

PACS numbers: 34.50.Lf, 52.77.Dq, 68.37.Hk, 68.55.Nq, 68.65.Pq, 81.15.Gh, 82.80.Yc

Синтеза монокристалічного графіту на підкладках із Ni та Fe

В. Є. Панарін, М. Є. Свавільний, В. О. Москалюк

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

На модернізованій установці йонно-плазмового розпорощення з дуго-вим розпорощенням катоди синтезовано вуглецеві наноструктури на мікрокраплях, які осаджувалися на пластинки SiO_2 , кварцу, полікору, нітриду титану. Проведено дослідження структур, які сформувалися на поверхні мікрокрапель Fe та Ni, яких одержано з вакуумної дуги шляхом розпорощення металічної катоди. Ці вуглецеві структури є різного розміру правильної форми фасетні багатогранники, які являють собою монокристали чи то полікристали графіту. Первинними площинами зародків монографіту є кристалографічні площини закристалізованих мікрокрапель. Міжатомові віддалі на цих площинах дуже близькі до віддалей між атомами у графені. Форма монокристалів графіту спочатку повторює форму площин кристалів мікрокраплі, а потім утворює свою власну структуру відповідно до реалізації мінімізації вільної енергії кожного наступного синтезованого графенового шару. Проведено аналізу розміру, форми та ступеня перегріву мікрокрапель металу, що конденсувалися на пластинках за різних умов. Проведено дослідження елементного складу у точках з яскраво вираженими ознаками кристалізації та у точках з наявним аморфним вуглецем. Встановлено, що для утворення кристалічного графіту необхідна присутність плазмової компоненти робочого газу-прекурсора. Обговорюється механізм утворення кристалічних структур графіту на поверхні досліджуваних мікрокрапель. Вуглецеві нанотрубки на таких мікрокраплях, як правило, не утворюються, на відміну від каталітичних центрів, які формуються спеціально із тонкої плівки каталізатора, що напорошується на пластинки.

On the modernized installation of ion-plasma sputtering with arc sputtering of a cathode, carbon nanotubes are synthesized on microdroplets, which are deposited on plates of SiO_2 , quartz, polycortic, titanium nitride. The investigation of formed structures on surfaces of the Fe and Ni microdroplets obtained by the vacuum-arc sputtering of cathode is carried

out. These carbon structures are faceted polyhedra of different sizes and of a correct form, which are graphite single crystals or polycrystals. The primary planes for monographite embryos are the crystallographic planes of crystallized microdroplets. Interatomic distances on these planes are very close to the distances between atoms in graphene. The form of graphite single crystals firstly repeats the shape of microdroplet crystal planes, and then it nucleates its own structure in accordance with the implementation of minimizing the free energy of each subsequent synthesized graphene layer. An analysis of size, shape, and degree of overheating of metal microdroplets, which were condensed on plates in different conditions, is carried out. The study of elemental composition at points with pronounced signs of crystallization and at points with available amorphous carbon is carried out. As established, formation of crystalline graphite requires a presence of a plasma component of precursor working gas. The mechanism of formation of crystalline graphite structures on the surface of microdroplets under study is discussed. Carbon nanotubes on such microdroplets, as a rule, are not formed, in contrast to catalytic centres, which are formed specially from a catalyst thin film sputtered onto plates.

На модернизированной установке ионно-плазменного напыления с дуговым распылением катода синтезированы углеродные наноструктуры на микрокаплях, которые осаждались на пластинки SiO_2 , кварца, поликора, нитрида титана. Проведено исследование структур, которые сформировались на поверхности микрокапель Fe и Ni, полученных из вакуумной дуги путём распыления металлического катода. Эти структуры являются разного размера правильной формы фасетированными многогранниками, которые представляют собой монокристаллы или поликристаллы графита. Первичными плоскостями зародышей монографита являются кристаллические плоскости закристаллизовавшихся микрокапель. Межатомные расстояния на этих плоскостях очень близки к расстояниям между атомами в графене. Форма монокристаллов графита сначала повторяет форму плоскостей кристаллов микрокапли, а потом образует свою собственную структуру в соответствии с реализацией минимальной свободной энергии каждого последующего синтезированного графенового слоя. Проведён анализ размера, формы и степени перегрева микрокапель металла, которые конденсировались на подложке при различных условиях. Проведено исследование элементного состава в точках с ярко выраженными признаками кристаллизации и в точках с наличествующим аморфным углеродом. Установлено, что для образования кристаллического графита необходимо присутствие плазменного компонента рабочего газа-прекурсора. Обсуждается механизм образования кристаллических структур графита на поверхности исследованных микрокапель. Углеродные нанотрубки на таких микрокаплях, как правило, не образуются, в отличие от каталитических центров, которые формируются специально из тонкой плёнки катализатора, получаемого путём напыления на пластинки.

Ключові слова: CVD-синтеза, вуглецеві наноструктури, мікрокраплі, дугове розпорощення, плазма, каталізатор.

Key words: CVD synthesis, carbon nanostructures, microdroplets, arc sputtering, plasma, catalyst.

Ключевые слова: CVD-синтез, углеродные наноструктуры, микрокапли, дуговое распыление, плазма, катализатор.

(Отримано 19 червня 2019 р.)

1. ВСТУП

Одержання досконалих монокристалів графіту є серйозною технологічною проблемою. Принаймні, до 1965 року монокристалів графіту взагалі ще не було одержано [1]. Матеріяли, що графітуються, лише починають виявляти тривимірну впорядкованість за 1600–1800°C, а надійне одержання впорядкованого графіту відбувається шляхом термооброблення таких матеріалів при температурах, більших за 2100°C [2]. Монокристали графіту були одержані одними із перших авторами [3] шляхом спонтанної кристалізації із заевтектичного розтопу Fe–C. Графітові тиглі з розміщеними в них циліндрами із армко-заліза нагрівали до температури у 2950°C. При цьому розтоп насичувався вуглецем із стінок тигля. Монокристали виникали в усадочних раковинах металевих зливоків, звідки їх і виймали. Розмір їх був у межах одиниць мікронів. Однією з можливих метод одержання монографіту є використання PECVD-синтези (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) вуглецевих наноструктур з вуглецевмісних газів (C₂H₂, CH₄, CO₂ та ін.). При цьому в якості підкладинок найліпше використовувати каталітичні метали, наприклад, залізо чи нікель, де хоч би в окремих місцях поверхня цих підкладинок являла собою, за можливості, одну із кристалографічних площин, підходящих за параметрами ґратниць для утворення первинного графенового шару [4]. Це — так званий принцип матричного копіювання. Наприклад, для нікелю такою площиною є (111) з постійною ґратниці у 2,49 Å, а постійна графенової ґратниці — 2,46 Å. Такі варіанти площин можуть реалізуватися в умовах, коли на підкладинку осаджуються перегріті мікрокраплі катализаторів Fe і Ni, які завжди утворюються в емісійних катодних плямах вакуумно-дугових розрядів [5–7] на струмопровідних катодах.

Метою роботи було синтезувати монокристали графіту на підкладинках з Ni і Fe за допомогою PECVD-методи.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА І РЕЗУЛЬТАТИ

Експериментальну установку, на якій були одержані монокристали графіту, представлено на рис. 1.

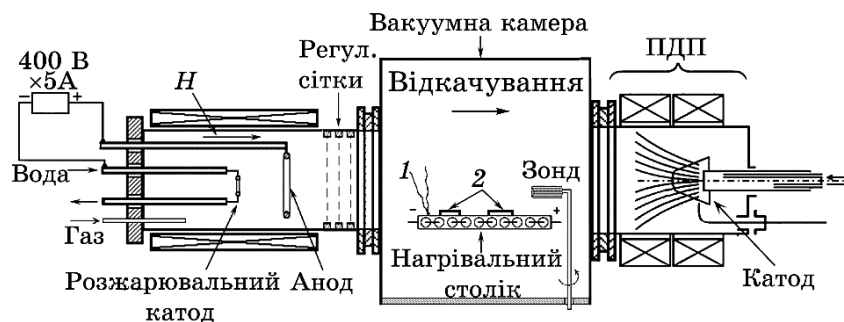


Рис. 1. Схема експериментальної установки для синтезу вуглецевих наноструктур.¹

З рисунку 1 видно, що для одержання вуглецевих наноструктур (вуглецевих нанотрубок, полімерно-вуглецевих композитів, монокристалів графіту та ін.) установку обладнано плазмодуговим пристроєм (ПДП, праворуч), джерелом плазми робочого вуглецевмісного газу (C_2H_2) у вигляді Пеннінгової чарунки (блок ліворуч) з розжарюваною катодою і, власне, блоком синтезу вуглецевих наноструктур зі столиком резистивного нагрівання підкладинок (у центрі), обладнаним системою контролю температури підкладинок і параметрів плазми розряду в зоні синтезу. Формування каталітичних центрів на підкладинках з SiO_2 , кварцу, полікору, нітриду титану для синтезу методом PECVD (у вітчизняній літературі відома також під назвою «плазмодугована газозфазна синтеза») відбувалося при відпалюванні тонких шарів (5–10 нм) металів-каталізаторів Ni і Fe, які конденсувалися на підкладинках після розпорошування відповідної катоди в плазмодуговому розряді. Режимми синтезу та динаміка крапельної фази при її прольоті з катоди до місця її конденсації детально описано в [6, 8].

Морфологія одержаних покриттів і структур, а також їхній елементний склад досліджувалися за допомогою растрових електронних мікроскопів JEOL JSM 6700F і TESCAN MIRA 3, який обладнаний енергодисперсійним спектрометром Oxford instruments X-max 80 mm^2 .

При нанесенні каталізатора в плазмодуговому потоці, що поширювався від площини катоди ПДП (див. рис. 1) до центру робочої камери, де розміщені пластинки, на яких здійснювалася синтеза вуглецевих структур, окрім йонної компоненти, як уже зауважувалося, були присутні також і мікрокраплі каталізатора. Прилітаючи в зрідженому стані на горизонтально орієнтовану пластинку, мікрокраплі розпливаються на ній, часто набуваючи форми «огірка». Типовий вигляд такої витягнутої мікрокраплі з охолодженим твердим центром, що викотився з її середини, наведено

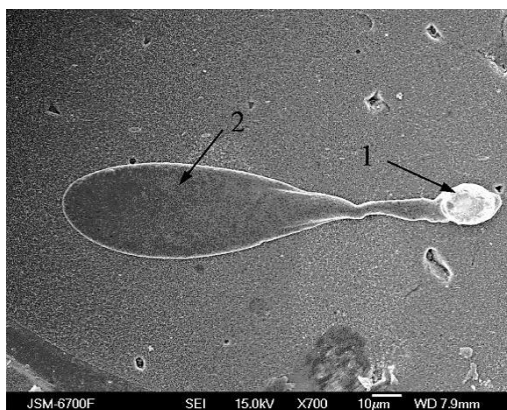


Рис. 2. Видгляд мікрокраплі заліза, що затверділа на пластинці з полікору. 1 — твердий центр мікрокраплі; 2 — затвердла мікрокрапля.²

на рис. 2.

При синтезі вуглецевих нанотрубок (ВНТ) такі мікрокраплі розміром до 10 мкм завжди були присутні [8] в невеликій кількості на пластинках для синтезу ВНТ. Важливо зазначити, що і вигляд мікрокрапель, і умови їхнього затвердіння на пластинці дуже залежать від режимів функціонування ПДП і температури пластинки. В експериментах із синтезу ВНТ, як правило, тонкі каталітичні плівки металу-катализатора осаджувалися на охолоджену пластинку, а потім відпалювалися на ній протягом 5–35 хвилин. При цьому в результаті високотемпературного дифузійного відпалу відбувається коалесценція напорошеної тонкої каталітичної плівки з утворенням окремих острівців, які і є каталітичними центрами (КЦ), на яких у подальшому синтезуються ВНТ. В різних технологічних умовах на пластинку разом з тонкою плівкою катализатора може висадитися також і дуже перегріта мікрокрапля (без твердого, тобто нерозтопленого, центру, як на рис. 2) з «шубою» пари навколо неї, і тоді її форма після затвердіння на цій пластинці є непередбачуваною, наприклад, як на рис. 3.

В окремих випадках, якщо, наприклад, дуже гаряча, перегріта мікрокрапля осаджується на кремнійову пластинку, то по периферії її габітусу, де температура пластинки найвища, можуть утворюватися, вірогідно, силіциди заліза (рис. 4).

Але в деяких випадках (зокрема при осадженні мікрокраплі на холодну пластинку) окремі мікрокраплі можуть застигати на пластинці у майже аморфному стані, як, наприклад, на рис. 5.

Під час відпалювання тонких плівок на пластинках для формування каталітичних центрів і подальшої синтезу ВНТ аморфні

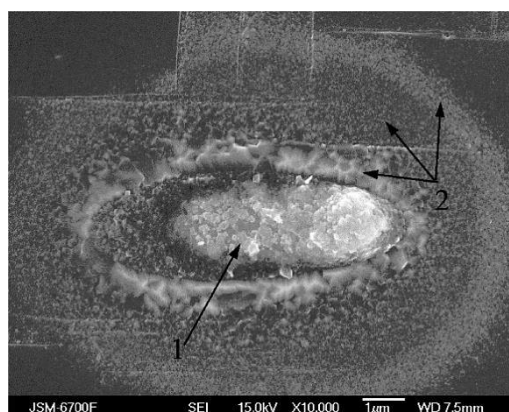


Рис. 3. Вигляд затвердлої дуже перегрітої мікрокраплі заліза на підкладці з окису кремнію. 1 — мікрокрапля; 2 — області конденсату пари.³

мікрокраплі теж в цей час відпалюються та кристалізуються. Звичайно, кристалізація мікрокрапель може відбуватися також і зі стану рідини, і тоді під час відпалювання каталітичних плівок відбуваються рекристалізаційні процеси в таких мікрокраплях. При цьому зерна металу краплі виходять на поверхню різними кристалографічними площинами з різною поверхневою густиною атомів, що впливає на поверхневу дифузію і первинну виниклу структуру з адсорбованих атомів, які приходять на поверхню цієї площини. Якщо параметри кристалографічної ґратниці зерна, яке вийшло на поверхню мікрокраплі, збігаються з параметрами графенової ґратниці, то виникають сприятливі умови для утворення первинної графенової сітки з робочого газу C_2H_2 , який спеціально активізується в Пеннінґовому розряді. При цьому на таких зернах на поверхнях кристалографічних площин краплі за рахунок повторення первинної графенової сітки синтезуються монокристали графіту, вид яких представлено на рис. 6.

Можна бачити, що монокристали графіту, які синтезувалися на різних поверхнях краплі, мають різну форму, хоча переважна більшість їх мають вигляд неправильних шестикутників різних розмірів. Первинний розмір таких утворень і їхній вигляд визначаються розмірами та типом кристалографічних площин кристалів нікелю, які утворилися під час кристалізації мікрокраплі. Графенова сітка лише повторює первинну нікелеву площину. Потім, при подальшій синтезі графіту наступні атомарні графенові площини починають втрачати чутливість до зародкової графенової площини, і кожен наступний шар графену будує таку структуру, яка забезпечує найменшу вільну енергію його зв'язку з по-

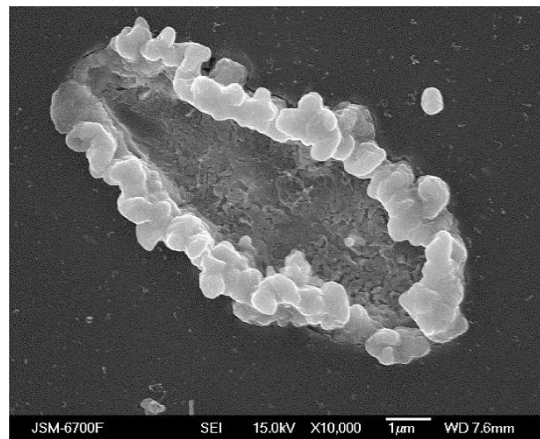


Рис. 4. Вигляд затвердлої перегрітої мікрокраплі заліза на кремнійовій пластинці з утворенням, вірогідно, силіцидів по контуру краплі.⁴

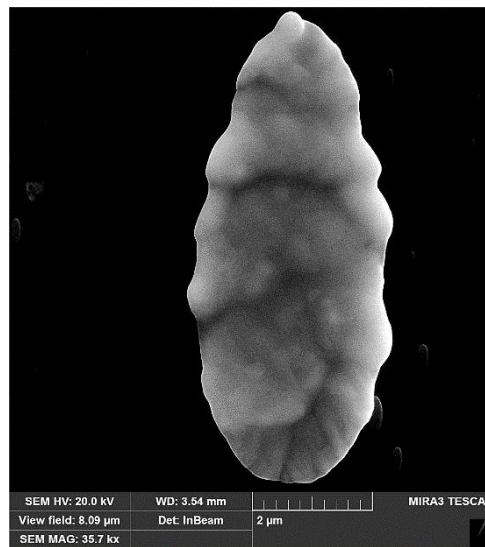


Рис. 5. Вигляд аморфної мікрокраплі ніклю на пластинці SiO₂.⁵

переднім шаром.

Саме так можна пояснити зменшення розмірів неправильних шестикутників, що виникли на окремих кристалітах мікрокраплі (рис. 6). Як можна було й очікувати, не вся поверхня мікрокраплі вкрита правильними мікрокристалами графіту; є також місця з неструктурованим вуглецем (вони темного кольору). На збільшеній фотографії (рис. 6, б) можна бачити темні цяточки на ве-

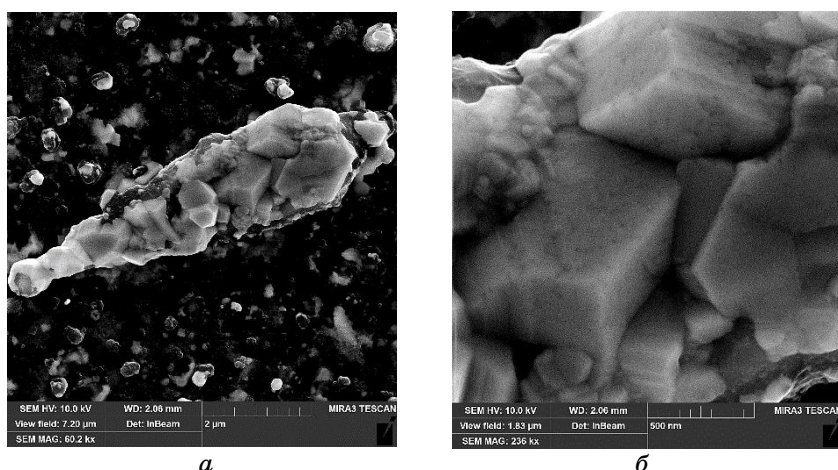


Рис. 6. Видгляд монокристалів графіту на зернах ніклевої мікрокраплі, що осаджена на підкладинку SiO_2 . *a* — загальний вигляд мікрокраплі; *б* — частина монокристалів у збільшеному вигляді.⁶

ликих монокристалах квадратної форми, що може свідчити про якийсь включення в структуру монокристалу. Крім того, тут форма окремих монокристалів показує, що кожен з них зростає незалежно від зростання іншого.

На мікрокраплях заліза (рис. 7) графітові структури відрізняються своєю будовою від структур на ніклі. Тут вони складаються з багатьох монокристалів менших розмірів і іншої, ніж на ніклі, форми. Ці структури являють собою крупні полікристали, ймовірно, за рахунок того, що постійні кристалографічних площин ґратниці заліза більше відрізняються від постійної графенової ґратниці. Саме тому, ймовірно, первинні зародкові графенові площини являються більш фрагментованими, «шматковими». Але пласка форма граней всіх представлених графітових кристалів (фасетність) і чіткі, прямі лінії ребер із малим радіусом закруглень свідчать про достатньо досконалу форму окремих монокристалів в обох випадках синтезу. Але окремі фрагменти монографітової структури, одержаної на залізній підкладинці, поведуться дещо несподівано. Складається враження, що тут окремі грані в кристалі графіту можуть зростати зовсім незалежно одна від іншої, хоча, здавалося б, первинна графенова площина на залізі має нав'язувати достатньо передбачувану подальшу еволюцію росту монокристалу.

У нижній частині рис. 7 можна також бачити утворення з практично аморфізованого вуглецю, де, ймовірно, первинні зародкові центри вуглецю з окремих бензолних кілець не мали регулярної



Рис. 7. Вигляд монокристалів графіту на залізній мікрокраплі.⁷

структури. При PECVD-синтезі окремі збуджені комплекси $C_2H_2^*$, CH^* , а також йонізовані $C_2H_2^+$, CH^+ можуть замикати недосконалі бензолні пентагони чи то гептагони або створювати замкнені кільця з більшою чи меншою від них кількістю елементів, повторюючи або видозмінюючи первинну зародкову структуру. Такі зростаючі первинні утворення можуть бути або у вигляді невеликих недосконалих графенових «листочків», або у вигляді наростаючої вуглецевої сфери упорядкованого хаосу, які доволі часто спостерігаються в експериментах, і саме їх добре видно в нижній частині рис. 7. Ці області аморфізованого вуглецю можуть також утворюватися прямо всередині окремих монокристалів графіту, як це можна бачити на рис. 8 у точках Spectrum 3, Spectrum 4. Ймовірно причиною такого початкового росту області аморфного вуглецю на якій-небудь площині підкладки може бути «набігання» невідповідності постійних ґратниць підкладки та графену. Тоді в цій площині утворюється більша чи менша область з хаотичним розподілом атомів Карбону, яка, повторюючись, приводить до специфічної вуглецевої будови всередині зростаючого монографіту.

Енергодисперсійна елементна аналіза в різних точках на мікрокраплі та підкладці (рис. 8) показує, що в монокристалічних утвореннях (Spectrum 1, Spectrum 2) присутній вуглець з деякою долею кисню (водню, звичайно, не видно). В темних точках, де, найімовірніше, видно аморфний вуглець, кисню дещо більше, а нікель присутній у меншій кількості, оскільки тут аморфний ву-

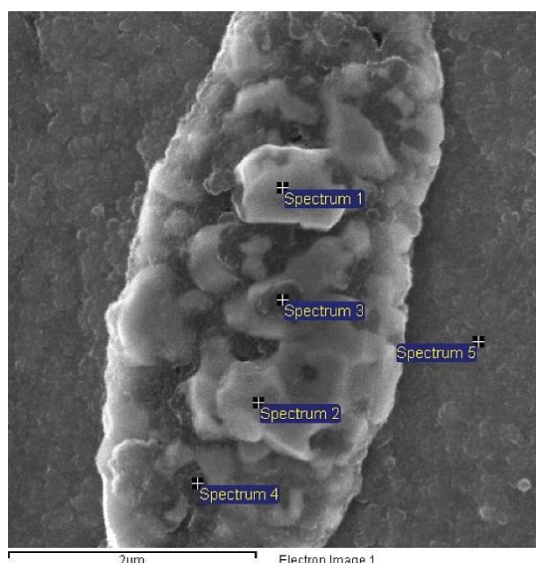


Рис. 8. Области елементної аналізи в різних точках мікрокраплі та підкладинки (мікрокрапля Ni — на підкладинці з титану).⁸

ТАБЛИЦЯ. Результати елементного аналізу в різних точках мікрокраплі та підкладинки.⁹

Spectrum	In stats.	C	O	Ti	Ni
Spectrum 1	Yes	74,32	1,37	1,31	23,00
Spectrum 2	Yes	71,97	1,10	1,32	25,61
Spectrum 3	Yes	78,42	1,53	2,28	17,78
Spectrum 4	Yes	82,43	2,50	2,22	12,85
Spectrum 5	Yes	67,86	9,93	21,78	0,42

Примітка: Всі результати наведено в атомних процентах.

глець, ймовірно, почав утворюватися в місцях розколу мікрокраплі, тобто в місцях стиків кристалітів. На вільній від мікрокраплі площі титанової підкладинки (точка Spectrum 5) видно дещо меншу кількість вуглецю, ніж у точках аналізу на поверхні мікрокраплі, що може свідчити про те, що процеси синтезу впорядкованих вуглецевих структур в областях монокристалів і аморфного вуглецю на окремих місцях поверхні мікрокраплі перебігають інтенсивніше, ніж безпосередньо на поверхні титанової пластинки. В точці Spectrum 5 також видно деяку кількість нікелю від тонкої плівки каталізатора.

3. ВИСНОВКИ

З аналізу великої кількості одержаних у роботі даних про утворення монографіту на мікрокраплях ніклю та заліза стало ясно, що для утворення досконалих, з яскраво вираженими гранями та ребрами багатогранників графіту, які утворюються на перетинах граней кристалів монографіту, необхідна присутність плазмової компоненти робочого газу-прекурсора. Не виключено, що одержані кристали графіту мають в своєму складі і Гідроген, який може так чи інакше модифікувати ідеальну ґратницю графіту, але провести рентгеноструктурну аналізу на дуже невеликій кількості мікрокрапель, на яких синтезується монографіт, не вдається.

На відміну від каталітичних центрів, одержаних в результаті коалесценції тонкої плівки металу-каталізатора, на більш масивних мікрокраплях з тих самих металів і в тих же умовах, ВНТ не синтезуються. Це свідчить про те, що одними з вирішальних вимог формування ВНТ у CVD-методиці, є тип, геометричні розміри та профіль поверхні КЦ.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Я. А. Угай, *Введение в химию полупроводников* (Москва: Высшая школа: 1965).
2. Е. П. Шешин, *Структура поверхности и автоэмиссионные свойства материалов* (Москва: Издательство МФТИ: 2001).
3. Ю. Б. Владимирский, Н. И. Гундорова, А. В. Демин, М. Т. Коган, Н. А. Кожевникова, В. Г. Нагорный, И. Ф. Никольская, *Конструкционные материалы на основе углерода* (Москва: Metallurgiya: 1975), с. 89.
4. О. А. Александрова, Н. И. Алексеев, А. Н. Алешин, С. Ю. Давыдов, Л. Б. Матюшкин, В. А. Мошников, *Наночастицы, наносистемы и их применение. Часть II* (Уфа: Аэтерна: 2016).
5. И. И. Аксёнов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших, *Вакуумная дуга* (Киев: Наукова думка: 2012).
6. М. Ye. Svavil'nyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 247 (2016) (in Russian); doi:10.15407/mfint.38.02.0247.
7. V. Ye. Panarin, N. Ye. Svavilnyi, and A. I. Khominich, *Journal of Materials Research and Technology*, **6**, Iss. 3: 284 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.004>.
8. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, M. A. Skoryk, A. I. Khominich, T. O. Prikhna, and A. P. Shapovalov, *Journal of Superhard Materials*, **40**, No. 4: 267 (2018); <https://doi.org/10.3103/S1063457618040068>.

REFERENCES

1. Ya. A. Ugai, *Vvedeniye v Khimiyu Poluprovodnikov* [Introduction to Semi-

- conductors Chemistry] (Moscow: Visshaya Shkola: 1965) (in Russian).
2. Ye. P. Sheshin, *Struktura Poverkhnosti i Avtoemissionnyye Svoistva Materialov* [Surface Structure and Field Emission Properties of Materials] (Moscow: Izdatelstvo MFTI: 2001) (in Russian).
 3. Yu. B. Vladimirskii, N. I. Gundorova, A. V. Demin, M. T. Kogan, N. A. Kozhevnikova, V. G. Nagornyi, and I. F. Nikolskaya, *Issledovaniya Struktury Monokristallov Grafita* [Studies of the structure of graphite single crystals]. In: *Konstrukzionnyye Materialy na Osnove Ugleroda* (Moscow: Metallurgiya: 1975,) p. 89 (in Russian).
 4. O. A. Aleksandrova, N. I. Alekseyev, A. N. Alyoshin, S. Yu. Dadydov, L. B. Matyushkin, and V. A. Moshnikov, *Nanochastitsy, Nanosistemy i Ikh Primeneniye* [Nanoparticles, Nanosystems and Their Application]. *Part II* (Ufa: Aehterna: 2016) (in Russian).
 5. I. I. Aksyonov, A. A. Andreev, V. A. Belous, V. Ye. Strel'nitskii, and V. V. Khoroshikh, *Vakuumnaya Duga* [Vacuum Arc] (Kiev: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).
 6. M. Ye. Svavil'nyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 247 (2016) (in Russian); doi:10.15407/mfint.38.02.0247.
 7. V. Ye. Panarin, N. Ye. Svavil'nyi, and A. I. Khominich, *Journal of Materials Research and Technology*, **6**, Iss. 3: 284 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.04.004>.
 8. V. Ye. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, M. A. Skoryk, A. I. Khominich, T. O. Prikhna, and A. P. Shapovalov, *Journal of Superhard Materials*, **40**, No. 4: 267 (2018); <https://doi.org/10.3103/S1063457618040068>.

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
Acad. Vernadsky Blvd., 36,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Scheme of an experimental installation for synthesis of carbon nanostructures.

² Fig. 2. The appearance of iron microdroplet hardened on polished corundum plate. 1—solid centre of microdroplet; 2—hardened microdroplet.

³ Fig. 3. The appearance of solidified superheated microdroplet of iron on silicon oxide substrate. 1—microdroplet; 2—the fields of metal vapours condensate.

⁴ Fig. 4. The appearance of hardened superheated iron microdroplet on silicon substrate with the formation, probably, of silicides along the contour of droplet.

⁵ Fig. 5. The appearance of nickel amorphous microdroplet on SiO₂ plate.

⁶ Fig. 6. The appearance of graphite monocrystals on grains of nickel microdroplet deposited on SiO₂ substrate. *a*—general view of microdroplet; *б*—part of monocrystals in magnified form.

⁷ Fig. 7. The appearance of graphite monocrystals on iron microdroplet.

⁸ Fig. 8. The areas of amorphous carbon within the single crystals, and the results of elemental analysis at different points of the microdroplet and the substrate (Ni microdroplet is on the titanium substrate).

⁹ TABLE. The results of elemental analysis at different points of the microdroplet and substrate.