

**Сламия М. *, Жұмадилов Р., Досболаев М.Қ.,
Ертаев О.А., Рамазанов Т.С.**

Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана,
әл-Фараби ат. Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.,
*e-mail: s.mauletbek@gmail.com

МОДИФИКАЦИЯЛАНҒАН МАГНЕТРОНДЫҚ ТОЗАҢДАНДЫРУ ӘДІСІМЕН МЫС НАНОБӨЛШЕКТЕРІН ӨСІРУ

Қазіргі таңда наноматериалдар өздерінің ерекше қасиеттері мен қолдану аясының кеңдігіне байланысты жан-жақты зерттелуде. Мыс нанобөлшектері химиялық, физикалық, катализдік, антибактериалық және жылу-өткізгіштік қасиеттеріне байланысты оларды медицина, электроника, энергетикада және т.б. салаларда қолдану үлкен қызығушылықтар тудырады. Мыс нанобөлшектерін синтездеу Ag, Au және Pt сияқты асыл металдармен салыстырғанда экономикалық тұрғыдан тиімді. Химиялық қалпына келтіру, микроэмульсия әдісі, электролиттік синтез, золь-гель әдісі, бу фазасынан вакуумды тұндыру және т.б. сияқты мыс нанобөлшектерін синтездеудің әр түрлі әдістері бар. Нано және макробөлшектерді алудың эффективті әрі таза тәсілі – магнетронды тозаңдандыру әдісі. Мысалы, нанобөлшектерді термиялық әдіспен алу, олардың өшемдерін бақылауды қиындатады. Бұл жұмыста магнетрондық тозаңдандыру әдісі көмегімен синтезделген және өсірілген нанобөлшектердің газдық разряд параметріне тәуелділігі зерттеліп, эксперименттік нәтижелері келтірілген. Шығыстағы нанобөлшектердің өшемдері камерадағы қысым шамасын арттырғанда кішірейетіні және разряд тогының күшін арттырғанда өсетіндігі байқалды. Алынған үлгілер сканерлеуші электрондық микроскоп (СЭМ) көмегімен зерттелді. Сонымен қатар, эксперименттерде алынған нанобөлшектердің химиялық құрамы мен өшемдері бойынша таралуы көрсетілген. Синтезделген мыс нанобөлшектердің диаметрі 36 нм-ден 300 нм аралығында.

Түйін сөздер: Газдық разряд, магнетрондық тозаңдандыру, мыс нанобөлшектері.

Slamia M. *, Zhumadilov R., Dosbolayev M.K., Yertayev O.A., Ramazanov T.S.

National nanotechnology laboratory of open type,
Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty,
*e-mail: s.mauletbek@gmail.com

Growth of copper nanoparticles by modified magnetron sputtering

Study of nanomaterials have received considerable attention due to their unique properties and numerous applications in different fields. Metallic nanoparticles are of great interest due to their excellent chemical, physical and catalytic properties. Copper nanoparticles attracted a lot of attention because of their well-known properties, such as high electrical and thermal conductivity, antibacterial and antifungal effects, high catalytic activity, etc. Cu nanoparticles were considered cost-effective in compare with other noble metals, such as Ag, Au and Pt. There are various methods for the synthesis of copper nanoparticles, such as chemical reduction, microemulsion method, electrolytic synthesis, sol-gel method, vacuum vapor deposition, etc. The most simple but effective way of obtaining nano and microparticles is the magnetron sputtering method. Each method presents its own shortcomings. In this paper the dependence of the copper nanoparticles growth on the gas discharge parameters obtained by magnetron sputtering method are investigated. As a result of experimental work, it was revealed that the synthesis of copper nanoparticles is influenced by various parameters, such as gas pressure in chamber

and discharge current. The obtained samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The Cu nanoparticles have a spherical shape and have a diameter from 36 nm to 300 nm.

Key words: Gas discharge, magnetron sputtering, copper nanoparticles.

Сламия М.* , Жумадилов Р., Досболаев М.К., Ертаев О.А., Рамазанов Т.С.

Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы,
*e-mail: s.mauletbek@gmail.com

Получение наночастиц меди методом модифицированного магнетронного распыления

Исследования в наноматериалах получили значительное внимание из-за их уникальных свойств и многочисленных применений в разных областях. Металлические наночастицы представляют большой интерес благодаря своим отличным химическим, физическим и каталитическим свойствам. Наночастицы меди привлекли большое внимание из-за их хорошо известных свойств, таких как высокая электрическая и теплопроводность, антибактериальные и противогрибковые эффекты, высокая каталитическая активность и т.д. Синтез наночастиц меди экономически эффективно по сравнению с благородными металлами, такими как Ag, Au и Pt. Существуют различные методы синтеза наночастиц меди, такие как химическое восстановление, метод микроэмульсии, электролитический синтез, золь-гель-метод, вакуумное осаждение из паровой фазы и т. д. К наиболее чистым и эффективным способом получения нано и макрочастиц металлов – метод магнетронного распыления. В данной работе была исследована зависимость роста наночастиц, полученных методом магнетронного распыления меди, от параметров газового разряда. В результате экспериментальных работ было выявлено, что, на синтез медных наночастиц данным методом влияют различные параметры, такие как давление газа рабочей среды и сила тока. Полученные образцы были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Размеры полученных медных наночастиц лежат в диапазоне от 36 нм до 300 нм.

Ключевые слова: газовый разряд, магнетронное распыление, наночастицы меди.

Кіріспе

Металл нанобөлшектері химиялық, физикалық және катализдік қасиеттеріне байланысты оларды түрлі салаларда қолдану үлкен қызығушылықтар тудырады [1-5]. Мыс нанобөлшектері жоғары электрлік және жылу-өткізгіштік [6], антибактериялық [7-9] және т.б. қасиеттеріне байланысты ерекшеленеді. Нанобөлшектерді магнетрондық тозандандыру арқылы синтездеу қазіргі таңдағы көп тараған әдістердің бірі [10-15]. Бұл әдістің артықшылықтары: жұмыс өнімділігі жоғары, өсірілетін бөлшектердің өлшемдерінің дисперстілігі кең диапазонды, химиялық құрамының таза болуы және газдық разрядты айнымалы қорек көзі арқылы жағу диэлектрик материалдардың нанобөлшектерін өсіруге мүмкіндік береді [16-23].

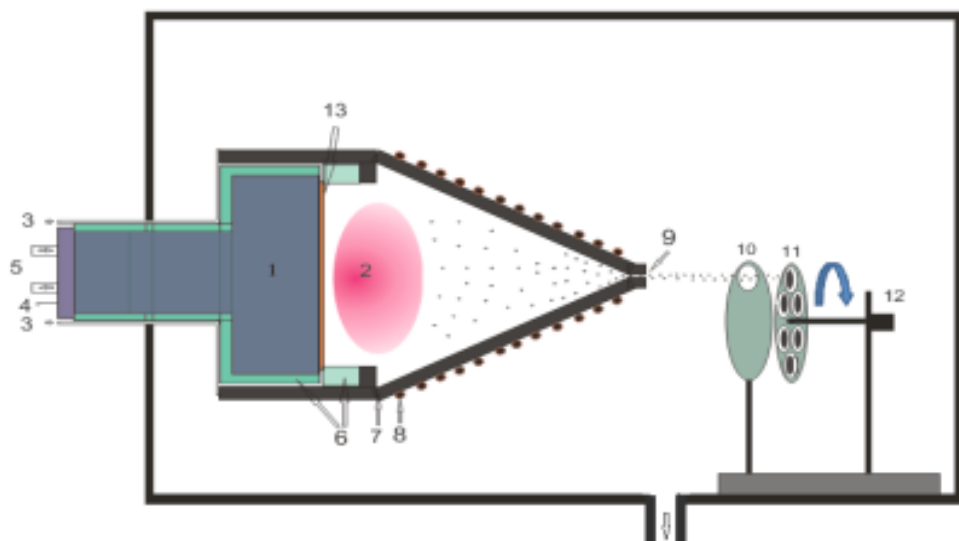
Эксперименттік қондырғы

Магнетрондық тозандандыру төмен қысымда жұмыс жасайды және жұмыс газы ретінде ар-

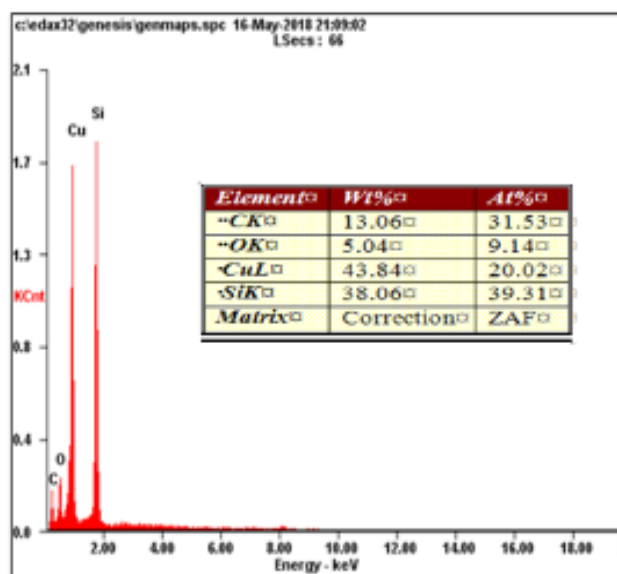
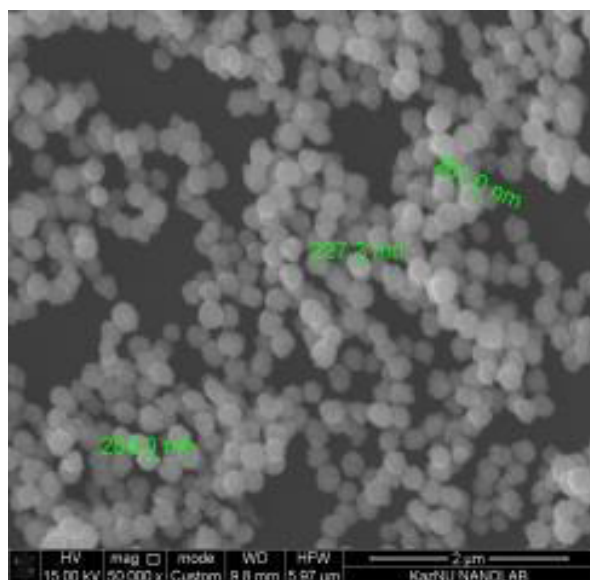
гон газы қолданылды. Тұрақты магниттер және бөлшектерді (молекулалар, нано кластерлер) біріктіру аумағы сумен суытылып тұрады. Эксперименттік қондырғының негізгі бөлігінің жұмыс істеу принципі Хаберлен ұсынған магнетрон нұсқасына сәйкес келеді [24-26]. Магнетрондық тозандандыру қондырғысының принциптік схемасы 1-суретте көрсетілген. Эксперимент барысында газ қысымы 0,5–1,5 торр аралығында, газдық разрядтың ток күші 0,2–0,6 А аралығында өзгеріп тұрады. Плазма мыстан жасалған электродпен (катод) біріктіру камерасының қабырғасы аралығында жанады. Плазманың жану уақыты 10 минут.

Эксперимент нәтижелері

Осылайша, бұл жұмыста тұрақты токтың әр түрлі мәндерінде магнетрондық тозандандыру әдісімен мыс нанобөлшектері синтезделді. Магнетрон көмегімен синтезделген мыс нанобөлшектерінің СЭМ кескіні мен химиялық құрамы 2-суретте көрсетілген.



1-сурет – Магнетрондық тозандандырғыш қондырғысының принциптік схемасы:
 1 – Магнетрон, 2 – Плазма, 3 – Газ кіретін түтікше (аргон), 4 – Электрлік жалғау,
 5 – Суыту жүйесі, 6 – Диэлектриктік оқшаулауыш, 7 – Біріктіру камерасы,
 8 – Біріктіру камерасының суыту жүйесі, 9 – Шығыс саңылауы, 10 – Экран,
 11 – Төсеніш (кремний), 12 – Қозғалтқыш



2-сурет – Үлгі ретінде синтезделген мыс нанобөлшектерінің СЭМ кескіні мен химиялық құрамы

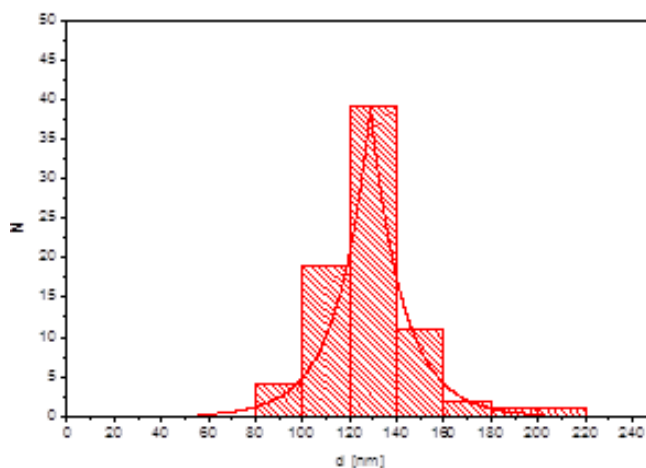
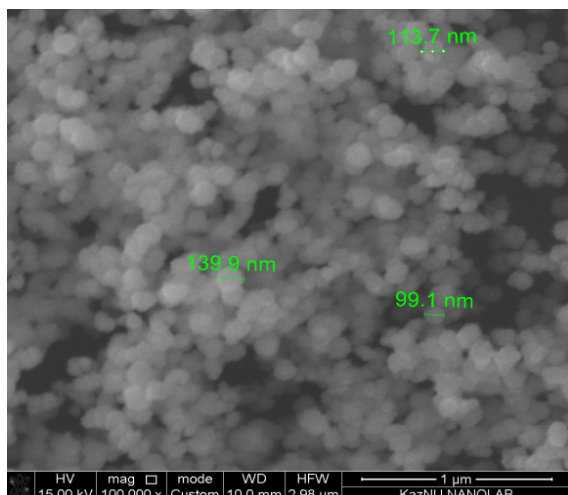
Синтезделген нанобөлшектердің өлшемдерінің газ қысымына тәуелділігі эксперименттік тұрғыда анықталды. Камерадағы газ қысымын, газ ағынын реттеу арқылы нанобөлшектердің өлшемдерін және концентрациясын өзгертуге болады. Магнетронды тозандандыру тогы 0,5 А, ал жұмыс газының қысымы 0,6 торр және 1,2 торр болған кездегі синтезделген мыс нанобөлшектерінің СЭМ – кескіні мен олардың

өлшемдері бойынша таралуы 3-суретте көрсетілген. Газ қысымы жоғары (1.2 торр) болған кезде тозандандырылған атомдардың жиі кездесетін қақтығыстары, оның энергиясын жоғалтуға және аз өлшемді нанобөлшектерді төсеніште тұндыруға әкелуі мүмкін. Яғни, атомдардың төменгі беткі диффузиясының салдарынан олардың өлшемдері өспейді. Ал егер газқысымы төмен (0.6 торр) болса, онда атомдардың қозғалғыштығының

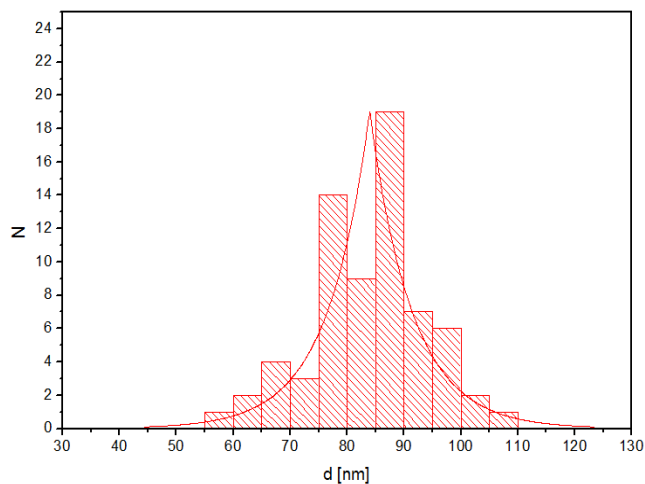
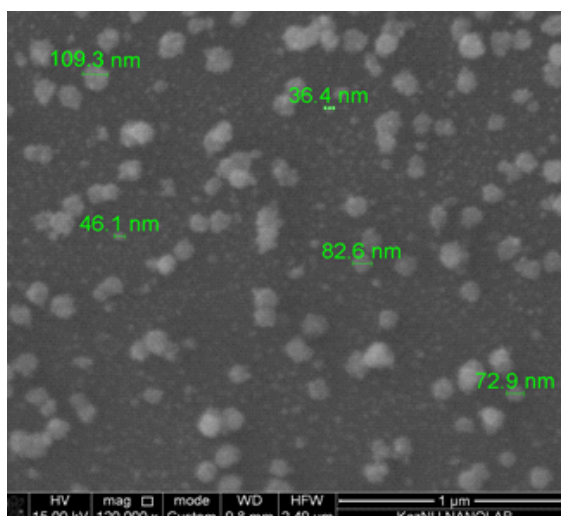
жоғарылауына байланысты синтезделген нанобөлшектердің өлшемдері артады.

Жұмыс газының қысымы 0,6 торр, ал газдық разрядтың ток күші 0,2 А және 0,5 А болған кездегі синтезделген мыс нанобөлшектерінің СЭМ кескіні 4-суретте көрсетілген. Разряд то-

ғын жоғарылатқан кезде нанобөлшектердің өлшемдері артатындығы байқалды. Яғни разряд тогы артқан кезде электрондар мен иондардың нысанаға соқтығысу процесі артуы салдарынан нысана қарқынды тозаңданып, плазмада нанобөлшектердің тез қалыптасуына әкеледі.



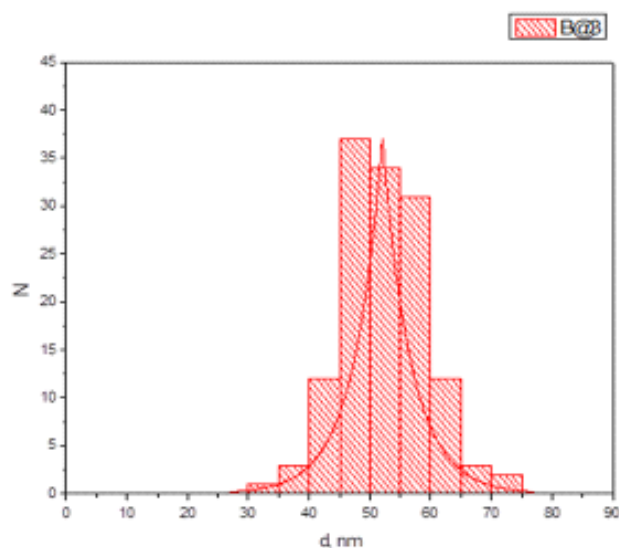
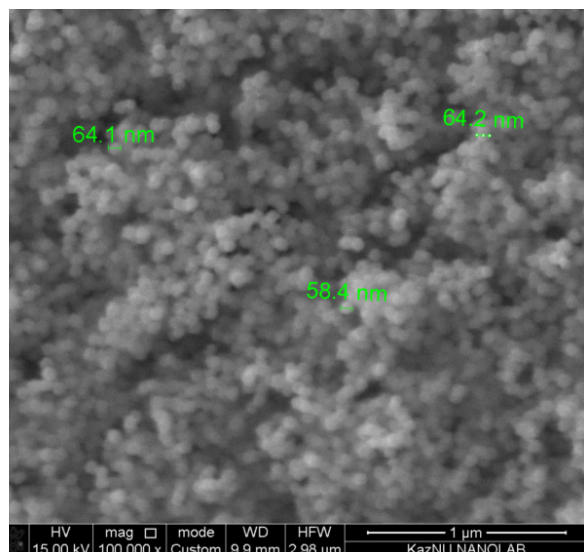
a)



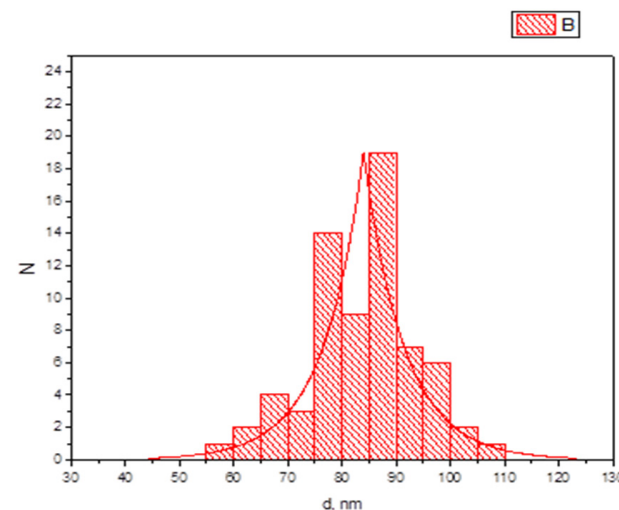
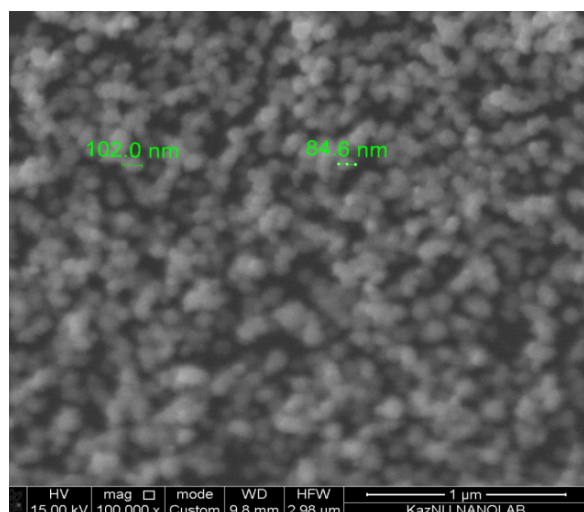
b)

3-сурет – Синтезделген мыс нанобөлшектері диаметрінің газ қысымынан тәуелділігі:

$I = 0,5A$. а) $p = 0,6$ торр. б) $p = 1,2$ торр



a)



b)

4-сурет – Синтезделген мыс нанобөлшектері диаметрінің разряд тогынан тәуелділігі:
 $p = 0.6$ топ. а) $I = 0,2A$; б) $I = 0,5A$

Қорытынды

Бұл мақалада модификацияланған магнетронды тозаңдандыру әдісі көмегімен синтезделген мыс нанобөлшектерінің үлгілері көрсетілген. Алынған үлгілер сканерлеуші электрондық микроскопта (СЭМ) зерттелді және нанобөлшектердің өлшемдері бойынша таралуы анықталды. Эксперименттік жұмыстардың нәтижесінде, осы әдіс арқылы мыс

нанобөлшектерін синтездеген кезде оған әр түрлі параметрлер, яғни жұмыс газының қысымы және газдық разрядтың ток күші әсер ететіндігі анықталды. Шығыстағы нанобөлшектердің өлшемдері камерадағы қысым шамасын арттырғанда кішірейетіні және разряд тогының күшін арттырғанда өсетіндігі байқалды.

Алғыс. Бұл ғылыми зерттеу жұмысы ҚР БҒМ қолдауындағы IRN AP05134391 гранты көмегімен жүзеге асырылды.

Әдебиеттер

- 1 Lai W.T., Hwang C.J., Wang A.T., Yau J.C., Liao J.H., Chen L.H., Adachi K., Okamoto S. Etch uniformity control by gap and DC superposition at 65 nm metal hard-mask dual damascene // Proc. of the Intern. Symposium on Dry Process. Japan: Nagoya, Institute of Electrical Engineers. – 2006. – Vol. 6. – P.109-110.
- 2 Thieme M., Frenzel R., Schmidt S., Simon F., Henning A., Worch H., Lunkwitz K., Scharnweber D. Generation of Ultra-hydrophobic Properties of Aluminium – A first Step to Self-cleaning Transparently Coated Metal Surfaces // ADVANCED ENGINEERING MATERIALS – 2001. – Vol. 3. – No. 9. – P. 691–695.
- 3 Shiratani M., Kawasaki H., Fukuzawa T., Yoshioka T., Ueda Y., Singh S. and Watanabe Y., Simultaneous in situ measurements of properties of particulates in rf silane plasmas using a polarization sensitive laser light scattering method // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79. – P. 104–109.
- 4 Kersten H., Deutsch H., Stoffels E., Stoffels W. W., Kroesen G. M. W. and Hippler R. Micro-disperse particles in plasmas: From disturbing side effects to new applications // Contrib. Plasma Phys. – 2001. – Vol. 41. – P. 598–609.
- 5 Shikha Jain, Niharika Nagar and Vijay Devra. Synthesis and characterization of highly efficient copper nanoparticles and their catalytic application in oxidative kinetic study // Advances in Applied Science Research – 2015. – Vol. 6(6). – P. 171–180.
- 6 Muhammad Imran Din & Rida Rehan. Synthesis, Characterization, and Applications of Copper Nanoparticles // Analytical Letters. – 2017. – Vol. 50. – No. 1. – P. 50–62.
- 7 Galletti A.M.R., Antonetti C., Marracci M., Piccinelli F. Tellini B. Novel microwavesynthesis of Cu nanoparticles in the absence of any stabilizing agent and their antibacterial and antistatic applications // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 280. – P. 610–618.
- 8 Mohammad J. Hajipour, Katharina M. Fromm, Ali Akbar Ashkarran, Dorleta Jimenez de Aberasturi, Idoia Ruiz de Laramendi, Teofilo Rojo, Vahid Serpooshan, Wolfgang J. Parak and Morteza Mahmoudi. Antibacterial properties of nanoparticles // Trends in Biotechnology. – 2012. – Vol. 30. – No. 10. – P. 499–511.
- 9 Linlin Wang, Chen Hu, Longquan Shao The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – Vol. 12. – P. 1227–1249.
- 10 Hahn H. and Averbach R.S. The production of nanocrystalline powders by magnetron sputtering // Journal of Applied Physics. – 1990. – Vol. 67. – P. 1113–1115.
- 11 Salavati-Niasari M., Davar F. Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor // Materials Letters. – 2009. – Vol. 63. – P. 441–443.
- 12 Kim Y.H., Lee D.K., Jo B.G., Jeong J.H., Kang Y.S. Synthesis of oleate capped Cu nanoparticles by thermal decomposition // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. - Vol. 284. – P. 364–368.
- 13 Woo K., Kim D., Kim J.S., Lim S., Moon J. Ink-Jet printing of Cu– Ag-based highly conductive tracks on a transparent substrate // Langmuir. – 2009. - Vol. 25. – P. 429–433.
- 14 Park B.K., Kim D., Jeong S., Moon J., Kim J.S. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing // Thin Solid Films. – 2007. - Vol. 515. – P. 7706–7711.
- 15 Pileni M., Lisiecki I. Nanometer metallic copper particle synthesis in reverse micelles // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects. – 1993. – Vol. 80. – P. 63–68.
- 16 Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 127. – P. 203–219.
- 17 Kim G.S., Kim B.S., Lee S.Y., Hahn J.H. Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources // Surface & Coatings Technology. – 2005. – Vol. 200(5). – P. 1669–1675.
- 18 Thi My Dung Dang, Thi Tuyet Thu Le, Eric Fribourg-Blanc, and Mau Chien Dang. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. – 2011. – Vol. 2. – P. 015009 (6 pp).
- 19 Kapoor S., Mukherjee T. Photochemical formation of copper nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone) // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 370. – P. 83–87.
- 20 Salavati-Niasari M., Davar F., and Mir N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition // Polyhedron. – 2008. – Vol. 17. – P. 3514–3518.
- 21 Dosbolayev M.K., Utegenov A.U., Ramazanov T.S. Structural Properties of Buffer and Complex Plasmas in RF Gas Discharge-Imposed Electrostatic Field // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2016. – Vol. 44(4). – P. 469–472.
- 22 Orazbayev S.A., Ussenov Y.A., Ramazanov T.S., Dosbolayev M.K., Utegenov A.U. // Contributions to Plasma Physics. – 2015. – T. 55, №. 5. – C. 428–433.
- 23 Lisovskiy V.A., Yakovin S.D., Yegorenkov V.D. Low-pressure gas breakdown in uniform dc electric field // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2000. – Vol. 31. – P. 2722–2730.
- 24 Haberland H., Insepov Z., Kurrais M., Mall M., Moseler M., Thurner Y. Thin films from energetic cluster impact; experiment and molecular dynamics simulations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1993. – Vol. 80-81. – P. 1320–1323.
- 25 Haberland H., Mall M., Mossler M., Qiang Y., Reiners T., Thurner Y. Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact. Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1994. – Vol. 12. – P. 2925–2930
- 26 Solar P., Polonskyi O., Choukourov A., Artemenko A., Biederman H., Slavinska D. Nanostructured and Nanocluster Thin Films // WDS'10 Proceedings of Contributed Papers. – 2010. – Vol. 3. – P. 36–41.

References

- 1 W.T. Lai, C.J. Hwang, A.T. Wang, J.C. Yau, J.H. Liao, L.H. Chen, K. Adachi, and S.Okamoto, Proc. of the Intern. Symposium on Dry Process. Japan: Nagoya, Institute of Electrical Engineers, 6, 109-110 (2006).
- 2 M. Thieme, R. Frenzel, S. Schmidt, F. Simon, A. Henning, H. Worch, K. Lunkwitz, and D. Scharnweber, *Advanced engineering materials*, 3 (9), 691–695 (2001).
- 3 M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, T. Yoshioka, Y. Ueda, S. Singh and Y. Watanabe, *J. Appl. Phys.*, 79, 104–109 (1996).
- 4 H. Kersten, H. Deutsch, E. Stoffels, W.W. Stoffels, G.M.W. Kroesen and R. Hippler, *Contrib. Plasma Phys.*, 41, 598–609 (2001).
- 5 J. Shikha, N. Niharika and D. Vijay, *Advances in Applied Science Research*, 6(6), 171–180 (2005).
- 6 M. Imran Din & R. Rehan, *Analytical Letters*, 50 (1), 50–62 (2017).
- 7 A.M.R. Galletti, C. Antonetti, M. Marracci, F. Piccinelli, and B. Tellini, *Applied Surface Science*, 280, 610–618 (2013).
- 8 M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W. J. Parak and M. Mahmoudi, *Trends in Biotechnology*, 30 (10), 499–511 (2013).
- 9 L. Wang, C. Hu, L. Shao, *International Journal of Nanomedicine*, 12, 1227–1249 (2017).
- 10 H. Hahn and R.S. Averback, *Journal of Applied Physics*, 67, 1113–1115 (1990).
- 11 M. Salavati-Niasari, F. Davar, *Materials Letters*, 63, 441–443 (2009).
- 12 Y.H. Kim, D.K. Lee, B.G. Jo, J.H. Jeong, and Y.S. Kang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 284, 364–368 (2006).
- 13 K. Woo, D. Kim, J.S. Kim, S. Lim, J. Moon, *Langmuir*, 25, 429–433 (2009).
- 14 B.K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, and J.S. Kim, *Thin Solid Films*, 515, 7706–7711 (2007).
- 15 M. Pileni, and I. Lisiecki, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 80, 63–68 (1993).
- 16 I. Safi, *Surface and Coatings Technology*, 127, 203–219 (2000).
- 17 G.S. Kim, B.S. Kim, S.Y. Lee, and J.H. Hahn, *Surface & Coatings Technology*, 200(5), 1669–1675 (2005).
- 18 Thi My Dung Dang, Thi Tuyet Thu Le, Eric Fribourg-Blanc, and Mau Chien Dang, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2, 015009 (2011).
- 19 S. Kapoor and T. Mukherjee, *Chemical Physics Letters*, 370, 83–87 (2003).
- 20 M. Salavati-Niasari, F. Davar, and N. Mir, *Polyhedron*, 17, 3514–3518 (2008).
- 21 M.K. Dosbolayev, A.U. Utegenov, and T.S. Ramazanov, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 44(4), 469–472 (2016).
- 22 S.A. Orazbayev, Y.A. Ussenov, T.S. Ramazanov, M.K. Dosbolayev, and A.U. Utegenov, *Contributions to Plasma Physics*, 55 (5), 428–433 (2015).
- 23 V.A. Lisovskiy, S.D. Yakovin, and V.D. Yegorenkov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31, 2722–2730 (2000).
- 24 H. Haberland, Z. Insepov, M. Kurrais, M. Mall, M. Moseler, and Y. Thurner, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 80-81, 1320–1323 (1993).
- 25 H. Haberland, M. Mall, M. Mossler, Y. Qiang, T. Reiners, and Y. Thurner, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 12, 2925–2930 (1994).
- 26 P. Solar, O. Polonskyi, A. Choukourov, A. Artemenko, H. Biederman, and D. Slavinska, *WDS'10 Proceedings of Contributed Papers*, 3, 36–41 (2010).