

Анализ функции распределения по размерам нанокластеров металлов в матрице гидрогенизированного аморфного углерода

© В.И. Иванов-Омский[¶], А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 19 декабря 2001 г. Принята к печати 20 декабря 2001 г.)

Предлагается метод математической обработки сильно зашумленных электронно-микроскопических фотографий нанокластеров. Метод заключается в сплайновой фильтрации изображения на основе средних значений интенсивности фона. Метод применен для обработки электронно-микроскопических фотографий аморфного углерода, легированного медью. С его помощью удалось получить функцию распределения по размерам медных кластеров, хорошо согласующуюся с ранее полученными результатами. Кроме того, определена зависимость межкластерного расстояния от размеров кластеров. Было показано, что форма этой зависимости подтверждает гипотезу о флуктуационном зарождении кластеров при меньших концентрациях металла и коалесценции при больших концентрациях.

1. Введение

Гидрогенизированный аморфный углерод ($a\text{-C:H}$) благодаря подобию ряда своих химических и физических свойств свойствам алмаза хорошо известен как универсальное покрытие. В одной из своих структурных разновидностей этот материал даже называется алмазоподобным углеродом (diamond-like carbon, DLC). Менее изученными оказались другие особенности его свойств, связанные с уникальной способностью атомов углерода образовывать различные конфигурации химической связи, переходя из одного состояния sp -гибридизации в другое. Эти свойства $a\text{-C:H}$ могут оказаться полезными для решения проблемы инкапсуляции металлических нанокластеров в твердотельные среды. Важность этой проблемы хорошо иллюстрируется наноструктурами на основе магнитных металлов [1], поскольку в этом случае инкапсуляция способна сыграть двойную роль: защиты нанокластеров от агрессивного воздействия окружающей среды и ослабления обменного взаимодействия между соседними частицами, открывая таким образом заманчивые перспективы использования таких нанокластеров в качестве средств магнитной записи сверхвысокой плотности. Тот факт, что $a\text{-C:H}$ способен достаточно хорошо защитить поверхность металла от деградации в агрессивных средах, иллюстрируется на примере столь чувствительного к такому воздействию Ag [2].

Пленки гидрогенизированного аморфного углерода, выращенные путем магнетронного сораспыления углерода с металлом, содержат металлические кластеры нанометровых размеров [3]. Кластеры эти возникают путем самоорганизации в процессе роста пленки. При этом встает проблема определения их распределения по размерам. Не менее важной оказывается проблема обнаружения корреляции в их взаимном расположении. Электронная микроскопия, которая позволяет наблюдать отдельные кластеры, представляется естественным методом решения обеих этих задач. Однако фотографии

углеродных пленок, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа, как правило, содержат высокий уровень шума. Это объясняется тем, что аморфный углерод сам по себе состоит из двух фаз — алмазоподобной (sp^3 -гибридизация, широкая запрещенная зона) и графитоподобной (sp^2 -гибридизация, проводимость металлического типа вдоль обрывков графеновых плоскостей). Фазы перемешаны в виде нанокластеров с характерными размерами того же порядка, что и размер металлических кластеров; концентрация той или иной фазы меняется от точки к точке пленки; таким образом, интенсивность фона микрофотографии также претерпевает значительные изменения и местами превышает интенсивность сигнала от металлического кластера. Все это приводит к тому, что обычные методы фурье-анализа изображения зачастую не дают удовлетворительных результатов при исследовании пленок аморфного углерода, легированного металлами.

В настоящей работе производится анализ электронно-микроскопических фотографий пленок $a\text{-C:(H,Cu)}$ методом фильтрации изображения в прямом пространстве и непосредственного построения функции распределения кластеров по размерам.

2. Сплайновая фильтрация изображения

Фрагмент типичной темнопольной фотографии пленки аморфного углерода, легированного медью, приведен на рис. 1 (ширина показанной области — 0,3 мкм). Видно, что на фотографии присутствует сильный неоднородный фон, абсолютная интенсивность которого в некоторых областях снимка превышает интенсивность изображений металлических кластеров. Профиль распределения интенсивностей в поперечном сечении схематически показан на рис. 2, а. Для получения изображения, поддающегося непосредственному подсчету кластеров и определению их размеров, требуется вычистить из изображения фон и нормировать интенсивность изображения кластеров на постоянную величину.

[¶] E-mail: ivanov.ivom@ioffe.rssi.ru
Fax: (812) 247 10 17

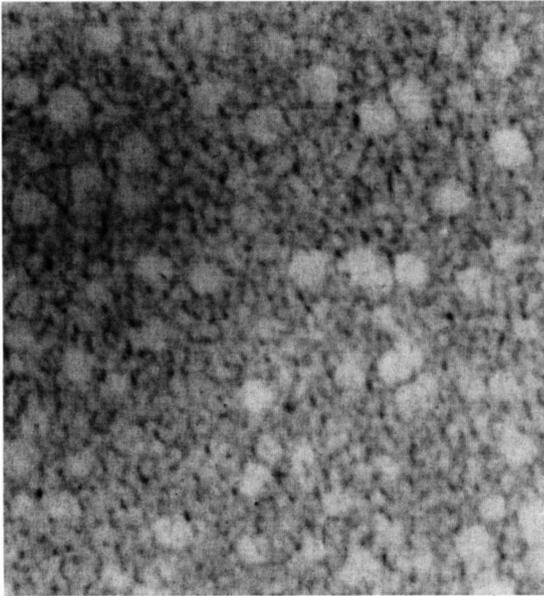


Рис. 1. Пленка аморфного углерода, легированного медью. Показана область 300 нм.

Для фильтрации изображения можно использовать тот факт, что интенсивность фона меняется в пространстве медленнее, чем интенсивность изображения кластеров. Определение интенсивности фона производится при помощи следующей процедуры. Прежде всего, производится подавление высокочастотных шумов — скачков интенсивности на расстояниях, меньших чем разрешающая способность электронного микроскопа. Такие скачки обладают сравнительно небольшой амплитудой. Средняя амплитуда высокочастотного шума уже в масштабе характерного размера кластеров близка к нулю. Таким образом, для подавления высокочастотного шума можно использовать гауссово размытие. Изображение разбивается на отдельные точки (квадратные фрагменты, размер которых порядка длины волны высокочастотного шума). Затем каждая точка заменяется пятном интенсивности

$$I = I_0 \frac{1}{\pi} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|^2}{R^2}\right),$$

где R — параметр размытия, I_0 — исходная интенсивность в точке r_0 . Поскольку R выбирается в несколько раз меньшим, чем характерный размер кластера, такое размытие не стирает картину распределения кластеров. Пятна накладываются друг на друга и суммируются, при

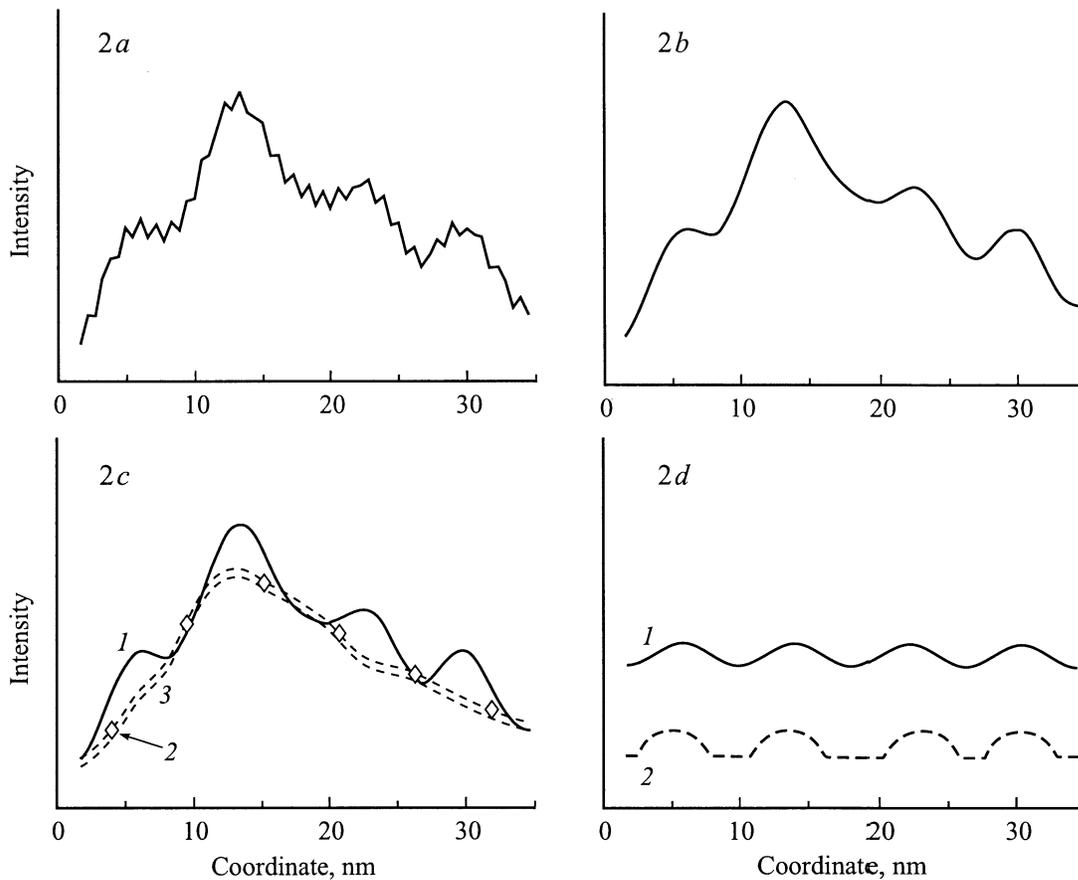


Рис. 2. *a* — профиль сечения изображения; *b* — профиль после гауссова размытия; *c* — *1* — профиль сечения, *2* — средние значения интенсивности фона, *3* — интерполированная интенсивность фона; *d* — *1* — профиль после фильтрации, *2* — истинная форма интенсивности изображений кластеров.

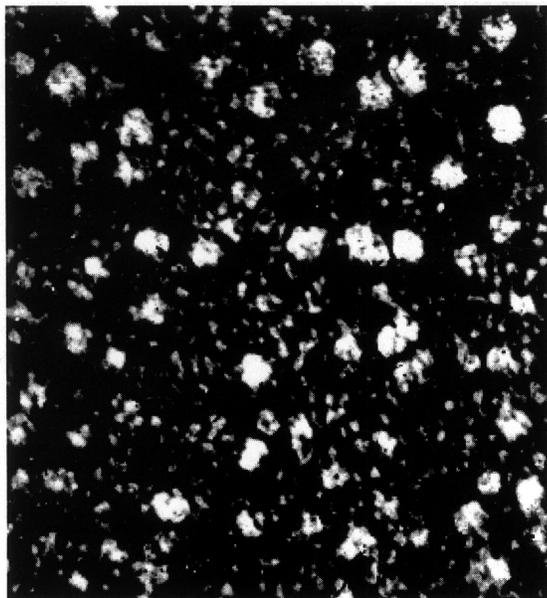


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение пленки после фильтрации.

этом средняя интенсивность полученного изображения оказывается равной средней интенсивности исходного. Результат сглаживания показан на рис. 2, *b*.

На втором этапе изображение разбивается на квадратные фрагменты, размер которых превосходит видимый размер кластеров, но меньше характерного размера перепада интенсивности фона. Затем подсчитывается распределение интенсивностей изображения в каждом квадрате. Из рассмотрения исключается верхняя часть распределения (60–90% точек, параметр подбирается из соображений наилучшей воспроизводимости результатов). В качестве значения, задающего нижнюю огибающую интенсивности в данном квадрате, берется среднее значение интенсивности по оставшимся (т.е. наименее интенсивным) точкам. Отбрасывание при вычислении среднего более интенсивных точек позволяет сохранить форму положительных пиков интенсивности (которые соответствуют кластерам). Для построения двумерной нижней огибающей необходимо интерполировать найденные средние значения интенсивности фона на всю площадь изображения.

Для интерполяции используется двумерный бикубический сплайн. Бикубический сплайн — это функция, которая в каждом из квадратов разбиения является полиномом третьей степени от каждой из координат, в центре квадрата равна среднему значению интенсивности для данного квадрата, а на границах квадратов сшивается исходя из условий непрерывности самого сплайна, его первой и второй производной по координатам. Записав соответствующие условия через коэффициенты полинома и решив соответствующую систему уравнений, можно найти коэффициенты полиномов, а следовательно, — и значение интерполируемой функции (интенсивности фона) в каждой точке изображения. Преимущество

сплайна перед другими видами интерполяции в том, что сплайновая интерполяция сохраняет устойчивость вне зависимости от формы интерполируемой функции. Средние значения интенсивности фона показаны на рис. 2, *c* точками, сплайн — двойной штриховой линией (соответствующей разным порогам отброса более интенсивных точек при вычислении среднего).

Интенсивность фона вычитается из интенсивности изображения, после чего производится нормировка интенсивности пиков на единицу. Результат вычитания показан на рис. 2, *d* (верхняя кривая). Для сравнения (нижняя кривая) приведена форма интенсивности изображения кластеров, использованная для создания модельного изображения рис. 2, *a*.

Результат фильтрации реального изображения пленки *a*-C:(H, Cu), приведенного на рис. 1, можно наблюдать на рис. 3. Изображение такого качества уже поддается анализу в прямом пространстве. При анализе выделяются и считаются кластерами связанные области с интенсивностью выше пороговой.

3. Анализ фотографий аморфного углерода, легированного медью

Метод сплайновой фильтрации и прямого подсчета кластеров был реализован в компьютерной программе и применен для анализа электронно-микроскопических фотографий аморфного углерода, легированного медью, при различных концентрациях последней. Полученные функции распределения кластеров по размерам при атомных концентрациях 9% и 20% меди соответственно приведены на рис. 4. Видно, что функция распределения кластеров при 9% меди обладает максимумом около 4 нм. Ранее было показано [4], что такой размер кластера действительно является характерным для пленок *a*-C:(H, Cu) при концентрациях меди 9–14%.

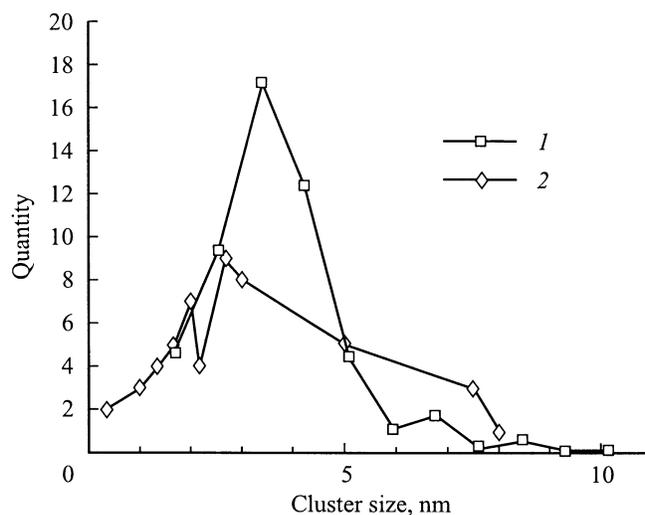


Рис. 4. Функция распределения медных кластеров по размерам при 9 (*1*) и 20 ат% меди (*2*).

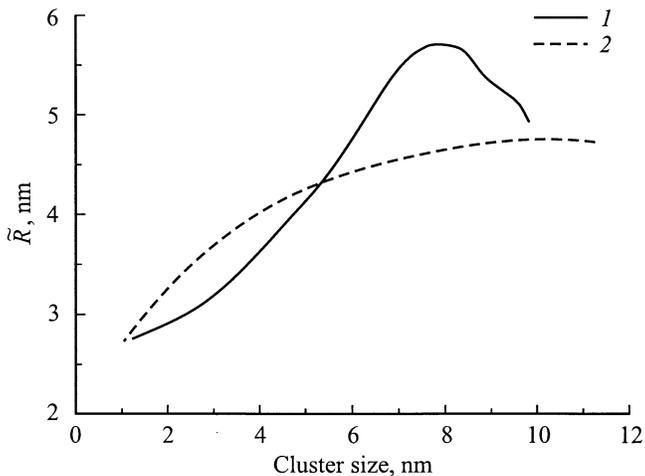


Рис. 5. Функция распределения межкластерных интервалов при 9 (1) и 20 ат% меди (2): зависимость среднего расстояния до ближайшего соседа \bar{R} от размера кластера.

При этом форма функции распределения в районе пика приближается к гауссовой, что является свидетельством флуктуационного механизма формирования кластеров.

При введении в пленку 20% меди картина меняется. Функция распределения кластеров по размерам, практически не изменяясь для мелких кластеров, значительно вытягивается в область более крупных кластеров (7–8 нм) и более не описывается гауссовым распределением. Это свидетельствует о появлении нового механизма формирования кластеров — коалесценции более мелких зародышей. Процесс коалесценции идет параллельно с флуктуационным зародышеобразованием, и его роль тем выше, чем выше концентрация меди.

Для определения наличия корреляции в расположении кластеров производился также анализ межкластерного расстояния в зависимости от размера кластера. Для этого строилась зависимость непосредственно подсчитанного среднего расстояния от одного кластера до другого, ближайшего к нему, от размера кластера. Полученные данные для пленок, содержащих 9 и 20 атомных процентов меди, приведены на рис. 5. Видно, что в обоих случаях пространство поблизости от крупных кластеров более свободно, чем в окрестности мелких. То, что при сравнительно малых концентрациях меди и размерах кластера более 8 нм эта зависимость нарушается, говорит о том, что кажущиеся настолько крупными кластеры при малых концентрациях меди скорее всего возникают при случайном наложении изображений более мелких кластеров.

4. Заключение

Применение сплайновой фильтрации сильно зашумленных электронно-микроскопических фотографий пленок $a\text{-C}:(\text{H}, \text{Cu})$ позволило провести в прямом пространстве исследования функции распределения класте-

ров по размерам. Было показано, что

- 1) при концентрации меди в пленке 9% в ней присутствуют медные кластеры, размеры которых подчиняются гауссовому распределению около среднего значения 4 нм. Появление таких кластеров приписывается флуктуационному механизму самозарождения;
- 2) в пленке наличествуют также кластеры с характерным размером 7–8 нм, причем их доля при 9% меди незначительна, а при 20% — резко возрастает. Их появление, по-видимому, является следствием коалесценции более мелких кластеров;
- 3) расположение кластеров в пленке коррелировано. Более крупные кластеры окружены пространством с пониженной плотностью меди. Расстояние между мелкими кластерами составляет 3–4 нм.

Оригинальная программа сплайновой фильтрации зашумленных изображений может быть применена не только при исследованиях наноконструкций, но и везде, где встречается задача поиска и определения параметров объектов на фоне интенсивного низкочастотного и менее интенсивного высокочастотного шума.

Эта работа была поддержана грантами РФФИ № 01-02-06456 и № 00-02-17004.

Список литературы

- [1] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomito, S. Umemura. *Nature*, **381**, 772 (1996).
- [2] G.A. Dyuzev, V.I. Ivanov-Omskii, E.K. Kuznetsova, V.D. Rymyantsev, S.G. Yastrebov, T.K. Zvonareva, M.I. Abaev. *Mol. Mat.*, **8**, 103 (1996).
- [3] Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов, Н.С. Андреев, И.А. Дроздова, Т.К. Звонарева, В.Н. Филиппович. *ФТТ*, **41**, 2088 (1999).
- [4] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov, A.V. Tolmatchev. *J. CVD*, **5**, 198 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Analysis of a size-distribution function of metallic nanoclusters in hydrogenated amorphous carbon matrix

V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, S.G. Yastrebov

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A method is proposed for mathematical treatment of transmission electron microscopy (TEM) images of nanocomposites with a pronounced noise background. The technique applied represents a spline filtering of an image by using values of the average background intensity and has been employed for TEM images of amorphous copper-doped carbon. A size distribution function of copper clusters has been also obtained, which is in good accordance with earlier data.

A dependence of cluster-to-cluster distance of cluster size has been found. This dependence validates the hypothesis of the fluctuation way of the cluster generation at lower metal contents and coalescence of clusters at higher contents.