

О ДИФфуЗИОННОМ ПЕРЕМЕШИВАНИИ В СЛОИСТОЙ ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Ag-Pd

А.П. Крыштал, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, А.А. Миненков

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина

Поступила в редакцию 02.10.2013

Исследовано формирование однородного твердого раствора в слоистой пленочной системе Ag-Pd с толщиной слоев по 60 нм при *in situ* нагреве в ПЭМ. Пленочная система формировалась путем последовательной конденсации компонентов в вакууме при комнатной температуре подложки. Показано, что, начиная с температуры 180 °С, в системе Ag-Pd активируются диффузионные процессы, которые уже при температуре 350 °С приводят к полной гомогенизации пленочной системы по всей толщине.

Ключевые слова: плёночная система Ag-Pd, *in situ* нагрев в ПЭМ, гомогенизация.

ПРО ДИФфуЗИОННЕ ПЕРЕМІШУВАННЯ В ШАРУВАТІЙ ПЛІВКОВІЙ СИСТЕМІ Ag-Pd

О.П. Криштал, С.І. Богатыренко, Р.В. Сухов, О.О. Міненков

Досліджено формування однорідного твердого розчину в шаруватій плівковій системі Ag-Pd з товщиною шарів по 60 нм при *in situ* нагріванні в ПЕМ. Плівкова система формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у вакуумі при кімнатній температурі підкладки. Показано, що, починаючи з температури 180 °С, в системі Ag-Pd активуються дифузійні процеси, які вже при температурі 350 °С призводять до повної гомогенізації плівкової системи по всій товщині.

Ключові слова: плівкова система Ag-Pd, *in situ* нагрівання в ПЭМ, гомогенізація

ON THE DIFFUSIONAL MIXING IN Ag-Pd LAYERED FILM SYSTEM

A.P. Kryshstal, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov

The formation of homogeneous solid solution in Ag-Pd layered film system with 60 nm layer thick was investigated by means of *in situ* TEM heating. The film system was formed by sequential deposition of components in vacuum on the substrate at room temperature. It has been shown that diffusion processes in the system under study were activated starting from a temperature 180 °C. These processes were completed at 350 °C and led to a total homogenization of the film system over its entire thickness.

Keywords: film system Ag-Pd, *in situ* TEM heating, homogenization.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диффузионные процессы в наноразмерных системах протекают значительно интенсивнее по сравнению с макросистемами [1], хотя количественные данные об энергиях активации и коэффициентах диффузии ограничены даже для однокомпонентных и простейших бинарных наноразмерных систем. Это связано со сложностью экспериментального исследования диффузии в системах с пониженной размерностью и множеством факторов, влияющих на кинетику ее протекания [2]. При этом наиболее детальную информацию при исследовании диффузии можно получить, как правило, при помощи *in situ* методов. *In situ* просвечивающая электронная микроскопия является одним из самых

мощных методов изучения процессов взаимодействия в наноразмерных объектах [3, 4]. Однако использование изолированных наночастиц на углеродных подложках требует учета взаимодействия материала подложки с исследуемой системой, что значительно усложняет интерпретацию результатов [5]. В настоящей работе предлагается использовать слоистые пленочные системы, получаемые последовательной конденсацией компонентов в вакууме, для исследования диффузии в бинарных системах. Такой подход обеспечивает контакт компонентов системы на атомарном уровне и нивелирует влияние свободной поверхности и подложки на исследуемые эффекты. Целью данной работы являлось изучение процесса гомогенизации в слоистой

плёночной системе при ее нагреве непосредственно в электронном микроскопе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана слоистая плёночная система Ag-Pd. Компоненты этой системы образуют фазовую диаграмму типа сигара с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. При этом параметры кристаллической решетки серебра и палладия (0.408 и 0.389 нм соответственно) значительно отличаются друг от друга, что позволяет дифракционными методами надежно фиксировать состояние системы и определять момент формирования однородного твердого раствора в результате диффузионного перемешивания компонентов.

Исследуемые плёночные системы получались посредством электроннолучевого испарения компонентов из независимых источников в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Торр. На свежий скол монокристалла KCl, находящийся при комнатной температуре, последовательно конденсировались пленки C, Pd и Ag толщиной 20, 60, 60 нм, соответственно. Пленка углерода предотвращала взаимодействие монокристалла соли с исследуемой плёночной системой Pd-Ag. После конденсации пленка C/Pd/Ag отделялась от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и помещалась на электронно-микроскопическую сеточку.

Структура плёночной системы исследовалась *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125К в диапазоне температур от 20 до 800 °С с использованием специального держателя для нагрева образцов. Особенность данного держателя состояла в том, что нагревание образцов проводилось путем пропускания электрического тока непосредственно через специально подготовленную электронно-микроскопическую сеточку. Такой способ нагрева обеспечивал малую инерционность системы и позволял минимизировать термический дрейф объекта. Для определения температуры объекта держатель с электронно-микроскопической сеточкой предварительно калибровался на

стенде, созданном на базе высоковакуумной установки ВУП-5М, и состоящем из пирометра и прецизионного источника питания, которые управлялись при помощи специально разработанной программой для ПК. Для каждой электронно-микроскопической сеточки снималась зависимость ее температуры от величины пропускаемого электрического тока. Точность определения температуры сеточки составляла 2%. Малый размер ячейки (использовались никелевые сеточки толщиной 30 мкм и размером ячейки 37×37 мкм), совместно с хорошей теплопроводностью образца, обеспечивали, в рамках погрешности измерения, одинаковую температуру по всей площади ячейки. Скорость нагрева в различных экспериментах варьировалась в диапазоне от 0.1 до 1 К/сек. Поскольку значительного изменения поведения образцов при различных скоростях нагрева не наблюдалось, то принималось, что в любой момент времени исследуемая плёночная система Ag-Pd находилась в состоянии близком к равновесному при данной температуре.

Микродифракционная картина плёночной системы регистрировалась с помощью системы САИ-1 на базе цифровой видеокамеры. Использование видеокамеры позволяло проводить непрерывную регистрацию микродифракционного изображения системы в процессе ее нагрева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены характерные микродифракционные картины исследуемой плёночной системы Ag-Pd при различных температурах и соответствующие фотометрические кривые. Размер областей когерентности, оцененный в соответствии с выражением Селякова-Шеррера для обоих металлов при комнатной температуре, принимает значение ≈ 5 нм. Изменение угла наклона образца по отношению к пучку электронов не приводило к перераспределению интенсивности линий дифракционной картины, что, совместно с малым размером областей когерентности, указывает на мозаичную мелкодисперсную структуру плёночной системы по всей ее толщине. Видно, что при повышении температуры двухфазная плёночная система Ag-Pd

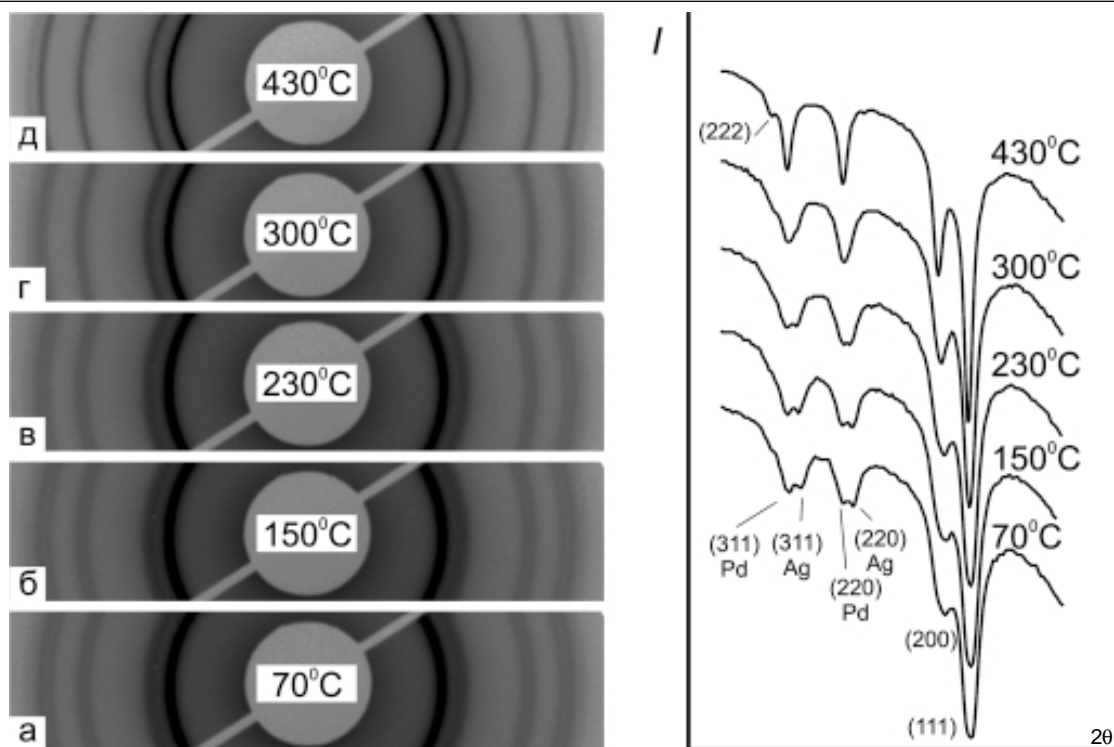


Рис. 1. Микродифракционные картины пленочной системы Ag-Pd при различных температурах и их фотометрические кривые.

(рис. 1а) постепенно переходит в гомогенную систему, состоящую из однородного твердого раствора по всей толщине пленки (рис. 1г, д).

Для того чтобы определить область температур, в которой протекают диффузионные процессы в исследуемой системе, была проведена количественная обработка видеопоследовательности с шагом по температуре в 10 К. В качестве критерия использовалась интенсивность и полуширина двойного пика (220) на фотометрических кривых электронограмм (рис. 1). Такой выбор обусловлен тем, что при повышении температуры и, следовательно, активации диффузионных процессов, пики серебра и палладия на электронограммах расширяются и сближаются, вследствие чего 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. 1.

Видно, что по мере нагрева до температуры $\approx 180^\circ\text{C}$ электронограмма не изменялась (рис. 1б), отчетливо наблюдались линии, соответствующие пленкам серебра и палладия,

их интенсивности и полуширина оставались постоянными (рис. 2). Начиная с температуры $\approx 180^\circ\text{C}$, активируются диффузионные процессы: линии, соответствующие пленке серебра, начинают смещаться в сторону больших углов, при этом положение линий палладия остается практически неизменным (рис. 1в). Этот факт однозначно указывает на направление диффузии: палладий диффундирует в серебро. Сближение линий приводит к незначительному росту интенсивности двойного пика, и при температуре 300 – 350 $^\circ\text{C}$ данный процесс завершается полным слиянием линий, на электронограмме присутствует лишь одна система линий (рис. 1г), соответствующая дифракции от однородного твердого раствора, что указывает на полную гомогенизацию системы. Дальнейшее повышение температуры не изменяло характер электронограммы, а влияло лишь на интенсивность линий и, соответственно, на полуширину пика. Так, до температуры $\approx 430^\circ\text{C}$ происходило постепенное сужение всех линий при одновременном росте их интенсивности (рис. 1д). При более высоких температурах интенсивность и полуширина пиков электронограммы оставались неизменными вплоть до температур $\approx 600^\circ\text{C}$, начиная с ко-

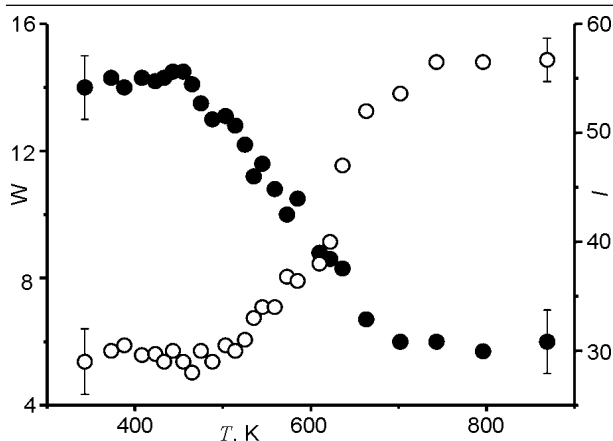


Рис. 2. Зависимость полуширины (●) и интенсивности (○) пика (220) от температуры.

торой на кольцах появляются отдельные рефлексы, указывающие на существенное увеличение размеров кристаллитов.

Необходимо отметить, что коэффициент диффузии в системе Ag-Pd, как правило, достигает экспериментально измеряемых величин при температурах выше 400 °С [6]. Активация диффузии в эпитаксиальных монокристаллических пленках Pd/Ag [2] также наблюдалась при температурах около 400 °С. Естественно предположить, что наблюдаемое диффузионное перемешивание компонентов в исследуемой системе при температурах 180 °С – 350 °С связано именно с мелкодисперсной структурой слоистой пленочной системы Ag/Pd, что согласуется с результатами работы [1]. В то же время для полного понимания процессов происходящих в таких системах требуются дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. Diffusion in Nanostructured Metals// Phys. Stat. Sol. (b).– 1992. – № 172. – P. 41-51.
2. Kosevich V., Gladkikh A.N., Karpovskiy M., Klimenko V. Interdiffusion in Two-Layer Pd/Ag

- Films I. The Effects of Interphase Boundaries// Interface Science.–1994.– Vol. 2. – P. 247-259.
3. Asoro M., Kovar D., Shao-Horn Y., Allard L., Ferreira P.J. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM//Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 025701.
4. Lee J.G. and Moria H. Particle-size dependence of alloy phase formation in isolated particles in the In-Sn system//J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A 21. – P. 32.
5. Sutter Eli A., Sutter Peter W. Giant carbon solubility in Au nanoparticles//J. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 46. – P. 7090-7097.
6. Vasilyev A.D., Bekrenev A.N. Influence of free surface and interfaces on diffusion coefficients in Pd-Ag and Pd-Au polycrystalline thin films systems//Applied Surface Science. – 2000. – Vol. 161. – P. 14-19.

LITERATURA

1. Gleiter H. Diffusion in Nanostructured Metals// Phys. Stat. Sol. (b).– 1992. – № 172. – P. 41-51.
2. Kosevich V., Gladkikh A.N., Karpovskiy M., Klimenko V. Interdiffusion in Two-Layer Pd/Ag Films I. The Effects of Interphase Boundaries// Interface Science.–1994.– Vol. 2. – P. 247-259.
3. Asoro M., Kovar D., Shao-Horn Y., Allard L., Ferreira P.J. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM//Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 025701.
4. Lee J.G. and Moria H. Particle-size dependence of alloy phase formation in isolated particles in the In-Sn system//J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A 21. – P. 32.
5. Sutter Eli A., Sutter Peter W. Giant carbon solubility in Au nanoparticles//J. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 46. – P. 7090-7097.
6. Vasilyev A.D., Bekrenev A.N. Influence of free surface and interfaces on diffusion coefficients in Pd-Ag and Pd-Au polycrystalline thin films systems//Applied Surface Science. – 2000. – Vol. 161. – P. 14-19.