

Сканирующая силовая микроскопия каталитических частиц никеля, полученных из углеродных нанотрубок

© А.А. Бухараев, Е.Ф. Куковицкий, Д.В. Овчинников, Н.А. Саинов, Н.И. Нургазизов

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Поступила в Редакцию 16 апреля 1997 г.)

Методом сканирующей силовой микроскопии (ССМ) исследовались каталитические наночастицы Ni, осажденные на подложку из кварцевого стекла путем разложения углеродных нанотрубок. Полученные ССМ-изображения были обработаны на компьютере с применением оригинального алгоритма численной деконволюции, который позволил определить реальные размеры и форму наночастиц. Были зарегистрированы отдельно расположенные частицы с диаметрами от 20 до 200 nm. Проведенный анализ ССМ-изображений показал, что форма частиц Ni близка к сферической, что хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии.

В системах нанометровых размеров проявляется ряд новых физических эффектов: квантовые явления, зависимость парамагнетизма, сверхпроводимости, ферро- и антиферромагнетизма от размера частиц, заметно повышается роль поверхностных явлений, легче осуществляются различные кристаллографические трансформации. В последние годы наблюдается значительный интерес к магнитным поверхностным наноструктурам [1–5] в связи с потенциальной возможностью их использования в современных магнитных микроэлектронных устройствах, а также в качестве регистрирующих сред со сверхвысокой плотностью записи информации и низким уровнем шумов.

Благодаря целому ряду преимуществ для исследования таких наноструктур все шире используется сканирующая силовая микроскопия (ССМ); в частности, она позволяет изучать с нанометровым разрешением не только топографию поверхности, но и ее магнитные свойства [6, 7].

Однако при изучении наноструктур с развитым рельефом возникает проблема, которая заключается в том, что изображение, получаемое сканирующим силовым микроскопом, представляет собой свертку контура иглы и формы поверхности образца (эффект конволюции), что приводит к заметным искажениям в отображении поверхности и мешает установить истинную форму и размеры исследуемых объектов. Этот эффект связан с тем, что получаемые изображения отражают отклонение микрозонда при контактом взаимодействии игла-образец, а это отклонение не совпадает с реальным рельефом, так как в разных точках исследуемой поверхности касание происходит с различными участками поверхности иглы. Эти искажения усиливаются, если размер кончика зонда микроскопа становится соизмеримым с размером поверхностных структур. Данную проблему можно решить, используя более острые зонды, однако, как показал опыт, такие сверхострые зонды при работе в контактном режиме легко разрушаются при сканировании структур с резким перепадом высот. Другой подход состоит в проведении компьютерной обработки полученных ССМ-изображений с применением

специальных алгоритмов численной деконволюции для восстановления истинной топографии поверхности.

В настоящей работе представлены результаты практического использования предложенного нами ранее [8] метода компьютерной реконструкции изображения поверхности для установления истинных размеров и формы наночастиц никеля, полученных путем разложения углеродных нанотрубок. Синтезированные таким образом структуры являются перспективными объектами для дальнейших исследований с привлечением магнитной силовой микроскопии.

1. Образцы и методика исследования

Формирование на поверхности структур из отдельно расположенных магнитных частиц представляет определенную проблему. В нашем случае наночастицы Ni были синтезированы на поверхности подложки из кварцевого стекла путем осаждения углеродных нанотрубок с частицами Ni, полученных каталитическим разложением углеводородов в присутствии никелевого катализатора. После гидрогенизации осажденного углеродного материала на поверхности подложки оставались лишь каталитические частицы Ni. Образцы выдерживались при температуре $\sim 800^\circ\text{C}$, в результате чего наночастицы, по видимому, приобрели сферическую форму. Наблюдались в основном отдельно расположенные частицы, однако иногда на поверхности встречались конгломераты из нескольких частиц или остатки не до конца разложившихся углеродных нанотрубок с прикрепленными к ним каталитическими частицами Ni.

Важными характеристиками, определяющими магнитные свойства такого рода объектов, являются размер и форма частиц. Измерения этих параметров проводились с помощью сканирующего силового микроскопа P4-SPM-MDT в контактном режиме работы с использованием микрозондов из нитрида кремния фирмы Park Scientific Instrument с иглами пирамидальной формы, радиус кончика которых составлял приблизительно 50 nm.

Контрольные эксперименты по получению изображения наночастиц Ni проводились с помощью просвечиваю-

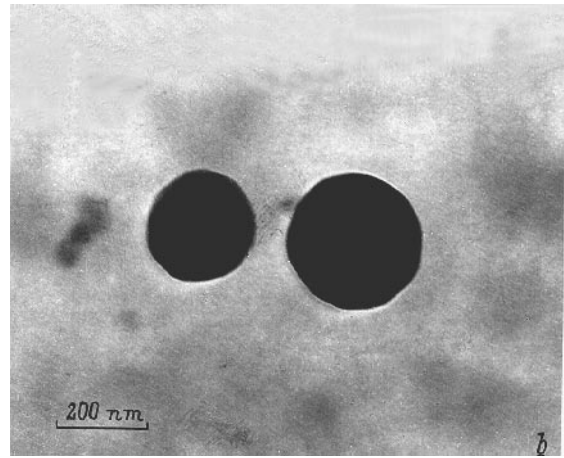
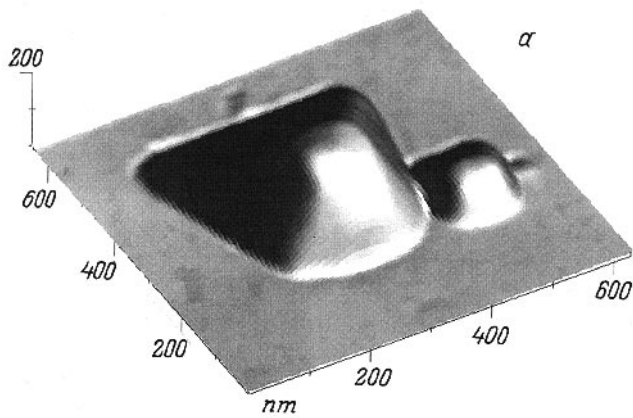


Рис. 1. Изображения отдельных наночастиц Ni. *a* — ССМ-изображение двух частиц на подложке из кварцевого стекла, *b* — изображение двух частиц, перенесенных на угольную подложку, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

шего электронного микроскопа BS-500 с использованием метода реплик или путем переноса наиболее крупных наночастиц на угольную подложку. Для сравнения на рис. 1 представлены изображения приблизительно одинаковых по размеру достаточно крупных частиц, полученные с разных участков образца с помощью силового микроскопа (*a*) и электронного микроскопа (*b*), из которых хорошо видны достоинства и недостатки каждого из этих методов. В частности, электронно-микроскопическое изображение является двумерным и не позволяет судить об истинной форме частицы, в то время как трехмерное ССМ-изображение заметно искажено эффектом свертки. Из сравнения этих двух рисунков можно предположить, что наблюдаемое ССМ-изображение представляет собой свертку пирамидальной иглы и сферических частиц.

Предварительные измерения спектров магнитного резонанса образцов в X-диапазоне (3 см) показали наличие достаточно интенсивного сигнала вблизи $H_{\text{res}} \approx 3100$ Г шириной от 400 до 800 Г (для образцов с разной средней плотностью частиц), который на основании сравнения с литературными данными [9] можно интерпретировать как сигнал ферромагнитного резонанса от наночастиц Ni. Однако корректное использование ФМР для исследования магнитных свойств невзаимодействующих наночастиц требует совершенствования методики приготовления образцов, исключая наличие крупных агрегатов из магнитных наночастиц, что будет предметом наших дальнейших исследований.

2. Метод численной реконструкции ССМ-изображения поверхности

В основе большинства используемых сегодня методов реконструкции поверхности по ее ССМ-изображению лежит поиск координат реальной точки касания иглы и исследуемого образца. Однако прямое решение такой задачи требует сложных математических вычисле-

ний [10]. Другой подход к данной проблеме [11] заключается в построении семейства кривых, описывающих форму и положение иглы при сканировании исследуемого образца, с последующим поиском огибающей этого семейства, которая и представляет собой реконструированную поверхность. В вышеупомянутых алгоритмах численной деконволюции для восстановления истинной топографии поверхности по ССМ-изображению необходимо знать форму кончика используемой иглы микроскопа. Для этого проводится компьютерная обработка ССМ-изображений тестовых образцов с заранее известными геометрическими параметрами поверхностных структур. Для упрощения данной процедуры применяют образцы с достаточно простым рельефом. Если же использовать тестовые образцы с очень узкими и высокими выступами на относительно гладкой поверхности, то можно получить инвертированное изображение кончика иглы сразу в процессе сканирования [12,13]. В последнее время получил распространение новый оригинальный метод "слепой" реконструкции, основанный на построении ряда последовательных приближений форм иглы и рельефа поверхности [14]. Отличительной особенностью данного подхода является отсутствие необходимости в информации о контуре используемой иглы. Однако получающиеся после достаточно долгих и трудных вычислений формы иглы и поверхности являются лишь морфологическими приближениями к реальности.

Нами был разработан свой алгоритм численной деконволюции, который позволяет существенно снизить искажения, вызванные иглой микроскопа, основываясь на знании формы кончика используемого зонда, и, в частности, определить истинные размеры и форму наночастиц. Предложенный метод реконструкции поверхности [8,15], основанный на принципе "постоянной высоты", заметно отличается от других методов и является существенно более простым для практического применения. Суть метода деконволюции состоит в поиске координат реальных точек иглы и поверхности при сканировании. На рис. 2, *a*

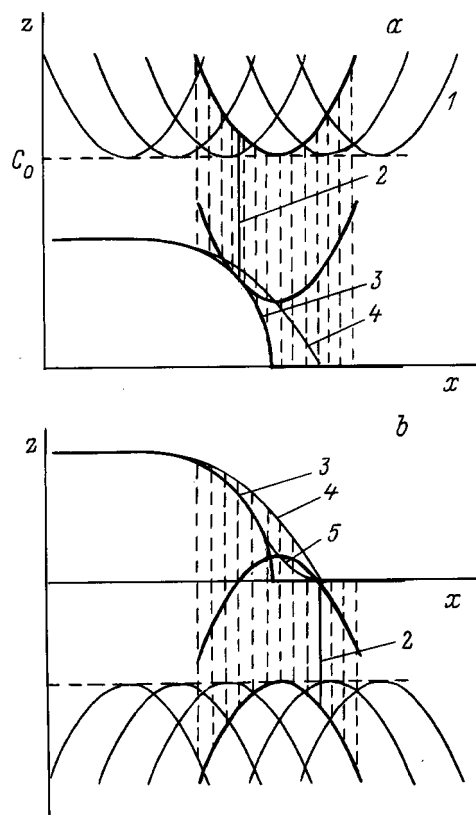


Рис. 2. Схема двумерного компьютерного моделирования получения ССМ-изображения (а) и процесса реконструкции поверхности (б) на основе информации о форме иглы с применением метода "постоянной высоты". 1 — ряд из контуров иглы силового микроскопа, полученных путем последовательных смещений иглы на постоянной высоте над поверхностью образца, 2 — минимальное расстояние от иглы до поверхности образца для выделенного контура, 3 — реальный профиль поверхности исследуемого образца, 4 — профиль поверхности, получаемый в ССМ, 5 — реконструированное изображение поверхности, полученное после применения алгоритма численной деконволюции, 6 — ряд из инвертированных контуров иглы силового микроскопа, полученных путем последовательных смещений инвертированной иглы на постоянной высоте под ССМ-профилем поверхности образца.

схематично изображен процесс двумерного моделирования получения изображения в сканирующем силовом микроскопе, работающем в контактном режиме. Игла помещается над поверхностью на постоянной высоте. Затем производятся пошаговые горизонтальные смещения иглы вдоль поверхности таким образом, чтобы она оставалась на той же высоте. Причем высота выбирается произвольно, но так, чтобы при этих смещениях игла всегда оставалась выше поверхности и не пересекала ее. При каждом смещении методом перебора определяется минимальное расстояние по оси Z от поверхности иглы до поверхности образца. После этого игла опускается вниз на указанное расстояние, т.е. она приводится в соприкосновение с поверхностью. Данная процедура аналогична реальному процессу сканирования. В результате

таких смещений вершина (или другая, но фиксированная точка) иглы опишет кривую, которая будет соответствовать наблюдаемому ССМ-изображению. Если провести подобную процедуру с имеющимся ССМ-изображением исследуемого образца (рис. 2, б) с использованием инвертированной иглы, которая помещается на постоянное расстояние, но уже под профиль изображения, то можно получить новое изображение, которое будет совпадать с реальной поверхностью во всех точках, кроме тех, которых игла не касалась во время сканирования. Последнее замечание является принципиальным ограничением эффективности реконструкции поверхности из ССМ-изображения с использованием алгоритмов численной деконволюции. На практике типична ситуация, когда игла микроскопа в процессе сканирования не касается целых областей поверхности образца, но даже в этом случае реконструированное изображение все равно существенно ближе к реальной топографии, причем эффективность восстановления изображения зависит от соотношения числа точек поверхности, которых при сканировании игла касалась, к числу точек поверхности, которые в контакте с иглой не были.

Для моделирования процесса сканирования (как и для проведения процедуры численной деконволюции) в описанном методе необходимо знать форму кончика используемого зонда. Для этой цели можно использовать тестовый образец с заранее известными геометрическими параметрами поверхностных структур. Такой тестовой структурой может служить, например, поверхность с нанесенными на нее латексными шариками. Как показано в [15], зная размеры и форму структур на поверхности тестового образца и применяя описанный алгоритм численной деконволюции, в котором роль будет играть реальная поверхность (например, латексный шарик), можно по ССМ-изображению такой тестовой структуры определить форму кончика используемого зонда. Полученную информацию о форме иглы можно использовать для компьютерной обработки ССМ-изображений рабочих образцов, полученных с помощью той же самой иглы.

Для проведения обработки изображений была создана оригинальная компьютерная программа. При использовании этой программы время реконструкции изображения, содержащего 256×256 точек, на компьютере типа IBM-PC 486 с тактовой частотой процессора 80 MHz составляет около 3 h.

3. Результаты применения метода численной деконволюции для ССМ-изображений исследуемых каталитических наночастиц никеля

В большинстве случаев частицы Ni располагались относительно равномерно по поверхности на расстоянии 300–400 nm друг от друга, как это видно из рис. 3, а, на котором представлено экспериментальное

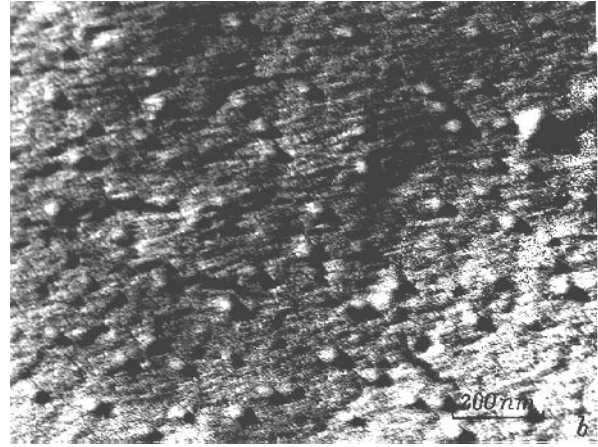
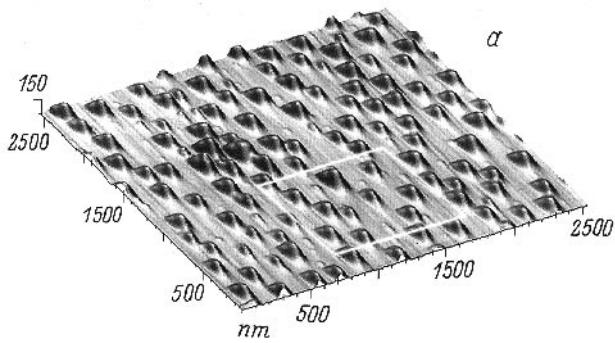


Рис. 3. Экспериментальное изображение поверхности образца с отдельно лежащими наночастицами Ni, полученное на сканирующем силовом микроскопе (а), и изображение реплики такого же образца, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (b). На части а выделен участок, с которым производились дальнейшие компьютерные эксперименты.

ССМ-изображение небольшого участка одного из исследуемых образцов с частицами небольшого размера (до 100 nm). На рис. 3, b для сравнения приведено электронно-микроскопическое изображение оттененной угольной реплики, полученной с этого образца. Хотя и не удалось получить электронно-микроскопические снимки с более высоким разрешением, однако на основании рис. 3, b можно считать, что с уменьшением размеров наночастицы сохраняют сферическую форму. Были получены также образцы, в которых расстояние между отдельными частицами составляло 600–800 nm.

На изображении одного из участков, полученных с большим увеличением (рис. 4, a), хорошо видно, что все наблюдаемые выступы на поверхности имеют примерно одну и ту же асимметричную форму, меняется лишь их высота. Форма наблюдаемых выступов одинаково изменялась при замене иглы в микроскопе. Это является характерной особенностью эффекта свертки, когда существенный вклад в изображение наночастиц вносит кончик иглы микроскопа, реальная форма которого для различных игл не совпадает. Практически одинаковые искажения в ССМ-изображении всех наночастиц, полученных одной и той же иглой, дало основание предположить, что частицы, вероятно, имеют одинаковую форму, близкую к сферической. Для проверки этого предположения было проведено компьютерное моделирование процесса получения ССМ-изображения с использованием описанного выше метода реконструкции поверхности.

На рис. 4 приведены результаты компьютерного моделирования процесса свертки при сканировании в ССМ. В качестве модельной поверхности, максимально близкой к реальной, была взята поверхность с лежащими на ней идеальными шариками, диаметр которых совпадал с высотой каждого из экспериментально наблюдаемых выступов. Для самой маленькой частицы на рис. 4, a диаметр составлял 33 nm, для самой большой — 56 nm. Форму кончика иглы предварительно определили по

изображению самой большой частицы, предполагая, что она имеет сферическую форму. Высокая степень совпадения экспериментального (рис. 4, a) и компьютерного (рис. 4, c) ССМ-изображений для всех выступов свидетельствует в пользу предположения о том, что частицы имеют форму, очень близкую к сферической. Выполненные нами многочисленные компьютерные эксперименты показали, что заметное отличие компьютерного изображения частиц от экспериментального наблюдается, когда вместо шариков берутся эллипсоиды вращения, у которых размеры полуосей в плоскости образца отличаются на 20% от полувысоты соответствующего выступа на поверхности.

Таким образом, на основании рассмотренного компьютерного моделирования можно утверждать, что зарегистрированные с помощью ССМ характерные выступы на поверхности можно идентифицировать как сферические частицы, диаметр которых с точностью до 20% совпадает с высотой экспериментально наблюдаемых выступов.

На рис. 5, a представлено экспериментальное ССМ-изображение участка поверхности другого образца с двумя наночастицами. Это изображение получено с помощью более тупой иглы, поэтому эффект наблюдаемой свертки оказался еще более значительным, чем в предыдущем случае. Здесь форма иглы была извлечена из ССМ-изображения тестового образца, обычно применяющегося в качестве калибровочного в растровой электронной микроскопии. Использование специальных образцов, с заранее известной формой поверхности, является более корректным подходом для компьютерной реконструкции поверхности. Тестовый образец представлял собой калиброванные латексные шарики, осажденные на подложку из слюды. Размер шариков составлял 200 nm. Для закрепления этих частиц на поверхности они были подпылены золотом с толщиной напыленного слоя около 20 nm. В результате компьютерной свертки модельной

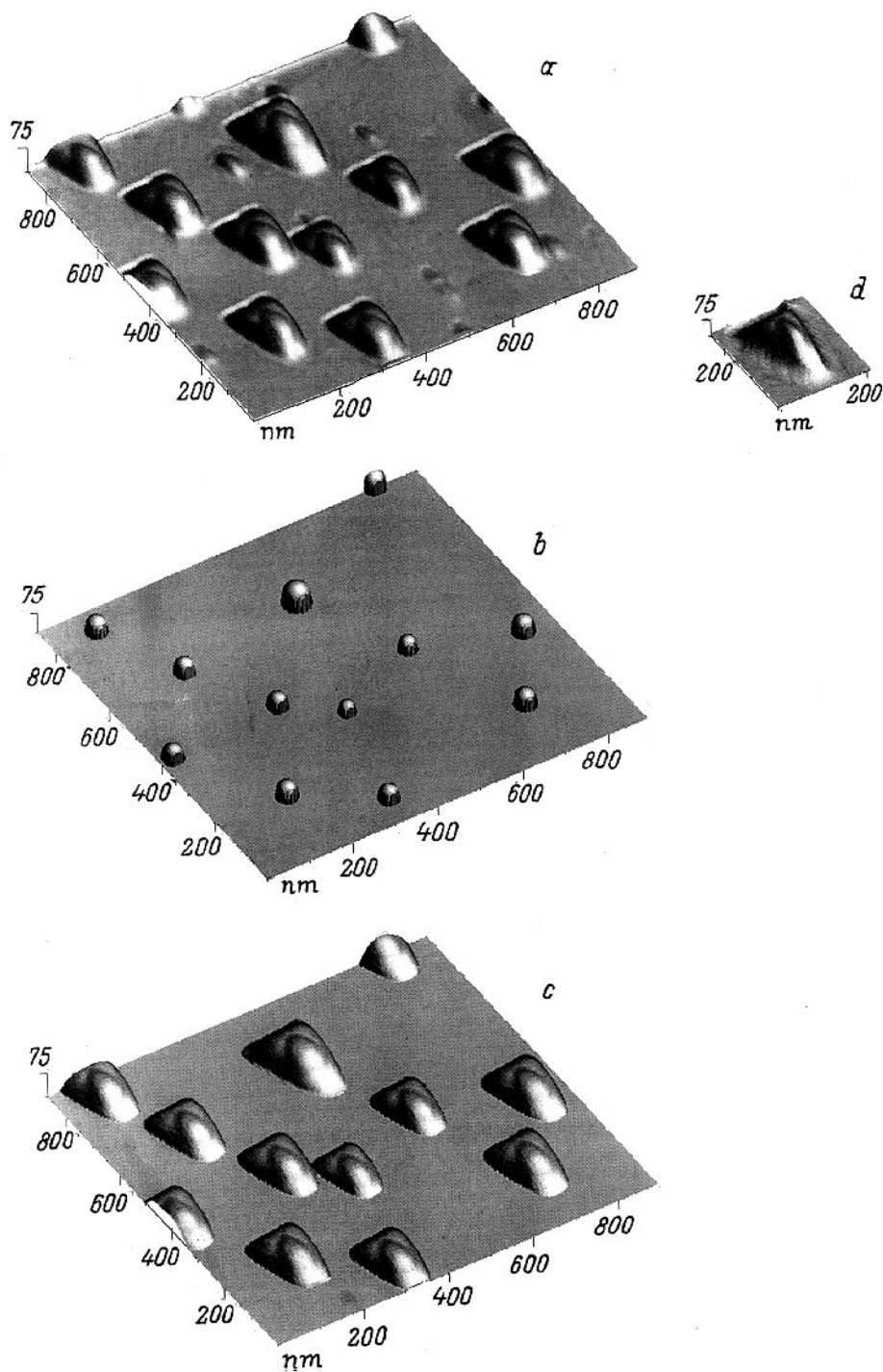


Рис. 4. Результат компьютерного моделирования ССМ-изображения поверхности образца с отдельно лежащими сферическими частицами Ni. *a* — экспериментальное ССМ-изображение отмеченного на рис. 3, *a* участка поверхности с наночастицами Ni, *b* — модельное изображение того же участка поверхности образца, *c* — результат компьютерного моделирования ССМ-изображения того же участка поверхности, *d* — инвертированное изображение используемой иглы силового микроскопа, полученное с применением алгоритма численной деконволюции из экспериментального ССМ-изображения одной из крупных наночастиц Ni.

поверхности из двух идеальных шариков с определенной по ССМ-изображению тестовых латексных частиц иглой было получено изображение (рис. 5, *c*), которое также хорошо совпадает с экспериментальным.

Особый интерес представляет результат численной деконволюции с использованием данных о форме кончика иглы микроскопа ССМ, который приведен на рис. 5, *d* и который демонстрирует возможность этого метода для

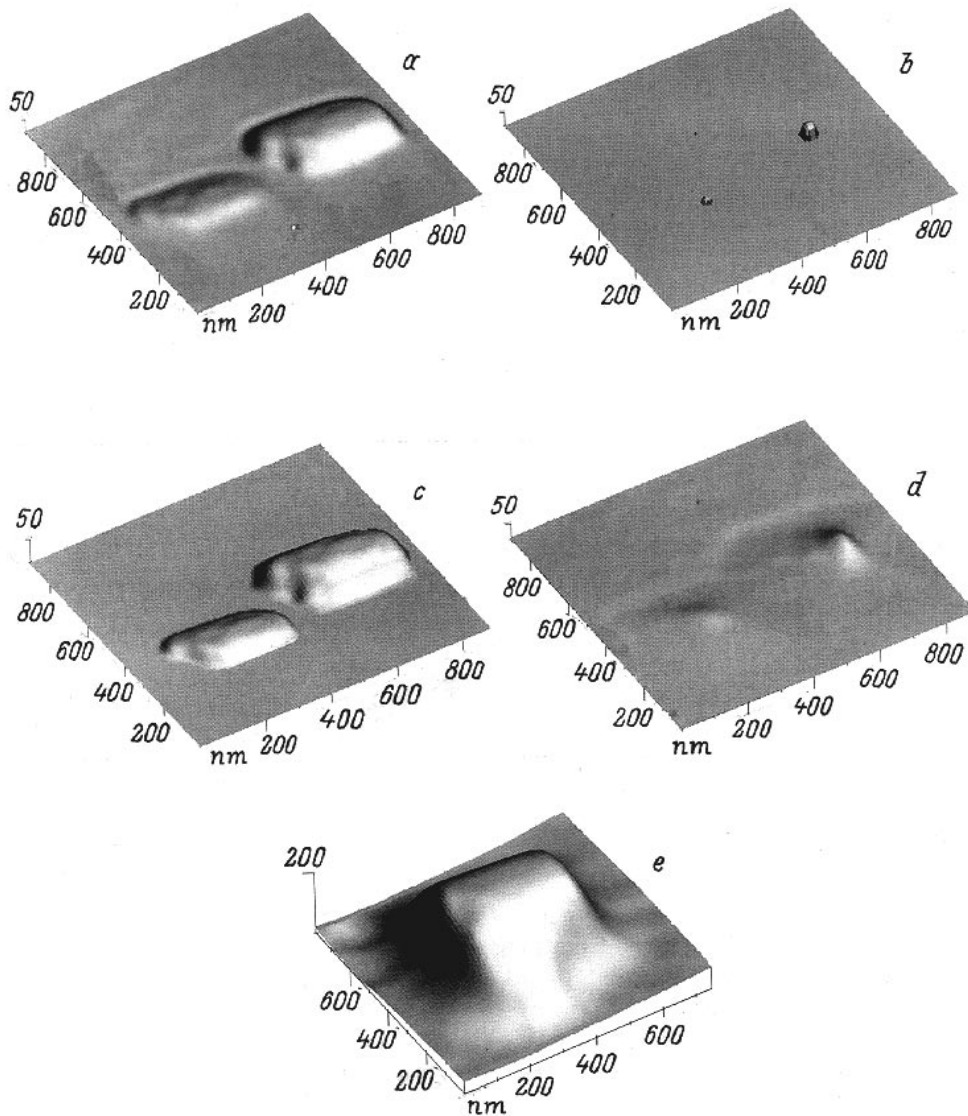


Рис. 5. Результаты компьютерной обработки экспериментального ССМ-изображения поверхности образца с двумя сферическими наночастицами Ni. *a* — экспериментальное ССМ-изображение участка поверхности с двумя наночастицами Ni, *b* — модельное изображение того же участка поверхности образца, *c* — результат компьютерного моделирования ССМ-изображения того же участка поверхности, *d* — реконструированное изображение поверхности, *e* — инвертированное изображение используемой иглы силового микроскопа, полученное с применением алгоритма численной деконволюции из экспериментального ССМ-изображения тестовой сферической латексной частицы размером 200 nm.

восстановления по экспериментальному изображению истинной формы частиц Ni. Из рис. 5, *d* видно, что после деконволюции, существенно снижающей искажения, внесенные иглой ССМ в изображение частиц, восстановленное изображение значительно ближе к модельному из двух сферических частиц диаметром 19 и 41 nm, представленному на рис. 5, *b*.

Анализ большого числа экспериментальных ССМ-изображений частиц Ni с использованием вышеописанных методов компьютерной обработки показал, что они имеют форму, близкую к сферической, и их размеры лежат в интервале 20–200 nm. Эти выводы хорошо согласуются с результатами, полученными методом просвечива-

ющей электронной микроскопии и представленными на рис. 1, *b* и 3, *b*.

Таким образом, использование описанного выше метода компьютерного моделирования и обработки ССМ-изображений позволило учесть вклад искажений, внесенных иглой силового микроскопа, и тем самым получить более достоверные данные о форме и размерах сформированных на поверхности наноструктур.

Авторы благодарят Л.Н. Невзорову за предоставленные тестовые образцы с латексными наночастицами и О.М. Гурьянову за помощь в приготовлении никелевых наноструктур.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и технологий РФ в рамках ГНТП "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (грант № 143/57/4), МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 1-073/4) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-16323).

Список литературы

- [1] Y. Dong, E.D. Torre. *J. Appl. Phys.* **66**, 1, 320 (1989).
- [2] S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B. Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas. *Phys. Rev.* **B45**, 17, 9778 (1992).
- [3] D.D. Awschalom, D.P. DiVincenzo. *Phys. Today* **4**, 43 (1995).
- [4] J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D.D. Awschalom. *Science* **271**, 937 (1996).
- [5] А.А. Бухараев, А.В. Казаков, Р.А. Манапов, И.Б. Хайбуллин. *ФТТ* **33**, 4, 1018 (1991).
- [6] G.A. Gibson, S. Schultz. *J. Appl. Phys.* **73**, 9, 4516 (1993).
- [7] E.D. Dahlberg, J.G. Zhu. *Phys. Today* **4**, 34 (1995).
- [8] А.А. Бухараев. *Завод. лаб.* **10**, 15 (1994).
- [9] Ю.И. Петров. *Кластеры и малые частицы*. М. (1986). 386 с.
- [10] R. Miller, J. Vesenska, E. Henderson. *SIAM J. Appl. Math.* **55**, 5, 1362 (1995).
- [11] D.J. Kelle, F.S. Franke. *Surf. Sci.* **294**, 409 (1993).
- [12] L. Montelius, J.O. Tegenfeldt. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 21, 2628 (1993).
- [13] F. Atamny, A. Baiker. *Surf. Sci.* **323**, L314 (1995).
- [14] J.S. Villarubia. *Surf. Sci.* **321**, 287 (1994).
- [15] А.А. Бухараев, Н.В. Бердунов, Д.В. Овчинников, К.М. Салихов. *Микроэлектроника* **26**, 4, в печати (1997).