

Дмитрий Валерьевич ЖУРАВСКИЙ —
аспирант кафедры микро- и нанотехнологий
d.zhuravskij@gmail.com

Татьяна Владимировна ЗДЫРЕНКОВА —
доцент кафедры радиофизики,
кандидат технических наук

Михаил Никитич РЯДОВ —
аспирант кафедры радиофизики
ainumt@mail.ru

Тюменский государственный университет

Геннадий Александрович СНОХИН —
системный администратор ОАО «СУЭНКО»

УДК 621.793, 548.7, 53.086

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК СЕРЕБРА МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

NANOSCALE SILVER FILMS ANALYSIS WITH ATOMIC-FORCE MICROSCOPY

АННОТАЦИЯ. Приведены результаты исследования структуры поверхности пленок серебра методом атомно-силовой микроскопии. Пленки получены методом гальванического осаждения на медную подложку. Установлено, что метод гальваноосаждения позволяет получать наноразмерные пленки.

SUMMARY. The article gives the results of silver film's surface structure analysis with the atomic-force microscopy. Films are obtained by the method of galvanic plating on the copper substrate. It is found out that nanoscale films can be obtained by galvanic plating.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Атомно-силовая микроскопия, гальванические пленки, поверхность.

KEY WORDS. Atomic-force microscopy, galvanic films, surface.

Создание и фундаментальные исследования нано- и субмикроструктурных пленок и покрытий является одним из перспективных направлений развития нанотехнологий и получения новых материалов. Исключительно интересными представляются исследования гетерогенных систем «подложка-покрытие», имеющих сопряжение высокопрочной, как правило, хрупкой поверхности пленки с остальным объемом материала, обладающего более низкой прочностью и высокой пластичностью. В качестве основных объектов исследования в настоящей работе были выбраны пленки серебра, которые широко используются в электронике. Для выявления структуры пленок толщиной менее 1 мкм травление, необходимое для металлографического исследования, становится неэффективным [1]. Широкие возможности в исследовании структуры таких пленок предоставляет метод атомно-силовой спектроскопии (АСМ). В работе приведены результаты исследования методом АСМ структуры пленок серебра, приготовленных методом гальванического осаждения на медную подложку.

Эксперимент. Первым этапом обработки подложки служило травление. Поверхность образца в течение 30 сек. подвергалась травлению поверхности специальным составом: (40% HCl, 40% H₂SO₄, 20% H₃PO₄).

Травлением с каждого образца были удалены поверхностные загрязнения и проведена первичная обработка поверхности. Сканирование образца показало,

что высота неровностей на сканируемом участке превышает 2,5 мкм, что больше предполагаемой толщины осаждаемой пленки. Такие перепады высот негативно сказываются на качестве нанесенных пленок, вплоть до их полного отслаивания. Кроме того, осаждение на острых гранях будет проходить интенсивней, что может привести к сильной неоднородности толщины и структуры пленки.

Второй этап обработки предусматривал шлифовку наждачной бумагой с последовательным увеличением зернистости, а затем пастой ГОИ. От остатков пасты ГОИ образцы очищались промывкой этиловым спиртом в ультразвуковой ванне. Результаты второго этапа обработки показаны на рис. 1. На медной подложке проявились следы шлифовки (крупные впадины), проглядывается линейная структура материала, имеющая строго одинаковую направленность. Высота неровностей не превышает 50-100 нм.

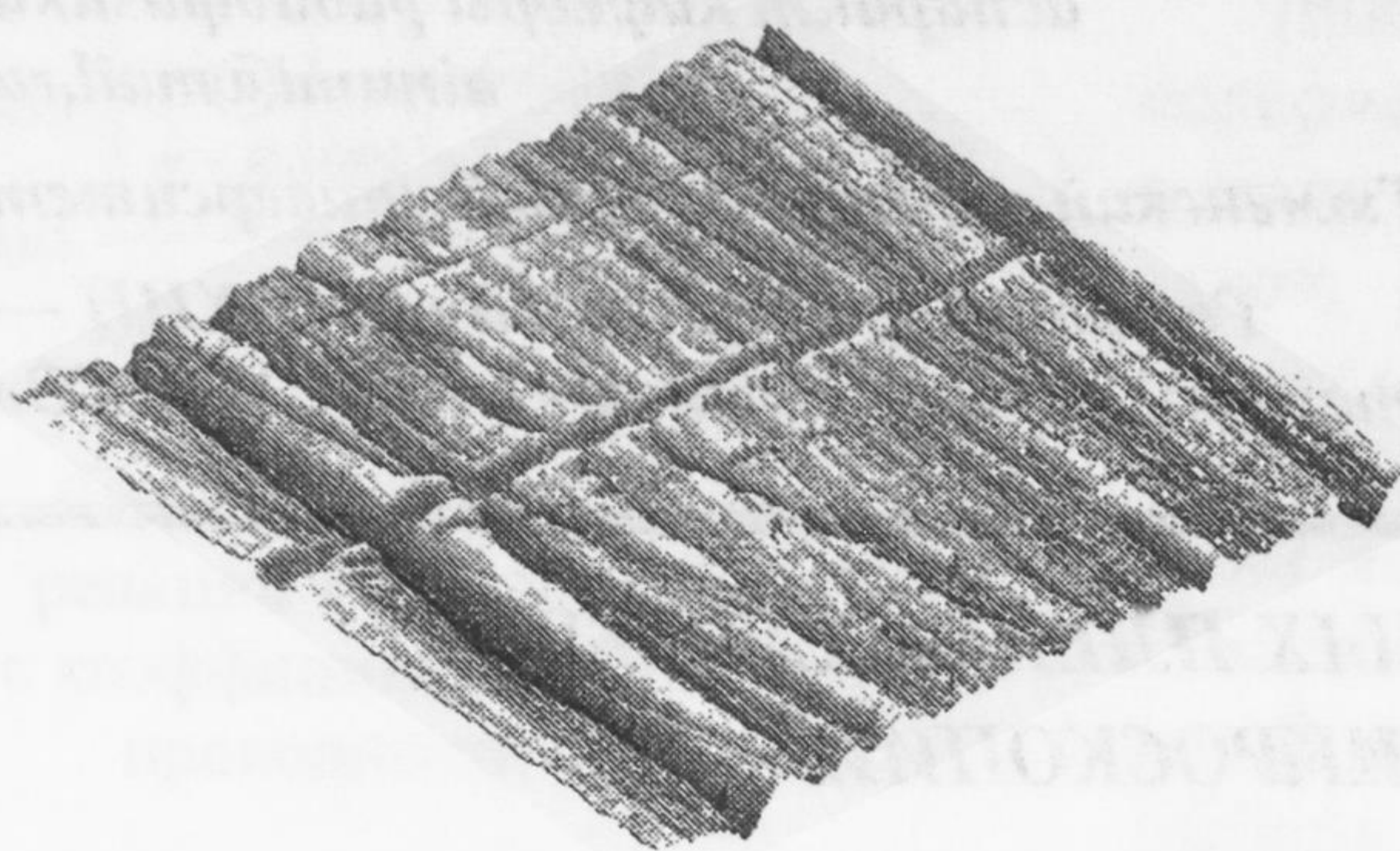


Рис. 1. Медная подложка после последовательной обработки; рельеф поверхности, размер скана 8×8 мкм

гальванованне в течении $t_{э}=20$ мин., током плотностью $i=0,1$ мА/см². Получаемое покрытие является адгезионным, сцепление обусловлено поверхностными силами. Формируется защитное металлическое покрытие высокой химической чистоты, равномерное по толщине (имеется возможность управления толщиной покрытия в известных пределах). Для определения толщины пленки образец взвешивался на точных весах до и после электролиза. Для серебряной пленки толщина не превышает 1,1 мкм.

Для получения детальной информации о структуре пленок был использован метод сканирующей АСМ. Исследование структуры поверхности пленок производилось в воздухе с использованием зондового микроскопа «Интегра-Аура» (фирма-производитель NT-MDT) в контактном и полуконтактном режимах работы. Параметры иглы используемых кантилеверов: длина — не менее 10 мкм; радиус кривизны острия $\leq 10-15$ нм; угол при его вершине $\leq 22^\circ$. Погрешность позиционирования сканера составляет не более 1 нм. Диапазон выдвижения сканера составляет $\pm 2,5$ мкм. Таким образом, с высокой точностью могут быть просканированы образцы с общим перепадом вы-

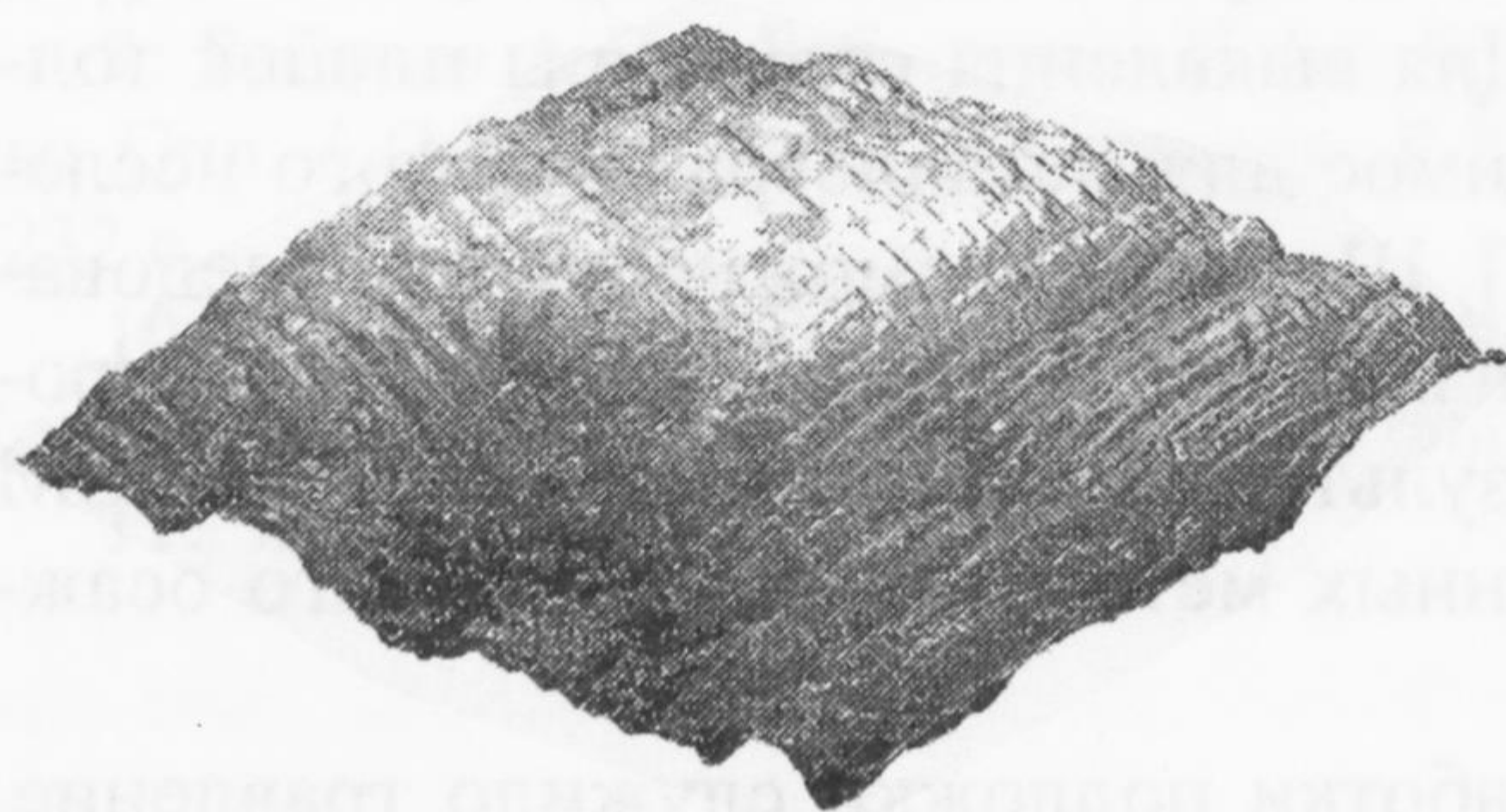


Рис. 2. Трехмерное представление рельефа поверхности образца 1; полуконтактный режим; разрешение 512 точек на 10 мкм

соты не более 5 мкм по полю сканирования, при этом могут быть разрешены детали с характерным размером 15 нм.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На поверхности пленки можно выделить два типа структурной неоднородности (рис. 2): фигуры роста конической формы и зернистая текстура самой пленки [2]. Фигуры роста отличаются между собой по высоте и диаметру основа-

ния. Их высота над поверхностью пленки колеблется в диапазоне от 150 до 300 нм. Диаметр основания в диапазоне 0,3-0,6 мкм.

Важным фактором при формировании наноматериалов является их склонность к появлению кластеров. Облегчение миграции кластеров вдоль поверхности и по границам раздела, а также наличие сил притяжения между ними часто приводят к процессам самоорганизации островковых, столбчатых и других кластерных структур [3]. Возможно, именно этот механизм роста и привел к росту фигур конической формы.

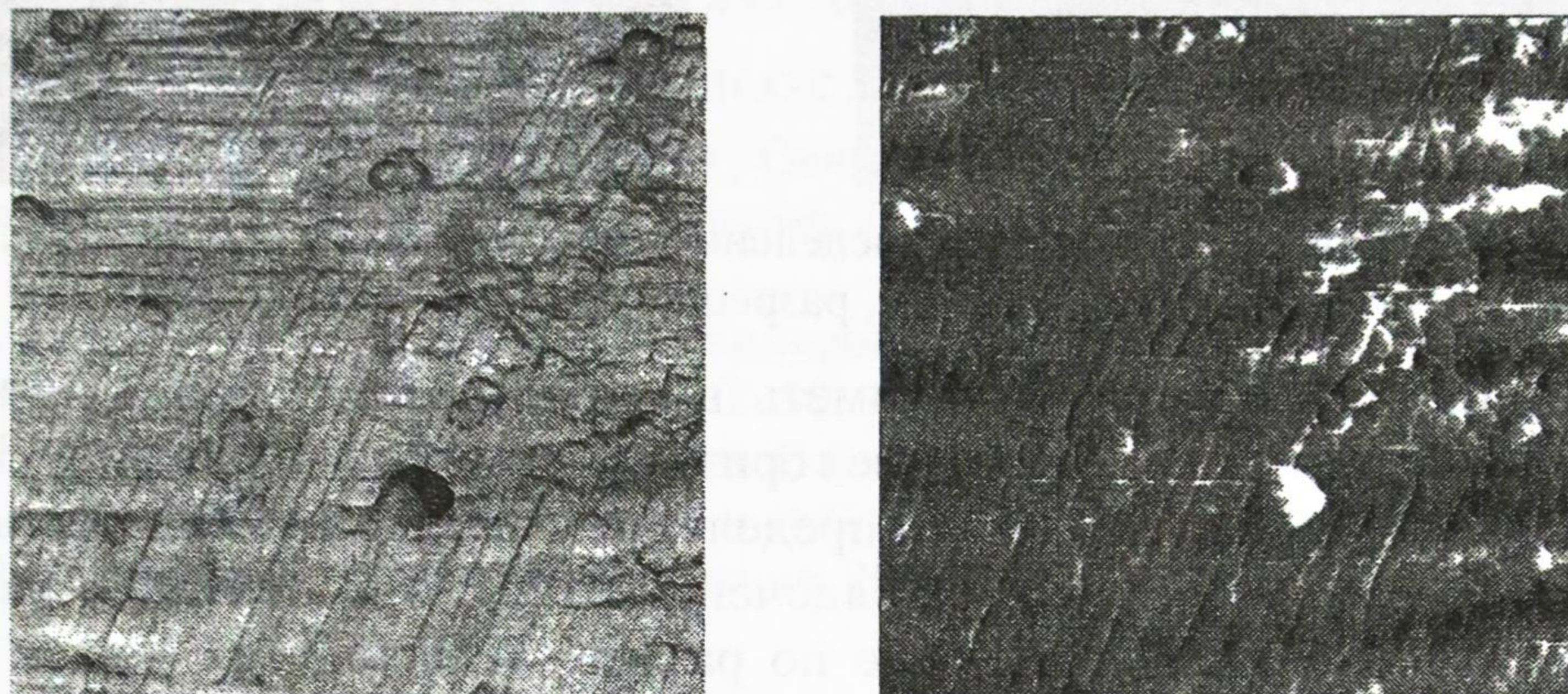


Рис. 3. Распределение микротвердости (слева) и латеральных сил (справа) по поверхности образца; контактный режим, разрешение 512 точек на 7 мкм

По характеру скана (рис. 3) видно, что фигура роста отличается по своим свойствам и размерам от основной зернистой текстуры. Ее поверхность значительно мягче, а коэффициент трения выше. Это говорит о том, что на ее поверхности много разорванных связей, притягивающих зонд. Нити кристаллитов и межграницные области отличаются по своим характеристикам друг от друга. Микротвердость границ ниже, чем микротвердость самих кристаллитов (границы темнее). Коэффициент трения на границе меньше, чем на поверхности кристаллита (границы темнее).

На рис. 4 и 5 четко видны ряды кристаллитов, рядная структура имеет два выделенных направления, обусловленных разными механизмами роста. Горизонтальные ряды, по всей видимости, ориентированы по одной из осей кристаллической решетки подложки, в то время как диагональные растут на неровностях подложки, оставшихся после шлифовки. Эти два механизма определили своеобразную матрицу для роста кристаллитов, составляющих пленку.

Кристаллиты, составляющие диагональные ряды, имеют больший размер — в ширину 80-120 нм, в толщину 40-50 нм. Из этого можно сделать вывод, что второй механизм роста энергетически выгоднее. Граница между элементами внутри ряда выражена нечетко и составляет менее 5 нм. Границы ряда выражены более четко и имеют линейные размеры порядка 10 нм.

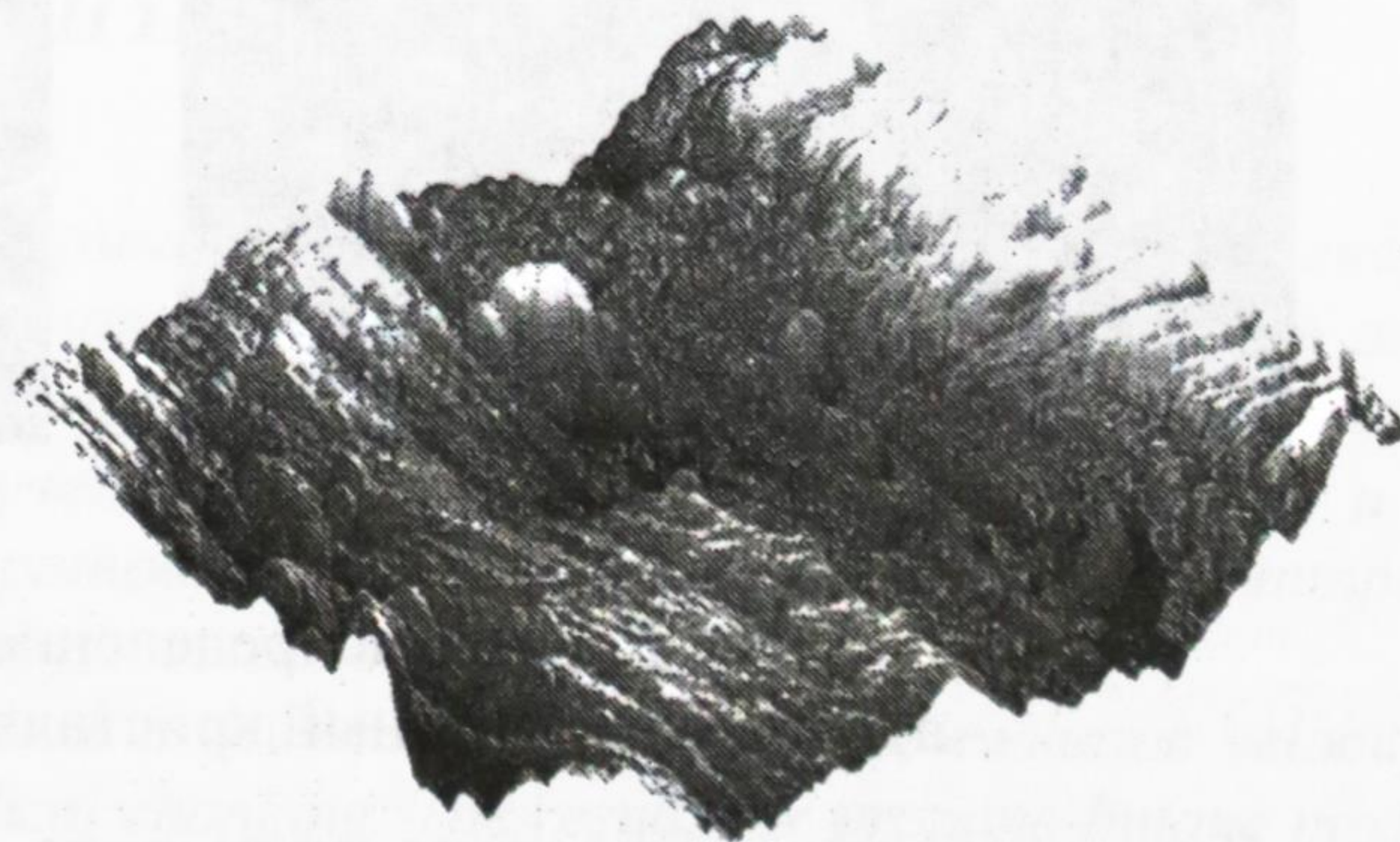


Рис. 4. Трехмерное представление рельефа поверхности для образца 1; полуконтактный режим, разрешение 512 точек на 4 мкм

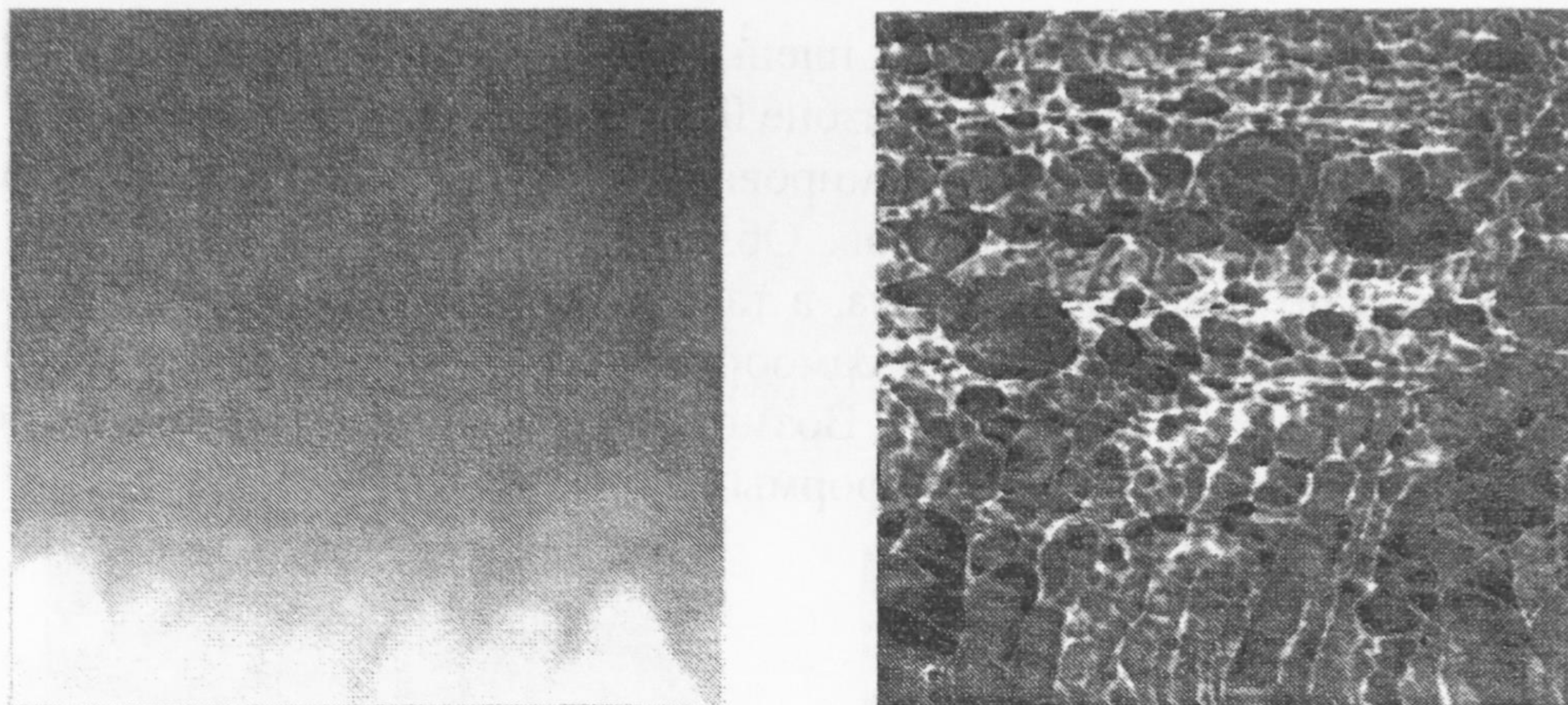


Рис. 5. Рельеф (слева) и распределение фазы (справа) для образца 1; полуконтактный режим, разрешение 512 точек на 2 мкм

Горизонтальные ряды могут иметь в толщину несколько кристаллитов (рис. 6). Кристаллиты, составляющие горизонтальные ряды, в ширину 30-40 нм, в толщину 30-50 нм. На скане распределения фазы можно выделить два типа кристаллитов: 1) светлые, упорядоченные в ряды и в среднем равные по размеру; 2) более темные, больше по размеру и находятся между рядами, раздвигая их. Судя по выгнутой от центра в сторону рядов границе темных кристаллитов можно утверждать, что они имели большую энергию роста и росли интенсивнее. Некоторые темные кристаллиты объединены в группы. Внутри группы нет особой структуры (рис. 6а). Некоторые группы темных кристаллитов выросли вдоль глубоких царапин. Можно предположить что группы «темных» кристаллитов выросли на какой-либо точечной пространственной неоднородности кристаллической решетки подложки, либо на примеси, осевшей на подложку из электролита. Для выяснения структуры кристаллитов была снята серия сканов в контактном режиме с размером стороны 0,7 мкм.

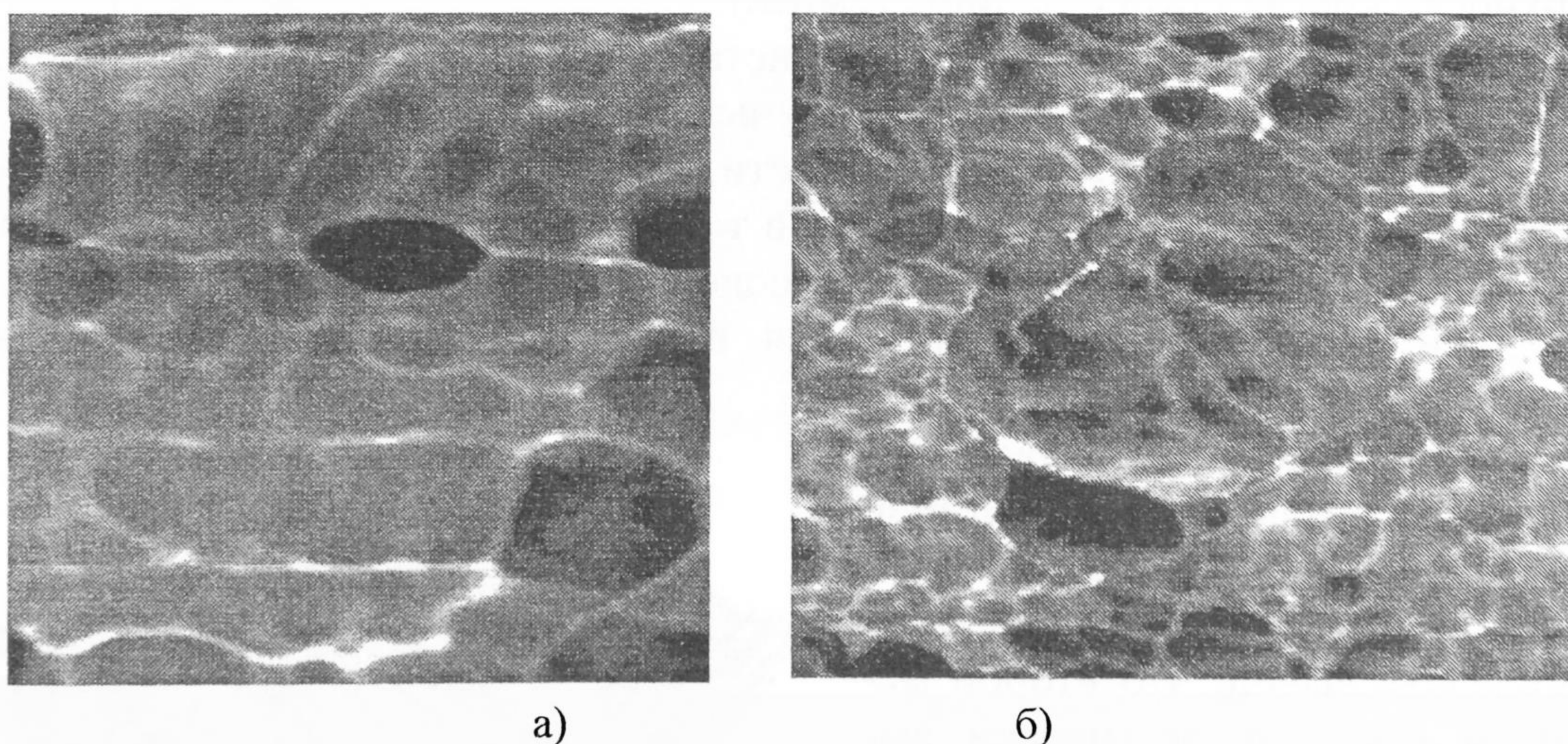


Рис. 6. Распределение фазы для образца
а) отдельный темный кристаллит; б) группа кристаллитов

Кристаллиты однородны по высоте, но на сканах микротвердости и латеральных сил видно, что их поверхность неоднородна по своим свойствам. На ней можно выделить отдельные образования с повышенной твердостью и ко-

эффицентом трения (латеральные силы). Размер отдельного образования колеблется от 10 до 20 нм, а граница между ними составляет 2-5 нм.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что метод АСМ может успешно применяться для исследований поверхностной структуры и характеристик пленок серебра. Наблюдение нанообъектов указывает на возможность получения нанопленок гальванометодом. Характерной особенностью пленок серебра, полученных гальваническим способом, является наличие строго ориентированных нитей кристаллитов и присутствие фигур роста, предположительно являющихся кластерными образованиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В. и др. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия / Физическая мезомеханика. Т. 8. 2005. Вып. 5. С. 103-116.
2. Грабов В.М., Демидов Е.В., Комаров В.А. Атомно-силовая микроскопия пленок висмута / Физика твердого тела. Т. 50. 2008. Вып. 7. С. 1312-1316.
3. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Вопросы атомной науки и техники: Сер. «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. № 2. С. 119.

*Александр Борисович ШАБАРОВ —
зав. кафедрой механики многофазных систем,
доктор технических наук, профессор*

*Альбина Вольфовна ШИРШОВА —
доцент кафедры механики многофазных систем,
кандидат физико-математических наук*

*Михаил Юрьевич ДАНЬКО —
аспирант кафедры механики многофазных систем*

Тюменский государственный университет

*Надежда Сергеевна КОМИССАРОВА —
исследователь Института криосферы Земли СО РАН
ashabarov@utmn.ru*

УДК 546.212

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОГИДРООБРАЗОВАНИЯ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ EXPERIMENTAL STUDY OF GAS HYDRATE FORMATION OF PROPANE-BUTANE MIXTURE

АННОТАЦИЯ. Разработана экспериментальная методика определения скорости роста газового гидрата, основанная на циклическом изменении давления газа. Представлены результаты для пропан-бутановой смеси в области положительных температур. Впервые, на основе полученных экспериментальных результатов и известных данных о структуре газогидратов, рассчитаны кинетические параметры и проведена оценка коэффициента диффузии газа в газогидрат.

SUMMARY. A new experimental method to determine the gas hydrate evolution velocity is developed. It is based on gas pressure cyclical changing. The results for propane-butane mixture in the range of over temperatures are presented. For the first time, kinetic parameters were calculated on the basis of experimental results and structure data. Also the diffusion coefficient for gas to gas hydrate is evaluated.