

## Нанокластеры меди в аморфном гидрированном углероде

© В.И. Иванов-Омский, В.И. Сиклицкий, С.Г. Ястребов

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

(Поступила в Редакцию 1 сентября 1997 г.)

Представлены результаты исследования геометрических характеристик медных нанокластеров, внедренных в матрицу аморфного гидрированного углерода. С этой целью применены методы малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (100 keV). Из анализа зависимости индикатрисы рассеяния рентгеновского излучения определены фрактальная размерность и диаметр нанокластеров для разных концентраций меди. Проведен анализ электронно-микроскопических изображений медных нанокластеров и построена функция распределения кластеров по размерам. Вид функции распределения обсуждается в рамках теории образования новой фазы.

Интерес к физике проводящих кластеров частично стимулирован возможностью их применения в микро- и нанoeлектронике [1]. Модификация свойств аморфного гидрированного углерода ( $a\text{-C:H}$ ) с помощью введения металлических нанокластеров также представляет интерес с точки зрения получения новой информации о структуре  $a\text{-C:H}$  [2]. Используя такой карбидонеобразующий металл, как медь, можно формировать различные типы проводящих кластеров в диэлектрической матрице  $a\text{-C:H}$  [3]. Основная цель настоящего исследования — получить информацию о форме, размерах и функции распределения по размерам порождаемых медью кластеров, введенных в  $a\text{-C:H}$ . С этой целью используется анализ изображений, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также угловой зависимости интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Установлена зависимость фрактальной размерности поверхности кластеров и их размеров от концентрации меди в исследуемом материале. Результаты исследования угловой зависимости рентгеновского рассеяния интерпретированы в рамках фрактальных представлений о геометрии рассеивателей.

### 1. Экспериментальные методы

Слои  $a\text{-C:H}$  выращивались методом плазменного распыления графитовой мишени с помощью плоского магнетрона на постоянном токе в аргон-водородной плазме (80% Ar и 20%  $\text{H}_2$ ). В качестве подложек использовались монокристаллический кремний и KBr. Держатель образцов крепился к планетарной системе, обеспечивавшей при своем вращении однородность состава по площади растущей пленки. Медь вводилась при распылении графитово-медной мишени, представляющей собой графитовый кольцеобразный катод с равномерно распределенными по его поверхности медными пластинками. Процентное содержание меди, введенной в пленки  $a\text{-C:H(Cu)}$ , как показали калибровочные измерения методом вторичной ионной масс-спектропии, с точностью до 2% соответствует соотношению площадей графитовой и медной компонент мишени. Первоначальная

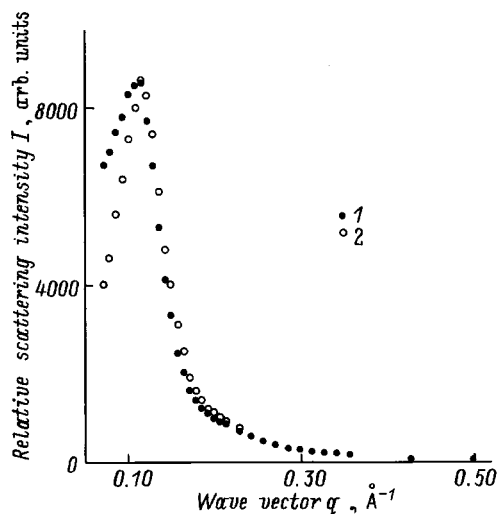
температура подложки в процессе распыления близка к 200°C. Средняя мощность магнетрона варьировалась в пределах 0.35–0.45 kW. Давление рабочей смеси в реакторе регулировалось в пределах 1–10 mTorr. Были выращены пленки с толщинами 0.1–1.5  $\mu\text{m}$ . Для прямого наблюдения микроструктуры  $a\text{-C:H(Cu)}$  и ее идентификации с помощью анализа картины селективной электронной дифракции применялся просвечивающий электронный микроскоп Philips 400 TEM, работающий при ускоряющем напряжении 100 keV. Для этой цели изготавливались пленки  $a\text{-C:H(Cu)}$  толщиной примерно 100 nm на подложке KBr, а затем подложка удалялась растворением в воде. МУРР регистрировалось с помощью рентгеновского дифрактометра RIGAKU на длине волны 1.541 Å ( $\text{CuK}_\alpha$ -линия) с угловым разрешением  $< 10'$ . Измерения проводились при 50 keV в геометрии отражения. Дифракционная картина анализировалась в диапазоне углов рассеяния от 1.0 до 7.0°.

### 2. Экспериментальные результаты

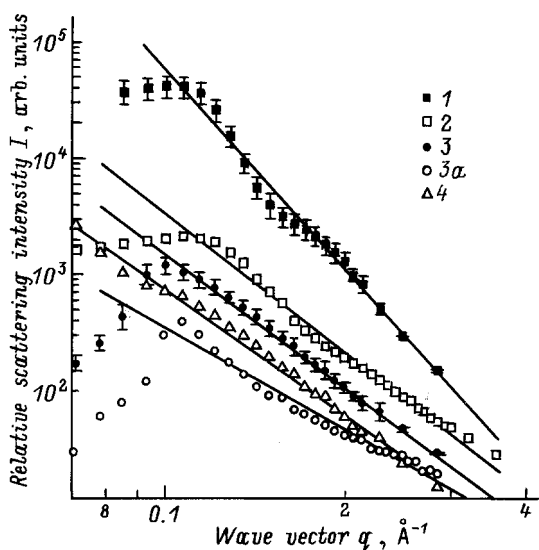
1) МУРР. На рис. 1 приведены типичные угловые зависимости интенсивности рентгеновского излучения, рассеянного пленкой  $a\text{-C:H(Cu)}$ , содержащей 6 at.% меди, для двух ширин спектральных щелей. На кривых ясно видно наличие максимума в малых углах рассеяния. Сужение спектральной щели улучшает разрешение положения пика интенсивности рассеяния и фактически не оказывает никакого влияния на наклон кривой справа от него.

Прямое сравнение интенсивностей излучения, рассеянного безмедными ( $a\text{-C:H}$ ) и легированными медью ( $a\text{-C:H(Cu)}$ ) пленками, показало, что вклад матрицы  $a\text{-C:H}$  довольно мал, т.е. за рассеяние рентгеновского излучения при малых углах рассеяния отвечают именно введенные медью рассеиватели, встроенные в матрицу  $a\text{-C:H}$ .

Классическая теория МУРР с длиной волны  $l$  на множестве регулярных сфер [4] предсказывает максимум интенсивности рассеянного излучения для угла  $\Theta = l/2d$ , где  $d$  — диаметр сферы. Форма и положение пика на



**Рис. 1.** Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов *a*-C:H, легированных медью. Спектральная щель (mm): 1 — 0.32, 2 — 0.55.



**Рис. 2.** Интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов с различной концентрацией меди.  $C_{Cu}$  (at.%): 1 — 4, 2 — 6, 3 — 14, 3α — 14 (образец отжигался в вакууме при  $T = 240^\circ\text{C}$  в течение 2 h), 4 — 24.

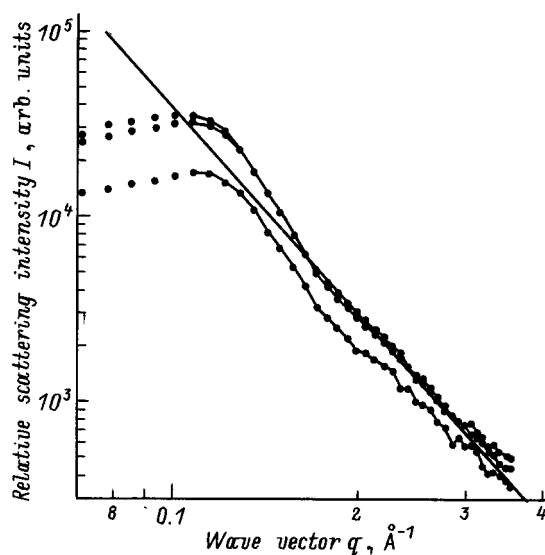
рис. 1 показывают, что средний размер (диаметр  $d$ ) кластера в ансамбле медных рассеивателей хорошо определен и равен  $30 \text{ \AA}$ . Последняя величина в свою очередь неплохо согласуется с оценками из оптических измерений размеров медных кластеров, вводимых в *a*-C:H при сораспылении графитовой и медных мишеней [3]. Согласно традиционной теории [4], в рамках которой предполагается, что рассеиватели ограничены гладкой поверхностью, угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения  $I(q)$  должна быть пропорциональна степенной функции от переданного импульса  $q$  с отрица-

тельным целым показателем степени  $\alpha$  [5]

$$I(q) \sim q^{-\alpha}, \quad q = (4\pi/\lambda) \sin(\Theta/2). \quad (1)$$

Здесь  $\lambda$  — длина волны рассеянного излучения. Для сферических рассеивателей, ограниченных гладкой поверхностью, показатель  $\alpha = 4$  [4]. Это означает, что  $\log I(q)$  является линейной функцией логарифма волнового вектора  $\log q$ , и поэтому представление экспериментальных данных в двойных логарифмических координатах является наиболее удобным (рис. 2). Как видно из рис. 2, для всех измеренных образцов амплитуда рассеянного излучения действительно является степенной функцией импульса излучения при не очень малых углах рассеяния. Показатель функции оказывается нецелым числом, как об этом можно судить по данным, приведенным в таблице. С целью оценки точности определены величины показателя степени в уравнении (1) были поставлены эксперименты по воспроизводимости экспериментальных данных для трех образцов с одинаковым содержанием меди (6 at.%), результаты которых представлены на рис. 3. Различие в амплитудах рассеяния может быть приписано различию геометрических размеров образцов, при этом средний наклон кривых хорошо воспроизводится, если судить по величине разброса показателя  $\alpha = 3.8 \pm 0.1$ . На этом основании мы оцениваем ошибку определения показателя в пределах  $\pm 0.1$ .

Хотя система двойных логарифмических координат сглаживает пики (ср. рис. 1 и 2), можно видеть, что положение максимума интенсивности рассеянного излучения практически неизменно, за исключением образца № 4. Это означает, что средний размер рассеивателей фактически не зависит от концентрации при содержании в образце меди  $< 24 \text{ at.}\%$ , (см. таблицу). Некоторое отклонение от монотонного хода экспериментальных точек справа от пика на рис. 2 является результатом



**Рис. 3.** Воспроизводимость данных по рассеянию для трех образцов *a*-C:H, легированных медью (6 at.% Cu).

Параметры рассеивающих кластеров

Номер образца	Концентрация меди, at.%	Параметр $\alpha$ уравнения (1)	Фрактальная размерность $D$	Диаметр рассеивателя, Å	Комментарии
1	4	5.4	2.0**	32	Множество сфер различного радиуса с гладкой поверхностью
2	6	3.9	2.1	30	Рассеиватель с фрактальной поверхностью
3	14	3.7	2.3	32	Тот же
3а*	14	2.9	2.9***	30	Объемный массовый фрактал
4	24	3.6	2.4	> 48	Рассеиватель с фрактальной поверхностью

\* Образец № 3 после отжига в вакууме.

\*\* Фрактальная размерность сферической оболочки  $D = 2$ .

\*\*\* Фрактальная размерность объемного (массового) фрактала  $D = -\alpha$ .

пренебрежения более высокими порядками дифракции в уравнении (1), возникающими, в частности, из-за несферичности рассеивающих кластеров.

Отжиг образца № 3 в вакууме при  $T = 240^\circ\text{C}$  в течение 2 h не оказал заметного влияния на положение пика, как показывает сравнение данных для образцов № 3 и 3 а, приведенных в таблице и на рис. 2. Образец был выбран потому, что положение пика было хорошо определено уже до процесса отжига. Тепловая обработка фактически не оказала влияния на средний размер медных кластеров,

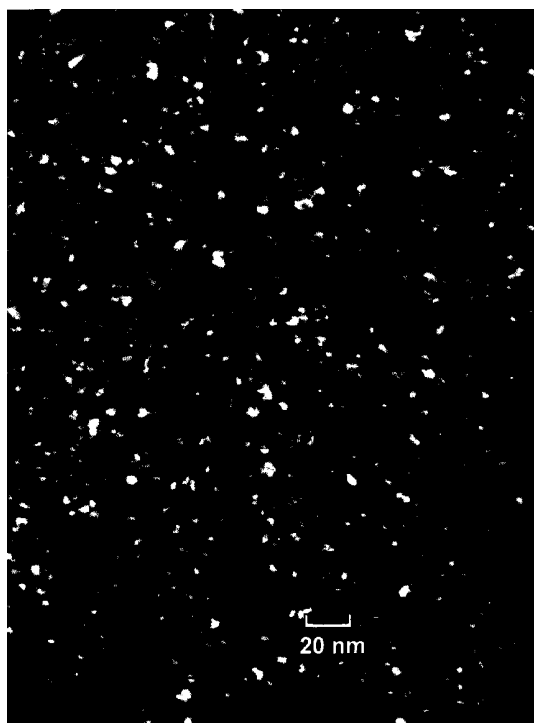


Рис. 4. Темнопольное изображение медьсодержащих кластеров для образца  $a\text{-C:H(Cu)}$  с 9 at.% Cu.

но улучшила разрешение пика и существенно изменила наклон кривой (рис. 2).

2) П Э М. На рис. 4 приведено темнопольное изображение медьсодержащих кластеров, полученное с помощью ПЭМ, для образца  $a\text{-C:H(Cu)}$ , содержащего 9 at.% Cu. Данные рис. 4 использованы для построения функции распределения кластеров по размерам, которая представлена на рис. 5. Квадраты соответствуют экспериментальным точкам, а сплошная линия представляет собой результат аппроксимации экспериментальных точек с помощью гауссового закона распределения в форме

$$P(d) \sim \exp\left(-\frac{(d - d_{av})^2}{2b^2 d_{av}^2}\right). \quad (2)$$

Здесь  $d_{av}$  — средний диаметр кластера. Наилучшее согласие достигается при следующих параметрах функции Гаусса:  $b = 0.63$ ,  $d_{av} = 2.8 \text{ nm}$ . Таким образом, средний диаметр кластеров в  $a\text{-C:H}$ , которые, согласно картине селективной электронной дифракции, можно рассматривать как медные [6], оказывается порядка 3 nm. Совпадение этой оценки с размерами рассеивателей рентгеновских лучей при малых углах рассеяния (см. таблицу) дает основание для предположения, что на рис. 4 изображены именно эти рассеиватели.

### 3. Обсуждение результатов

Наблюдаемые в нашем эксперименте величины показателя степени в уравнении (1) (см. таблицу) для образца с наименьшим содержанием меди могут быть связаны в рамках модели сферических рассеивателей с их распределением по размерам. Было показано, что показатель  $\alpha$  может определять показатель степенной функции  $\gamma = 7 - \alpha$ , описывающей функцию распределения по размерам  $d$  сферических рассеивателей, ограниченных гладкими поверхностями, которая может быть

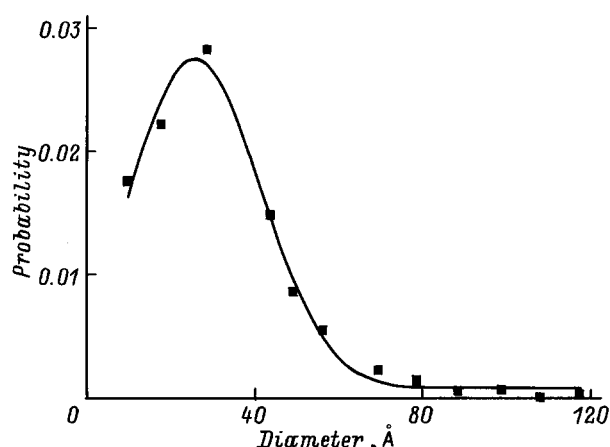


Рис. 5. Функция распределения, полученная из анализа электронно-микроскопического изображения медных кластеров (рис. 4).

записана в форме  $P(d) \sim d^{-\gamma}$  [7]. По этой причине кластерам в образце с наименьшей концентрацией меди приписана фрактальная размерность  $D = 2$  (см. таблицу).

Для случая наименьшей концентрации меди показатель  $\gamma$  оказывается равным примерно 1.6. Однако распространение этой модели на большие концентрации меди привело бы к нереалистически обостренному распределению. Поэтому мы предлагаем наряду с вкладом функции распределения рассеивателей по размерам в формирование угловой зависимости интенсивности рассеяния учитывать и топологию поверхности, ограничивающей рассеиватель. Более того, вклад этих факторов предполагается зависящим от концентрации рассеивателей. При большей концентрации меди мы будем следовать предложенному в [5] подходу, согласно которому величины показателя степенной зависимости в уравнении (1) находятся в интервале значений  $3 < \alpha < 4$  и связаны с фрактальной размерностью поверхности рассеивателей  $D$  соотношением  $D = 6 - \alpha$ . Из приведенных выше соображений и данных, представленных в таблице, следует, что рассеяние рентгеновского излучения на малые углы в образцах с концентрацией меди более 4 at.% вызывается рассеивателями с усложненной топологией поверхности, которая может быть описана в рамках фрактальных представлений нецелым показателем размерности  $D < 3$ . Оказалось, что показатель  $D$  возрастает по мере роста концентрации меди. Это означает, что происходит изменение формы поверхности рассеивателей от гладкой при низкой концентрации меди к шероховатой при более высоких ее концентрациях. Из приведенных в таблице данных также следует, что средний диаметр рассеивателей остается фактически постоянным, кроме случая с наивысшей концентрацией меди, т.е. размеры рассеивателей, в качестве которых, скорее всего, выступают кластеры меди [6], управляются механическими свойствами матрицы  $a$ -C:H и параметрами ее взаимодействия с материалом кластера. При

низких концентрациях меди расстояния между кластерами достаточно велики, и кластеры имеют возможность сохранять форму и размер, целиком определяемые этими параметрами. В этих условиях сферическая форма с гладкой поверхностью оказывается естественной из-за слабого межкластерного взаимодействия, с одной стороны, и отсутствия Cu–C-химического взаимодействия — с другой. Это означает, что при малых концентрациях меди в отсутствие межкластерного взаимодействия средний размер кластеров должен определяться только соотношением их поверхностной и объемной свободных энергий [8], т.е. свойствами материала кластера и матрицы, и не зависит от концентраций меди. Как следует из таблицы, при концентрациях меди менее 24 at.% средний размер кластеров в 30 Å может рассматриваться как характер для медных кластеров в данной среде. С увеличением содержания меди свыше 24 at.% внутренняя (объемная) энергия медных кластеров становится достаточно большой для преодоления сопротивления среды увеличению размеров рассеивателей. Отметим также, что отожженный в вакууме образец с 14 at.% Cu перестраивает свою структуру (см. таблицу). В рамках фрактальных представлений [4] возникшая структура кластера может быть охарактеризована как результат коагуляции шероховатостей поверхности рассеивателя в более сглаженную структуру. Это следует из величины показателя фрактальной размерности  $D = 2.9$ . В свою очередь это означает, что по своей структуре рассеивающий объект напоминает "снежок".

Согласие экспериментальной функции распределения, полученной с помощью анализа электронно-микроскопического изображения кластеров, с функцией Гаусса можно приписать тому, что изображение на рис. 5 соответствует начальной фазе образования медных кластеров в стадии их зарождения. Происходящее одновременно формирование окружающей матрицы препятствует их дальнейшему росту. В этом случае средний размер  $d_{av}$  кластера является функцией отношения свободной энергии, приходящейся на единицу его поверхности, к свободной энергии, запасенной в единице его объема [8]. Величина поверхностной энергии определяется взаимодействием кластера с матрицей.

Авторы благодарят А.А. Ситникову и А.А. Суворову за проведение электронно-микроскопических исследований и М.В. Байдакову за измерение рентгеновского рассеяния, а также А.М. Седых и Т.К. Звонареву за изготовление образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 97-02-18110, 97-03-32273) и частично Российской программы "Физика твердотельных наноструктур", гранта Аризонского университета, гранта 94007 Российской программы "Фуллерены и атомные кластеры". Работа одного из авторов (Сиклицкого В.И.) была поддержана грантом правительства Санкт-Петербурга и Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации.

## Список литературы

- [1] J. Li, T.E. Seidel, J.W. Mayer. MRS Bull. **XIX**, 8, 15 (1994).
- [2] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. ЖТФ **65**, 186 (1995).
- [3] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov. Phil. Mag. **B73**, 715 (1996).
- [4] A. Guinier, G. Fournet. Small-Angle Scattering of X-Rays. Wiley, N.Y. (1955). P. 268.
- [5] H.D. Bale, P.W. Schmidt. Phys. Rev. Lett. **53**, 6, 596 (1984).
- [6] V.I. Ivanov-Omskii, S.G. Yastrebov, A.A. Suvorova, A.A. Sitnikova, A.V. Tolmachev. J. Chem. Vapor Deposition **5**, 3, 188 (1997).
- [7] O. Glatter. J. Appl. Cryst. **12**, 166 (1979).
- [8] Е.М. Лившиц, Л.П. Пятаевский. Физическая кинетика. Наука, М. (1979). С. 280.