

## ОТЛОЖЕННОЕ ДЕЙСТВИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИЮ ГРАНУЛИРОВАННОЙ СЕРЕБРЯНОЙ ПЛЕНКИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

© 2013 г. Т. А. Варганиян, доктор физ.-мат. наук; Н. Б. Леонов, канд. физ.-мат. наук;  
С. Г. Пржибельский, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: tigran@vartanyan.com

Обнаружено действие ультрафиолетового излучения в интервале длин волн 300–400 нм на скорость и конечный результат последующего термического отжига тонкой серебряной пленки на сапфировой подложке. В то время как отжиг необлученных пленок быстро приводит к их распаду и образованию отдельных мелких частиц округлой формы, при отжиге облученных пленок образуются более крупные частицы неправильной формы, а сами изменения происходят значительно медленнее.

*Ключевые слова:* фотоактивация релаксационных процессов, спектры экстинкции, гранулированные металлические пленки, наноструктуры.

Коды OCIS: 260.0260, 1000.10000.

Поступила в редакцию 17.09.2012.

### Введение

Тонкие металлические пленки на диэлектрических подложках широко используются в различных приложениях от микроэлектроники до гетерогенного катализа. В зависимости от назначения стремятся получить либо сплошные [1, 2], либо микро и наноструктурированные пленки [3, 4]. В любом случае желательно, чтобы полученная структура длительное время сохраняла свои свойства. Однако достижение стабильности тонких металлических пленок, в особенности, наноструктурированных, представляет трудно разрешимую проблему, поскольку они являются термодинамически неравновесными системами. Созданные любым способом, они меняются со временем, последовательно проходя ряд метастабильных состояний. При комнатной температуре время пребывания в метастабильных состояниях может колебаться от нескольких минут до нескольких лет. Прогрев пленок при температурах существенно ниже температуры плавления их материала (отжиг) заметно ускоряет их переход к долгоживущему, гранулированному, состоянию. При этом форма гранул в пленке после отжига зависит от ее температуры [5].

Термическая стабильность тонких серебряных пленок активно исследуется [6–8], так как агломерация, ускоряющаяся при повышении температуры, проявляется как в изменении морфологии, так и в изменении химических, электрических и оптических характеристик пленок. Радиационные и электрические воздействия также ускоряют релаксационные процессы в тонких металлических пленках [9, 10]. Поскольку эти процессы, в частности, электромиграция, нежелательны для работы электронных устройств, на поиск эффективных средств борьбы с ними в последнее время были направлены значительные усилия [11, 12].

В нашей работе сообщается об обнаружении нового явления, вызываемого нетепловым действием на тонкие металлические пленки ультрафиолетового излучения в интервале длин волн 300–400 нм. Этот эффект, незаметный сразу после облучения пленки, проявляется при ее отжиге в виде замедления релаксации пленки к долгоживущему состоянию, а также в отличии конечного долгоживущего состояния от того состояния, к которому приходит после отжига необлученная пленка.

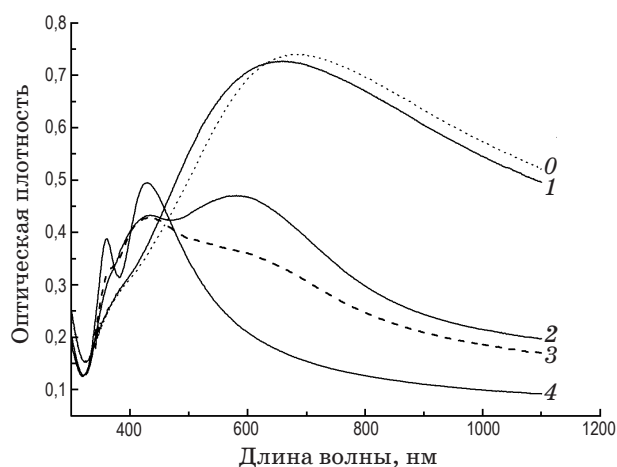
## Эксперимент

Исследуемые пленки получали осаждением серебра, термически испаряемого в вакууме, на сапфировую подложку, имеющую комнатную температуру. Готовые пленки переносили в стеклянную кювету с сапфировыми окнами, из которой откачивали воздух. Затем кювета отделялась от вакуумной системы, и пленка подвергалась ультрафиолетовому облучению и отжигу.

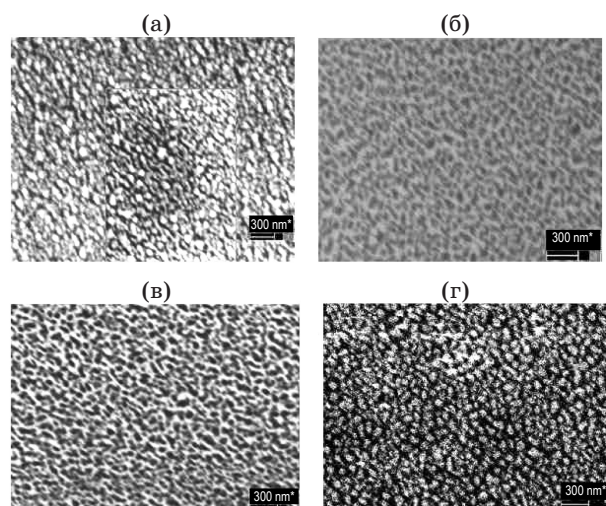
Изменения, происходившие с пленками после напыления, определяли по виду спектров экстинкции, которые регистрировали спектрофотометром СФ-56. Дополнительную информацию о строении пленок давали изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Малые, но заметные изменения спектров при комнатной температуре обнаруживались в течение первых 2–3 часов после напыления. На рис. 1 приведены спектры экстинкции, полученные сразу после напыления (кривая 0), и после выдержки при комнатной температуре в течение 3 часов (кривая 1). В дальнейшем, в течение десятков часов, спектры не менялись. Отметим, что спектры пленок менялись на воздухе и в вакууме одинаково.

Отжиг пленок при температуре 200–250 °С приводит к быстрому и значительному изменению их спектров экстинкции в первые минуты отжига. На рис. 1 показаны спектры экстинкции, полученные через 5 минут (кривая 2) и через 30 минут (кривая 4) отжига. В дальнейшем изменения идут гораздо медленнее и, наконец, становятся незаметными в течение многих часов.

Изменения морфологии пленки, произведенные отжигом, были выявлены сканирующей электронной микроскопией. На рис. 2 показаны изображения пленки, полученные до (а) и в ходе отжига (б, г). С различием изображений, представленных на рис. 2, согласуется различие спектров экстинкции, вид которых определяется параметрами плазменных колебаний, возбуждаемых светом в пленке. Большая ширина спектра экстинкции исходной пленки (рис. 1, кривая 1) обусловлена разбросом резонансных частот низкодобротных плазменных колебаний в пленке со сложным рельефом (рис. 2а). Сужение спектра экстинкции после отжига (рис. 1, кривая 4) связано с формированием стабильной гранулированной пленки, состоящей из отдельных частиц сфероидальной формы (рис. 2г), для которых



**Рис. 1.** Спектры экстинкции пленок серебра на сапфире: 0 – сразу после напыления, 1 – после выдержки при комнатной температуре в течение 3 часов. Результаты отжига при 200 °С необлученной пленки в течение 5 и 30 минут (кривые 2 и 4) и облученной пленки в течение 30 минут (кривая 3).



**Рис. 2.** Изображения серебряных пленок, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Необлученная исходная пленка (а). Результаты отжига при 200 °С необлученной пленки в течение 5 и 30 минут (б и в) и облученной пленки в течение 30 минут (г).

характерен значительно меньший разброс резонансных частот плазменных колебаний.

Действие ультрафиолетового излучения на структурную релаксацию тонких серебряных пленок было установлено в следующих опытах. Одна часть исходной пленки освещалась светом ртутной лампы через фильтр, пропускавший свет в интервале 300–400 нм. Длитель-

ность облучения с интенсивностью 20 мВт/см<sup>2</sup> составляла 3 часа. Другая часть этой же пленки не облучалась. Непосредственно после облучения спектр экстинкции никак не изменялся, оставаясь полностью идентичным спектру экстинкции необлученной части пленки. Однако, в результате термического отжига в описанных выше условиях спектры экстинкции изменялись в облученной и необлученной частях пленки по-разному, что демонстрируют кривые 3 и 4 на рис. 1. Примечательно, что это проявлялось в заметном на глаз различии цветов пленки в облученной и необлученной части. Микрофотографии облученной (рис. 2в) и необлученной (рис. 2г) частей пленки, полученные после отжига, также разительно отличаются. Несмотря на то, что облученная и необлученная части пленки во время отжига находились в идентичных условиях, структура облученной части изменилась заметно меньше, чем необлученной. В то время как необлученная часть пленки распалась на отдельные близкие по форме наноразмерные гранулы, облученная часть пленки почти не изменила свою сложную структуру. Отметим, что в течение первых трех часов действие облучения усиливается, но дальнейшее увеличение продолжительности облучения уже не сказывается на его результатах.

Повышение температуры отжига и увеличение его длительности до 280 °С и трех часов, соответственно, не приводило к заметному изменению спектров экстинкции, что свидетельствует об устойчивости образовавшихся структур как в облученной, так и в необлученной частях пленки. Облучение пленок светом полупроводниковых лазеров с длинами волн 440, 530 и 810 нм при указанных выше плотностях мощности и времени облучения не вызывало описанных действий на структурную релаксацию пленок при отжиге.

### Обсуждение результатов

Изменение структуры пленки в результате отжига объясняется термически активированным перераспределением атомов между ее составными частями [9, 10]. Перераспределение обусловлено двумя основными факторами: диффузией атомов и напряжениями, создаваемыми дефектами кристаллической решетки, в том числе, силами поверхностного натяжения, в рельефе пленки [6, 13]. Под действием указанных факторов структура нестабильных

поликристаллических тонких металлических пленок, покрывающих подложку плотно, но не сплошь, трансформируется. В итоге структура становится квазиравновесной, не меняющейся длительное время при температуре отжига.

Несмотря на подобие изображений облученной (рис. 2в) и необлученной (рис. 2б) пленок, между соответствующими им состояниями пленок есть существенное различие. Облученная пленка приобретает такой вид после отжига в течение 30 минут и в дальнейшем не изменяется. Необлученная же пленка приобретает такой вид уже через 5 минут отжига, а при дальнейшем отжиге распадается на отдельные гранулы (рис. 2г).

Указанное различие естественно связывается с ультрафиолетовым облучением исходной пленки. Действие облучения на рост и релаксацию тонких пленок изучалось и ранее [9, 10]. Известно, что электронная бомбардировка диэлектрических подложек создает на них поверхностные дефекты, которые влияют на рост, структуру и релаксацию образующихся металлических пленок. Появление электрического заряда на подложке и металлических гранулах вследствие ультрафиолетового облучения также может влиять на рост и морфологию пленок. В наших экспериментах энергия квантов ультрафиолетового облучения была недостаточна ни для изменения состояния поверхности сапфира, ни для фотоэмиссии электронов в вакуум из серебряной пленки. Поэтому указанными механизмами нельзя объяснить обнаруженное действие ультрафиолетового облучения в диапазоне длин волн 300–400 нм на релаксацию металлической пленки.

Действие ультрафиолетового облучения на пленку не приводит к непосредственно наблюдаемым изменениям и проявляется только после термической активации перемещений атомов в пленке. Это указывает, с одной стороны, на то, что действие ультрафиолетового облучения не приводит к нагреву образцов, а с другой стороны, на то, что изменения, производимые ультрафиолетовым облучением в структуре пленки, существенно отличаются от тех, которые могут быть вызваны нагревом.

Известно, что дефекты кристаллической структуры играют важную, но двойственную роль в процессах перераспределения материала в тонких металлических пленках: они затруднены как при отсутствии дефектов, так и при их избытке. Поэтому естественно искать при-

чину изменения скорости релаксации пленок среди процессов, влияющих на число таких дефектов. При этом задержка релаксации может быть связана как с увеличением, так и с уменьшением числа дефектов.

Ниже мы обсудим два возможных механизма действия ультрафиолетового облучения на микроструктуру металлической пленки, основанных, соответственно, на фотохимическом действии излучения и на фотоатомном эффекте – нетепловом фотоиндуцированном отрыве атомов от металлической поверхности.

Наиболее вероятное фотохимическое действие ультрафиолетового излучения в наших экспериментах связано с фотоактивацией соединения серебра с кислородом и другими атмосферными газами. Поскольку перемещение образцов из напылительной камеры в вакуумированную кювету, в которой образцы подвергались ультрафиолетовому облучению, происходило на воздухе, в поликристаллической пленке, имеющей много пор, могли адсорбироваться атмосферные газы. Образовавшиеся при облучении соединения серебра с элементами конденсата остаются на мелких гранулах и препятствуют, как загрязнения, их слиянию, обеспечивающему структурную релаксацию пленки при отжиге. Заметим, что фотохимические реакции серебра возможны и с подложкой. При этом может усиливаться связь с ней гранул серебра, что также затруднит их слияние. Таким образом, ультрафиолетовое облучение может заблокировать релаксацию пленки на этапе лабиринтной структуры (рис. 2б, в), образованной в результате слипания разросшихся зародышей металлической фазы.

Второй механизм блокировки структурной релаксации в облученной пленке основан на эффекте, ведущем не к увеличению, а к сокращению числа дефектов.

Облучение может содействовать устранению кристаллических дефектов в материале пленки вследствие фотоатомного эффекта [14, 15]. Фотоатомный эффект состоит в передаче энергии фотонов движению атомов металла,

находящихся в дефектных положениях. Эффективность этого процесса определяется степенью локализации около атомов в дефектных положениях электронов, которым передается энергия фотонов. Квантовый выход фотоатомного эффекта невелик [14], и он не может обеспечить массопереноса, сопоставимого с происходящим в металлах даже при комнатной температуре. Однако, фотоатомный эффект может способствовать кристаллизации металла в пленке посредством перемещения из дефектных положений атомов, препятствующих упорядочению. Если устранение таких дефектов требует большой, по сравнению с тепловой, энергии активации перемещения, то облучение может заметно ускорить кристаллизацию структур в металлической пленке.

Ультрафиолетовое облучение может, как было сказано, содействовать устранению кристаллических дефектов и этим обусловить замедление структурной релаксации. В частности, когда кристаллические дефекты устранены в слипшихся гранулах, образующих лабиринтные структуры, тогда дальнейшее перераспределение атомов и процесс образования отдельных гранул может обеспечиваться только диффузией атомов по поверхности. Согласно модельным расчетам [16, 17], такой процесс формирования гранул затруднен, что проявляется как торможение релаксации формы наночастиц.

Какой из рассмотренных механизмов вносит решающий вклад в блокаду структурной релаксации пленки, предстоит выяснить в планируемых экспериментах. Пока можно утверждать определенно, что нами обнаружено влияние ультрафиолетового облучения тонкой пленки серебра на ее термически активированную релаксацию к устойчивому состоянию. При этом, как отмечалось выше, в устойчивом состоянии облученная пленка менее чувствительна к повышению температуры и продолжительности нагрева, чем необлученная.

Работа выполнена в рамках государственного контракта 02.740.11.0536.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. М.: Наука, 2006. 490 с.
2. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M. Nucleation and growth of thin films // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399–459.



3. *Fu Q., Wagner T.* Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces // *Surf. Sci. Rep.* 2007. V. 62. P. 431–498.
  4. *Henry C.R.* Morphology of supported nanoparticles // *Prog. Surf. Sci.* 2005. V. 80. P. 92–116.
  5. *Леонов Н.Б., Пржибельский С.Г., Вартамян Т.А.* Обратимая релаксация формы металлических наночастиц и ее ускорение под действием облучения // *Письма в ЖЭТФ* 2010. Т. 91. С. 136–139.
  6. *Simrick N.J., Kilner J.A., Atkinson A.* Thermal stability of silver thin films on zirconia substrates // *Thin Solid Films.* 2012. V. 520. P. 2855–2867.
  7. *Kim H.C., Alford T.L., Allee D.R.* Thickness dependence of the thermal stability of silver thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4287–4279
  8. *Jing Lv, Lai F., Lin L., Lin Y., Huang Zh., Chen R.* Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 7036–7040.
  9. *Точицкий Э.И.* Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Изд. “Наука и техника”, 1976. 311 с.
  10. *Ивлев В.М., Трусов Л.И., Холмянский В.А.* Структурные превращения в тонких пленках. М.: Metallurgy, 1988. 125 с.
  11. *Bevan. K.H., Zhu W., Guo H., Zhang Zh.* Terminating Surface Electromigration at the Source // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. P. 156404-1–156404-4.
  12. *Tu K.N.* Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94. P. 5451–5473.
  13. *Mullins W. W.* Theory of Thermal Grooving // *J. Appl. Phys.* 1957. V. 28. P. 333–339.
  14. *Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В.* Фотоотрыв атомов от сплошной поверхности металла // *ЖЭТФ*. 1990. Т. 97. С. 1761–1766.
  15. *Hoheisel W., Vollmer M., Trager F.* Desorption of metal atoms with laser light: Mechanistic studies // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 17463–17476.
  16. *Combe N., Jensen P., Pimpinelli A.* Changing Shapes in the Nanoworld // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 110–113.
  17. *Schwoebel R.L.* Step Motion on Crystal Surfaces. II // *J. Appl. Phys.* 1969. V. 40. P. 614–618.
-