

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.46.-w, 64.75.+g, 66.30.-h,

In situ ПЭМ-исследование кинетики гомогенизации поликристаллической плёночной системы Ag–Pd

А. П. Крешталъ, С. И. Богатыренко, Р. В. Сухов, А. А. Миненков,
А. И. Талиашвили

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 4,
61022 Харьков, Украина

Приводятся результаты *in situ* электронно-микроскопических исследований скорости диффузионного перемешивания в слоистой плёночной системе Ag–Pd. Показано, что эффективный коэффициент диффузии в системе Ag–Pd с характерным размером зерна 4–7 нм составляет $D \approx 10^{-17} - 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ при 280°C, что на 4 порядка превышает значения для макроскопических образцов.

Наведено результати *in situ* електронно-мікроскопічних досліджень швидкості дифузійного перемішування в шаруватій плівковій системі Ag–Pd. Показано, що ефективний коефіцієнт дифузії в системі Ag–Pd з характерним розміром зерна у 4–7 нм складає $D \approx 10^{-17} - 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ при 280°C, що на 4 порядки перевищує значення для макроскопічних зразків.

The rate of diffusion mixing in layered film Ag–Pd system is studied using *in situ* electron microscopy. The effective diffusion coefficient in Ag–Pd system with a typical grain size of 4–7 nm is determined as $D \approx 10^{-17} - 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ at 280°C. This value is four orders of magnitude higher than that of the bulk one.

Ключевые слова: тонкие плёнки, система Ag–Pd, *in situ* нагрев в ПЭМ, гомогенизация, коэффициент диффузии.

(Получено 12 августа 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диффузионные процессы в наноразмерных системах протекают значительно интенсивнее по сравнению с макросистемами [1–7]. Так, на увеличение эффективного коэффициента диффузии

указывалось еще при исследовании спекания порошкообразных материалов [1]. Обычно эти явления связывались с большой концентрацией неравновесных дефектов, например, огромного количества межзеренных границ, вакансий и т.д., образующихся при спекании порошков. Также обращалось внимание на то, что диффузионные процессы при формировании конденсированных пленок протекают значительно интенсивнее, чем в уже сформированных слоях [2].

С другой стороны, существуют данные, указывающие на колоссальное ускорение диффузии в нанобъектах, что уже нельзя связать с неравновесными дефектами. Например, известные наблюдения Пашли жидкоподобной коалесценции частиц золота или серебра на подложке при температуре 325°C [3]. Суть эффекта состоит в том, что при росте частиц золота или серебра на подложке при температуре 325°C , их коалесценция происходит так, как будто они жидкие, хотя их кристалличность не вызывает сомнений. Так, частицы размером ≈ 20 нм коалесцируют за $\approx 0,1$ с. Более поздние исследования с использованием высокоразрешающей микроскопии [4] показывают еще более интересное поведение таких частиц. При температурах подложки выше 425°C обнаружено, что коалесценция кристаллических частиц происходит при скоростях еще в 3–20 раз быстрее, чем наблюдал Пашли.

В работе [5] методами электронной микроскопии исследовалась диффузионная активность меди в нанокристаллах золота. Для этого частицы золота со средним размером 5–10 нм препарировались посредством вакуумной конденсации непосредственно в электронном микроскопе на углеродной подложке. Затем на полученные частицы конденсировалась медь на протяжении 30 с. Оказалось, что параметр решетки образовавшихся частиц соответствовал сплаву 60 ат.% Au–40 ат.% Cu, т.е. уже при комнатной температуре произошло формирование гомогенного сплава. Полученное значение коэффициента диффузии в этой работе составляло $8 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2/\text{с}$, что на 9 порядков превышает соответствующее значение для массивных образцов. Существенное, на 10–12 порядков, увеличение эффективного коэффициента диффузии также наблюдалось в работе [6] для системы Au–Cu с толщиной слоёв металла по 2 нм.

В работе [2] приведены результаты комплексного исследования процессов гомогенизации в эпитаксиальных поликристаллических пленках Ag/Pd при температуре отжига $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Показано, что в указанной области температур одновременно реализуется несколько механизмов диффузии: зернограничная, объемная, диффузионно-индуцированная миграция границ зерен и рекристаллизация, хотя оценить соответствующие коэффициенты диффузии не удалось. Коэффициент диффузии в пленочной системе Ag–Pd с характерным размером зерна 100 нм исследовался методами рентгеновской дифрактометрии в работе [7] в области температур $100\text{--}400^{\circ}\text{C}$. При этом эффективный коэффициент диффузии в зависимо-

сти от температуры и соотношения масс компонентов изменялся в диапазоне $D = 10^{-18} - 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$, что существенно превышает значения для массивных образцов $D = 10^{-24} - 10^{-33} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, представлялось целесообразным выполнение дальнейших исследований диффузии в конденсированных пленках, особенно в области малых толщин.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования была выбрана система Ag–Pd. Компоненты этой системы образуют фазовую диаграмму с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. В работе [8] указывается на возможность существования в данной системе соединений Курнакова AgPd и Ag_2Pd_3 , хотя идентифицировать их рентгенографическим методом авторам не удалось.

Поскольку серебро и палладий имеют одинаковый тип структуры, а параметры их кристаллической решетки значительно отличаются друг от друга (0,408 и 0,389 нм, соответственно), то фиксировать состояние системы и определять момент формирования однородного твердого раствора удобно дифракционными методами.

Исследуемые системы получались путем последовательной конденсации компонентов в вакууме 10^{-7} торр при электроннолучевом испарении Pd и Ag из независимых источников. В качестве подложки служили аморфные пленки углерода (а-С) толщиной 10 нм, сконденсированные непосредственно перед напылением металлов на свежие сколы монокристаллов KCl. Было приготовлено две серии образцов. В первой серии на а-С подложку последовательно конденсировались пленки Ag и Pd, а во второй — изменялась последовательность конденсации компонентов, т.е. первым осаждался слой Pd, а затем конденсировалась пленка Ag. Толщина пленок в обоих экспериментах была одинаковой и составляла по 60 нм для каждого слоя металла.

После конденсации пленочная система Pd/Ag/С и Ag/Pd/С отделялась от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и помещалась в специальный держатель, позволяющий нагревать образец непосредственно в электронном микроскопе. Морфология и структура пленочной системы исследовались *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125К в диапазоне температур от 20 до 800°C. Межплоскостные расстояния определялись электронографически *ex situ* с использованием микроскопа ЭМВ-100БР в режиме общей дифракции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронографические исследования пленочных систем Ag/Pd и

Pd/Ag, сформировавшихся после конденсации на подложку при комнатной температуре, показывают две системы линий, отвечающих поликристаллическим пленкам серебра и палладия. Так, на рис. 2, *a* в качестве примера приведена дифракционная картина пленочной системы Ag/Pd. Параметр решетки, измеренный в режиме общей дифракции, составил 0,4084 и 0,391 нм для Ag и Pd соответственно. Видно, что параметр решетки серебра в рамках погрешности ($\pm 0,0005$ нм) совпадает с табличным значением, в то время как значение для палладия оказалось несколько выше. Это указывает на то, что уже на стадии конденсации, даже при комнатной температуре подложки, имеет место диффузионное перемешивание компонентов, хотя полной гомогенизации пленочной системы не происходит.

Электронно-микроскопические исследования указывают на мелкодисперсную структуру исследуемых пленочных систем. Так на рисунке 1 приведены характерные изображения морфологии пленочных систем Ag/Pd и Pd/Ag, полученные в режиме светлого поля. Видно, что при схожей морфологии размер зерна в исследуемых системах отличается. Так для системы Ag/Pd характерный размер зерна составляет 4–7 нм, в то время как для системы Pd/Ag это значение более чем в два раза выше и составляет 10–20 нм. Поскольку системы формировались в идентичных условиях, то данное различие в микроструктуре пленок связано с последовательностью конденсации слоев.

Действительно, температура плавления палладия (1555°C) почти в полтора раза превышает температуру плавления серебра (962°C). Следовательно, при росте пленок по механизму Вольмера–Вебера размер островков серебра, формирующихся на подложке (и, соответственно, размер зерна пленки при отсутствии коалесценции) будет значительно превышать размер островков палладия.

Таким образом, изменение порядка конденсации компонентов в

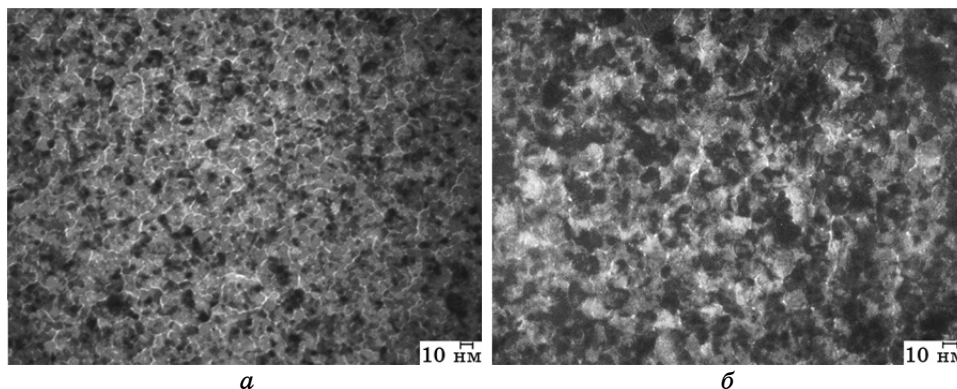


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение слоистой пленочной системы Ag/Pd (*a*) и Pd/Ag (*б*) при комнатной температуре.

пленочной системе Ag–Pd при комнатной температуре подложки приводит к формированию неоднородной по составу поликристаллической пленочной системы с различным размером зерна.

Для оценки коэффициента диффузии исследуемая пленочная система практически мгновенно (за время ≈ 1 с) нагревалась до заданной температуры непосредственно в электронном микроскопе, и непрерывно регистрировалась дифракционная картина образца. Для системы Pd/Ag эта температура составляла 500°C , а для системы Ag/Pd — 280°C . Такой выбор обусловлен различными скоростями диффузии в системе Pd/Ag и Ag/Pd [2, 9]. На рисунке 2 показана последовательность изменения структуры пленочной системы Ag/Pd, нагретой до температуры 280°C . Видно, что на начальном этапе, т.е. до нагрева (рис. 2, а), на электронограмме четко видны линии, соответствующие дифракции от пленки серебра и пленки палладия. После включения нагревателя линии начинают сближаться (рис. 2, б), и уже через несколько секунд процесс гомогенизации в системе заканчивается. На электронограмме (рис. 2, в) присутствует лишь одна система линий, соответствующая дифракции от однородного твердого раствора.

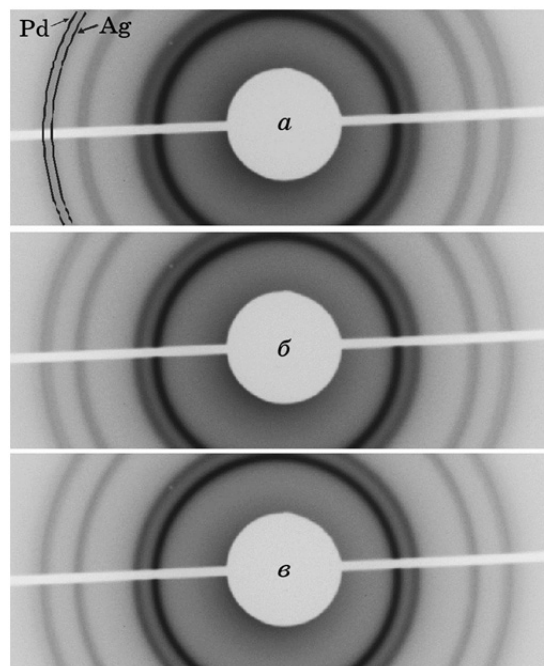


Рис. 2. Электронографическая картина слоистой пленочной системы Ag/Pd при комнатной температуре (а), через 7 с (б) и 20 с (в) после нагрева до температуры 280°C .

Параметр решетки сформировавшегося твердого раствора составил 0,399 нм. Поскольку оба металла имеют одинаковый тип кристаллической структуры, то, воспользовавшись правилом Вегарда, можно оценить концентрацию элементов в твердом растворе. Оценки дают 53% масс. Pd и 47% масс. Ag, что согласуется с исходным соотношением масс компонентов. При этом необходимо отметить, что формирование соединений, указанных в [8], не наблюдалось, характер изменения межплоскостных расстояний указывал на то, что компоненты системы формируют непрерывный ряд твердых растворов.

Для определения времени гомогенизации в системе была выполнена количественная обработка видеопоследовательности. В качестве критерия использовалась полуширина двойного пика (220) на электронограммах. Такой выбор обусловлен тем, что при активации диффузионных процессов пики серебра и палладия на электронограммах сближаются и идентифицировать положение каждого из них по отдельности затруднительно. Выбор пиков (220) обусловлен тем, что эти рефлексы достаточно интенсивны и хорошо различимы на электронограммах, а также отсутствием близлежащих линий, влияющих на форму пиков. Результаты приведены на рис. 3. Видно, что все процессы в системе при температуре 280°C заканчиваются уже через 8–10 с после установления температуры. Дальнейшая выдержка пленочной системы при данной температуре не влияла ни на форму, ни на положение линий дифракционной картины. Если принять, что за измеренное время 8–10 с происходит диффузионное перемешивание в зерне размером 5–7 нм, то из выражения $x^2 = Dt$ для коэффициента взаимной диффузии при температуре 280°C получается значение $D \approx 10^{-17} - 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$.

Аналогичные исследования были выполнены и для системы Pd/Ag. Оценки показывают, что гомогенизация данной пленочной системы при температуре 500°C происходит за время 3–5 с. Следовательно, принимая характерный размер зерна в системе 10–20 нм, для коэффициента взаимной диффузии при температуре 500°C получается значение $D \approx 10^{-16} - 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$.

Естественно, что в процессе гомогенизации пленочной системы диффузионные процессы протекают по различным механизмам, и для разделения их вкладов необходимы дальнейшие исследования, поэтому полученные значения коэффициента диффузии следует рассматривать как эффективный коэффициент взаимной диффузии в исследуемой системе Pd–Ag. В то же время можно сравнить полученные значения между собой и с имеющимися в литературе данными. Для этого значения коэффициентов диффузии необходимо привести к одинаковой температуре. Так, величина коэффициента диффузии, полученная для пленочной системы Pd/Ag с размером зерна 10–20 нм, при температуре 500°C совпадает со значением эффек-

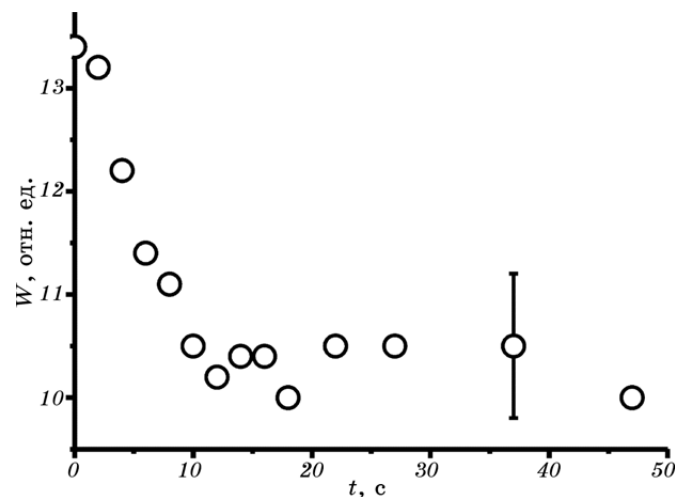


Рис. 3. Зависимость расстояний между пиками (220) серебра и палладия W от времени t .

тивного коэффициента диффузии для макроскопических образцов $D \approx 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$ [7], в то время как значение для системы Ag/Pd с размером зерна 4–7 нм при температуре 500°C составляет $D \approx 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, что существенно выше. Естественно предположить, что наблюдаемое увеличение коэффициента диффузии в исследуемой системе связано именно с малостью размера ее структурных элементов. При этом наиболее вероятными механизмами переноса вещества в исследуемой системе представляются зернограничная и объемная диффузия. Дислокации в наноразмерных системах являются неустойчивыми [10] и в исследуемой системе не наблюдались (рис. 3), а вклад диффузии по поверхности незначителен в силу относительно большой толщины исследуемой пленочной системы.

Таким образом, в результате выполненных исследований показано, что эффективный коэффициент диффузии в пленочной системе Ag–Pd с размером 4–7 нм превышает значение для макроскопических систем на 4 порядка.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин, *Физика спекания* (Москва: Наука: 1967).
2. V. M. Kosevich, A. N. Gladkikh, M. V. Karpovskiy, and V. N. Klimenko, *Interface Sci.*, **2**, Iss. 3: 247 (1995).
3. D. W. Pashley, *Adv. Phys.*, **14**, No. 55: 327 (1965).
4. M. Miki-Yoshida, S. Tehuacanero, and M. Jose-Yacamán, *Surf. Sci. Lett.*, **274**: L569 (1992).
5. H. Mori, M. Komatsu, K. Takeda et al., *Philos. Mag. Lett.*, **63**, No. 3: 173

- (1991).
6. С. И. Богатыренко, Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов, *Физика металлов и металловедение*, **109**, № 3: 276 (2010).
 7. A. D. Vasilyev and A. N. Bekrenev, *Appl. Surf. Sci.*, **161**: 14 (2000).
 8. Е. М. Савицкий, Н. Л. Правоверов, *Журнал неорганической химии*, **6**, № 2: 499 (1961).
 9. А. П. Крышталь, С. И. Богатыренко, Р. В. Сухов, А. А. Миненков, *Физическая инженерия поверхности*, **11**, № 4: 351 (2013).
 10. C. E. Carlton and P. J. Ferreira, *Micron*, **43**: 1134 (2012).

REFERENCES

1. Ya. E. Geguzin, *Fizika Spevaniya* (Moscow: Nauka: 1967) (in Russian).
2. V. M. Kosevich, A. N. Gladkikh, M. V. Karpovskiy, and V. N. Klimenko, *Interface Sci.*, **2**, Iss. 3: 247 (1995).
3. D. W. Pashley, *Adv. Phys.*, **14**, No. 55: 327 (1965).
4. M. Miki-Yoshida, S. Tehuacanero, and M. Jose-Yacamán, *Surf. Sci. Lett.*, **274**: L569 (1992).
5. H. Mori, M. Komatsu, K. Takeda et al., *Philos. Mag. Lett.*, **63**, No. 3: 173 (1991).
6. S. I. Bogatyrenko, N. T. Gladkikh, A. P. Kryshstal', A. L. Samsonik, and V. N. Sukhov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **109**, No. 3: 276 (2010) (in Russian).
7. A. D. Vasilyev and A. N. Bekrenev, *Appl. Surf. Sci.*, **161**: 14 (2000).
8. E. M. Savitskiy and N. L. Pravoverov, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, **6**, No. 2: 499 (1961) (in Russian).
9. A. P. Kryshstal', S. I. Bogatyrenko, R. V. Sukhov, and A. A. Minenkov, *Fizicheskaya Inzheneriya Poverkhnosti*, **11**, No. 4: 351 (2013) (in Russian).
10. C. E. Carlton and P. J. Ferreira, *Micron*, **43**: 1134 (2012).