

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ ДВУХФАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ Au-Ge НА АМОРФНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

А. П. Крышталь

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
Украина, Харьков*

Поступила в редакцию 16.06.2015

Приводятся результаты *in situ* электронно-микроскопического исследования плавления изолированных двухфазных частиц Au-Ge на аморфной углеродной подложке. Наноразмерные частицы Au-Ge формировались путем плавления и последующей кристаллизации двухслойных пленок Au/Ge с эвтектическим соотношением масс компонентов. Показано, что температура плавления двухфазной частицы Au-Ge размером ≈ 20 нм составляет 301 ± 15 °C, а частицы размером ≈ 13 нм — 211 ± 15 °C, что существенно ниже эвтектической температуры для макроскопической системы (361 °C).

Ключевые слова: наночастицы, эвтектическое плавление, электронная микроскопия, размерный эффект.

ВИЗНАЧЕННЯ ЕВТЕКТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ИЗОЛЬОВАНИХ ДВОФАЗНИХ НАНОЧАСТИНОК Au-Ge НА АМОРФНІЙ ВУГЛЕЦЕВІЙ ПІДКЛАДЦІ

О. П. Кришталь

Наводяться результати *in situ* електронно-мікроскопічного дослідження плавлення ізольованих двофазних частинок Au-Ge на аморфній вуглецевій підкладці. Нанорозмірні частинки Au-Ge формувалися шляхом плавлення і наступної кристалізації двошарових плівок Au/Ge з евтектичним співвідношенням мас компонентів. Показано, що температура плавлення двофазної частинки Au-Ge розміром ≈ 20 нм становить 301 ± 15 °C, а частинки розміром ≈ 13 нм — 211 ± 15 °C, що істотно нижче евтектичної температури для макроскопічної системи (361 °C).

Ключові слова: наночастинки, евтектичне плавлення, електронна мікроскопія, розмірний ефект.

DETERMINATION OF EUTECTIC TEMPERATURE OF Au-Ge ISOLATED TWO-PHASE NANOPARTICLES ON AMORPHOUS CARBON SUBSTRATE

A. P. Kryshstal

The results of *in situ* electron microscopy studies of melting of isolated Au-Ge two-phase particles on an amorphous carbon support have been reported. Nanosized Au-Ge particles have been produced by melting and subsequent crystallization of Au/Ge layered films with eutectic mass ratio of the components. It has been shown that the melting temperature of Au-Ge two-phase particle of ≈ 20 nm in size was 301 ± 15 °C, and for particle of ≈ 13 nm in size it was 211 ± 15 °C, which are significantly below the eutectic temperature for macroscopic system (361 °C).

Keywords: nanoparticles, eutectic melting, electron microscopy, size effect.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе золота и германия являются перспективными материалами современной электроники. Так, сплавы Au-Ge широко используются для создания омических контактов с GaAs [1], представляют интерес в качестве новых высокотемпературных припоев, обладающих хорошей тепло и электропроводностью

в сочетании с высокой коррозионной стойкостью [2], а также рассматриваются в качестве элементов цифровых устройств памяти [3]. Кроме этого, тонкие кристаллические пленки германия или кремния являются ключевым материалом при создании «гибкой» электроники, например, высокопроизводительных транзисторов для гибких дисплеев, 3-Д интегральных

схем, эффективных оптических устройств, и т. д. Поскольку полимерные подложки, используемые в таких устройствах, не выдерживают температур обработки выше нескольких сот градусов Цельсия, то для низкотемпературной кристаллизации изначально аморфных пленок германия или кремния используются тонкие пленки металла (Al, Ni, Cu, или Au), образующего с полупроводником фазовую диаграмму эвтектического типа [4]. В этом случае температуру кристаллизации удается уменьшить до 120 °С для системы Au-Ge [8] или 150 °С для системы Al-Si [4].

Следовательно, изучение взаимодействия компонентов бинарной системы Au-Ge, особенно в наноразмерной области, является актуальной задачей. Имеющиеся в литературе данные указывают, что для системы Au-Ge наблюдается увеличение взаимной растворимости компонентов, смещение линий ликвидуса в область меньших температур при уменьшении размера частиц [5, 6], понижение эвтектической температуры при уменьшении толщины пленок [7, 8] или размера частиц [9]. В то же время достоверные данные о температурах плавления наноразмерных частиц Au-Ge эвтектического состава в литературе практически отсутствуют. Поэтому, в настоящей работе основное внимание уделено экспериментальному изучению температуры образования жидкой фазы в наноразмерных частицах Au-Ge находящихся на аморфной углеродной подложке.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Бинарная система Au-Ge характеризуется диаграммой типа простая эвтектика с эвтектической точкой (361 °С, 28 ат. % Ge) расположенной значительно ниже температур плавления чистых компонентов. Растворимость германия в золоте в твердом состоянии при эвтектической температуре составляет 3 ат. %, а при комнатной — менее 0,1 %; растворимость золота в твердом германии крайне мала. Отсутствие взаимной растворимости компонентов при комнатной температуре позволяет формировать двухфазные частицы Au-Ge на аморфной углеродной подложке с использованием метода термического диспергирования сплошных пленок.

Пленочная система Au/Ge/C формировалась путем последовательной конденсации компонентов при их испарении из независимых источников. Формирование образцов проводилось в вакуумной установке с безмасляной системой откачки на основе магниторазрядного насоса НОРД-250 при давлении остаточных газов 2×10^{-6} Па. В качестве подложки использовались свежие сколы монокристаллов KCl на которые при комнатной температуре последовательно осаждались пленка углерода толщиной 10–20 нм (из вольтовой дуги), пленка Ge толщиной 2,5 нм и пленка Au толщиной 5 нм (термическое испарение). Толщины пленок контролировались по изменению резонансной частоты кварцевого резонатора. Далее пленочная система отделялась от монокристаллов соли путем их растворения в дистиллированной воде и помещалась на никелевую электронно-микроскопическую сеточку. Исследование морфологии пленок при разных температурах проводилось в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125К с использованием держателя для нагрева образцов непосредственно в электронном микроскопе [10, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение пленочной системы Au/Ge с эвтектическим соотношением масс компонентов на аморфной углеродной пленке-подложке. Видно, что в исходном состоянии исследуемая система представляет собой однородную и практически сплошную пленку.

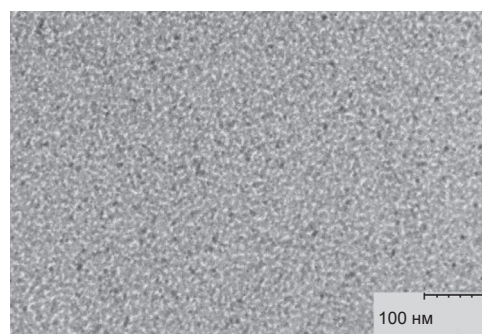


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пленочной системы Au/Ge на углеродной пленке

Далее пленочная система Au/Ge практически мгновенно (1–2 с) нагревалась

до температуры на несколько градусов превышающей эвтектическую, что приводило к ее плавлению и распаду на изолированные сферические островки. После этого пленочная система медленно охлаждалась (0,2 К/с), и при кристаллизации жидких частиц происходил их распад на две кристаллические фазы: на основе золота и германия. В результате данного процесса формировались двухфазные равновесные частицы с ярко выраженной межфазной границей. В силу значительного отличия в атомных номерах золота и германия межфазная граница и соответствующие твердые растворы однозначно идентифицировались в отдельных частицах на светлопольных электронно-микроскопических изображениях (рис. 2а). Соотношение масс твердых растворов на основе золота и германия, оцененные по изображениям частицы, соответствовало эвтектическому. При этом сферическая форма частиц и отсутствие избыточного компонента в кристаллической фазе на изображениях пленочной системы, указывают, что формирование жидкой фазы эвтектического состава происходило одновременно по всей толщине пленочной системы.

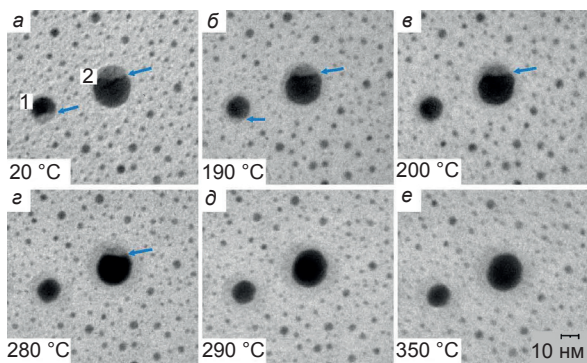


Рис. 2. Последовательность электронно-микроскопических изображений одного и того же участка пленочной системы Au/Ge на углеродной пленке при разных температурах

Таким образом, в результате плавления слоистой пленочной системы Au/Ge был сформирован образец, представляющий собой изолированные сферические частицы, состоящие из практически чистого германия и твердого раствора на основе золота с четко выраженной межфазной границей.

Для определения температуры эвтектического плавления исследуемая пленочная

система нагревалась со скоростью ≈ 1 К/с и электронно-микроскопические изображения одного и того же участка пленки фиксировались с шагом в 10 К. Поскольку эвтектическое плавление сопровождается скачкообразным перераспределением состава, то момент плавления однозначно идентифицировался по исчезновению межфазной границы и двухфазности изолированной частицы.

Так, на рис. 2 приведены изображения одного и того же участка с пленки при разных температурах. Исследуемые частицы, отмеченные как 1 и 2, имеют размер 13 и 20 нм соответственно, при комнатной температуре являются двухфазными: четко идентифицируются межфазные границы (указаны стрелкой) и области твердых растворов на основе кристаллического германия и золота (рис. 2а).

По мере повышения температуры (рис. 2б) межфазная граница смещается в область германия, т. е. германий растворяется в золоте. Это представляется естественным, поскольку в соответствии с фазовой диаграммой растворимость германия в золоте при повышении температуры увеличивается, в то время как золото не растворимо в твердом германии во всей области температур. При достижении температуры ≈ 200 °С (рис. 2в) происходит скачкообразное исчезновение межфазной границы для частицы 1, при этом она приобретает контраст характерный для жидкой фазы, т. е. происходит ее эвтектическое плавление. Частица 2 при данной температуре все еще остается двухфазной, ее плавление происходит в диапазоне температур 280–290 °С (рис. 2г, д), т. е. имеет место эффект размерной зависимости температуры эвтектического плавления. Дальнейшее повышение температуры вплоть до 350–400 °С (рис. 2е), не приводило к какому либо изменению контраста частиц, что также подтверждает формирование равновесной жидкой фазы в исследуемой системе. Важно отметить, что охлаждение и последующий нагрев пленочной системы приводил к воспроизводимости двухфазной структуры и полученных значений температуры плавления для исследуемых частиц Au-Ge.

ВЛИЯНИЕ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАНОЧАСТИЦЫ

Необходимо отдельно остановиться на определении температуры наноразмерной частицы при ее облучении ускоренным пучком электронов. Действительно, температура пленки определяется двумя основными процессами. Первый — это термический нагрев пленки держателем образцов, а второй — радиационный нагрев под действием электронного пучка. В первом случае температура достаточно точно определяется путем предварительной калибровки держателя с использованием прецизионных пирометров и зависит от величины тока пропускаемого через электронно-микроскопическую сеточку. Точность калибровки согласно оценкам составляет $\pm 2\%$ или ± 6 К при используемых температурах.

Изменение температуры объекта под действием электронного пучка учесть существенно сложнее. Предложено несколько подходов для оценки локального нагрева образца [12, 13, 14]. Так, авторами [13] в предположении, что электрон, проходящий через образец, теряет практически всю свою энергию, было получено выражение для изменения температуры образца ΔT при его облучении пучком с плотностью тока J :

$$\Delta T \approx \frac{3JQ}{8ek} R^2 \ln \left(1 + \frac{4kt}{R^2 cd} \right), \quad (1)$$

где d — плотность, k — теплопроводность, c — теплоемкость вещества пленки, R — радиус облучаемой области, t — время облучения, Q — энергия, теряемая электроном в образце.

Как правило, для пленок с достаточной теплопроводностью (металлы, полупроводники) рост температуры образца при характерных токах электронного пучка не превышает несколько градусов. В тоже время, для случая частицы металла, находящейся на несмачиваемой подложке, например аморфного углерода, локальный нагрев может достигать 100 К [12]. Имеющиеся модели хорошо подходят для оценки максимально возможного повышения температуры образца, однако содержат множество параметров, которые нельзя учесть или измерить для образцов сложной конфигурации.

С другой стороны, степень нагрева образца ΔT под действием электронного пучка можно оценить экспериментально воспользовавшись тем фактом, что $\Delta T \approx I$, где $I = \pi R^2 J$ — ток электронного пучка [13, 14]. Действительно, если измерить температуру плавления одной и той же частицы при разных значениях тока I , то в силу неизменности остальных параметров можно рассчитать истинную температуру образца. В настоящей работе такие измерения проведены при значениях токах пучка $I_1 = 5$ нА (типичные параметры работы микроскопа) и $I_2 = 0,55$ нА (минимальный ток, при котором еще возможна регистрация изображения). Ток пучка определялся с использованием цилиндра Фарадея при аналогичных параметрах микроскопа. Разница между температурами плавления частицы, в результате нескольких измерений, составила $\Delta T_1 - \Delta T_2 \approx 10 \pm 3$ К. Следовательно, истинная температура образца при токе пучка $I_1 = 5$ нА была на ≈ 11 К выше, устанавливаемой держателем для нагрева образцов. Абсолютная погрешность измерений, с учетом точности определения температур плавления, погрешности самого держателя и радиационного нагрева образца, согласно оценкам, не превышала ± 15 К.

Таким образом, температура плавления двухфазных частиц Au-Ge диаметром ≈ 20 нм и ≈ 13 нм (рис. 2) и эвтектическим соотношением масс компонентов составила 301 ± 15 °С и 211 ± 15 °С, что соответственно на 60 и 150 К ниже эвтектической температуры для макроскопической системы Au-Ge.

Понижение температур фазовых переходов в наноразмерных системах обычно объясняется в рамках термодинамического подхода и связывается с дополнительным вкладом поверхностной энергии в свободную энергию системы [7, 9]. В тоже время, наблюдаемое в настоящей работе понижение эвтектической температуры для наночастиц Au-Ge существенно превосходит имеющиеся в литературе данные. Так, при исследовании образования жидкой фазы в наночастицах золота, находящихся на кончике Ge нанопроволоки, электронно-микроскопическими и дифракционными методами получены значения температуры плавления 337–342 °С и 345–357 °С для частиц размером

20 нм и 40 нм соответственно [9]. Природа столь значительного отличия в измеряемых величинах температуры эвтектического плавления для одной и той же системы не до конца понятна и, вероятно, связана с разной геометрий исследуемых систем. Действительно, согласно данным работ [15, 16] смещение основных контуров фазовой диаграммы в область меньших температур для системы, в которой оба компонента представляют собой наноразмерные объекты, будет больше, чем для случая, когда только один из компонентов системы имеет пониженную размерность. При этом максимальное понижение эвтектической температуры будет наблюдаться для случая, когда оба компонента являются наночастицами. В пользу этого также свидетельствуют расчеты, выполненные в работе [9], согласно которым, температура эвтектического плавления наночастицы золота размером 10 нм на плоской поверхности и на кончике нанопроволоки германия составляет 342 и 317,7 °С соответственно.

Таким образом, в результате прямых электронно-микроскопических измерений определена температура плавления двухфазных наночастиц Au-Ge с эвтектическим соотношением масс компонентов и размером ≈ 20 нм и ≈ 13 нм, которая составила 301 ± 15 °С и 211 ± 15 °С соответственно. Оценена степень нагрева наночастиц Au-Ge находящихся на аморфной углеродной пленке в зависимости от тока пучка в просвечивающем электронном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iliadis A., Singer K. E. The role of germanium in evaporated Au-Ge ohmic contacts to GaAs // *Solid-State Electronics*. — 1983. — Vol. 26, No. 1. — P. 7–14.
2. Chidambaram V., Yeung H. B., Shan G. Reliability of Au-Ge and Au-Si Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics // *Journal of Electronic Materials*. — 2012. — Vol. 41, No. 8. — P. 2107–2117.
3. Guzman J., Boswell-Koller C. N., Beeman J. W. et al. Reversible phase changes in Ge-Au nanoparticles // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98. — 193101 p.
4. Wang Z., Jeurgens L. P. H., Wang J. Y., Mittemeijer E. J. Fundamentals of Metal-induced Crystallization of Amorphous Semiconductors // *Adv. Eng. Mater.* — 2009. — Vol. 11. — P. 131–135.
5. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // *Solid State Phenomena*. — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
6. Sutter E. A., Sutter P. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, No. 8. — P. 4943–4947.
7. Сухов Р. В., Миненков А. А., Крышталь А. П. Понижение температуры эвтектики в наноразмерной слоистой пленочной системе Au-Ge // *Вестник Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина. Серия «Физика»*. — 2010. — № 915, вып. 14. — С. 88–90.
8. Kryshstal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au / Ge layered film system // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
9. Adhikari H., Marshall A. F., Goldthorpe I. A. et al. Metastability of Au-Ge Liquid Nanocatalysts: Ge Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature // *ASCNano*. — 2007. — Vol. 1, No. 5. — P. 415–422.
10. Kryshstal A. P., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., Minenkov A. A. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag-Pd polycrystalline film system // *Applied Physics A*. — 2014. — Vol. 116, No. 4. — P. 1891–1896.
11. Bogatyrenko S. I. Formation of the solid solutions in the Au-Ni film system: In situ TEM study // *Technical Physics*. — 2014. — Vol. 59, No. 9. — P. 1374–1377.
12. Gryaznov V. G., Kaprelov A. M., Belov A. Y. Real temperature of nanoparticles in electron microscope beams // *Phil. Mag. Lett.* — 1991. — Vol. 63(5). — P. 275–279.
13. Liu L., Risbud S. H. Realtime hotstage high-voltage transmission electron microscopy precipitation of CdS nanocrystals in glasses: Experiment and theoretical analysis // *J. Appl. Phys.* — 1994. — Vol. 76. — P. 4576–4580.
14. Hobbs L. W. Introduction to analytical electron microscopy, ed. J. J. Hren, J. I. Goldstein, and D. C. Joy. — New York: «Plenum Press»,

1979. — P. 437–480.
15. Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., et al. // *Soviet Phys. Dokl.* — 1988. — Vol. 33 (5). — P. 362–364.
 16. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Krysh-tal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // *Applied Surface Science.* — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.
- LITERATURA**
1. Iliadis A., Singer K. E. The role of germanium in evaporated Au-Ge ohmic contacts to GaAs // *Solid-State Electronics.* — 1983. — Vol. 26, No. 1. — P. 7–14.
 2. Chidambaram V., Yeung H. B., Shan G. Reliability of Au-Ge and Au-Si Eutectic Solder Alloys for High-Temperature Electronics // *Journal of Electronic Materials.* — 2012. — Vol. 41, No. 8. — P. 2107–2117.
 3. Guzman J., Boswell-Koller C. N., Beeman J. W. et al. Reversible phase changes in Ge-Au nanoparticles // *Applied Physics Letters.* — 2011. — Vol. 98. — P. 193101 p.
 4. Wang Z., Jeurgens L. P. H., Wang J. Y., Mittemeijer E. J. Fundamentals of Metal-induced Crystallization of Amorphous Semiconductors // *Adv. Eng. Mater.* — 2009. — Vol. 11. — P. 131–135.
 5. Lee J. G., Mori H. TEM Studies on Phase Stability in Nanometer-sized Alloy Particles // *Solid State Phenomena.* — 2007. — Vol. 127. — P. 135–140.
 6. Sutter E. A., Sutter P. Size-Dependent Phase Diagram of Nanoscale Alloy Drops Used in Vapor-Liquid-Solid Growth of Semiconductor Nanowires // *ACS Nano.* — 2010. — Vol. 4, No. 8. — P. 4943–4947.
 7. Sukhov R. V., Minenkov A. A., Krysh-tal A. P. Ponzhenie temperatury evtektiki v nano-razmernoj sloistoj plenochnoj sisteme Au-Ge // *Vestnik Har'kovskogo nacional'nogo uni-versiteta im. V. N. Karazina. Seriya «Fizika».* — 2010. — No. 915, vyp. 14. — P. 88–90.
 8. Krysh-tal A. P., Sukhov R. V., Minenkov A. A. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2012. — Vol. 512. — P. 311–315.
 9. Adhikari H., Marshall A. F., Goldthorpe I. A. et al. Metastability of Au-Ge Liquid Nano-catalysts: Ge Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth Far below the Bulk Eutectic Temperature // *ASCNano.* — 2007. — Vol. 1, No. 5. — P. 415–422.
 10. Krysh-tal A. P., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., Minenkov A. A. The kinetics of the formation of a solid solution in an Ag-Pd polycrystalline film system // *Applied Physics A.* — 2014. — Vol. 116, No. 4. — P. 1891–1896.
 11. Bogatyrenko S. I. Formation of the solid solu-tions in the Au-Ni film system: In situ TEM study // *Technical Physics.* — 2014. — Vol. 59, No. 9. — P. 1374–1377.
 12. Gryaznov V. G., Kaprelov A. M., Belov A. Y. Real temperature of nanoparticles in electron microscope beams // *Phil. Mag. Lett.* — 1991. — Vol. 63 (5). — P. 275–279.
 13. Liu L., Risbud S. H. Realtime hotstage high-voltage transmission electron microscopy precipitation of CdS nanocrystals in glasses: Experiment and theoretical analysis // *J. Appl. Phys.* — 1994. — Vol. 76. — P. 4576–4580.
 14. Hobbs L. W. Introduction to analytical electron microscopy, ed. J. J. Hren, J. I. Goldstein, and D. C. Joy. — New York: «Plenum Press», 1979. — P. 437–480.
 15. Gladkikh N. T., Chizhik S. P., Larin V. I., et al. // *Soviet Phys. Dokl.* — 1988. — Vol. 33 (5). — P. 362–364.
 16. Gladkikh N. T., Bogatyrenko S. I., Krysh-tal A. P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system // *Applied Surface Science.* — 2003. — Vol. 219. — P. 338–346.