

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Я.С. Яворський, Б.С. Дзундза, Ю.В. Кланічка.

Процеси формування і топологія тонких плівок і наноструктур срібла (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
буль. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua*

Зроблено огляд робіт, присвячених дослідженню процесів структуроутворення у наноструктурованих плівках срібла, отриманих при різних технологічних процесах, як на аморфних, полікристалічних, так і монокристалічних підкладках. Особлива увага приділена оригінальним результатам із топології паро фазних наноструктур Ag на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.

Ключові слова: наноструктури, тонкі плівки, срібло, структуроутворення, топологія.

Стаття постуила до редакції 11.08.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Прогрес у мікро- і наноелектроніці, оптиці і в ряді інших областей техніки безпосередньо пов'язаний з розвитком тонкоплівкових технологій [1-4]. Сучасний рівень розвитку науки і техніки пред'являє високі вимоги до якості плівок, раціональності використання їх специфічних властивостей [2-4]. Структурні особливості, провідність, якість поверхні, стабільність властивостей речовин в часі [1-7] – все це відіграє важливу роль при визначенні тих чи інших якостей досліджуваного зразка. Тонкі плівки використовуються в багатьох галузях промисловості, наприклад у виробництві оптичних приладів (досить вказати на просвітлюючі покриття та багаточислові інтерференційні системи), у мікроелектроніці (плівкові пасивні та активні елементи) і в авіакосмічному приладобудуванні (поверхневі плівки для регулювання температури супутників) [2,4,7], джерелах і сенсорах електромагнітного випромінювання, пристроях для перетворення енергії [8], тощо. Крім того, створення електронних станів на поверхнях і контроль їх прогнозованої поведінки, названі "модифікацією" поверхневих електронних станів, мають велике значення з точки зору, поверхневого каталізу [9-11], наноелектроніки [12, 13] і контролю квантових електронних структур [14,15].

Бурхливий розвиток нанотехнологій стимулює дослідження властивостей плівок, товщина яких складає десятки і навіть одиниці нанометрів [16-18].

Виключно цікавим об'єктом для дослідження виявилися наноструктури срібла, інтерес до яких суттєво зріс останнім часом [8].

У статті виконано аналіз результатів дослідження процесів формування, морфології поверхні та топологічних особливостей наноструктур срібла, отриманих різними технологіями.

I. Методика експерименту

Основним методом дослідження морфології поверхні плівок використано атомно-силову мікроскопію (АСМ) ARIS-3500 з максимальним полем сканування 70×70 мкм² (Burleigh Instrument Co, США). Зондами були стандартні кремнієві зонди (Burleigh) пірамідальної форми з радіусом закруглення кінця ~ 10 нм і шорсткістю 0.1 Н/м.

Використано також АСМ типу Nanoscope 3a Dimention 300 (Digital instruments USA) у режимі періодичного контакту із серійними кремнієвими зондами NSG-11 (NTOMPT, Росія). Обробка результатів АСМ досліджень проводилася у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4.

АСМ дозволяє отримувати тривимірні зображення топографічних поверхонь твердих тіл з латеральним розміром, порівняним з растровою електронною мікроскопією, яке, володіючи більшою рельєфною (вертикальною) чутливістю, дозволяє візуалізувати тонкі деталі морфоструктури у однорідних за складом твердих тілах. Всі зображення поверхні були отримані в кімнатних умовах. Зйомки проводилися як при постійній висоті, так і при

постійній силі взаємодії зонд-підкладка в контактному (рівень сил $\sim 10^{-9}$ Н) режимі. Перед дослідженнями поверхні плівки промивалися в спирті, спеціальних хімічних методів для виявлення більш тонкої структури не застосовувалося. З метою отримання точних метричних даних в площині XY і по висоті здійснювалося калібрування масштабів зображення за допомогою сертифікованих тестових зразків [8].

Крім того експерименти проводилися в надвисокому вакуумі при низькій температурі методами скануючої тунельної мікроскопії (USM-1300, Unisoku) з основним тиском нижче $2,0 \times 10^{-10}$ Па. Наконечник був очищений електронним опроміненням у надвисокому вакуумі. Проводились dI/dV спектри і відображення шляхом додавання модуляції 10 mV при 1k Hz до напруги зміщення через синхронний підсилювач [15].

Деталі процесів осадження срібла аналізували за допомогою високоенергетичної дифракції електронів та перетворенням Фурє СМТ зображень [19].

II. Результати дослідження та їх обговорення

2.1 Наноструктури Ag на поліамідній підкладці.

У роботі [8] досліджувалися плівки срібла, отримані шляхом термічного вакуумного осадження при тиску 10^{-5} Па на діелектричній полімерній підкладці при кімнатній температурі. Швидкість осадження складала 10 нм/с. Така велика швидкість необхідна для того, щоб отримувати чисті металеві плівки з незначною кількістю домішок. Товщина плівок варіювалася від 6 нм до 350 нм.

Топографічні зображення поверхні плівок характеризуються шорстким рельєфом, в цілому морфологія відповідає кластерній (блоковій) структурі (рис. 1). Розміри кластерів, як правило, корелюють з товщиною плівок, самі кластери мають неізометричну округлу форму, поверхневе ограновування не проглядається, хоча згодом, ймовірно, завдяки щільній упаковці вони нерідко приймають форму полієдрів. В поодиноких випадках спостерігаються і одиночні ограновані кристалоподібні утворення.

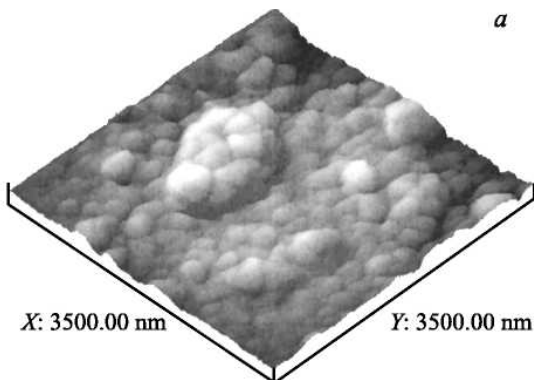


Рис. 1. Поверхня плівок срібла, отриманих за допомогою АСМ на поліаміді.

Кластерна структура срібних плівок візуалізується досить чітко, що проявляється у вигляді тріщинуватості плівки, при цьому статистичний розкид розмірів відносно невеликий. На деяких з цих плівок спостерігаються області, які складаються з паличкоподібних утворень, що формуються ланцюжками кластерів. Довжина цих структур досягає декількох сотень нанометрів і в їх взаємному розташуванні часто локально присутній орієнтаційне впорядкування.

На поверхні плівки срібла перебуває багато нанесених при напиленні макроострівців (крапель) розмірами до декількох мікрон, які складаються з округлих кластерів. Виявлено, що розмір кластерів сильно залежить від товщини плівок (рис. 2). Значне збільшення кластерів (від 130 до 250 нм) спостерігається аж до товщини 100-120 нм. Для більш товстих плівок срібла розмір кластерів практично не залежить від товщини плівки і становить близько 250 нм. При цьому має місце різка залежність провідності плівок від її товщини (ділянка 40-120 нм) (рис. 3). При подальшому збільшенні товщини плівок залежність $\sigma(d)$ менш виражена.

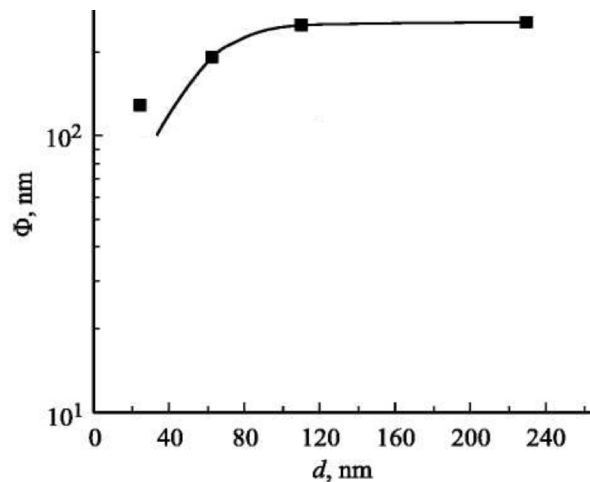


Рис. 2. Залежність середньостатистичного розміру кластера плівок срібла на поліаміді від їх товщини [8].

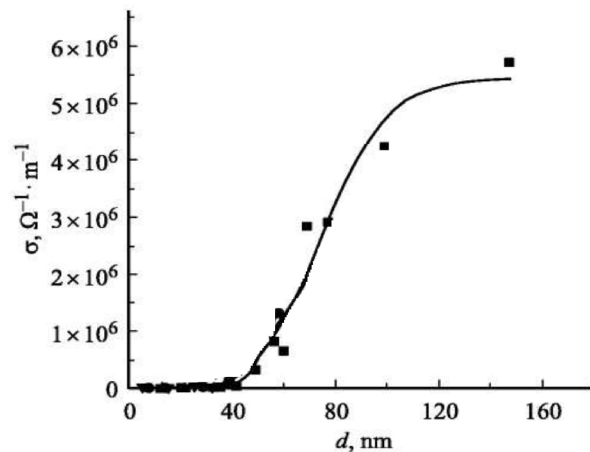


Рис. 3. Залежність питомої провідності плівок срібла на поліаміді від товщини.

2.2. Плівки срібла на металічних підкладках.

Осадження срібних плівок на мідні підкладки проводилося в гальванічній ванні протягом $t_e = 20$ хв., з густиною струму $i = 0,1$ мА/см² [20]. На поверхні плівки можна виділити два типи структурної неоднорідності (рис. 4): фігури росту конічної форми і зерниста текстура самої плівки [21]. Фігури росту відрізняються між собою по висоті і діаметру. Їх висота над поверхнею плівки коливається в діапазоні від 150 до 300 нм, діаметр основи – (0,3-0,6) мкм.

Важливим фактором при формуванні наноматеріалів є їх схильність до появи кластерів. Полегшення міграції кластерів уздовж поверхні і по межах розділу, а також наявність сил притягання між ними часто призводять до процесів самоорганізації острівцевих, стовпчастих і інших кластерних структур [22]. Можливо, саме цей механізм росту і привів до зростання фігур конічної форми.

За характером сканування (рис. 5) видно, що фігури зростання відрізняються за своїми властивостями та розмірами від основної зернистої текстури. Її поверхня значно м'якша, а коефіцієнт тертя вищий. Це говорить про те, що на її поверхні багато розірваних зв'язків, які притягують зонд. Нитки кристалітів і міжзеренних областей відрізняються за своїми характеристиками один від одного. Мікротвердість меж нижча, ніж мікротвердість самих кристалітів (межі темніші).

Коефіцієнт тертя на границі менший, ніж на поверхні кристаліта (межі темніші).

На рис. 4,а,б чітко видно ряди кристалітів, рядкова структура яких має два виділені напрями, обумовлених різними механізмами росту. Горизонтальні ряди, найбільш ймовірно, орієнтовані по одній з осей кристалічної ґратки підкладки, в той час як діагональні ростуть на нерівностях підкладки, що залишилися після шліфування. Ці два механізми і визначають своєрідну матрицю для зростання кристалітів.

Кристаліти, складові діагональні ряди, мають більший розмір і ширину (80-120) нм, товщина (40-50) нм. З цього можна зробити висновок, що другий механізм росту енергетично вигідніший. Межі між елементами всередині ряду виражені нечітко і складають менше 5 нм. Межі ряду виражені більш чітко і мають лінійні розміри близько 10 нм.

Горизонтальні ряди можуть мати товщину у кілька кристалітів (рис.7). Кристаліти, які складають горизонтальні ряди мають ширину (30-40) нм. Намежі розділу фіз можна виділити також два типи кристалітів: світлі, впорядковані в ряди і в середньому рівні за розміром; темніші, більші за розміром і знаходяться між рядами, розсовуючи їх. Судячи з вигнутої від центру на бік рядів меж темних кристалітів можна стверджувати, що вони мали більшу енергію росту і росли інтенсивніше. Деякі темні кристаліти об'єднані в групи. Усередині групи

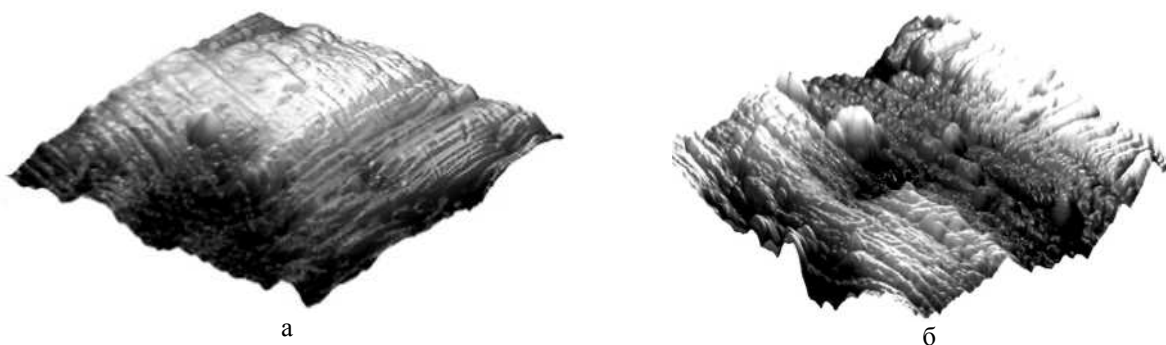


Рис. 4. Тривимірне АСМ-зображення топології поверхні плівок срібла. Напівконтактний режим, роздільна здатність 512 точок на 10 мкм – (а); 4 мкм – (б). [20]

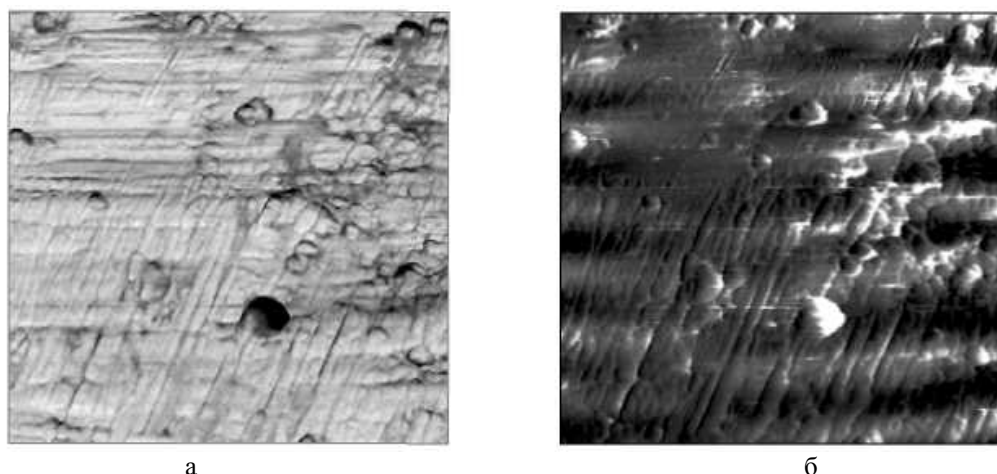


Рис. 5. Розподіл мікротвердості (а) і латеральних сил (б) по поверхні плівок срібла. Контактний режим, роздільна здатність 512 точок на 7 мкм [20]

немає особливої структури (рис. 7а). Деякі групи темних кристалітів вирости вздовж глибоких подряпин. Можна припустити що групи «темних» кристалітів зросли на якій-небудь точковій просторовій неоднорідності кристалічної ґратки підкладки, або на домішці, осілії на підкладку з електроліту. Для з'ясування структури кристалітів була знята серія зображень у контактному режимі з розміром сторони 0,7 мкм.

Кристаліти однорідні по висоті, але на зображення мікротвердості і латеральних сил видно, що їх поверхня неоднорідна за своїми властивостями. На ній можна виділити окремі утворення з підвищеною твердістю і коефіцієнтом тертя

(латеральні сили). Розмір окремого утворення коливається від 10 до 20 нм, а межі між ними становить (2-5) нм.

Гальваноплівки срібла на тонких напиленних плівках срібла (електроди АТ-зрізу) досліджувалися в роботі [23]. Осріблення здійснювали з розчину електроліту складу (г/л): - 3,0; $K_4[Fe(CN)_6]$ - 10; Na_2CO_3 - 25 при катодній густині струму (i_k) від 0,1-0,4 А/дм² (крок 0,05 А/дм²) і часу електролізу (t) від 1 до 10 хв з кроком 60 с. Катодом служить електрод (напилення срібла), анодом - пластина срібла (частота 99,9%). Осадження паладію проводили з електроліту складу (г/л): H_2PdCl_4 - 3,5; $(NH_4)_2HPO_4$ - 20; $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ - 100; NH_4Cl - 25 (i_k від 0,1 до

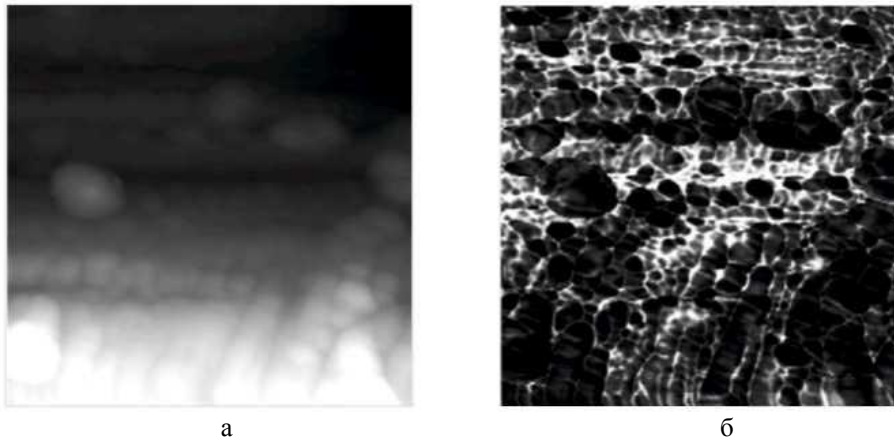


Рис. 6. Рельєф (а) і розподіл фази (б) для плівок срібла; напівконтактний режим, роздільна здатність 512 точок на 2 мкм

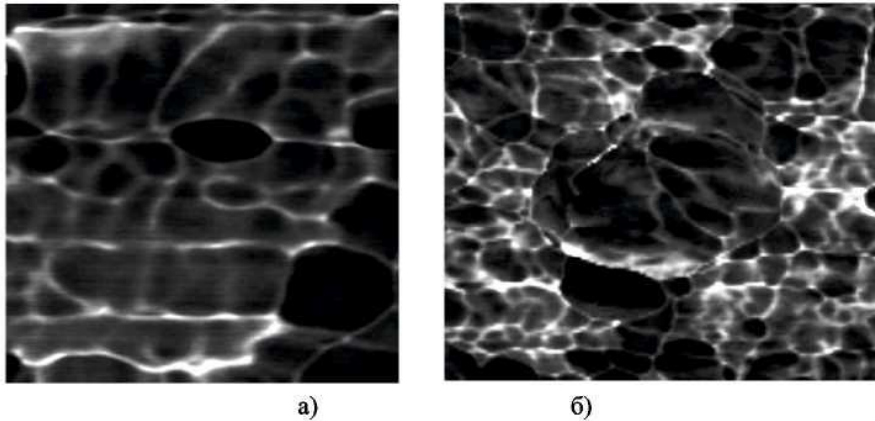


Рис. 7. Розподіл фаз для плівок срібла: (а) – окремий темний кристаліт; (б) – група кристалітів.

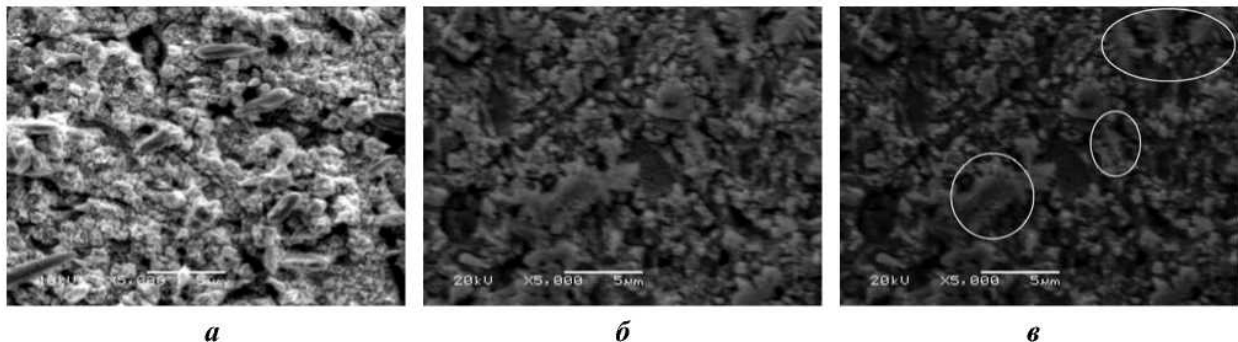


Рис. 8. Мікрофотографії плівок гальванічного срібла на поверхні електродів: а - до ультразвуку, $i_k = 0,1$ А/дм², $\tau_{сл} = 1$ хв; б - після ультразвукової обробки плівки, $i_k = 0,1$ А/дм², $\tau_{сл} = 1$ хв; в - найбільш чіткі фракталоподібні області плівки (б). [23]

0,4 А/дм²; $t_{\text{ен}}$ від 1 до 10 хв); анод - пластина з палладія (99,9%) [24].

При електроосажденні срібла та паладію срібні електроди не піддавали попередній обробці через їх крихкість і невелику товщину. Крім того, встановлено наявність регулярної шорсткості електродів з перепадом висот не більше 0,9 нм, що утворюються при промисловому виготовленні пезорезонаторів.

Острівкова структура утворюється в ході електроосаждення покриттів з рівномірними по площі та геометрії порожнечами між кластерами пов'язана з особливостями геометрії підкладки (рис. 8). Утворені в ході промислового напilenня кристаліти срібла служать центрами зростання мономолекулярного шару частинок при їх осажденні з розчинів електролітів. Моношар срібла, напilenний при виробництві ПКР, характеризується високою адгезією до підкладки (такі кварци використовують в якості стабілізаторів частоти) [25]. Так як срібло не належить до пасивних металів, то і електроосаждення його на моношар також супроводжується достатнім зчепленням до підкладки. Такий принцип утворення плівок відповідає механізму Крастанова-Странского і має місце в системах, де виконується співвідношення: $\sigma_1 > \sigma_2 + \sigma_{12}$ (σ_1 - поверхнева енергія підкладки; σ_2 - поверхнева енергія плівки; σ_{12} - міжфазна енергія границі розділу), але є неузгодженість за періодами ґратки, і виникає енергія пружної деформації, що залежить від товщини плівки [26, 27]. У цьому випадку на початку процесу реалізується шарове зародження плівки, але для компенсації зростаючої пружної енергії надалі острівцеві зростання виявляється кращими, відбувається релаксація пружних напружень, як у самому острівці, так і навколо нього. При цьому утворюються самозбираючі кристалічні епітаксiальні острівці, розташування яких на підкладці є контрольованим через регулярну шорсткість електродів (0,9 нм), які служать центрами їх зародження.

Встановлено, що в оптимальних режимах електролізу при осажденні срібла на поверхню п'єзоелементів, відбувається формування фракталоподібних плівок (мінімальний розмір зерна – 100 нм), що дозволяє цілеспрямовано моделювати покриття із заданими властивостями, синтезувати перколяційні кластери стандартних фаз, що використовуються в мікроґравіметрії за рахунок повторення рідкими сорбентами форми підкладки. У цьому випадку гальваноплівки є не тільки носіями нерухомої фази, але і матрицею при формуванні активних плівок.

2.3 Наноструктури срібла на слюді. Плівки Ag на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт отримували відкритим випаровуванням у вакуумі за різних технологічних умов – температура випаровування $T_{\text{в}}=(800-900)^{\circ}\text{C}$, температура підкладки (осаждення) $T_{\text{п}}=(50-250)^{\circ}\text{C}$, час осаждення $t=(5-25)$ хв. (табл.). Результати АСМ дослідження наведено на рис. 9-11. Видно, що за всіх змін досліджуваних факторів

($T_{\text{в}}, T_{\text{п}}, t$) для плівки срібла фрактальна структура, форма і розміри кластерів визначаються умовами осаждення. При цьому можна відзначити наступні особливості. Підвищення температури осаждення в інтервалі $T_{\text{п}}=(50-250)^{\circ}\text{C}$ при сталих $T_{\text{в}}, t$ зумовлює збільшення розмірів окремих кластерів як у латеральному, так і нормальному до підкладки напрямках (рис. 9). Так, зокрема, якщо при $T_{\text{п}}=50^{\circ}\text{C}$ вони складають ~50нм.

Із наноутвореннями ~10нм і (45-75)нм (рис. 9-ІІ, б, в) відповідно та при високих температурах осаждення $T_{\text{п}}=250^{\circ}\text{C}$ утворюються монолітні зерна значних розмірів: (200-300)нм у латеральному і (340-360) нм у вертикальному напрямках (рис. 9-ІІ, г). У топологічному відношенні низькі температури осаждення ($T_{\text{п}}=50^{\circ}\text{C}$) зумовлюють формування чітко структурно виражених окремих наноструктур із тенденцією до утворення кубічної ґратки і наявністю значної міжзеренного об'єму(рис 9-І, а).

Підвищення $T_{\text{п}}$ веде до утворення більш

Таблиця

Технологічні умови осаждення плівок срібла на свіжі сколи (0001) слюди мусковіт.

Ко мір ка	Код зразка	Темпе- ратура випар- ника, $T_{\text{в}}$ С	Темпера- тура підкладки, $T_{\text{п}}$ С	Час напilenня, хв.
1	Ag1	900	50	10
2	Ag2	900	50	10
3	Ag3	900	50	5
4	Ag4	900	50	5
5	Ag5	800	50	5
6	Ag6	800	50	10
7	Ag7	800	50	15
8	Ag8	800	50	25
9	Ag9	800	150	15
10	Ag10	800	150	10
11	Ag11	800	150	5
12	Ag12	800	150	5
13	Ag13	800	200	15
14	Ag14	800	200	10
15	Ag15	800	200	5
16	Ag16	800	250	15
17	Ag17	800	250	10
18	Ag18	800	250	5

однорідної структури із значно меншим розкидом за розмірами наночасток(рис. 9-І, б,в). Низькі температури підкладок ($T_{\text{п}}=50^{\circ}\text{C}$) і значний час осаждення ($t=25$ хв.) ведуть до росту чітко сформованих октаедричних нанокристалів орієнтованих площинами (112) паралельно до (0001) слюди-мусковіт у напрямі [111] нормально до поверхні підкладки (рис 10-І, г). Розміри таких кластерів при $T_{\text{п}}=500^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{в}}=800^{\circ}\text{C}$ і $t=25$ хв складають (80 – 100 нм) у латеральному і (5-15) нм у вертикальному напрямках (рис. 10-ІІ, г). При підвищенні температури осаждення вже до $T_{\text{п}}=250^{\circ}\text{C}$ має місце утворення «оплавлених» наноструктур, які

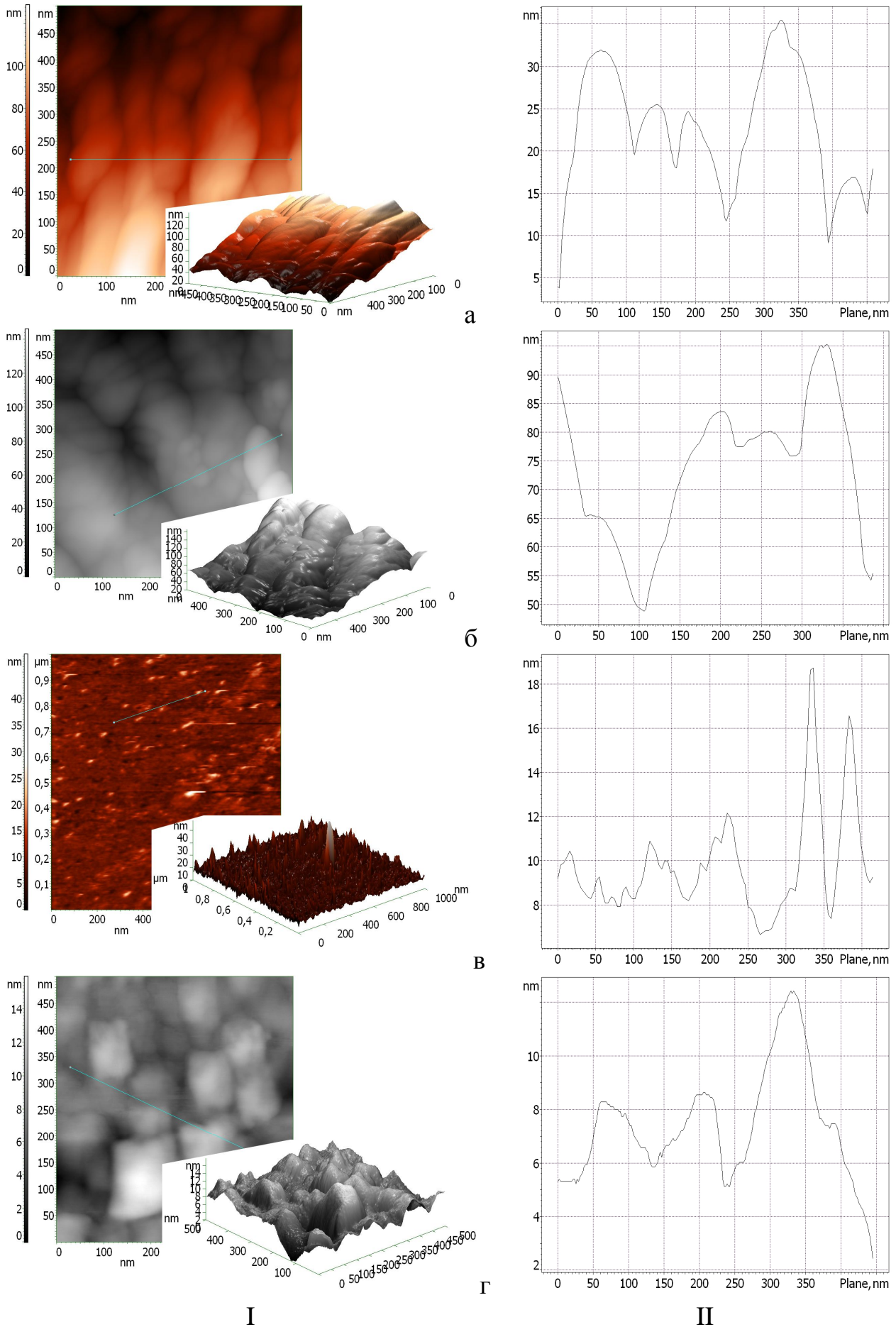


Рис. 9. АСМ-зображення (I) і профілографи (II) плівок Ag, осаджених на скли (0001) слюди-мусковіт при $T_r=800^\circ\text{C}$, $t=15$ хв і температурі осадження T_n , $^\circ\text{C}$: 50(а), 150(б), 200(в), 250(г).

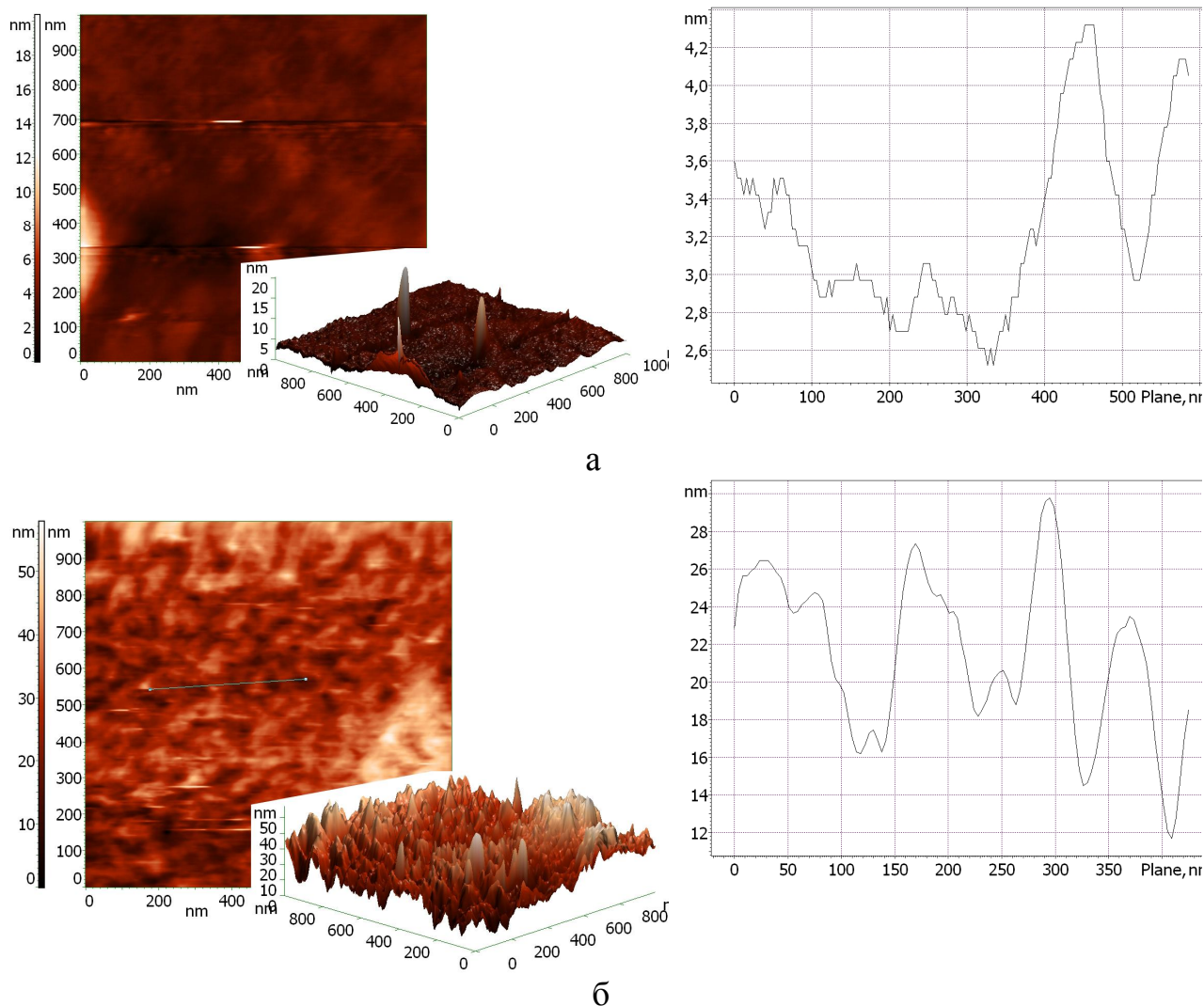


Рис. 10. АСМ-зображення (I) і профілографи (II) плівок Ag, осаджених на сколи (0001) слюди-мусковіт при $T_n=50^\circ\text{C}$, $t=10$ хв і температурі випаровування T_v , $^\circ\text{C}$: 800(а), 900(б).
монокристалічної підкладки.

формується паралельно до поверхні підкладки у вигляді чітко напрямлених рядів довжиною однорідних блоків до 500 нм. (рис. 10-I, а,б). Розміри кластерів зростають у перерізі від (50-130) нм до ~250 нм. і за висотою від (15-35)нм. до (80-95) нм при зміні часу осадження від 5 хв до 25 хв відповідно (рис. 10-II, а, б). В окремих випадках на фоні пірамідальних і гольчастих наноструктур має місце ріст окремих утворень із яскраво вираженою значною висотою. (рис. 11-I, а). Підвищення температури випаровування від $T_v=800^\circ\text{C}$ до $T_v=900^\circ\text{C}$ покращує однорідність сформованих кластерних структур (рис.11-I, б). Отриманий результат АСМ-зображень морфології поверхні та топологічній особливостей наноструктур срібла на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт (рис. 9) дає можливість стверджувати про реалізацію зародження за механізмом Фольмера-Вебера, для якого характерно формування на початкових етапах осадження окремих зародків, які у процесі осадження пари розростаються із орієнтаційним впливом

III. Орієнтований ріст наноструктур Ag на (111) Si

Осадження Ag методами молекулярно-променевої епітаксії при кімнатній температурі призводить до росту випадково орієнтованих острівців Ag. Переважна орієнтація розвивається, коли Ag осідає при більш високих температурах підкладки. Для осадження при $T_n = 550^\circ\text{C}$ має місце формування гранецентрованих кубічних nanoострівців Ag і ріст здійснюється при переважаючій епітаксійній орієнтації $[1\bar{1}0]\text{Ag} \parallel [1\bar{1}0]\text{Si}$, $(111)\text{Ag} \parallel (111)\text{Si}$, а також для $[\bar{1}10]\text{Ag} \parallel [1\bar{1}0]\text{Si}$, $(111)\text{Ag} \parallel (111)\text{Si}$. Цікаво, що nanoострівці Ag слідує за структурою підкладки Si (111), незважаючи на наявність 2-3 nm шару оксиду між Ag і Si. Ріст Ag на чистій поверхні Si відбувається за механізмом Странскі-Крастанова [28-29].

На рис. 12, а, б наведено STM-зображення

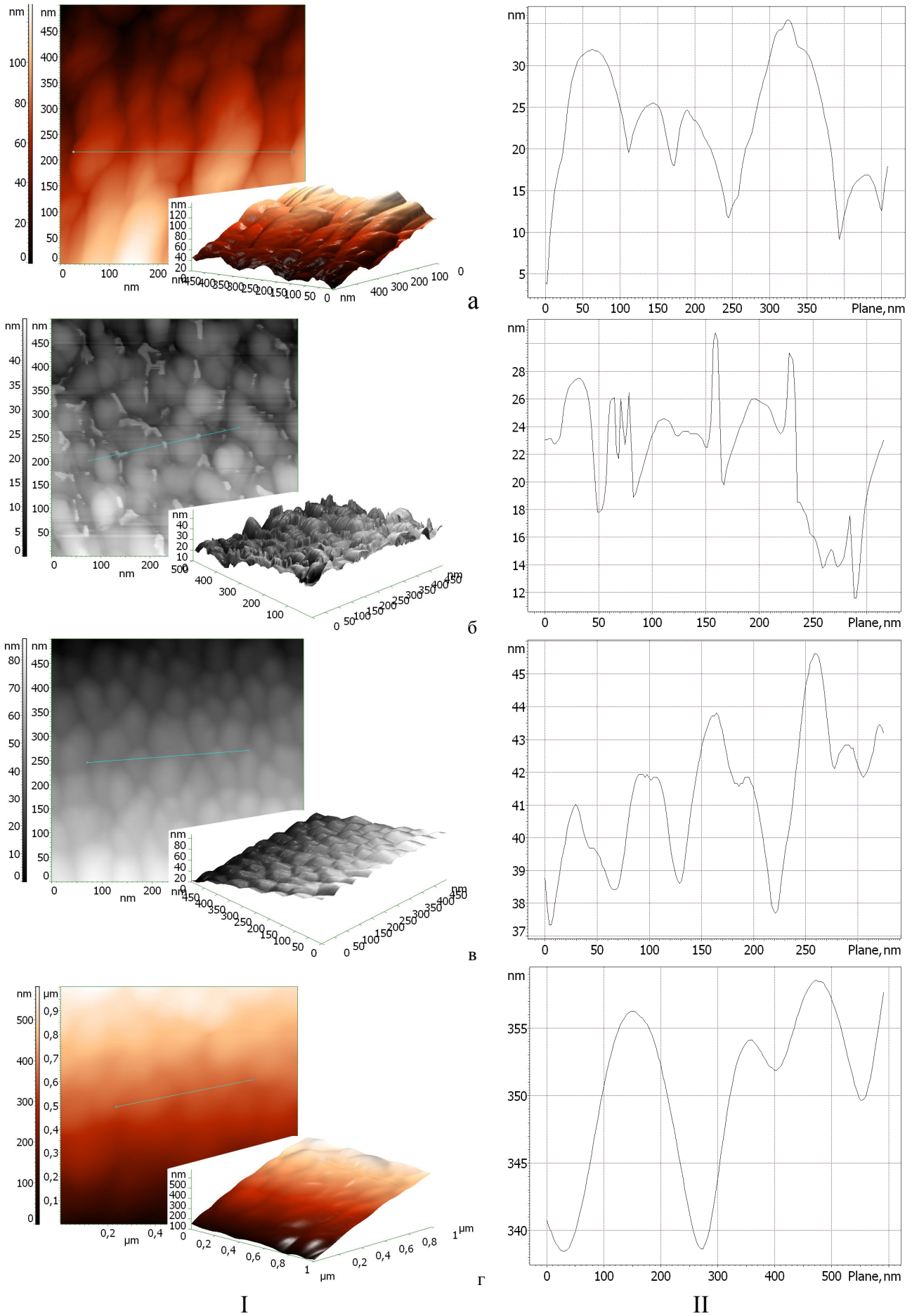


Рис. 11. АСМ-зображення (I) і профілографи (II) плівок Ag, осаджених на сколи (0001) слюди-мусковіт при (а,б): $T_n=800^\circ\text{C}$, $T_p=250^\circ\text{C}$, t , хв.: 5(а), 10(б); (в,г): $T_n=800^\circ\text{C}$, $T_p=50^\circ\text{C}$, t , хв.: 5(в), 25(г).

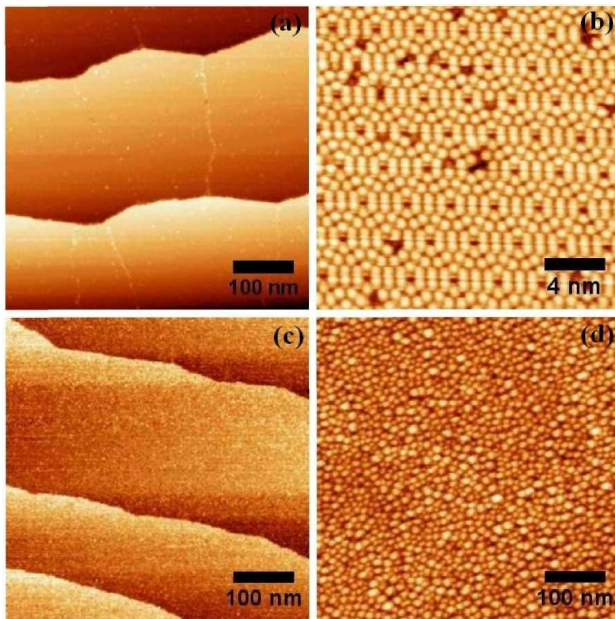


Рис. 12. STM зображення поверхні чистого Si (111) (а) з наявністю моноатомних ступенів і терас [Напруга зміщення, $V_s = 2,2$ В, тунельний струм, $I = 0,19$ нА] і (б) із зазначенням (7×7) структури поверхні [Напруга зміщення, $V_s = 2,2$ В, тунельний струм, $I = 0,18$ нА]. Сканування області (а) 500×500 нм² і (б) 20×20 нм². (с) поверхні після впливу повітря [Напруга зміщення, $V_s = 2,2$ В, тунельний струм, $I = 0,19$ нА]. (д) Після осадження 10 моношарів Ag при кімнатній температурі на цій поверхні показує наявність щільно упакованих островів Ag [Напруга зміщення, $V_s = 2,2$ В, тунельний струм, $I = 0,18$ нА] [19].

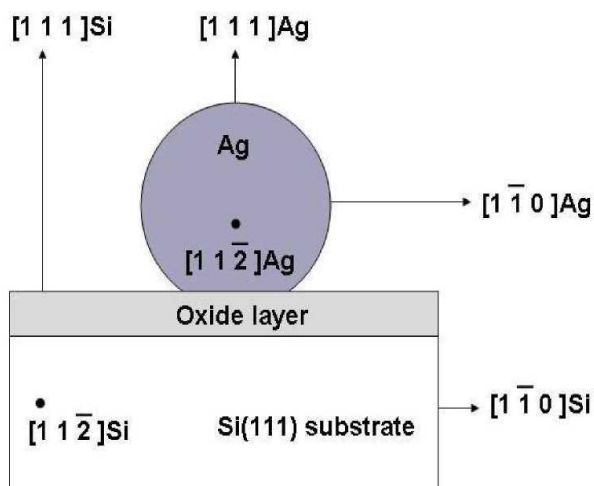


Рис. 13. Епітаксильні орієнтації кристалографічних наоствітців Ag і підкладки (111) Si: $[111] \text{ Ag} \parallel [111] \text{ Si}$, $[1\bar{1}0] \text{ Ag} \parallel [1\bar{1}0] \text{ Si}$ $[11\bar{2}] \text{ Ag} \parallel [11\bar{2}] \text{ Si}$ [19].

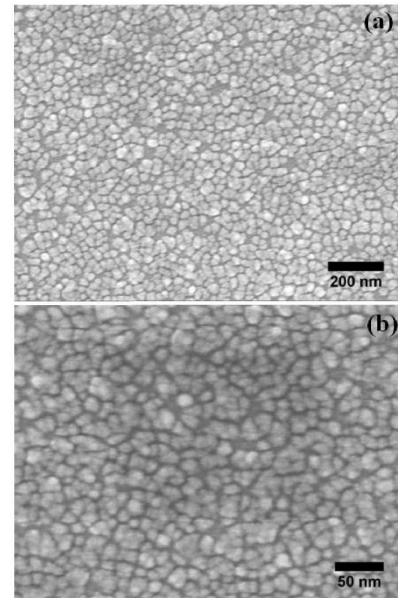


Рис. 14. Електронномікроскопічні зображення плівки Ag з 10 атомних шарів, нанесеної при 550°C на окислену поверхню Si (111) [19].

поверхні чистого Si (111), яке має у наявності моноатомні ступеньки і тераси [рис. 12, а] і поверхню (7×7) розташування атомів, яка є найбільш стійкою для Si (111) [рис. 12, б]. Величина і структура терас зберігається, коли поверхня піддається впливу повітря, що веде до росту тонкого оксидного шару на поверхні [рис. 12 с]. STM-зображення і електронно-мікроскопічні зображення 10 моношарів Ag на поверхні окисленого кремнію (111) при кімнатній температурі, показують, формування щільно упакованих островів Ag (рис. 12, 14).

У плівці існують дві структури, які прийнято називати типом А і типом В [19]. Для обох типів має місце орієнтація: $\text{Ag} (111) \parallel \text{Si} (111)$, але вони різняться за порядком укладання. Для типу А: $\text{Ag} (111) \parallel \text{Si} (111)$, $[110] \text{ Ag} \parallel [110] \text{ Si}$ (тобто в площині інтерфейсу: $[1\bar{1}0] \text{ Ag} \parallel [1\bar{1}0] \text{ Si}$) і типу В: $\text{Ag} (111) \parallel \text{Si} (111)$, $[110] \text{ Ag} \parallel [114] \text{ Si}$ (тобто в площині інтерфейсу: $[1\bar{1}0] \text{ Ag} \parallel [1\bar{1}10] \text{ Si}$). Це означає, що елементарна комірка Ag повернена на 180° відносно напрямку $[111] \text{ Si}$ (рис. 13). У кожному разі, для росту острівців нанорозмірних розмір, далекого порядку на поверхні підкладки, не є необхідною умовою для орієнтованого росту острівців. Величина області контакту острівця з поверхнею оксиду становить ≤ 10 нм.

IV. Двошарові структури Ag/PbTe.

Наноструктури $\text{Ag}/(111)\text{PbTe}/(111) \text{ BaF}_2$ отримувались у високому вакуумі $3 \cdot 10^{-8}$ Па: плівки PbTe товщиною ~ 1 мкм. осаджували на сколи монокристалів BaF_2 методом молекулярно-променевої епітаксії; наночастиці Ag товщиною до 120 \AA на плівки (111) PbTe наносили у результаті

випаровування срібного нагрівника [30]. Встановлено, що система має двошарову будову Pb-Te із йонами телуру на поверхні (рис. 15). Отриманий результат автори [30] пов'язують із дифузійними процесами йонів свинцю і телура через нанощар срібла. Формування такої двошарової поверхневої структури Pb-Te є енергетично вигідною через низьку поверхневу енергію.

Двошарові структури $\text{Ag}(001)\text{PbTe}/(001)\text{KCl}$ отримували наступним чином: плівки PbTe товщиною $\sim 30\text{нм}$. наносили на свіжі сколи (001) монокристалів KCl при температурі $T_{\text{п}}=100^\circ\text{C}$ нанощару срібла товщиною (7-20)нм., у тому же

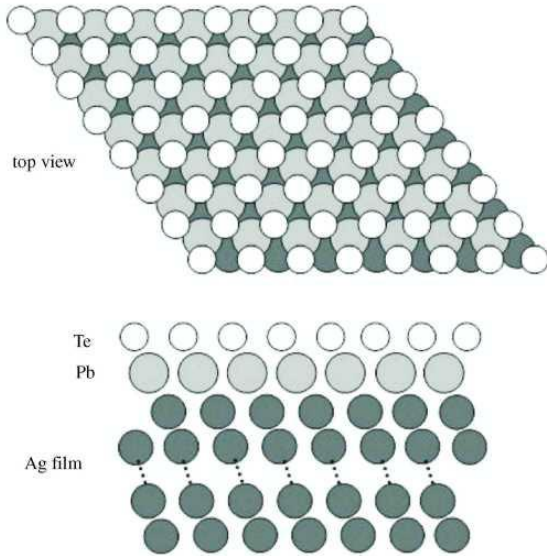
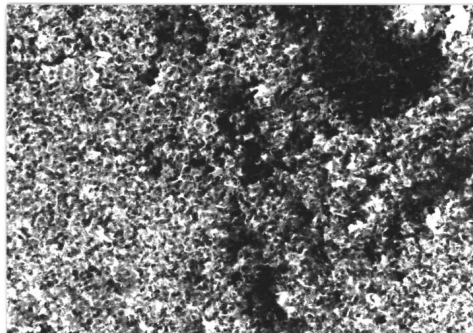
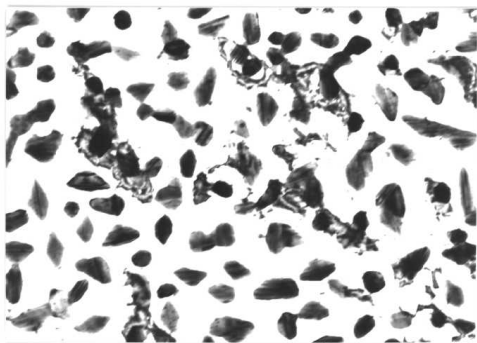


Рис. 15. Схематична будова подвійного шару Pb-Te на тонкій плівці Ag.



а



б

Рис. 16. Несуцільний шар срібла на PbTe товщиною 7 нм (а) та 10 нм (б) (збільшення 54000х (а), 64000х (б)) циклі осаджували на (001) PbTe про $T_{\text{п}}=100, 200,$

280°C [30]. Основні особливості, що виявлені при цьому наступні: При $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ срібні нанощари мікроскопіної структури практично суцільно покривають поверхню (001) PbTe (рис. 16, а). При цьому для нанокристалів срібла реалізується орієнтація $(001)\text{Ag}/(001)\text{PbTe}$, $[110]\text{Ag}/[100]\text{PbTe}$. Підвищення температури осадження в інтервалі $100^\circ\text{C} < T_{\text{п}} < 200^\circ\text{C}$ покриття сріблом ставало все більш переривчастим, а при $T_{\text{п}}=200^\circ\text{C}$ і вище срібло на поверхні (001)PbTe формувалося у вигляді дрібних кристалів (рис. 16, б). Крім того результати дифракційного дослідження показали, що мають місце хімічні реакції з утворенням нової сполуки Ag_2Te .

Висновки

1. Показано, що наноструктури Ag на поліамідній підкладці мають кластерну структуру, яка складається з паличкоподібних утворень, що формуються ланцюжками. Виявлено, що розмір кластерів сильно залежить від товщини плівок. Значне збільшення кластерів (від 130 до 250 нм) спостерігається аж до товщини (100-120) нм. При цьому має місце різка залежність провідності плівок від її товщини (ділянка (40-120) нм).

2. Встановлено, що кристаліти на металічних підкладках характеризуються двома виділеними напрямками, обумовленими різними механізмами росту. Горизонтальні ряди, найбільш ймовірно, орієнтовані по одній з осей кристалічної ґратки підкладки, в той час як діагональні ростуть на нерівностях підкладки, що залишилися після шліфування.

3. Встановлено, що при осадженні срібла на поверхню п'єзоелементів, відбувається формування фракталоподібних плівок (мінімальний розмір зерна – 100 нм), що дозволяє цілеспрямовано моделювати покриття із заданими властивостями.

4. Методами атомно-силової мікроскопії показано, що плівки Ag на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт мають фрактальну структуру, форма і розміри кластерів визначаються умовами осадження – температура випаровування $T_{\text{в}}=(800-900)^\circ\text{C}$, температура підкладки (осадження) $T_{\text{п}}=(50-250)^\circ\text{C}$, час осадження $t=(5-25)$ хв.

5. Показано, що у наноструктурах срібла на слюді при низьких температурах підкладок ($T_{\text{п}}=50^\circ\text{C}$) і часі осадження ($t=25$ хв.) має місце ріст чітко сформованих октаедричних нанокристалів, орієнтованих площинами (112) паралельно до (0001) слюди-мусковіт у напрямку [111] нормально до поверхні підкладки. Розміри кластерів при $T_{\text{п}}=500^\circ\text{C}$, $T_{\text{в}}=800^\circ\text{C}$ і $t=25$ хв складають (80 – 100 нм) у латеральному і (5-15) нм у вертикальному напрямках.

6. Отриманий результат АСМ-зображень морфології поверхні та топологічні особливості наноструктур срібла на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт дає можливість стверджувати про реалізацію зародження за механізмом Фольмера-Вебера, для якого характерно формування на

початкових етапах осадження окремих зародків, які у процесі осадження пари розростаються із орієнтаційним впливом монокристалічної підкладки.

7. Показано, що при осадженні Ag на (111) Si має місце формування гранецентрованих кубічних наноострівців Ag і ріст проходить при переважаючій епітаксійній орієнтації $[1\bar{1}0]Ag \parallel [1\bar{1}0]Si$, (111)Ag \parallel (111)Si, а також для $[1\bar{1}0]Ag \parallel [1\bar{1}0]Si$, (111)Ag \parallel (111)Si. При цьому, для орієнтованого росту острівців нанорозмірів, наявність далекого порядку на поверхні підкладки, не є необхідною умовою.

8. Встановлено, що наноструктури Ag/(111)PbTe/(111) BaF₂ мають двошарову будову Pb-Te із йонами телуру на поверхні, що пов'язані із дифузійними процесами йонів свинцю і телура через наношар срібла.

9. Для двошарових структур Ag(001)PbTe/(001)KCl при T_п=100°C срібні наношари практично суцільно покривають поверхню (001) PbTe і мають орієнтацію (001)Ag/(001)PbTe,

$[110]Ag/[100]PbTe$. Підвищення температури осадження в інтервалі 100°C < T_п < 200°C покриття сріблом є переривчастим, а при T_п=200°C і вище срібло на поверхні (001)PbTe формується у вигляді дрібних кристалів.

Робота викона у рамках наукового проекту.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Яворський Я.С. – аспірант;

Дзунда Б.С. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник.

Кланічка Ю.В. – кандидат фізико-математичних наук

- [1] Ф. Абелес. *Физика тонких пленок*. Т. 6. Мир, М. (1973).
- [2] Г. Хасс. *Физика тонких пленок*. Т. 1. Мир, М. 343 с. (1967).
- [3] Л. Май-ссела, Р. Глэнга, М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. *Технология тонких пленок. Сб. статей*. Сов. Радио, М. (1977).
- [4] М.И.Елинсон. Современное состояние и перспективы пленочной электроники и некоторых разделов оптоэлектроники // *РЭ*. (1), сс.3-30. (1968).
- [5] А.В.Соколов. *Оптические свойства металлов*. Физматлит, М. (1961).
- [6] Р.Суку. *Магнитные тонкие пленки*. Мир, М. (1967).
- [7] Г.Бек, Г.Й.Гюнтеродт. *Металлические стекла*. Мир, М. 454 с. (1983).
- [8] И.В. Антонец, Л.Н. Котов, С.В. Некипелов, А.Е. Голурев Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов // *Журнал технической физики*, 74 (3), сс. 24-27. (2004).
- [9] G.Pacchioni, L.Giordano, M.Baistrocchi. Bonding of Pd, Ag, and Au atoms on MgO(100) surfaces and MgOMo(100) ultra-thin films: A comparative DFT study // *Phys. Rev. Lett*, 94, 226104 (2005).
- [10] X. Ma, P.Jiang, Y.Qi, Experimental observation of quantum oscillation of surface chemical reactivities // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 104(22), 9204 (2007).
- [11] T.V. Lim, J.C. Polanyi, H. Guo, W. Ji, Surface-mediated chain reaction through dissociative attachment // *Nature Chem*. 3, pp.85-89 (2011).
- [12] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate // *Nature* 444, pp.350-353 (2006).
- [13] W.Ji, Z.-Y.Lu, H.-J.Gao, Multichannel interaction mechanism in a molecule-metal interface // *Phys. Rev.* 77, p.113406 (2008).
- [14] Y.Pennec W.Auwärter, A.Schiffrin. Supramolecular gratings for tuneable confinement of electrons on metal surfaces // *Nat. Nanotechnol.* 2, pp.99-103. (2007).
- [15] F.Cheng, X.Zhou, Y.He, Q.Shen, H.Liang. Creating and modulating electronic states on noble metal surfaces: ultrathin Ag islands on Si(111)-7x7 as a prototype // *Cond-mat.mtrl-sci*, . pp.1-4 (2011).
- [16] Дж.Займан. *Модели беспорядка*. Мир, М. 592 с. (1982).
- [17] В.А.Полухин, Н.А.Ватолин. *Моделирование аморфных металлов*. Наука, М. (1985).
- [18] А.С.Андреевко, С.А.Никитин. Магнитные свойства аморфных сплавов редкоземельных металлов с переходными 3d-металлами// *УФН*. 167(6). с. 605. (1997).
- [19] A.Roy, K. Bhattacharjee, J. Ghatak, B.N. Dev. Growth of epitaxially oriented Ag nanoislands on air-oxidized Si(111)-(7.7)surfaces: Influence of short range order on the substrate // *arxiv.org*, pp. 1-27. (2011).
- [20] Д.В. Журавский, Т.В. Здыренкова, М.Н. Рядов Исследование наноразмерных пленок серебра методом атомно-силовой микроскопии // *Вестник Тюменского государственного университета*. 6, сс. 69-73. (2009).
- [21] В.М.Грабов, Е.В.Демидов, В.А.Комаров. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута // *Физика твердого тела*, 50(7), сс. 1312-1316. (2008).

- [22] Е.Н.Решетняк, В.Е.Стрельницкий. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий // *Вопросы атомной науки и техники: Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 2, с. 119. (2008).
- [23] Ю.Е. Силина, Б.А. Спиридонов, Т.А. Кучменко, Р.У. Умарханов Исследование морфологии поверхности ультрадисперсных электролитических пленок серебра и палладия и возможности их применения для модификации пьезорезонаторов // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 13 (1), с. 89-95. (2011).
- [24] Ж. И.Алферов, А. Л.Асеев, С. В.Гапонов // *Микросистемная техника*, 8, сс. 3-13. (2003).
- [25] В.В.Малов. *Пьезорезонансные датчики*. Энергоатомиздат, М. 272 с. (1989).
- [26] Михайлов Е. А., Косилов А. Т. Атомная структура нанокластеров Pd_n (4 ≤ n ≤ 15) // *Физика твердого тела*, 52 (2), сс. 397-401. (2010).
- [27] Л.И. Тушинский, А.В. Плохов, А.О.Токарев, В. И. Синдеев. *Методы исследования материалов: структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий: уч. пособие для вузов*. Мир, М. 384с. (2004).
- [28] C. Argile and G. E. Rhead, *Surf. Sci. Rep.* 10. p.277. (1989).
- [29] H. Neddermeyer, *C. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 16, 309. (1990).
- [30] H.F.Wu, H.J.Zhang, Y.H.Lu, J.X.Si, H.Y.Li, S.N.Bao, H.Z.Wu, P.Hea. Ag/PbTe(111) interface behavior studied by photoemission spectroscopy // *Applied physics letters*, 92, pp. 122112.1-122112.3. (2008).
- [31] D.Mandrino, V.Marinkovic. TEM and TED investigation of Ag/PbTe thin film bilayers // *Fizika A* 6, 3, pp. 121–131 (1997).

D.M. Freik, I.V. Gorichok, Ya.S. Yavorskiy, B.S. Dzundza, Yu.V. Klanichka

Formation Processes and Topology of Thin Films and Nanostructured Silver (Review)

¹Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, E-mail: freik@pu.if.ua

Overview of works devoted to the study of structure formation processes in nanostructured silver films obtained by different technological processes, as amorphous, polycrystalline and monocrystalline substrates. Particular attention is paid to the original results for topology Ag nanostructures on fresh chips (0001) mica-muscovite obtained from vapor phase.

Key words: nanostructures, thin films, silver, structure formation, topology.