

Распределение по размерам нанокластеров кобальта в матрице аморфного углерода

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

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

(Получена 12 мая 2004 г. Принята к печати 15 мая 2004 г.)

Приводятся результаты исследования изображений аморфного гидрогенизированного углерода, легированного кобальтом. Изображения получены методом просвечивающей электронной микроскопии, в том числе микроскопии высокого разрешения. Слои аморфного углерода выращивались методом совместного магнетронного распыления графитовой и кобальтовой мишеней в атмосфере аргон-водородной плазмы. Показано, что образуются кристаллические кластеры нанометровых размеров. Исследовано влияние одночасового термического отжига при температуре 800°C в атмосфере аргона на функцию распределения нанокластеров по размерам. Показано, что для исходного образца функция распределения представляет собой гауссиан с максимумом в области ~ 7 нм, а после отжига претерпевает значительное размытие, сопровождающееся смещением максимума в область больших размеров, и отклоняется от гауссовой кривой. На границах кластеров после отжига в режиме высокого разрешения видна характерная структура, которая приписывается углеродным наноразмерным капсулам, обволакивающим кластеры.

1. Введение

Гидрогенизированный аморфный углерод (*a*-C:H) весьма интересен с точки зрения уникальной способности атомов углерода образовывать различные конфигурации химической связи, переходя из одного состояния *sp*-гибридизации в другое. Эти свойства *a*-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]. 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 нанокомпозитов в качестве средств магнитной записи сверхвысокой плотности. Тот факт, что *a*-C:H способен достаточно хорошо защитить поверхность металла от деградации в агрессивных средах, иллюстрируется на примере столь чувствительного к такому воздействию Ag [2].

Пленки *a*-C:H, выращенные путем совместного магнетронного распыления углерода с металлом, содержат металлические кластеры нанометровых размеров [3]. Кластеры эти возникают путем самоорганизации в процессе роста пленки. Функция распределения кластеров по размерам (ФР) отражает основные особенности, происходящие при зарождении и росте кластеров [4]. В настоящей работе с целью определения ФР использовался анализ изображений *a*-C:H, легированного кобальтом, т.е. *a*-C:H(Co). Изображения получались с помощью просвечивающей электронной микроскопии [5]. Для анализа использовалась пленка *a*-C:H(Co). Толщина пленки составляла величину не более 250 нм. Для исследования модификации ФР при послеростовой обработке использовался одночасовой изотермический отжиг пленки в

атмосфере аргона при температуре 800°C. По данным обратного резерфордовского рассеяния в пленке значительно возрастает концентрация кобальта, что говорит об активном испарении матрицы аморфного углерода. Содержание кобальта в пленке, определенное методом обратного резерфордовского рассеяния, составило для исходной пленки величину ~ 18 ат%. После отжига концентрация кобальта достигает 80 ат%, а толщина пленки уменьшается почти вдвое.

2. Функция распределения кластеров по размерам и воздействие отжига на структуру пленки

На рис. 1 приведена типичная электронно-микроскопическая фотография пленки аморфного углерода, легированного кобальтом, до отжига, а на рис. 2 — после отжига. На рис. 3 представлено изображение кластеров после отжига, выполненное в режиме высокого разрешения. Темные включения приписываются наноразмерным кластерам кобальта. Внутри кластеров просматривается четкая регулярная структура, вероятно, свидетельствующая о том, что кластеры являются кристаллическими (рис. 3).

Поскольку световой контраст между темными включениями и фоном мал, а границы кластеров не являются четкими, обработка изображений представляла собой нетривиальную задачу. В областях с более выраженными кластерами была проведена фильтрация изображения по методу, аналогичному описанному в работе [6]. Это позволило снизить фоновую интенсивность и ярче выделить компактные объекты на изображении. Затем выполнялись подсчет и анализ кластеров с визуальным контролем. Анализ выполнялся на темнопольном изображении со светлыми кластерами, для чего фотография (рис. 1) инвертировалась. При подсчете кластер определялся как компактная область изображения, обладающая

[¶] E-mail: lodygin@mail.ioffe.ru

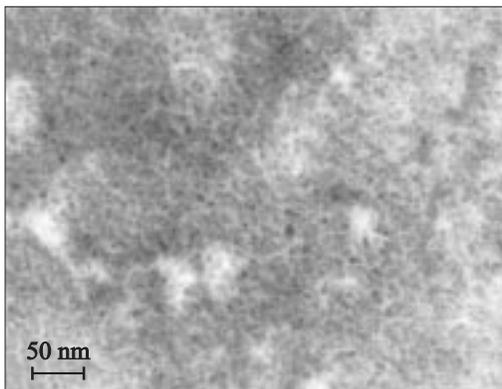


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пленки $a\text{-C:H(Co)}$. Размер фрагмента $0.3 \times 0.5 \text{ мкм}^2$. Темные включения — наноразмерные кластеры.

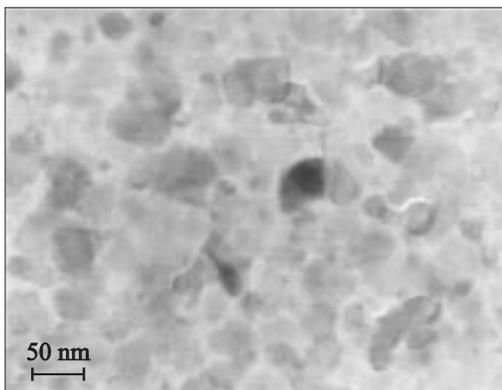


Рис. 2. Пленка $a\text{-C:H(Co)}$ после отжига. Размер фрагмента $0.3 \times 0.5 \text{ мкм}^2$. Темные включения — наноразмерные кластеры.

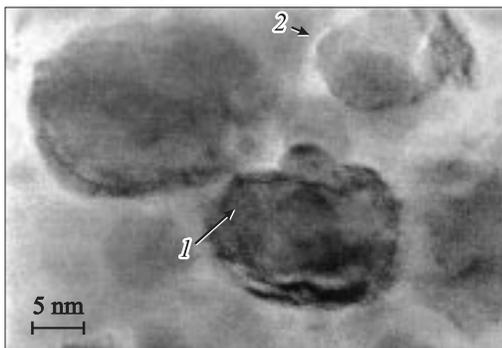


Рис. 3. Крупномасштабное изображение пленки $a\text{-C:H(Co)}$ после отжига. Стрелками показаны атомные плоскости внутри кластера (1) и снаружи (2).

как минимум на 50% большей интенсивностью, чем средний фон по квадрату, в 2–3 раза превосходящему размер наибольшего кластера. Размер такого квадрата устанавливался по визуальной оценке перед началом автоматического анализа. За границу кластера принимался контур, вдоль которого интенсивность падала до установленной величины (как правило, 80% от максимальной). Вариация этого параметра позволила

определить погрешность метода, что оказалось весьма существенным при построении функции распределения. Диаметр кластера считалось удвоенное среднеквадратичное расстояние от его геометрического центра до огибающей граничного контура кластера.

В областях с менее выраженными кластерами применялся метод определения границ кластера с помощью экспертной оценки. В этом случае производилось два замера — определялись линейные размеры кластера в двух взаимно перпендикулярных направлениях, связанных с центром масс кластера, а затем проводилось их усреднение. Сравнение результатов автоматического и ручного анализа позволило исключить „перекос“, связанный с повышенной чувствительностью метода к более крупным или более мелким кластерам, а также еще раз уточнить погрешность измерения диаметра кластера, которая составила $\sim 1 \text{ нм}$ на пленках до отжига и $\sim 3 \text{ нм}$ на пленках после отжига (ввиду существенного больших размеров кластеров в последнем случае). Функция распределения определялась как плотность вероятности обнаружения кластера соответствующего размера, причем единичный кластер представлялся в виде гауссовой кривой с максимумом, соответствующим его измеренному диаметру, и полушириной, равной погрешности метода. Искомая ФР находилась суммированием функций плотности вероятности по всем кластерам, причем среднее количество кластеров на анализируемом изображении составляло около 200. После построения ФР, полученных таким образом, проводилась их нормировка так, чтобы площадь под кривой равнялась единице (плотность вероятности на один кластер). Это необходимо, чтобы сравнивать функции распределения, полученные для разных изображений.

Описанный метод получения ФР существенно надежнее, чем часто используемые (в явном или неявном виде) для той же цели гистограммы, поскольку он свободен от произвола, связанного с выбором ширины и положения столбцов гистограммы.

Функции распределения, полученные обработкой изображений (рис. 1–3), приведены на рис. 4. Имеется выраженный максимум функции при размере кластеров $\sim 7 \text{ нм}$. После отжига размер кластера возрастает, а сама ФР существенно размывается. Ее форма заметно отклоняется от гауссовой.

На границах кластеров видна изогнутая слоистая структура (см. рис. 3), с расстоянием между плоскостями, равным $\sim 3 \text{ \AA}$, что соответствует межплоскостному расстоянию в графите и луковичных формах углерода [7]. Наличие на изображениях характерных структур может являться следствием формирования углеродных наноразмерных капсул, обволакивающих кристаллические кластеры.

Проанализируем ФР в рамках теории образования новой фазы [8]. Согласно этой теории на начальных этапах образования кристаллической фазы ФР по размерам должна достаточно хорошо описываться нормальным законом распределения. Для проверки этой гипотезы на

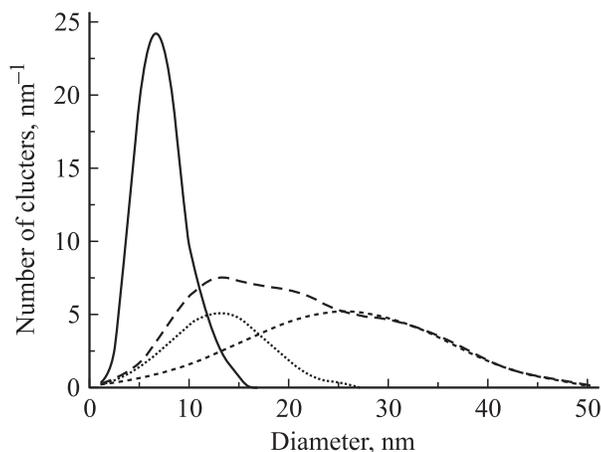


Рис. 4. Распределение кластеров кобальта по размерам: сплошная линия — до отжига, штриховая — после отжига, пунктирные — разложение функции распределения после отжига на два гауссиана.

образцах до отжига экспериментальные точки аппроксимировались нормальным законом распределения в виде

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\frac{(x-x_c)^2}{w^2}\right].$$

Здесь параметр w характеризует полуширину гауссиана, x_c — наиболее вероятное значение размера кластера, A — амплитуду. До отжига параметры w и x_c равны соответственно 4.7 и 6.9 нм. С использованием этих параметров нормальный закон распределения достаточно хорошо испытывает экспериментальные данные до отжига.

После отжига форма ФР существенно отличается от гауссовой. Однако она хорошо аппроксимируется суммой двух гауссианов, а максимумами в районе 12 и 26 нм. Причины формирования двух различных систем кластеров, которое, предположительно, имеет место в данном случае, пока не ясны. Из рис. 4 видно, что система более крупных кластеров включает в себя большую часть всего кобальта. Параметры w и x_c для этой системы составляют соответственно 19 и 26 нм.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными работы [5], в которой методами EXAFS исследовались аналогичные пленки, содержащие кобальт. В [5] отмечается, что до отжига пленки в формирование спектра EXAFS вносит в основном связь C—Co, что свидетельствует о наличии карбида кобальта в исследованных слоях. После отжига спектры свидетельствуют о подавляющем количестве связей Co—Co. Поскольку энергия взаимодействия Co—Co меньше энергии взаимодействия Co—C, а средний размер кластера равен отношению поверхностной энергии образования кластера к объемной [8], то наиболее вероятный размер кластеров кобальта после отжига должен быть больше среднего размера кластеров до отжига, если считать, что в обоих случаях поверхность кластера образована связями Co—C. Именно это наблюдается в нашем эксперименте.

3. Заключение

В работе показано следующее.

1. В пленке, выращенной методом магнетронного со-распыления кобальтовой и графитовой мишеней, образуются кристаллические кластеры. Размеры этих кластеров составляют единицы нм.

2. Термический отжиг приводит к значительному возрастанию размеров кластеров и изменению функции их распределения по размерам. Функция распределения после отжига хорошо описывается гауссовой кривой в предположении о существовании двух систем кластеров с различными параметрами.

3. На границах кластеров размером 15–20 нм видна характерная слоистая структура, которая может быть приписана формированию углеродных наноразмерных капсул, обволакивающих кристаллические кластеры.

Работа поддержана грантом РФФИ № 03-02-16289а.

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. Mater.*, **8**, 103 (1996).
- [3] Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов, Н.С. Андреев, И.А. Дроздова, Т.К. Звонарева, В.Н. Филипович. *ФТТ*, **41**, 2088 (1999).
- [4] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. *Дисперсионные системы на поверхности твердых тел* (СПб., Наука, 1996).
- [5] A.V. Kolobov, J. Tominaga, T.K. Zvonareva, V.I. Ivanov-Omskii, H. Oyanagi. *J. Appl. Phys.*, **92** (10), 6195 (2002).
- [6] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов. *ФТП*, **36** (7), 797 (2002).
- [7] L.C. Qin, S. Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **262**, 252 (1996).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика*, т. V: *Статистическая физика* (М., Физматлит, 2001) ч. I.

Редактор Л.В. Шаронова

Size distribution of cobalt nanoclusters in amorphous carbon matrix

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

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

Abstract Results of investigation of images of an amorphous carbon doped with cobalt are presented. The images have been made with the help of transmission electron microscopy including a high-resolution mode. Layers of amorphous carbon have been fabricated with simultaneous magnetron sputtering of graphite and cobalt targets in an argon-hydrogen plasma. It is shown that cobalt emerges from the amorphous matrix in the form of nanosize clusters.