

КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ ПРИ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОМ ИСПАРЕНИИ

Д.Громов², д.т.н.; А.Козлитин¹, к.ф.-м.н. А.Савицкий²,
А.Трифонов¹, к.ф.-м.н. trif123456@yandex.ru

Тонкие пленки серебра, осажденные на аморфные пленки углерода, при нагреве в вакууме при 230°C распадаются на отдельные кластеры. Этот процесс исследовался методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В результате было получено более полное представление об образовании массивов нанокластеров и изучены факторы, определяющие диаметры кластеров, образующихся в процессе распада тонкой пленки серебра на капли. Пленки толщиной 1–8 нм не сплошные, а представляют собой массив агломератов и в процессе отжига распадаются на отдельные кластеры. Причем для таких пленок характерно унимодальное распределение числа кластеров по размерам. При распаде пленок серебра толщиной более 10 нм образуются две группы кластеров с наиболее предпочтительными диаметрами. Бимодальный характер распределения кластеров обусловлен неполным распадом пленки серебра на капли.

Интерес к изучению наноразмерных частиц, в том числе нанокластеров различных металлов, связан с тем, что их свойства существенно отличаются от свойств макрообъектов. Например, в нанокластерах металлов наблюдаются аномальные значения фотопроводимости, электропроводности и диэлектрической проницаемости [1]. Кроме того, от размеров нанокластеров сильно зависят температура плавления, теплоемкость, теплопроводность и другие физические свойства [2]. Интенсивные исследова-

ния привели к открытию новых возможностей применения наноразмерных систем для получения качественно новых материалов. Например, наноразмерные системы выступают как эффективные катализаторы при формировании наноструктур (углеродные нанотрубки) [3]; применяются для разработки новых медицинских и биологических препаратов [4]; в электронных, биологических или химических устройствах хранения, записи и считывания информации следующего поколения [5].

Цель настоящей работы – исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) эволюции тонких пленок серебра различной

¹ ФГУП "НИИФП им. Ф.В.Лукина"

² Национальный исследовательский университет "МИЭТ"

толщины, осажденных на инертную поверхность, в процессе нагрева в вакууме. При нагреве пленки серебра распадаются на капли. Особое внимание было уделено изучению факторов, определяющих размеры кластеров, образующихся в процессе распада тонкой пленки.

Особый интерес представляет исследование методов получения кластеров серебра, поскольку они привлекательны для формирования ячеек резистивной памяти с программируемой металлизацией. Такие запоминающие устройства способны заменить известные типы памяти благодаря меньшему потреблению энергии и большему объему сохраняемой информации [6, 7]. Один из способов получения массивов металлических нанокластеров – это распад на капли осажденной на инертную поверхность тонкой пленки металла в процессе ее нагрева [8]. Однако влияние многочисленных факторов на параметры получаемой наноструктуры в настоящий момент изучено недостаточно полно.

ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ УГЛЕРОДА С НАНОСТРУКТУРАМИ

Первоначально в качестве инертной поверхности для нанесения пленки серебра использовался оксид кремния. Полученные образцы исследовались на растровом электронном микроскопе [9]. Для изучения формируемых наноструктур методом ПЭМ технология их получения была изменена.

На начальном этапе методом магнетронного распыления аморфная пленка углерода толщиной 10–20 нм наносилась на кристалл поваренной соли. После этого на полученную пленку методом резистивного вакуумно-термического испарения осаждались тонкие пленки серебра толщиной 1–20 нм. Остаточное давление в камере составляло $1 \cdot 10^{-5}$ Тор. Толщина пленки контролировалась методом атомно-силовой микроскопии.

С помощью автоматизированного измерительного комплекса, позволяющего измерять проводимость тонкой пленки в процессе нагрева в вакууме [10], была получена зависимость температуры распада тонкой пленки Ag на капли от ее толщины [11]. После нанесения пленки образцы отжигались в вакууме при температуре 230°C, длительность отжига была разной.

Кристаллы соли с нанесенными на них наноструктурами серебра помещались в деионизованную воду. После растворения соли аморфные пленки с наноструктурами осаждались на стандартные медные сетки для исследований методом ПЭМ.

Применялся просвечивающий электронный микроскоп Tescan G2 20 S Twin фирмы FEI, оборудованный приставкой EDAX для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Полученные ПЭМ-изображения анализировались с помощью программного обеспечения Axio Vision: подсчитывалось число кластеров на единице площади, измерялись их радиусы и строились гистограммы распределения кластеров по размерам радиуса.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК СЕРЕБРА МЕТОДОМ ПЭМ

В данной работе исследовались образцы, полученные из пленок с исходной толщиной серебра менее 20 нм. Температура, при которой такие пленки начинают распадаться на капли, не превышает 250°C [11]. При этом для пленок серебра толщиной менее 8 нм температура распада на капли близка к комнатной. Это приводит к тому, что процесс образования наноструктур начинается уже в ходе нанесения исходной пленки серебра. ПЭМ-изображение исходной пленки серебра толщиной 7,6 нм показано на рис.1а. Видно, что полученная пленка не сплошная, а представляет собой массив агломератов. Изображенная на врезке дифрактограмма данной области совпадает с дифракционной картиной поликристаллического серебра. На изображении той же пленки в режиме высокого разрешения (рис.1б) видны системы кристаллических плоскостей отдельных кристаллитов. В процессе отжига при 230°C агломераты распадаются на кластеры (рис.1в,г). При этом в дифракционных кольцах выделяются отдельные рефлексы (врезка рис.1в), что может свидетельствовать о том, что массив кластеров текстурирован.

Толщина исходной пленки серебра оказывается решающим фактором, влияющим на средний размер нанокластеров серебра. Это хорошо видно на рис.2, где приведены ПЭМ-изображения наноструктур, сформированных из пленок серебра различной толщины, при одинаковом увеличении микроскопа.

После обработки полученных изображений были построены гистограммы распределения кластеров по их радиусам. Для корректности сравнения данных по различным образцам на основании построенных гистограмм рассчитывались нормированные эмпирические функции плотности распределения нанокластеров по радиусам $f(R)$. Некоторые из этих функций приведены на рис.3. Отметим особенности полученных кривых.

При исходной толщине пленки серебра менее 8 нм функция $f(R)$ имеет единственный максимум. При этом радиус кластера, соответствующий максимуму функции, с увеличением исходной толщины пленки смещается вправо, т.е. увеличивается.

При исходной толщине пленки более 10 нм у функции $f(R)$ появляется второй максимум, который с увеличением толщины пленки смещается

в сторону больших значений радиуса. При этом положение первого максимума изменяется незначительно. Подобный бимодальный характер распределения кластеров по размерам наблюдался и ранее для золота [12] и меди [13]. Наличие двух максимумов у функции распределения обусловлено присутствием в структуре так называемых "глобулярных" кластеров, которые являются

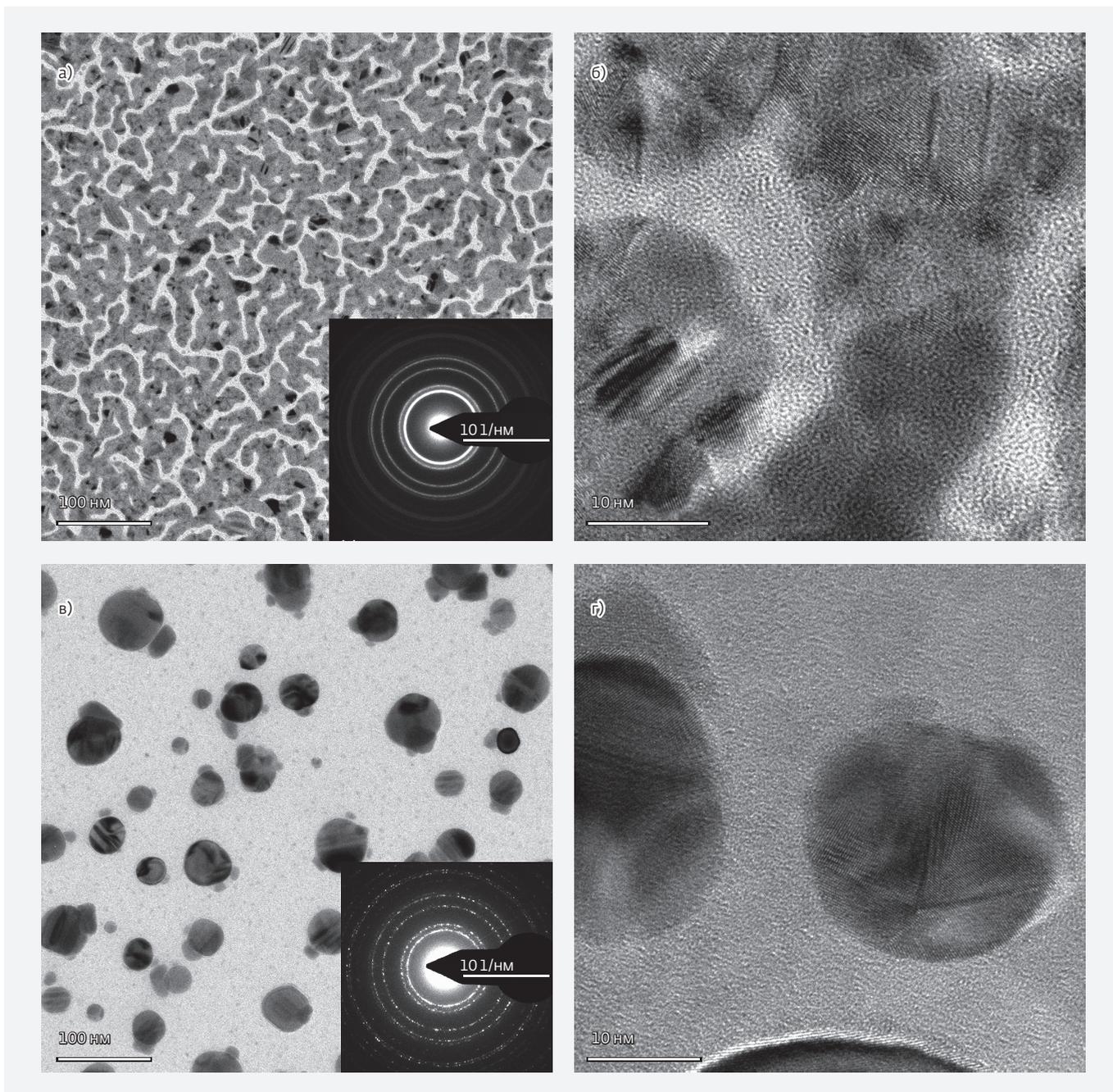


Рис.1. ПЭМ-изображения наноструктур серебра при различном увеличении сразу после нанесения пленки (а, б) и после отжига в течение 15 мин. при температуре 230°C (в, г). На врезках (а) и (в) показаны соответствующие дифрактограммы

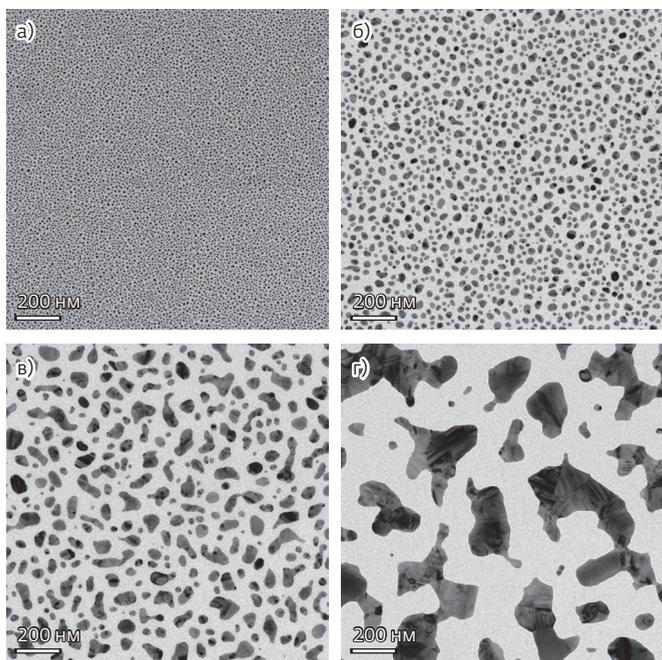


Рис.2. ПЭМ-изображения нанокластеров серебра при одинаковом увеличении для образцов с исходной толщиной пленки 1,8 нм (а); 4,8 нм (б); 11,3 нм (в); 16,6 нм (г)

результатом слияния "монокластеров" меньшего размера (рис.2г).

Особый интерес представляет разработка методов создания систем периодически расположенных наночастиц металл/халькогенид серебра/серебро, так как подобные структуры служат основой для создания ячейки энергонезависимой памяти [7]. Структура имеет в своем составе кластер серебра и халькогенидное стекло, которое служит электролитом и проводит ионы серебра. Такая резистивная память характеризуется высокими быстродействием и эффективностью, может быть реализована с очень высокой плотностью, имеет большой рабочий ресурс, проста в изготовлении.

Для создания ячеек резистивной памяти необходимо формирование кластерных структур Ag/Ag₂S. Одна из пленок толщиной 6 нм отжигалась в атмосфере сероводорода в течение 12 ч. Это привело к изменению характера электронной дифракционной картины кластеров (рис.4). Видно, что взаимодействие кластеров с сероводородом значительно изменяет структуру кристаллической решетки кластера серебра. На дифрактограмме появляются новые дифракционные кольца, соответствующие сульфиду серебра Ag₂S с моноклинной кристаллической решеткой (акантит) [14].

Интересно, что длительное хранение полученных структур на воздухе также приводит

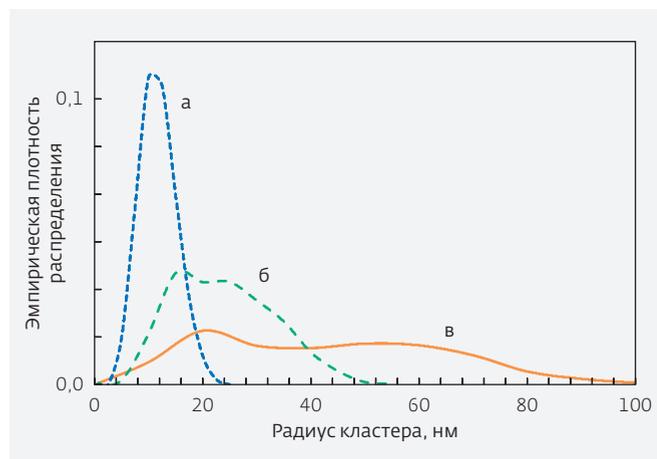


Рис.3. Эмпирические функции плотности распределения нанокластеров серебра по радиусам для образцов с исходной толщиной пленки 4,8 нм (а); 11,3 нм (б) и 13,3 нм (в)

к образованию сульфида серебра в результате взаимодействия с содержащимися в воздухе соединениями серы в присутствии кислорода. ПЭМ-изображение нанокластеров серебра после пяти месяцев хранения на воздухе приведено на рис.5а. Видно, что в результате взаимодействия с воздухом на кластерах серебра образовались характерные наросты. Энергодисперсионные рентгеновские спектры этих образований (рис.5б-г) свидетельствуют, что это соединение серебра с серой.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК СЕРЕБРА ПРИ ОТЖИГЕ

При отжиге пленок толщиной менее 8 нм агломераты несплошной пленки переходят в кластерный массив, где каждый кластер отделен от соседних. На первый взгляд, распад агломератов на кластеры энергетически не выгоден, так как приводит

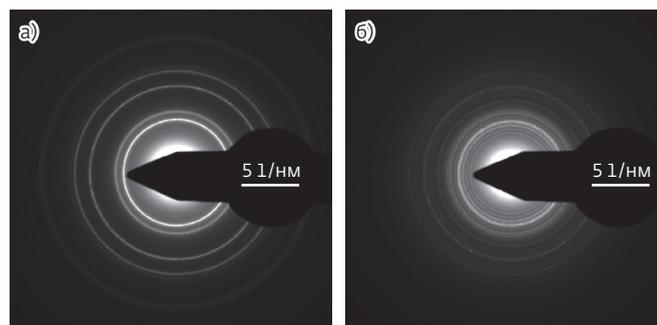


Рис.4. Дифрактограммы массива нанокластеров серебра до (а) и после отжига в течение 12 ч в атмосфере сероводорода (б)

к увеличению энергии системы: $G = G_v + G_s$, где $G_v = N \cdot TS$ – объемная энергия системы, $G_s = A \cdot \sigma$ – поверхностная энергия системы. С увеличением степени фрагментации происходит увеличение энтальпии N и поверхностной энергии за счет увеличения площади поверхности A . Тем не менее с увеличением дисперсности системы ее энтропия S увеличивается, а слагаемое TS вносит существенный вклад в рост объемной энергии. Таким образом, увеличение фрагментации системы приводит к уменьшению суммарной энергии системы, что является энергетически выгодным процессом.

Процесс распада пленок толщиной более 10 нм при температуре 230°C приводит к формированию

структуры нанокластеров, функция распределения которых характеризуется наличием двух максимумов. Ранее такой же результат был получен авторами при исследовании процесса распада толстых пленок серебра, осажденных на SiO₂ при температурах, заведомо превышающих их пороговую температуру распада на капли [9]. Для объяснения этого результата предложен механизм, основанный на противоборстве двух одновременно идущих процессов:

- коалесценции (увеличение размеров кластеров и расстояния между ними за счет их слияния);
- испарения (длительный отжиг приводит к практически полному испарению кластеров с поверхности).

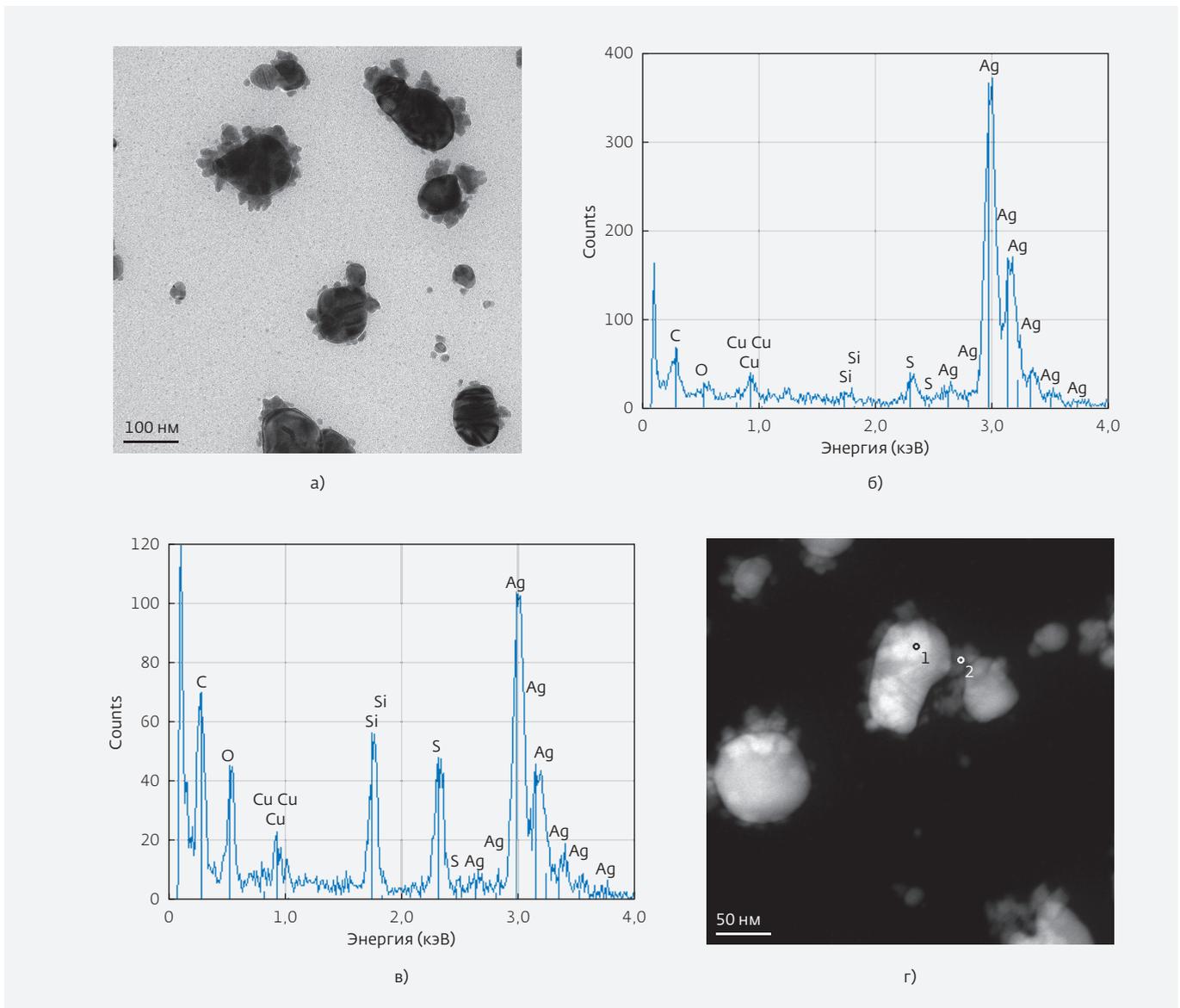


Рис.5. ПЭМ-изображение нанокластеров серебра после пяти месяцев хранения на воздухе (а); энергодисперсионные рентгеновские спектры (рис.1б,в) соответствуют областям 1 и 2, показанным на ПЭМ-изображении (г)

Действительно, процесс распада пленок толщиной 12–130 нм имеет место при достаточно высоких температурах. Согласно понятию гетерогенного процесса (плавления в условиях влияния поверхности [11]) при такой температуре все кластеры окружены жидким слоем определенной толщины. В начальный момент отжига пленка распадается на монокластеры. Наличие жидкой оболочки и силы поверхностного натяжения обеспечивает скольжение кластеров по поверхности, что позволяет им перемещаться на расстояние на порядки большее, чем при диффузии. За счет этого кластеры коалесцируют, сливаясь друг с другом, образуя глобулярные кластеры. Свободная поверхностная энергия кластерного массива и поверхностная энергия при этом уменьшаются, что приводит к уменьшению энергии системы. Одновременно с коалесценцией в процессе плавления-диспергирования пленок происходит процесс испарения, за счет которого некоторые глобулярные кластеры уменьшаются в размерах, становясь монокластерами, а затем полностью испаряются.

Однако при температуре 230°C текучесть серебра недостаточна для протекания процесса коалесценции. Поэтому более вероятной причиной образования глобулярных кластеров представляется неполный распад исходной пленки серебра на монокластеры в процессе отжига из-за недостаточно высокой температуры.

Тонкие пленки серебра толщиной менее 8 нм – не сплошные и состоят из агломератов, которые при нагревании до 230°C переходят в монокластеры, не касающиеся друг друга. Распределение кластеров по размерам имеет унимодальный характер со средним значением радиуса 2–10 нм.

Процесс отжига тонкой пленки серебра толщиной более 10 нм при температуре 230°C приводит к формированию кластерного массива, имеющего бимодальный характер распределения по размерам. Такое поведение связано с наличием монокластеров и глобулярных кластеров, механизм возникновения которых может быть связан с неполным распадом пленки серебра на капли.

Отжиг нанокластеров серебра в атмосфере сероводорода в течение 12 ч, а также длительное хранение образцов на воздухе приводят к образованию кристаллов акантита – сульфида серебра Ag_2S с моноклинной кристаллической решеткой.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Болтаев А.П., Пудонин Ф.А.** Аномально высокая низкочастотная эффективная диэлектрическая проницаемость в системе металлических nanoостровов. – ЖЭТФ, 2008, т.134, №3, с.587–594.
2. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005, 416 с.
3. **Charlier J.-C., Blase X., De Vita A., Car R.** Microscopic growth mechanisms for carbon and boron-nitride nanotubes. – Appl. Phys., A 68, 1999, p.267–273.
4. **Сейфулла Р.Д.** Наноантиоксиданты. – М.: Сам полиграфист, 2011, 132 с.
5. **Lee T.-H., Dickson R.M.** Discrete two-terminal single nanocluster quantum optoelectronic logic operations at room temperature. – Proc. of the National Academy of Sciences of the USA, 2003, 100, p.3043–3046.
6. **Waser R., Aono M.** Nanoionics-based resistive switching memories. – Nature Mater, 2007, №6, p.833–840.
7. **Wang D., Liu L., Kim Y., Huang Z., Pantel D., Hesse D., Alexe M.** Fabrication and characterization of extended arrays of Ag_2S/Ag nanodot resistive switches. – Appl. Phys. Lett., 2011, 98, 243109.
8. **Jiran E., Thompson C.V.** Capillary instabilities in thin films. – J. Electron. Mater., 1990, №19, p.1153–1160.
9. **Громов Д.Г., Пятилова О.В., Булярский С.В., Белов А.Н., Раскин А.А.** Особенности формирования массива кластеров серебра из тонкой пленки на поверхности SiO_2 . – ФТТ, 2013, т.55, №3, с.562–566.
10. **Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Аммосов Р.М.** Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди. ФТТ, 2007, т.49, №1, с.172–178.
11. **Kitsyuk E.P., Gromov D.G., Redichev E.N., Sagunova I.V.** Specifics of low-temperature melting and disintegration into drops of silver thin films. – Prot. Met. Phys. Chem. Surf., 2012, v.48, №3, p.304–309.
12. **Ruffino F., Torrisi V., Marletta G., Grimaldi M.G.** Growth morphology of nanoscale sputter-deposited Au films on amorphous soft polymeric substrates. – Appl. Phys, A 103, 2011, p.939–949.
13. **Bandarenka H., Prischepa S.L., Fittipaldi R., Vecchione A., Nenzi P., Balucani M. et al.** Comparative study of initial stages of copper immersion deposition on bulk and porous silicon. – Nanoscale Res. Lett., 2013, 8, p.85–93.
14. **Sadanaga R., Sueno S.** X-ray study on the α - β transition of Ag_2S . Mineral. J. (Japan), 1967, №5, 124–143.