную фазу вводятся металлические наночастицы или кластеры, которые являются центрами зародышеобразования получаемых структур.

Перечисленные методы получения гибридных структур $Me@C$ в основном высокотемпературные. В настоящей работе предлагается метод магнетронного распыления, не требующий высоких температур. Его положительный фактор – сравнительно высокое давление буферного газа, которое приводит к образованию нанокластеров [12]. Применение композитной мишени позволяет получать нанокластеры типа ядро–оболочка. При этом металл является ядром, а углерод – оболочкой. С помощью этого метода возможно формирование наноклонарной структуры из нанокластеров $Me@C$ на подложке. Физические и химические свойства данных нанокластеров сильно зависят от структуры ядра и оболочки. Их химический состав и относительный размер позволяют контролировать предлагаемый метод [13,14].

В то же время следует отметить, что структурное и фазовое состояния нанообъектов со структурой металлическое ядро–углеродная оболочка изучены недостаточно.

Целью данной работы является получение никелевых ферромагнитных наночастиц и гибридных $Ni-C$ -пленок, защищенных углеродной оболочкой, и исследование их структуры, магнитных свойств и модификации при нагреве в процессе роста.

2. Образцы и методы исследования

Наноструктурные гибридные Ni–C-пленки выращивали методом магнетронного распыления композитной графито-никелевой мишени в атмосфере чистого аргона на подложках из покровного и кварцевого стекла. В качестве мишени применяли двухдисковую структуру, в которой на сплошной диск из графита накладывали никелевый диск с отверстиями. Плазму создавали при помощи магнетрона планарной конструкции с плоским катодом и кольцевым анодом. Мощность разряда магнетрона не превышала 20 W. Давление газа в камере составляло 26 Pa. Расстояние от подложки до катода 20 mm. Были выращены серии пленок системы Ni–C при варьировании концентрации углерода в диапазоне 10–50 at.% и температуры подложки T_s в диапазоне 30–300°C. Количественный анализ показал наличие в пленках кислорода и азота не более 1–2 at.%. Время роста пленок варьировали в широких пределах – от десятков секунд (при исследованиях процесса осаждения нанокластеров на поверхности подложки) до одного часа.

Подложки предварительно проходили двухступенчатую очистку в химически чистых этиловом, изопропиловом спиртах и парах изопропилового спирта. Финальную очистку поверхности подложки непосредственно перед процессом выращивания пленки осуществляли аргоновой плазмой тлеющего разряда.

Как уже отмечалось, предлагаемый метод отличают низкая температура плазмы и сравнительно высокое давление буферного газа при получении Ni@C-нанокластеров.

Морфологию поверхности пленок анализировали методами полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6490LV, а также атомной силовой микроскопии при помощи зондовой нанолaborатории Ntegra Aura. Относительное количество углерода и никеля в образцах определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3. Рентгеновский анализ полученных образцов проводили на установке ДРОН-3 в $Co K\alpha$ -излучении. Намагниченность насыщения материала пленок и ее зависимость от температуры измеряли с помощью индуктивно-частотной установки по изменению резонансной частоты $\Delta F \propto \Delta M = f(H)$ колебательного контура, в катушку которого помещали образец [15].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Роль углерода в формировании структуры и свойств нанокластеров Ni@C в магнетронной плазме

Повышенное давление буферного газа [12] по сравнению с его величинами, встречающимися в публикациях, очевидно, является условием возникновения кластеров в магнетронной плазме. С ростом давления буферного газа увеличивается время жизни магнетронной плазмы. Благодаря этому высокая

концентрация распыленных атомов реализуется в небольшой области расположения плазмы. При относительно невысокой температуре распыленных атомов создаются условия, при которых они могут образовывать химические связи. Процессы формирования кластеров из материала мишени начинают протекать уже в плазме. При этом буферный газ непрерывно прокачивается через зону разряда магнетрона. Скорость течения буферного газа мала по сравнению с тепловыми скоростями его атомов и атомов мишени и не оказывает влияния на концентрацию и распространение распыленных атомов. Кластеры, образовавшиеся из материала мишени и продуктов химического взаимодействия атомов мишени с буферным газом, осаждаются на подложке.

Также необходимо отметить, что расстояние от зоны формирования кластеров до подложки в несколько раз больше длины свободного пробега атомов буферного газа и атомов мишени. Следовательно, время жизни кластеров в свободном состоянии значительное, и это приводит к дополнительному взаимодействию между кластерами. Кроме того, возможно протекание химических реакций между кластерами и буферным газом.

Получены серии образцов наноструктурных гибридных Ni–C-пленок при различных параметрах низкотемпературной магнетронной плазмы (мощность, катодный ток, давление, концентрация компонентов плазмы, расстояние от подложки до катода и др.). Анализ этих результатов дал возможность определить оптимальные параметры низкотемпературной плазмы для формирования нанокластеров Ni–C размерами от 8 до 12 nm: мощность 20 W, давление 26 Pa, расстояние от подложки до катода 20 mm. Указанное давление примерно на порядок выше давления при магнетронном напылении в большинстве опубликованных работ.

Атомная силовая микроскопия позволяет исследовать динамику роста наноструктурных пленок и процессы зародышеобразования на поверхности подложки.

На рис. 1,а представлено АСМ-изображение поверхности пленки системы Ni–C после 10-секундного напыления. При изготовлении образцов были использованы подложки из полированного кварцевого стекла с шероховатостью 1 nm. На поверхности подложки видны характерные кластерные элементы с размерами порядка 10 nm, которые хаотически покрывают подложку. На свободных от кластеров участках хорошо видна подложка. При увеличении времени роста пленок до 30 s уже вся ростовая поверхность покрыта кластерными элементами (рис. 1,б). На рис. 1,в представлена поверхность пленки Ni–C после 5-минутного напыления. Поверхность практически равномерно заполнена кластерными элементами размерами от 8 до 15 nm. Толщина пленки ~ 50 nm, температура подложки ~ 30°C.

Таким образом, можно сделать вывод, что для системы Ni–C при данном магнетронном распылении процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер – на поверхность подложки осаждаются

уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

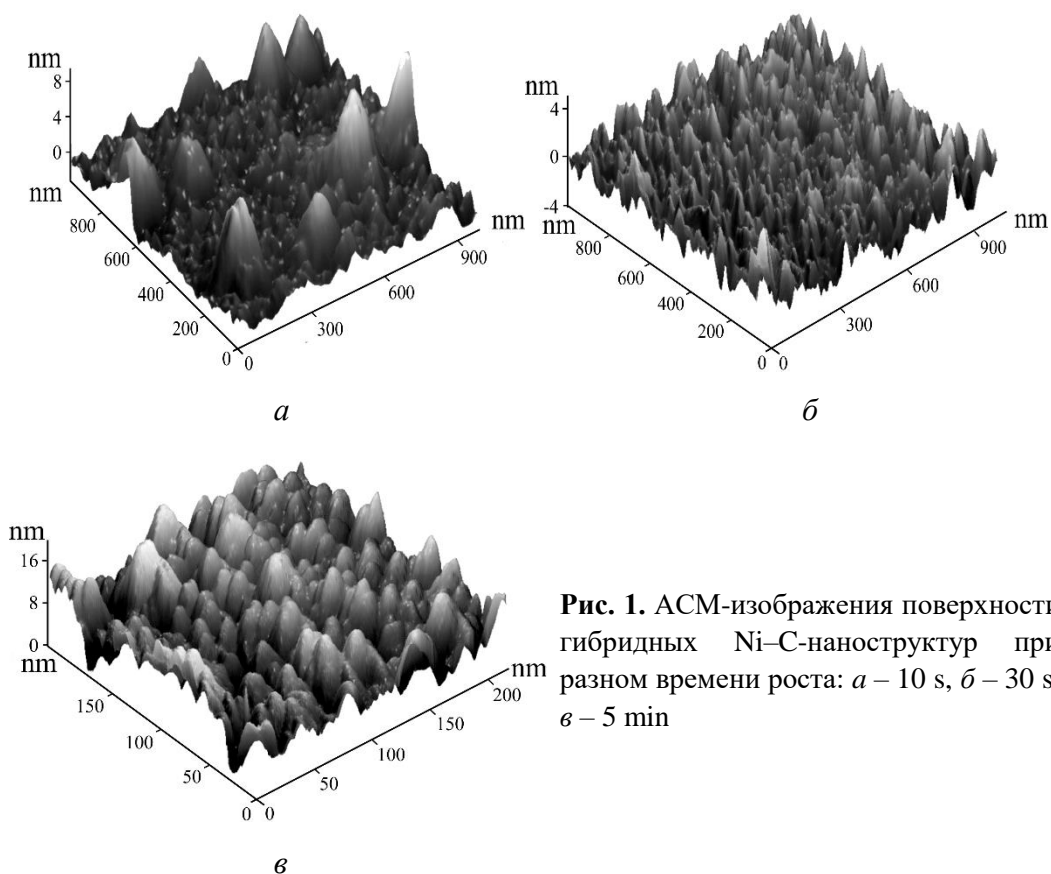


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности гибридных Ni–С-наноструктур при разном времени роста: *а* – 10 s, *б* – 30 s, *в* – 5 min

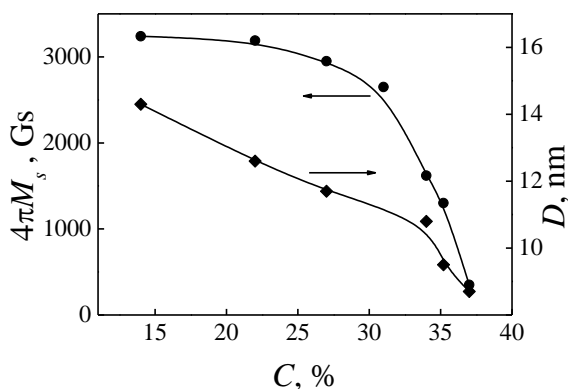


Рис. 2. Зависимость размера кристаллитов D и намагниченности насыщения $4\pi M_s$ от концентрации углерода C в нанокластерах Ni@C

Ni@C. Отметим, что зависимость намагниченности носит резко нелинейный характер – с увеличением концентрации углерода (≥ 30 at.%) $4\pi M_s$ очень

Для определения роли углерода в формировании структуры и свойств нанокластеров Ni@C была выращена серия пленок толщиной ~ 100 nm, различающихся содержанием углерода, при постоянном времени роста 10 min без нагрева подложки. На рис. 2 приведены зависимости размеров кристаллитов D (определены из уширения рентгеновских рефлексов) и намагниченности насыщения $4\pi M_s$ (измерена при комнатной температуре) от концентрации углерода в нанокластерах

быстро падает. При этом размер кристаллитов также уменьшается, но практически линейно. Экстраполяция кривой $4\pi M_s = f(C)$ на нулевое значение намагниченности дает значение $C = 37.5$ at.%, при котором пленка вообще не является магнитоупорядоченной. Размер кристаллитов составляет ~ 8 nm. Из рис. 2 также видно, что величина $4\pi M_s$ для исследованных пленок не превышает 3250 Gs, тогда как табличное значение $4\pi M_s$ для никеля составляет 6084 Gs.

Такое поведение $4\pi M_s$ в Ni@C-кластерах можно объяснить не только размерным эффектом, но и образованием твердого раствора углерода в никеле с увеличением параметра Ni-кристаллической решетки. При этом очевидно, что магнитное упорядочение в Ni@C-кластерах нарушается уже при достаточно большом их размере.

3.2. Формирование наноструктурных гибридных Ni@C-пленок на ростовой поверхности подложки

Методом низкотемпературного магнетронного осаждения Ni@C-нанокластеров со средним размером ядра в диапазоне от 8 до 12 nm на подложках из покровного стекла при температуре от 30 до 320°C при постоянном времени роста 10 min выращены плотные наноструктурные гибридные Ni–C-пленки.

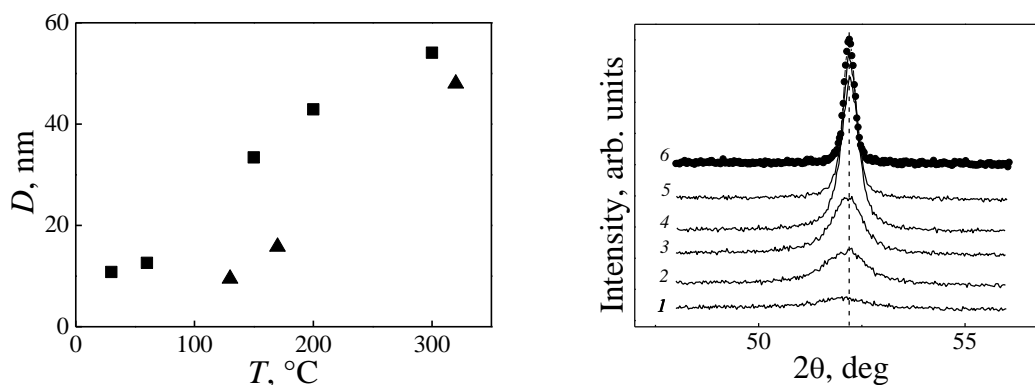


Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов D никеля Ni (111) от температуры подложки. Концентрация углерода в осаждаемых Ni@C-нанокластерах, at.%: ■ – 32, ▲ – 40

Рис. 4. Дифрактограммы пика Ni (111) наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, полученных при различных температурах подложки, °C: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 95, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 300. Концентрация углерода в осаждаемых нанокластерах ~ 30 at.%

На рис. 3 приведена зависимость размера кристаллитов D от температуры подложки для различных образцов. Первое, что обращает на себя внимание, – это увеличение размера кристаллитов с повышением температуры подложки. Тот факт, что после термообработки в процессе роста размер зерна D

увеличивается по сравнению с исходным состоянием нанокластеров, очевидно, свидетельствует о том, что в результате диффузионных процессов рост кристаллитов и/или их объединение в более крупные кристаллы происходит на горячей подложке. Однако следует отметить, что до температуры подложки $\sim 140^\circ\text{C}$ размер кристаллитов никеля соответствует размеру осаждаемых Ni@C-нанокластеров.

На рис. 4 представлены дифрактограммы наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, полученных при различных температурах подложки и с различной концентрацией углерода в осаждаемых нанокластерах. Концентрация углерода определена в синтезированных пленках на холодных подложках. Анализ дифрактограмм пленок показал, что в спектрах присутствуют линии, близкие к линиям ГЦК-решетки никеля ((111), (200), (220), (113)). Отличие заключается лишь в некотором уширении и сдвиге линий в сторону меньших углов. Сдвиг брэгговских рефлексов (таблица) прямо указывает на увеличение параметра ГЦК-решетки никеля, что подтверждает вывод о наличии твердого раствора углерода в никеле. Что касается уширения рефлексов, то это может свидетельствовать о сравнительно малом размере кристаллитов, из которых построены пленки. В рентгеновской дифракции не наблюдаются линии, отличные от линий никелевого кристаллита.

Таблица

Сдвиг брэгговских рефлексов Ni при различных температурах подложки

$T_s, ^\circ\text{C}$	30	60	95	150	200	300
Ni (111) 2θ , deg	51.974	52.015	52.110	52.216	52.209	52.200

Большое смещение рентгеновской линии указывает на высокую концентрацию углерода в нанокристаллитах никеля в предположении твердого раствора углерода в никеле. Внедрение атомов углерода в кристаллическую решетку никеля увеличивает ее параметр и соответственно ослабляет обменные взаимодействия. Этим объясняется резкое снижение магнитного момента Ni@C-кластеров при повышении концентрации углерода в их составе.

Формирование метастабильного твердого раствора Ni(C) и его последующий распад, вероятно, контролируются кинетическими параметрами (диффузия) и термодинамическими факторами (температура и размер наночастиц).

Размеры нанокластеров Ni@C, оцененные на основании данных АСМ, составляют от 8 до 12 nm, что совпадает с размерами кристаллитов никеля, оцененными по рентгеноструктурным данным. Из этого сопоставления можно заключить, что каждая частица Ni является монокристаллической.

На рис. 5 приведены изображения, полученные методом электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при различных температурах подложки. В первую очередь следует отметить уменьшение концентрации углерода при увеличении темпера-

туры подложки, а также появление пор при температуре 270°C. Мы предполагаем, что поры образуются при интенсивном выделении углерода в атмосферу в процессе роста пленки. С уменьшением содержания углерода в пленке наблюдается заметное изменение ее структуры. Как показано выше, при низкой (60°C) температуре подложки и концентрации углерода ≥ 38 at.% пленки являются аморфными и немагнитными со структурой, представленной на рис. 5,а.

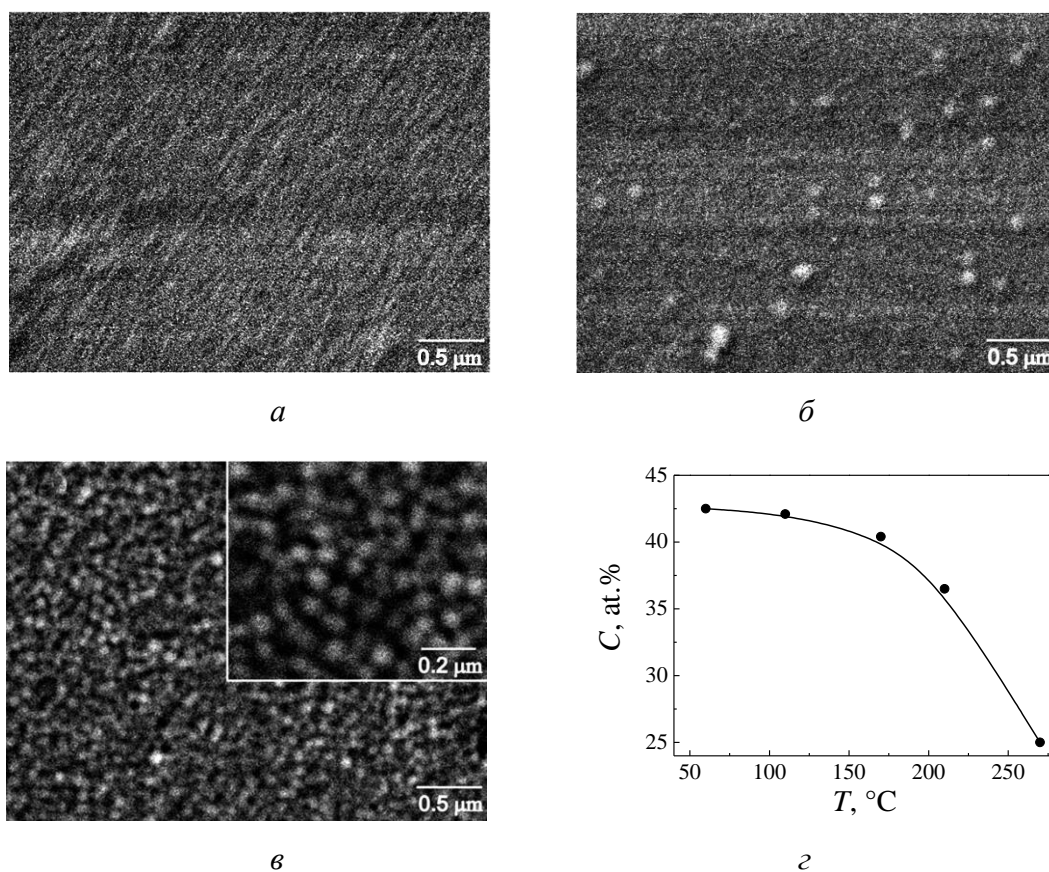


Рис. 5. ЭСМ-изображения наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при различных температурах подложки, °C: а – 60, б – 210, в – 270; г – зависимость концентрации углерода от температуры подложки

При снижении содержания углерода до 36 at.% (температура подложки 210°C) пленка имеет глобулярное строение с характерными размерами элементов ~ 10 –30 nm, которые объединены в агрегаты размерами до 150 nm (рис. 5,б). На поверхности наблюдаются наночастицы шарообразной формы, не имеющие кристаллографической огранки. Заметные отличия имеет пленка с 25 at.% углерода (температура подложки 270°C) (рис. 5,в) – она состоит из разделенных наноколонн диаметром 50–70 nm (как показано в работе [16]) с наличием пор между ними.

Таким образом, можно заключить, что в зависимости от параметров роста (концентрации углерода в нанокластерах, температуры нагрева подложки,

кластеризации потока и др.) кластеры способствуют процессам самоорганизации вещества на подложке: могут быть центрами нуклеации наноколонн, растущих перпендикулярно поверхности подложки, или обеспечивать глобулярный характер роста пленок.

На рис. 6 приведены ЭСМ-изображения наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при различных временах осаждения (температура подложки 250°C). В первую очередь следует отметить уменьшение концентрации углерода при увеличении времени осаждения. Кроме того, при этом изменяется структура пленок. При времени осаждения 10 min образуется глобулярная наноструктура (рис. 6,а). Однако уже после 30 min роста наноструктура заметно отличается и состоит из прилегающих друг к другу наноколонн с наличием пор между ними (рис. 6,б). При большем времени осаждения диффузионные процессы приводят к росту кристаллитов и/или их объединению в более крупные кристаллы с общей углеродной оболочкой, а также к существенному преобразованию структуры.

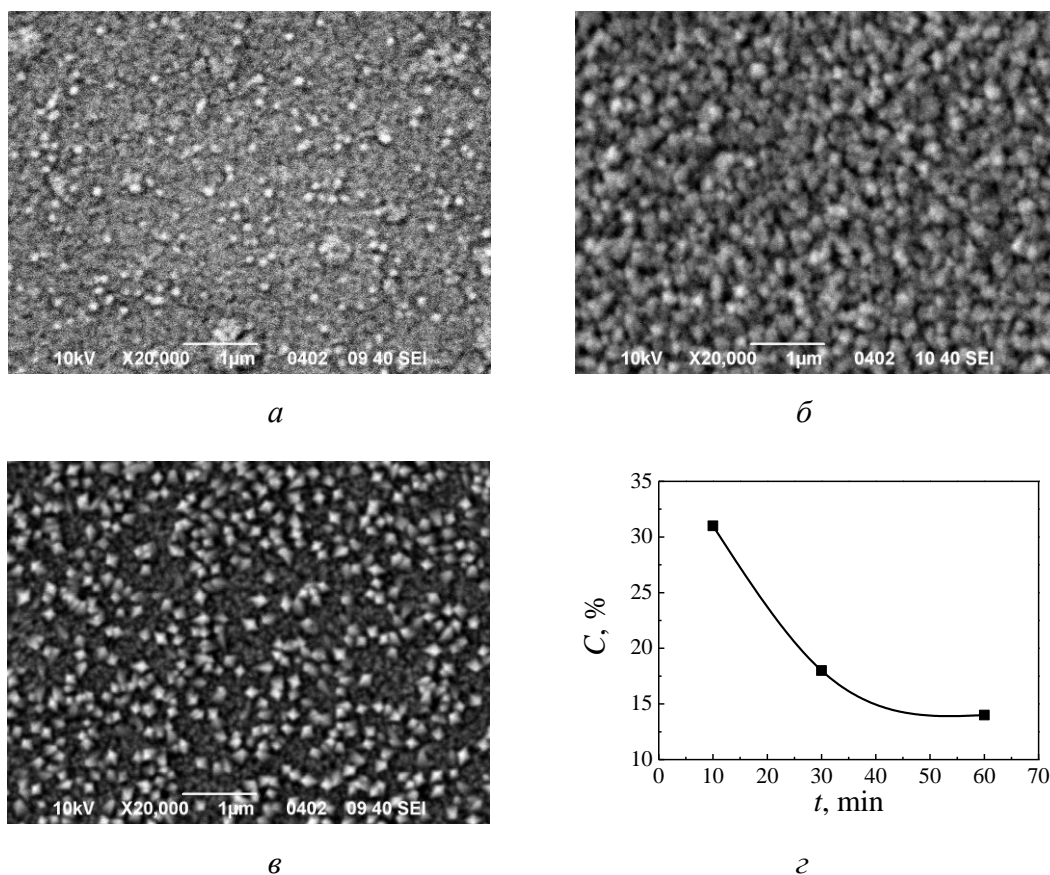


Рис. 6. ЭСМ-изображения наноструктурных гибридных Ni–C-пленок, выращенных при времени осаждения, min: а – 10, б – 30, в – 60; z – зависимость концентрации углерода от времени осаждения при температуре подложки 250°C

Следует отметить резкое (от 32 до 18 at.%) уменьшение концентрации углерода при увеличении времени осаждения с ростом намагниченности никелевых кристаллитов. В свою очередь, нанокolonны формируются в результате самоорганизации магнитных наночастиц на поверхности подложки при слабом молекулярном взаимодействии между наночастицами и подложкой и сильном взаимодействии между магнитными моментами наночастиц [17]. На рис. 6,в приведено изображение поверхности пленки, выращенной при времени осаждения 60 min. На поверхности наблюдаются наночастицы Ni–C, которые имеют кристаллическую огранку. Несмотря на высокую поверхностную плотность массива наночастиц Ni–C их агломерация не наблюдается, что свидетельствует о копуляции наночастиц Ni углеродом.

Таким образом, исследование процессов зародышеобразования на поверхности подложки показывает, что имеет место кластерный характер роста пленок системы Ni–C при магнетронном распылении – на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

Полученные результаты позволили выяснить структурное и фазовое состояние нанокластеров Ni@C и объяснить их магнитные свойства.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что нанокластеры Ni@C содержат в металлическом ядре кроме никеля (с примесью азота) также метастабильный твердый раствор Ni(C) и углеродную оболочку [18,19]. Твердый раствор Ni(C) может распадаться как в процессе синтеза нанокластеров, так и при последующем температурном росте наноструктур на подложке. Намагниченность нанокластеров Ni@C определяется несколькими факторами: наличием азота в структуре кристаллического никеля, размерным эффектом и образованием твердого раствора Ni(C). Последний вклад приводит к тому, что магнитное упорядочение исчезает уже при достаточно большом (~ 8 nm) размере кристаллитов.

В гибридных Ni–C-пленках нанокластеры Ni@C формируют нанокolonны [16]. Они формируются в результате самоорганизации магнитных наночастиц на поверхности подложки при слабом молекулярном взаимодействии между наночастицами и подложкой и сильном взаимодействии между магнитными моментами наночастиц [17].

При повышении температуры активно проходят распад метастабильного раствора Ni(C), сопровождающийся диффузией углерода как наиболее подвижного атома из никелевого кристаллита на поверхность частицы, а также удаление углерода из образца. Степень распада твердого раствора зависит от температуры и времени пребывания наночастиц при температуре, при которой твердый раствор является неустойчивым.

При концентрации углерода в плазме выше 38 at.% формируются гибридные пленки Ni–C, в которых отсутствует ферромагнитный момент. Это позволяет сделать вывод о том, что в магнетронном разряде из материала ми-

шени образуются аморфные нанокластеры размерами ~ 10 nm, представляющие собой совокупность атомов Ni и C, которые в дальнейшем осаждаются на подложку.

При более высоких температурах подложки и длительном времени осаждения диффузионные процессы приводят к росту Ni-кристаллитов и/или их объединению в более крупные кристаллы с общей углеродной оболочкой.

4. Выводы

Методом магнетронного распыления композитной графито-никелевой мишени выращены наноструктурные гибридные Ni–C-пленки. Исследования методами атомной силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии показали, что процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер – на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что нанокластеры Ni@C содержат в металлическом ядре кроме никеля также метастабильный пересыщенный твердый раствор Ni(C) и углеродное покрытие – оболочку.

Установлено, что при концентрации углерода выше 38 at.% в магнетронном разряде из материала мишени образуются аморфные нанокластеры размерами ~ 10 nm, представляющие собой совокупность атомов Ni и C, которые и осаждаются на подложку. При увеличении температуры подложки и времени осаждения атомы Ni в этих кластерах начинают кристаллизоваться, а атомы C вытесняются на поверхность кристаллизующегося ядра и образуют аморфную углеродную оболочку, формируя, таким образом, самоорганизованный массив элементов типа ядро–оболочка.

1. *D.A. Gómez-Gualdrón, J.M. Beetge, P.B. Balbuena*, J. Phys. Chem. **C117**, 12061 (2013).
2. *D. Cheng, W. Wang, S. Huang*, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 356217 (2007).
3. *V. Sunny, D.S. Kumar, Ya. Yoshida, M. Makarewicz, W. Tabis, M.R. Anantharaman*, Carbon **48**, 1643 (2010).
4. *A.A. Mel El, E. Gautron, B. Angleraud, A. Granier*, Carbon **49**, 4595 (2011).
5. *A.V. Melechko, V.I. Merkulov, T.E. McKnight, M.A. Guillorn, K.L. Klein, D.H. Lowndes, M.L. Simpson*, J. Appl. Phys. **97**, 041301 (2005).
6. *R. Vajtai, B. Wei, Z. Zhang, Y. Jung, G. Ramanath, P. Ajayan*, Smart Mater. Struct. **11**, 691 (2002).
7. *S. Sacanna, L. Rossi, D.J. Pine*, Journal of the American Chemical Society **134**, 6112 (2012).
8. *Gy.J. Kovács, A. Koós, G. Bertoni, G. Sáfrán, O. Geszti, V. Serin, C. Colliex, G. Radnóczy, J. Appl. Phys.* **98**, 034313 (2005).
9. *V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson*, Appl. Phys. Lett. **80**, 476 (2002).

10. *D. Navas, M. Hernandez-Velez, M. Vazquez, W. Lee, K. Nielsch*, Appl. Phys. Lett. **90**, 192501 (2007).
11. *G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, R. Ferrando*, Phys. Rev. Lett. **93**, 105503 (2007).
12. *P.V. Kashtanov, B.M. Smirnov, R. Hippler*, Physics-Uspekhi **50**, 455 (2007).
13. *A.S. Ferlauto, F. Alvarez, F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim*, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials **20–21**, 700 (2004).
14. *V.R. Galakhov, A.S. Shkvarin, A.S. Semenova*, J. Phys. Chem. **C114**, 22413 (2010).
15. *V.T. Dovgii, A.I. Linnik, V.P. Pashchenko, V.N. Derkachenko, V.K. Prokopenko, V.A. Turchenko, N.V. Davydeiko*, Technical Physics Letters **29**, 610 (2003).
16. *A.I. Linnik, A.M. Prudnikov, R.V. Shalaev, V.N. Varyukhin, S.A. Kostyrya, V.V. Burkhovetski*, Technical Physics Letters **38**, 499 (2012).
17. *S. Kinge, M. Crego-Calama, D. Reinhoudt*, ChemPhysChem **9**, 20 (2008).
18. *Gy.J. Kovács, I. Bertóti, G. Radnóczy*, Thin Solid Films **516**, 7942 (2008).
19. *G. Abrasonis, T.W.H. Oates, Gy.J. Kovács, J. Grenzer, P.O.A. Persson, K.-H.H. Heinig, A. Martinavičius, N. Jeutter, C. Baetz, M. Tucker, M.M.M. Bilek, W. Möller*, J. Appl. Phys. **108**, 043503 (2010).

A.M. Prudnikov, R.V. Shalaev, A.I. Linnik, V.N. Varyukhin, M.I. Pas'ko

CARBON ROLE IN FORMATION OF THE NANOSTRUCTURE AND THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE HYBRID Ni–C FILMS

The nanostructured hybrid Ni–C-films have been grown by magnetron sputtering of a composite graphite-nickel target. Atomic force microscopy (AFM) has shown the clustered nature of film deposition on the substrate surface. The plasma power did not exceed 20 W, the buffer gas pressure was 26 Pa. A relatively high pressure in the low-temperature plasma magnetron allowed formation of the Ni@C nanoclusters of the core–shell type. The metallic nickel was the core and the carbon was the shell. To determine the role of carbon in the formation of the structure and the properties of the Ni@C nanoclusters, a series of films differing in the carbon content was grown at the same growth time and without the substrate heating. It was found that the saturation magnetization $4\pi M_s$ of the Ni@C nanoclusters dropped drastically when the carbon content exceeded 30 at.%. The reason was the formation of an increasingly saturated solid solution of carbon in nickel. When the carbon concentration became higher than 38 at.%, the Ni–C amorphous nanoclusters were formed in the magnetron plasma which were deposited on the substrate. The increase of the substrate temperature and the deposition time resulted in crystallization of the Ni atoms. The C atoms became displaced on the surface of the nickel core, forming an array of the Ni@C elements.

Keywords: hybrid materials, nanoclusters of the core–shell type, magnetron sputtering

Fig. 1. Surface AFM-images of the hybrid Ni–C nanostructures at different growth time: *a* – 10 s, *b* – 30 s, *c* – 5 min

Fig. 2. Carbon concentration *C* dependence of the crystallite size *D* and saturation magnetization $4\pi M_s$ in the Ni@C nanoclusters

Fig. 3. The substrate temperature dependence of the nickel crystallite size D . Carbon concentration in the deposited Ni@C-nanoclusters, at.%: ■ – 32, ▲ – 40

Fig. 4. Diffractograms of the peak of Ni (111) of the hybrid nanostructured Ni–C-films prepared at different substrate temperatures, °C: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 95, 4 – 150, 5 – 200, 6 – 300. The carbon concentration in the deposited nanoclusters ~ 30 at.%

Fig. 5. SEM-images of the hybrid nanostructured Ni-C-films prepared at different substrate temperatures, °C: a – 60, b – 210, c – 270; d – the substrate temperature dependence of the carbon concentration

Fig. 6. SEM-images of the hybrid nanostructured Ni–C-films prepared at different deposition time, min: a – 10, b – 30, c – 60; d – the deposition time dependence of the carbon concentration at the substrate temperature of 250°C