

12,13

Особенности формирования массива кластеров серебра из тонкой пленки на поверхности SiO₂

© Д.Г. Громов, О.В. Пятилова, С.В. Булярский, А.Н. Белов, А.А. Раскин

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“,
Москва, Россия

E-mail: gromadima@gmail.com

(Поступила в Редакцию 26 июня 2012 г.)

В окончательной редакции 11 июля 2012 г.)

Изучен распад тонких пленок серебра на кластеры на поверхности SiO₂ при термическом нагреве в вакууме. Построены экспериментальные гистограммы распределения кластеров, сформированных из пленок различной толщины, по их диаметрам. Установлено, что при распаде пленок толщиной до 10 nm формируются монокластеры, имеющие один предпочтительный диаметр, находящийся в диапазоне от 15 до 20 nm. При более длительном отжиге массив практически не изменяется во времени, предпочтительный диаметр сохраняется. Из пленок толщиной от 10 до 130 nm формируется массив кластеров с двумя предпочтительными диаметрами, содержащий монокластеры (40–80 nm) и глобулярные кластеры (400 nm). С увеличением времени отжига замечено, что массив укрупняется за счет процесса коалесценции и постепенно испаряется, при этом предпочтительные диаметры кластеров остаются в прежнем диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-01146-а).

1. Введение

Интерес к изучению наноразмерных частиц, в том числе нанокластеров различных металлов, возрос в первую очередь в связи с тем, что микро- и наноразмерные объекты существенно отличаются своими свойствами от макрообъектов. Например, в нанокластерах металлов Ti, W, FeNi наблюдаются несвойственные для металлов фотопроводимость, аномальная электропроводность, аномально высокие значения диэлектрической проницаемости [1–3]. Известно, что с размерами нанокластеров существенно изменяются температура плавления, теплоемкость, теплопроводность и другие физические свойства [4,5]. Интенсивные исследования привели к открытию новых возможностей применения наноразмерных систем в различных областях науки и техники для получения материалов с качественно другими характеристиками, чем у объектов в макромире. В последнее время нанокластеры определенного размера используются для получения эффективных катализаторов для формирования наноструктур, таких как углеродные нанотрубки [6,7]. Нанокластеры могут использоваться в электронных, биологических или химических устройствах хранения, записи и считывания информации следующего поколения при развитии более емких систем магнитной и оптической памяти [8]. Кроме того, существует возможность применения наночастиц для получения медицинских и биологических препаратов [9,10]. Что касается кластеров серебра, то они привлекательны для формирования ячеек резистивной памяти с программируемой металлизацией [11,12].

Уже почти на протяжении столетия особое внимание уделяется тонким пленкам металлов. Эволюция пленок в процессе нагрева неоднократно изучалась. Известно, что результатом нагрева тонкой пленки часто является

ее распад на капли, если она осаждена на инертную поверхность [13–17]. Этот процесс представляет интерес с точки зрения получения массивов нанокластеров. Однако он еще не до конца изучен. В одних случаях из тонкой пленки образуются кластеры микронного размера, а в других — нанометрового.

Цель настоящей работы — изучение эволюции тонких пленок серебра различной толщины, осажденных на поверхность SiO₂, в процессе нагрева в вакууме для развития представлений о процессе образования массивов нанокластеров в результате распада пленки на капли. Наше внимание было сосредоточено на изучении факторов, определяющих диаметры кластеров, образующихся в процессе распада тонкой пленки.

2. Методика эксперимента

Подложки были предварительно отмыты стандартным образом в растворе Каро H₂SO₄:H₂O₂ (1:1), после чего промывались в деионизованной воде и сушились в парах изопропилового спирта. Тонкие пленки серебра наносились на ненагретую, термически окисленную подложку кремния методом резистивного вакуумно-термического испарения. Остаточное давление в камере было 1 · 10⁻⁵ Торг. Были изготовлены образцы с толщиной пленок от 6 до 130 nm. Толщина пленки контролировалась методом атомно-силовой микроскопии.

На предварительном этапе была получена зависимость температуры распада тонкой пленки Ag на капли от толщины пленки. С этой целью использовались образцы с пленкой Ag на подложках из ситалла размером 3 × 40 mm. По краям образцов были нанесены толсто пленочные серебряные электроды, обеспечивающие надежный контакт с исследуемой пленкой. Было

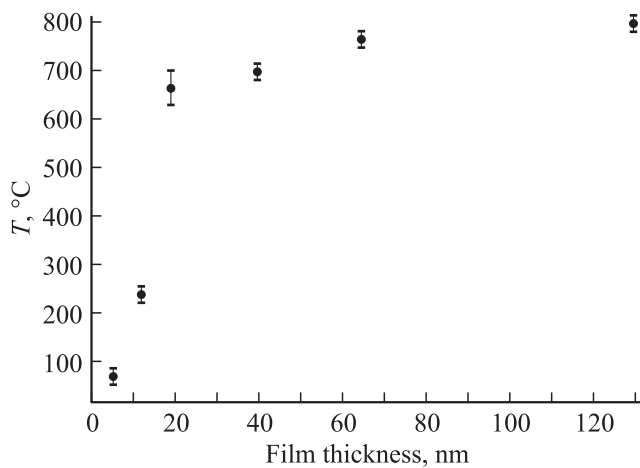


Рис. 1. Экспериментальная зависимость температуры распада тонкой пленки Ag от ее толщины на поверхности SiO₂.

изготовлено по пять образцов каждой толщины для формирования некоторой статистики. Для определения температуры распада тонкой пленки Ag на капли в зависимости от ее толщины был использован автоматизированный измерительный комплекс, позволяющий измерять проводимость тонкой пленки в процессе нагрева в вакууме [17]. Исследуемый образец нагревался в вакуумной печи при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ Torr с постоянной скоростью 3 K/min. Поскольку ситалл является диэлектрическим материалом, регистрируемый сигнал полностью характеризует состояние тонкой пленки. Сразу после повышения температуры проводимость образца некоторое время изменялась слабо. С началом процесса распада пленки на капли проводимость образца быстро падала до фонового значения. Таким образом, температура процесса распада на капли фиксировалась по началу резкого падения проводимости.

Рис. 1 демонстрирует зависимость температуры распада тонкой пленки Ag от ее толщины. Как видно, эта зависимость не является линейной. Достаточно толстая пленка толщиной 130 nm распадается на капли при температуре $\sim 790^\circ\text{C}$, что на 170°C ниже табличной температуры плавления серебра (962°C). Температура распада начинает резко падать с уменьшением толщины пленки ниже 50 nm, для пленки толщиной 6 nm она составляет 50–100°C, как показано на рис. 1.

Основная серия экспериментов состояла в исследовании образцов пленок Ag толщиной 6, 12, 20, 40, 65 и 130 nm, сформированных на термически окисленных подложках Si. Образцы с пленкой соответствующей толщины подвергались отжигу в вакууме с различной длительностью при температуре распада на капли согласно зависимости на рис. 1. После этого проводилось изучение поверхности образцов с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Подсчитывалось число кластеров на единице площади, измерялись их диаметры и строились гистограммы распределения кластеров по их диаметрам.

3. Результаты

По результатам подсчета построены гистограммы распределения кластеров по диаметрам.

Интересным оказался факт, что для всех толщин пленок от 12 до 130 nm на гистограммах наблюдаются два наиболее предпочтительных диаметра кластеров. В качестве примера на рис. 2 приведены гистограммы распределения числа кластеров в зависимости от их диаметра для пленок толщиной 12 и 130 nm. Первый пик соответствует значению диаметра от 40 до 80 nm. А диаметр кластеров, отвечающих второму пику, колеблется в области 400 nm. Схожий вид распределения с двумя преобладающими размерами кластеров получается при формировании тонких пленок золота в работе [18].

Для пленок этого диапазона обнаружено, что продолжительность отжига оказывает заметное влияние на

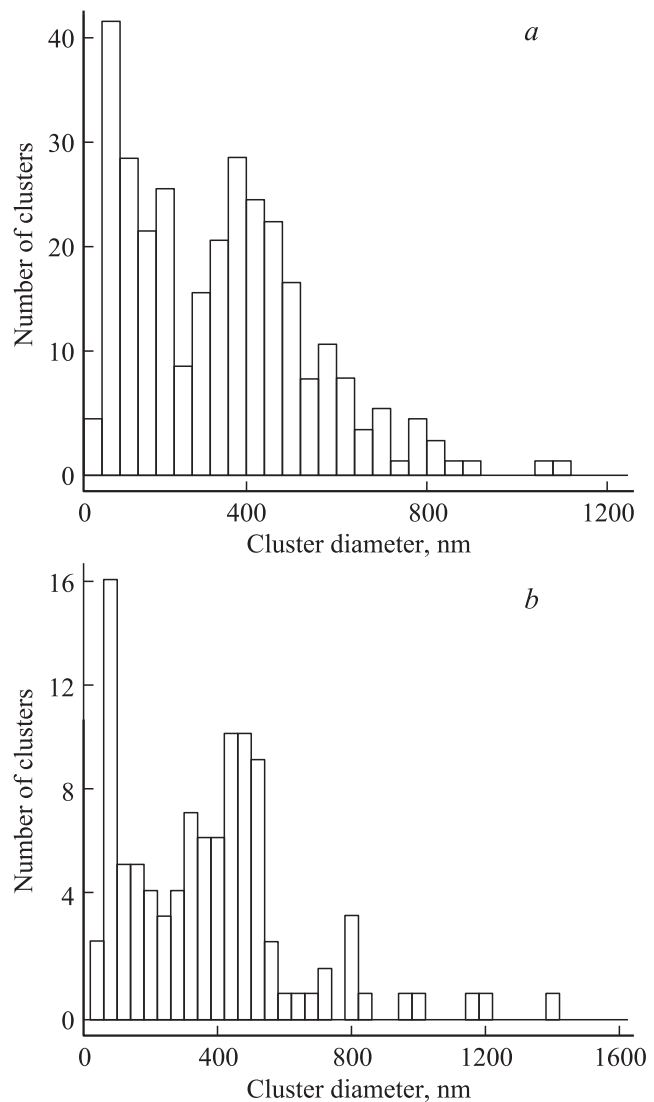


Рис. 2. Гистограммы распределения числа кластеров, сформированных в процессе отжига из пленок толщиной 12 nm при 230°C (a) и 130 nm при 800°C (b) в течение 5 min, по их диаметрам.

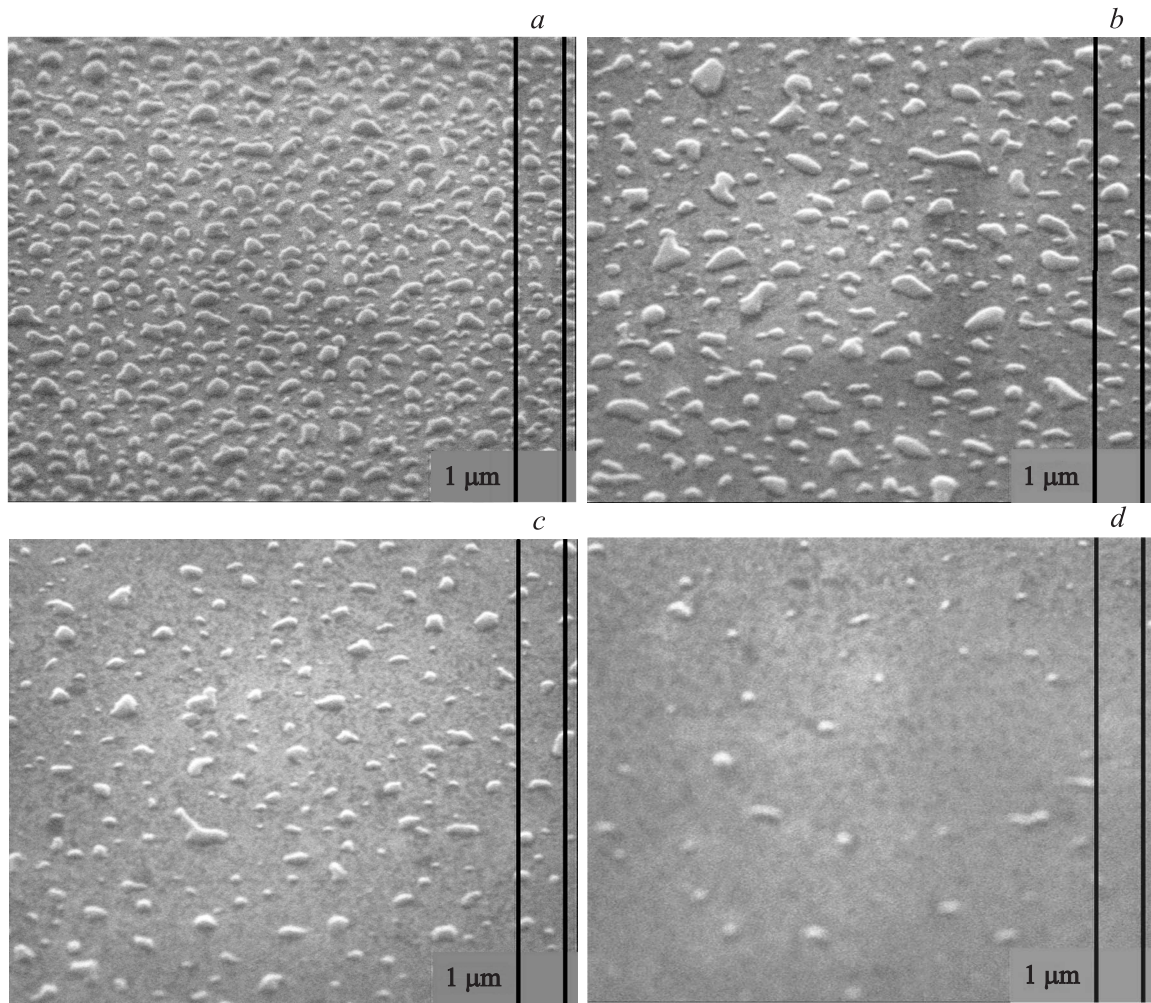


Рис. 3. РЭМ-изображения пленки серебра толщиной 20 nm, подвергнутой отжигу при температуре 660°C в течение 5 (a), 40 (b), 80 (c) и 120 min (d).

эволюцию кластерного массива. На рис. 3 в качестве примера приведен процесс распада тонкой пленки серебра толщиной 20 nm при температуре 660°C в течение различного времени.

Сравнение РЭМ-изображений, представленных на рис. 3, позволяет выявить наличие двух одновременно идущих процессов:

1) коалесценции (из сравнения рис. 3, a и 3, b видно, что происходит укрупнение диаметров кластеров в некоторых случаях до нескольких микрометров и увеличение расстояния между ними);

2) испарения (из рис. 3, d видно, что через 120 min в процессе отжига пленка толщиной 20 nm почти полностью испарилась).

При этом следует отметить, что наличие двух преобладающих диаметров кластеров сохраняется вне зависимости от продолжительности отжига, хотя количество кластеров уменьшается.

Совсем иначе ведут себя при распаде пленки толщиной 6 nm. На основании РЭМ-изображения пленки серебра толщиной 6 nm, подвергнутой отжигу при 230°C

в течение 40 min, была построена гистограмма распределения кластеров по диаметрам (рис. 4). В этом случае наблюдается только один преобладающий размер. Следует отметить, что о распределении с одним преобладающим диаметром также сообщалось в литературе. В частности, такого рода распределения кластеров Ag по диаметрам наблюдались на аморфном углероде, S₃N₄ и SBS-сополимере [19].

При этом РЭМ-исследование образцов с различной продолжительностью отжига показало, что изменения кластерного массива практически не наблюдается. Даже после 2 h отжига картина распределения не поменялась и средний диаметр кластеров остался в тех же пределах.

4. Обсуждение

По нашему мнению, важную роль в образовании кластеров из тонкой пленки играет процесс плавления в условиях влияния поверхности (или, другими словами, гетерогенное плавление). Данное явление подробно обсуждалось в [17].

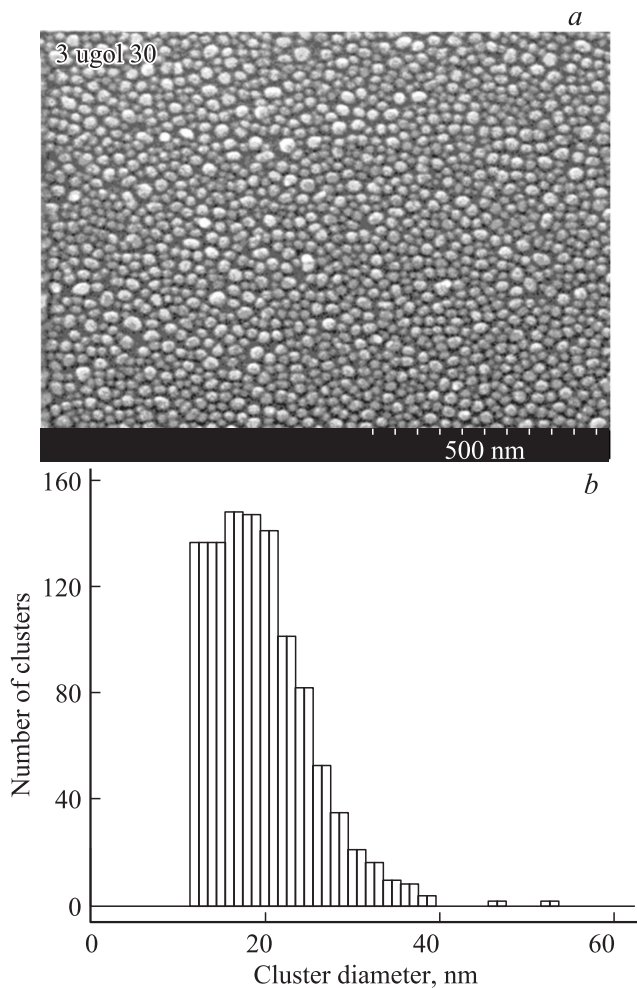


Рис. 4. РЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения кластеров по диаметрам (b) пленки толщиной 6 нм, подвергнутой отжигу при температуре 230°С в течение 40 min.

В соответствии с этой концепцией есть термодинамические и кинетические особенности процесса распада тонкой пленки на капли.

Любая реальная макросистема является полубесконечной, т.е. обладает поверхностью. Вследствие этого плавление такой системы всегда является гетерогенным, т.е. всегда начинается с поверхности. Это рождает следующие термодинамические особенности процесса плавления.

1. При температуре ниже табличной на поверхности твердой фазы существует жидкий слой (или жидкая оболочка) определенной толщины, находящийся в равновесии с твердой фазой. Чем ниже температура, тем тоньше жидкий слой на поверхности [20]

$$h = T_{\infty} \Delta\sigma / (T - T_{\infty}) \Delta H(T_{\infty}), \quad (1)$$

где T_{∞} — температура плавления объемного материала, $\Delta\sigma$ — поверхностная энергия материала, T — температура плавления тонкой пленки, ΔH — энергия сублимации.

2. Для тонких пленок, кластеров и других малоразмерных систем из-за вклада поверхности равновесие между жидкой и твердой фазами с уменьшением толщины пленки заметно смещается в область более низких температур.

К кинетическим особенностям процесса распада тонкой пленки на капли относятся уменьшение текучести (или повышение вязкости) жидкости с понижением температуры и, как следствие, уменьшение расстояний массопереноса за счет силы натяжения.

Для очень тонких пленок, таких как пленка толщиной 6 нм, вклад поверхности в общую энергию системы очень велик и переход от состояния тонкой пленки к массиву кластеров дает очень серьезное понижение энергии системы за счет снижения площади поверхности [20], что собственно определяет высокую движущую силу процесса изменения и сдвиг равновесия между жидким и кристаллическим состоянием в область низких температур. Жидкое состояние обеспечивает физическое свойство скольжения атомных слоев относительно друг друга, но с некоторым трением. При этом появляется возможность совершения работы силой поверхностного натяжения по уменьшению площади поверхности путем расходования избыточной поверхностной энергии.

Согласно экспериментальной зависимости на рис. 1, температура плавления пленки Ag толщиной 6 нм составляет 50–100°С. Однако даже при температуре 230°С, при которой мы отжигали образец с пленкой указанной толщины в нашем эксперименте, следует ожидать низкую текучесть жидкости Ag. Из-за этого материал пленки может собраться в кластер очень ограниченной площади. Поэтому из очень тонких пленок при низких температурах образуются часто расположенные кластеры Ag со средним диаметром 10–30 нм и средним расстоянием между ними 10–20 нм, и этот характерный размер является единственным, как видно на рис. 4.

Обнаруженная неизменность диаметров и расстояний между кластерами в массиве в процессе продолжительного отжига указывает на метастабильность такого состояния. В [21] такие кластеры названы монокластерами (т.е. кластерами, состоящими из одинаковых в химическом отношении структурных элементов).

Для более толстых пленок (20 нм и более) равновесная температура плавления заметно повышается, что приводит к увеличению текучести жидкого серебра. Процесс распада пленки происходит быстро, и образуются более крупные кластеры. При таких температурах в соответствии с концепцией гетерогенного плавления каждый кластер окружен жидкой оболочкой определенной толщины. Наличие жидкой оболочки и силы поверхностного натяжения обеспечивает скольжение кластера по поверхности, что позволяет ему перемещаться на расстояние на порядки большее, чем при диффузии. Следствием этого является возникновение процесса коалесценции, во время которого кластеры движутся за счет наличия жидкой фазы, могут сливаться и укрупняться. Диаметр кристаллита увеличивается, а толщина жидкой фазы остается постоянной.

Данный процесс приводит к тому, что кластеры с течением времени отжига укрупняются и могут достигать микронных размеров. Такие кластеры являются глобулярными, включающими мелкие монокластеры, объединенные общей поверхностью [21]. Не следует забывать, что при этом имеет место и процесс испарения, который в противоположность коалесценции уменьшает диаметр кластеров (рис. 3, *c, d*).

Таким образом, исходно сплошная пленка серебра толщиной 20 нм или более эволюционирует в массив кластеров, имеющий два характерных диаметра, относящихся к монокластерам (40–80 нм) и глобулярным кластерам (400 нм).

Процесс их образования заключается в следующем. В начальный момент распада пленки на поверхности образуются только монокластеры. Затем имеющие жидкую оболочку монокластеры коалесцируют, образуя глобулярные кластеры. Если бы этот процесс был единственным, то на гистограмме распределения кластеров по диаметрам наблюдался бы один характерный диаметр, смещающийся в сторону увеличения с повышением длительности отжига. Но при этом все кластеры постепенно уменьшаются в диаметрах за счет процесса испарения. Если бы этот процесс был единственным, то на гистограмме распределения кластеров по диаметрам также наблюдался бы один характерный размер, но смещающийся в сторону уменьшения с повышением длительности отжига. Суперпозиция этих двух процессов приводит к тому, что имеются два характерных диаметра, которые не изменяются с увеличением продолжительности отжига, но при этом уменьшается общее количество кластеров, как видно из рис. 2.

Существует термодинамическая модель, описывающая формирование кластеров из газовой фазы [21]. С использованием ячеистой модели газа и метода минимизации свободной энергии Гиббса [21] посредством поиска минимума методом неопределенных множителей Лагранжа с учетом законов сохранения числа мест и числа частиц может быть получена функция распределения количества кластеров по диаметрам.

Это функция описывает распределение по диаметрам как монокластеров, так и глобулярных кластеров. На примере кластеров железа, формируемых из газовой фазы ферроцена, было показано, что монокластеры и глобулярные кластеры имеют различные распределения по диаметрам, обусловленные различием эффективных поверхностных натяжений σ_{ef} [21]. Эффективное поверхностное натяжение кластеров зависит от температуры процесса распада пленки, а также связано с диаметрами кластеров. Таким образом, в соответствии с [21] суперпозиция этих двух распределений дает два характерных диаметра на гистограмме (рис. 2).

5. Заключение

Таким образом, в результате проделанной работы была получена корреляция диаметров кластеров с параметрами технологического процесса, найдена зависимость

между размерами исходной пленки и размерами массивов кластеров. Было установлено, что в результате нагрева тонкой пленки серебра толщиной 6 нм при температуре ее плавления образуется массив монокластеров, имеющих один характерный диаметр от 10 до 30 нм, что связано только с процессом распада (плавления) пленки и указывает на метастабильность такого состояния. При нагреве пленок толщиной 12–130 нм формируются массивы кластеров с двумя характерными диаметрами, что указывает на образование монокластеров и глобулярных кластеров за счет суперпозиции процессов испарения и коалесценции.

Список литературы

- [1] А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин. ЖЭТФ **123**, 5, 1067 (2003).
- [2] А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин. ЖЭТФ **130**, 3, 500 (2006).
- [3] А.П. Болтаев, Ф.А. Пудонин. ЖЭТФ **134**, 3, 587 (2008).
- [4] А.А. Ахкубеков, Б.С. Карамурзов, В.А. Созаев. Фазовые переходы в наноматериалах. Кабардино-Балкар. ун-т, Нальчик (2008). 206 с.
- [5] А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005). 416 с.
- [6] J.-C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, R. Car. Science **275**, 646 (1997).
- [7] J.-C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, R. Car. Appl. Phys. A **68**, 267 (1999).
- [8] T.-H. Lee, R.M. Dickson. Discrete two-terminal single nanocluster quantum optoelectronic logic operations at room temperature. Proc. of the National Academy of Sciences of the USA **100**, 3043 (2003).
- [9] Р.Д. Сейфулла. Наноантиоксиданты. Сам полиграфист, М. (2011). 132 с.
- [10] Е.И. Багрий. Адамантаны: получение, свойства, применение. Наука, М. (1989). 264 с.
- [11] D. Wang, L. Liu, Y. Kim, Z. Huang, D. Pantel, D. Hesse, M. Alexe. Appl. Phys. Lett. **98**, 243 109 (2011).
- [12] R. Waser, M. Aono. Nature Mater. **6**, 833 (2007).
- [13] E. Jiran, C.V. Thompson. J. Electron. Mater. **19**, 1153 (1990).
- [14] E. Jiran, C.V. Thompson. Thin Solid Films **208**, 23 (1992).
- [15] I. Beszeda, I.A. Szabo, E.G. Gontier-Moya. Appl. Phys. A **78**, 1079 (2004).
- [16] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев. Письма в ЖТФ **24**, 7, 51 (1998).
- [17] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов. ФТТ **49**, 1, 172 (2007).
- [18] F. Ruffino, V. Torrisi, G. Marletta, M.G. Grimaldi. Appl. Phys. A **103**, 939 (2011).
- [19] С.Н. Xu, X. Chen, Y.J. Liu, B. Xie, M. Han, F.Q. Song, G.H. Wang. Nanotechnology **21**, 195 304(2010).
- [20] Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов. ФТТ **51**, 10, 2012 (2009).
- [21] С.В. Булярский. Углеродные нанотрубки: технологии, управление свойствами, применение. Стержень, Ульяновск (2011). С. 478.