

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КЫРГЫЗСКО-РОССИЙСКИЙ СЛАВЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра нетрадиционных
и возобновляемых источников энергии

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Методические указания
по выполнению лабораторных работ

Бишкек 2015

УДК 620.92(083.1)
Н 25

Рецензент Я.И. Рудаев – д-р техн. наук, проф.

Составители:

И.А. Аккозиев, А.А. Жээнбеков, Д.П. Демьянович,
П.Д. Демьянович, А.Г. Пичужкин.

Рекомендовано к изданию кафедрой нетрадиционных
и возобновляемых источников энергии
и Ученым советом ЕТФ КРСУ

Н 25 НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭНЕРГЕТИКЕ: методические
указания по выполнению лабораторных работ / сост.:
И.А. Аккозиев, А.А. Жээнбеков, Д.П. Демьянович и др.
Бишкек: Изд-во КРСУ, 2015. 70 с.

В методических указаниях приведена методика проведения
лабораторных работ по нанотехнологиям в энергетике. Для са-
моконтроля усвоения материала приведены вопросы к каждой
лабораторной работе.

Для студентов инженерных специальностей.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа №1. Исследование топографии поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии	10
Лабораторная работа № 2. Изучение вольт-амперных характеристик металлов и полупроводников с помощью сканирующего туннельного микроскопа.....	24
Лабораторная работа № 3. Исследование коррозии поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии	38
Лабораторная работа № 4. Динамическая силовая литография как средство модификации поверхности образца.....	52
Лабораторная работа № 5. Изучение тонких пленок золота до и после отжига методом сканирующей туннельной спектроскопии	57

ВВЕДЕНИЕ

Нано (от греческого слова: *nannos* – карлик) – приставка для образования наименования кратной единицы в миллиард раз меньше исходного.

Нанометр равен 10^{-9} от 1 метра ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, $1 \text{ м} = 10^6 \text{ мкм} = 10^9 \text{ нм}$).

Миллиграмм равен 10^{-9} от 1 тонны ($1 \text{ мг} = 10^{-9} \text{ т}$)

Кубический метр равен 10^{-9} от 1 куб. километра ($1 \text{ м}^3 = 10^{-9} \text{ км}^3$).

Микрометр равен 10^{-9} от 1 километра или 10^{-6} от 1 метра.

Графен – плоская сетка для атомов углерода, расплосженных в углах правильных шестигранников на расстоянии 0,1418 нм.

Фуллерен – класс молекул, состоящих из атомов углерода и образующих оболочку с 12 пятиугольными кольцами и двумя или более шестиугольными кольцами.

Нанонаука – фундаментальные исследования свойств материалов и явлений в нанометровом масштабе.

Нанозифика – раздел физики, занимающийся получением, исследованием и объяснением свойств наноразмерных объектов.

Нанозлектроника – область электроники, которая занимается разработкой физических и технологических основ создания интегральных электронных наноразмерных схем.

Нанозимия – раздел химии, изучающий процессы и свойства, протекающие при формировании нанодисперсных систем.

Нанозедицина – применение нанотехнологических разработок в медицине путем применения медико-биологических систем на молекулярном уровне.

Нанозтехнология – слово, используемое для обозначения манипулирования отдельными объектами на атомном или молекулярном уровне или для обозначения наноструктур, полученных литографическими методами.

Нанозатериалы – это наноразмерные частицы, которые могут быть получены с помощью химического синтеза и обработаны в массе.

Нанозатериалы часто считают изобретением современной науки, но на самом деле они существовали всегда, и люди стал-

кивались с ними, например, в дыме открытого огня, в форме вирусов и т. д.

Название «нанозтехнологии» ввел в 1971 г. в научный обиход японский физик Н. Танигучи для обозначения точности технологической обработки поверхности материала (контроль шероховатости поверхности) размером менее одного микрона (10^{-6} м).

В XX веке произошли два важнейших события, которые дали огромный толчок развитию нанозтехнологий и применению нанозатериалов. Первым стало знаменитая лекция американского физика-теоретика Ричарда Фейнмана «Там внизу, полно места – приглашение в новый мир физики» с которой он выступил перед Американским физическим обществом на его ежегодном собрании 29 декабря 1959 года. Вторым событием является изобретение немецких физиков из лаборатории ИВМ Гердом Карлом Биннингом и Генрихом Рорером в начале 1980 г. сканирующего туннельного микроскопа (лауреаты Нобелевской премии по физике), а несколько позже – атомно-силового микроскопа. Они обеспечили атомное разрешение, которое на три порядка выше дифракционного предела оптических микроскопов, что с лихвой выполнило требование Фейнмана сделать электронный микроскоп в 100 раз лучше.

Основные области применения нанозтехнологий

- изготовление нанозструктурных керамических и металлических изделий с заданными размерами, не требующих дальнейшей машинной обработки;

- изготовление электронных чипов с высоким уровнем функциональных характеристик;

- разработка и изготовление нанозфазных керамических и композитных изделий с регулированием мелкозернистой структуры и характеристик на нанозмасштабном уровне;

- разработка нанозструктурных защитных покрытий с повышенной стойкостью к электрическим, химическим, термическим, механическим и природным воздействиям;

- создание разнообразных нанозкомпозигов с улучшенными эксплуатационными характеристиками высокой прочности.

Нанотехнологии в энергетике

Наиболее развитыми нанотехнологическими проектами в энергетике являются:

1. Хранение энергии.
2. Преобразование энергии.
3. Улучшение в производстве энергии.
4. Энергосбережение.
5. Использование ВИЭ.

Повышение эффективности использования ресурсов планеты и их сбережение посредством нанотехнологий включают в себя:

- Использование возобновляемых источников (солнечные батареи, термоэлектрические приборы, топливные элементы).

- Хранение энергии (перезаряжаемые батареи и суперконденсаторы, водородные баки).

- Уменьшение потребления материалов (например, создание более легких и/или прочных конструкционных материалов или увеличение их активности).

- Использование альтернативных (более распространенных) материалов (например, замена редкоземельных элементов на наноструктурированные оксиды металлов при катализе).

Среди различных подходов, используемых для решения этих проблем, – это новые материалы, используемые в аккумуляторах, топливных элементах и солнечных батареях, в качестве катализаторов, а также прочные легкие конструкционные элементы.

Область рынка	Сегмент области рынка	Нанопродукты	Компании
Преобразователи энергии	Солнечная термальная энергия	Нанопористые аэрогели в качестве покрытия коллекторов солнечной энергии	Aspen Aerogels, Cabot
	Солнечные батареи	Солнечные батареи на основе органических красителей. Фотовольтаические элементы на основе квантовых точек, соединенных между собой углеродными нанотрубками. Гибкие солнечные батареи на основе нанокomпозиционных материалов, состоящих из неорганических наностержней, внедренных в пленку органического полупроводника	Nanosys
	Топливные элементы	Катализаторы состоящие из металлических частиц размером 1–5 нм в углеродной матрице	Pacific Fuel Cell Corp., NEC Altair, Nextechmaterials
	Термоэлектричество	Термоэлектрические материалы, организованные в суперрешетки, конвертирующие тепло	Voxtel

Накопление энергии	Перезаряжаемые батареи	Нанокристаллические материалы и нанотрубки, существенно увеличивающие плотность энергии, время жизни и скорость зарядки – перезарядки. Нанотрубки заменяют также обычные графитовые и литий-графитовые электроды	Altair Nanogram
	Хранение водорода	Повторяемая адсорбция – десорбция водорода наноструктурированными материалами на основе графита	Sony, General Motors, NanotechnologiesInc
	Суперконденсаторы	Пористые углеродные электроды в качестве «пластин» конденсатора. Сверхмалые нанопоры, обеспечивают высокую удельную поверхность порядка 1000 м ² /г	Cap – XX, Skeleton Nanolab
Энергосбережение	Термоизоляция	Непористые аэрозоли. Электрохромные покрытия, состоящие из тонкого слоя оксида индия и олова в качестве электродов, используемых для уменьшения теплопотерь	Chromogenis
	Более эффективное освещение	Нанопосфор, использующий яркий «дневной» свет после облучения УФ излучением	Kopin Nanoscale Imaging-Corp
	Двигатели внутреннего сгорания	Увеличение КПД двигателя с помощью нанопористых катализаторов или наночастиц, улучшающих конверсию	Hydrocarbon technologies Inc.

Лабораторный практикум является частью учебной литературы по курсу «Нанотехнологии в энергетике», предназначен для практического применения с лекционным разделом дисциплины и может быть использован студентами других направлений: механика, физика, микроэлектроника, приборостроение, электроэнергетика и электротехника.

Все лабораторные работы должны выполняться после того как материал темы изложен на лекции.

Перед тем как приступить к практической работе студент должен ознакомиться с правилами техники безопасности работы с электроустановками и химическими веществами.

Лабораторная работа выполняется бригадами в составе 2–3 человек.

Лабораторные работы, не выполненные студентами в установленные сроки, выполняются по разрешению зав. кафедрой НВИЭ после согласования с зав. лабораторией по отдельному графику.

Все лабораторные работы технически сопровождаются инженерным персоналом лаборатории.

ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Перед началом новой лабораторной работы студенты должны представить оформленный отчет по предыдущей работе. Отчет предоставляется индивидуально.

Титульный лист содержит название вуза, факультета, кафедры, номер и название работы, фамилию и инициалы студента, номер группы, город и год выполнения работы.

В отчете приводятся краткие теоретические сведения, расчетные формулы таблицы, графики, анализ полученных результатов, выводы по работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОГРАФИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: изучение основ сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), изучение конструкции и принципов работы НТК «Умка», приобретение практических навыков обработки полученных изображений, а также проведения измерений.

Оборудование и материалы:

Нанотехнологический комплекс (НТК) «Умка», компьютер, зонд, DVD диск, держатель образца (кубик), подставка, ножницы.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Введение

Сканирующие туннельные микроскопы (СТМ) уже давно стали неотъемлемой частью исследовательской лаборатории. СТМ относится к оборудованию для исследования поверхности неразрушающим методом. Принцип работы туннельного микроскопа имеет значительное отличие от всех других микроскопов и основан на квантовой природе частиц.

В отличие от оптической микроскопии, где происходит освещение исследуемого объекта потоком частиц и его последующее преобразование, туннельный микроскоп исследует шероховатую поверхность «наощупь». В основе лежит детектирование локального взаимодействия (изменение силы тока), возникающего между зондом и поверхностью исследуемого образца при их взаимном сближении. В цепь, состоящую из иглы, образца и источника напряжения, поступает ток; данные о материале и топографии поверхности получают при изменении расстояния между образцом и иглой (уменьшении туннельного зазора) либо по изменению туннельного тока. С помощью СТМ можно получить изображение поверхности с атомарным разрешением.

Принцип работы СТМ

Конструкция СТМ схематически представлена на рисунке 1.1:

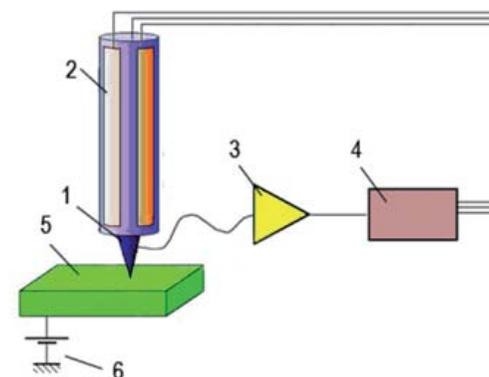


Рисунок 1.1: 1 – зонд; 2 – пьезоэлектрический двигатель, 3 – усилитель туннельного тока; 4 – модуль обратной связи; 5 – образец, 6 – источник напряжения

Между иглой (1) и исследуемым образцом (рисунок 1.1) прикладывается небольшая разность потенциалов. Величина приложенного напряжения должна соответствовать величине барьера (рисунок 1.2): если приложить слишком большое напряжение, то вместо туннельного тока можно получить ионную эмиссию. Игла микроскопа, помещенная на пьезодвигателе (2), движется над образцом (5) последовательно по линиям-строчкам (частота строк зависит от разрешения скана – рисунок 1.5), образуя полный кадр. Туннельный ток, пройдя через усилитель (3), подается на модуль обратной связи (4), который управляет движением иглы. Система управления движением иглы состоит из высоковольтного усилителя (УВВ), интегратора и усилителя туннельного тока (УТТ) (рисунок 1.3).

Нанотехнологический комплекс «Умка» предназначен для научных, прикладных и учебных целей. Это небольшой и компактный прибор (рисунок 1.4), к которому можно подключить ПК, и управлять работой с его помощью. Это существенно облегчает работу с данными. Быстродействующий компьютер позволяет оперативно осуществлять обработку изображений: строить трехмерные образцы поверхностей, поворачивая их под разными углами, меняя цвета изображения и используя разные графические эффекты и т. д.

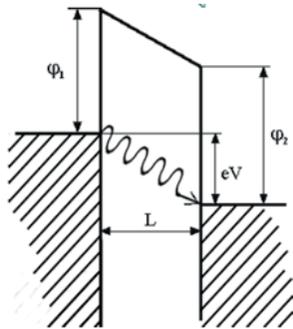


Рисунок 1.2 – Туннельный эффект

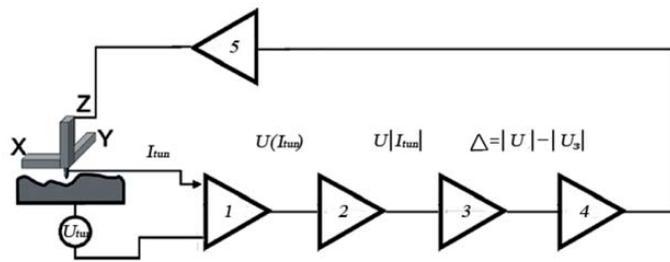


Рисунок 1.3: 1 – усилитель туннельного тока (УТТ), 2 – детектор, 3 – сумматор, 4 – интегратор (PID), 5 – высоковольтный усилитель (УВВ)



Рисунок 1.4 – Нанотехнологический комплекс «Умка»

Механизм подвода образца к зонду

Образец, исследуемый с помощью туннельного микроскопа, имеет вид плоской квадратной пластинки со стороной 10 мм. Он закрепляется на специальном держателе и прижимается с помощью пружины (при помощи НТК «Умка» можно исследовать только проводящие материалы и полупроводники).



Рисунок 1.5 – Держатель образца

В НТК «Умка» зонд расположен горизонтально. Образец располагают на направляющих, на некотором расстоянии от острия зонда, а затем включают автоматический подвод. Подвод осуществляется с помощью пьезокерамических трубчатых элементов. Для контролируемого перемещения иглы на сверхмалых расстояниях, в НТК используются два пьезоэлектрических двигателя. Их задача – обеспечить прецизионное механическое сканирование зондом исследуемого образца. С помощью системы грубого позиционирования образец подводится к зонду. По мере их сближения в цепи появляется туннельный ток. Как только он достигает определенного значения, начинается мягкий подвод. Такая схема обеспечивает точное позиционирование образца, не дает зонду «воткнуться» в поверхность образца. Подвод образца проходит последующей схеме:

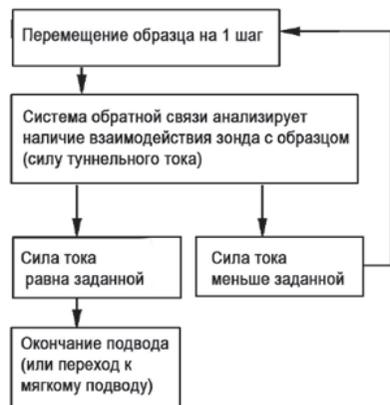


Рисунок 1.6 – Принцип автоматического подвода образца

Работа пьезоэлектрических двигателей, применяемых в НТК «Умка», основана на использовании обратного пьезоэффекта, который заключается в изменении размеров материала под действием электрического поля.

В сканирующем туннельном микроскопе применяется пьезокерамика (рисунок 1.7: Z – зонд, Z – образец – пьезокерамические трубки), которая представляет собой твердый, химически инертный материал, нечувствительный к влажности и другим атмосферным воздействиям. По химическому составу это сложный оксид. Возможно использовать разные группы пьезокерамических материалов: на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), на основе титаната бария (ТБ) или титаната свинца (ТС).

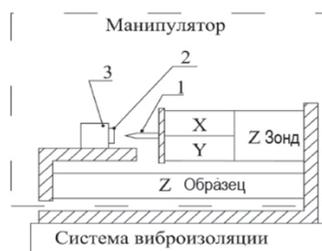


Рисунок 1.7: 1 – сменный зонд; 2 – образец; 3 – держатель образца

Формирование изображения поверхности

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами.

- 1) при постоянном токе;
- 2) при постоянной высоте.

В первом случае постоянным является значение туннельного тока. Иголка движется вдоль поверхности образца и всегда находится от нее на одном расстоянии. Иголка движется так, что ее конец описывает рельеф поверхности (рисунок 1.8, а), в результате чего происходит компенсация изменения туннельного тока, и он сохраняется постоянным.

Режим постоянной величины применяется для атомарно гладких поверхностей. В этом случае обратная связь прерывается, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (рисунок 1.8, б).

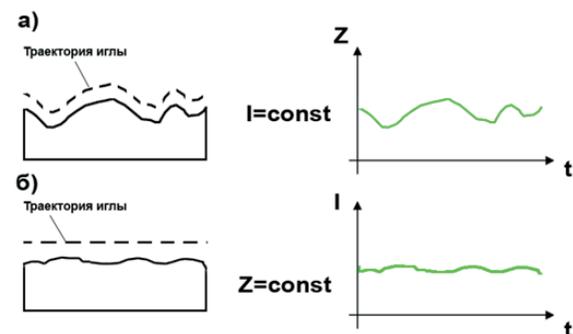


Рисунок 1.8: а – метод постоянного тока; б – метод постоянной высоты

Описание образца для исследования

В качестве образца в данной работе применяют DVD диск. Отражающий слой представляет собой пленку из алюминия толщиной 55 нм, наклеенную на пластиковую основу. Структура DVD диска представлена на рисунке 1.9. Необходимо отметить, что поверхность диска со временем окисляется на воздухе (и покрывается пленкой оксида алюминия), поэтому образцы нужно изготавливать непосредственно перед изучением на НТК.

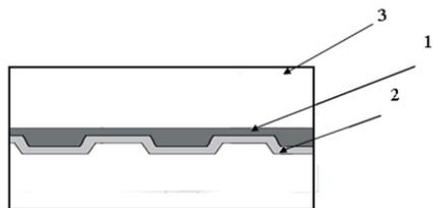


Рисунок 1.9 – Фрагмент DVD диск

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Шаг 1. Необходимо установить «свежий» зонд в микроскоп. Для этого откройте шторку на манипуляторе, сдвинув ее влево (рисунок 1.10).



Рисунок 1.10 – Внешний вид манипулятора: манипулятор, шторка
Аккуратно возьмите зонд пинцетом и вставьте его в трубочку – держатель зонда в манипуляторе (рисунок 1.11).

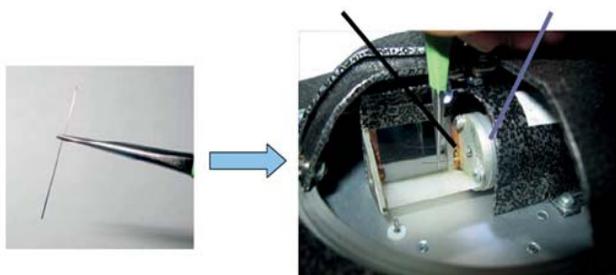


Рисунок 1.11 – Установка зонда, держатель зонда

Зонд должен выступать из держателя примерно на 5 мм (рисунок 1.12).



Рисунок 1.12 – Правильно установленный в манипуляторе зонд

Шаг 2. Необходимо подготовить держатель образца (кубик) к установке образца. Для этого возьмите кубик и, открутив фиксирующий винт на подставке, установите кубик в паз и заверните фиксирующий винт до упора (рисунок 1.13).

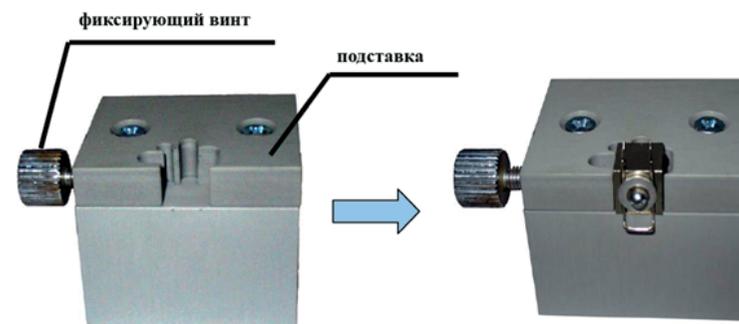


Рисунок 1.13 – Установка кубика в подставку:
фиксирующий винт, подставка

Шаг 3. Теперь необходимо подготовить и установить образец. Возьмите DVD диск и вырежьте из него ножницами фрагмент, размером 10,10 мм (рисунок 1.14). Полученный фрагмент DVD диска расщепите на две части (рисунок 1.15).



Рисунок 1.14 –
Подготовка образца

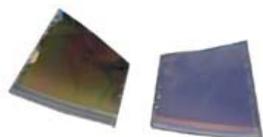


Рисунок 1.15 – Фрагмент DVD
диска, расщепленный на две части

Шаг 4. Возьмите образец с блестящей проводящей поверхностью и установите его под пружинки на поверхность кубика, как показано на рисунке 1.16, после чего прижмите образец пружинками к поверхности кубика, оттянув их вниз за выступ (рисунок 1.16) и закрутите винт, фиксирующий пружинки. Образец готов к установке в НТК «Умка».

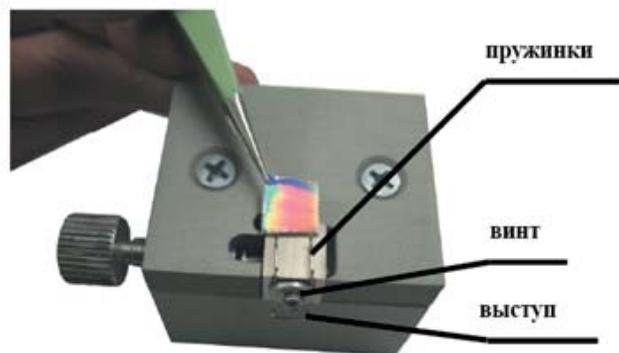


Рисунок 1.16 – Установка образца на кубик: пружинки, винт, выступ

Шаг 5. Возьмите пинцетом кубик с образцом за выступающий из кубика винт. Поставьте кубик образцом к зонду, таким образом, чтобы образец не касался зонда, как показано на рисунке 1.17. Затем аккуратно придвиньте кубик с образцом к зонду таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 2–3 мм.

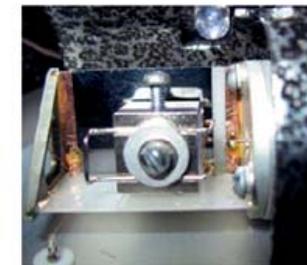


Рисунок 1.7 – Установка кубика

Шаг 6. Закройте шторку на манипуляторе и запустите процедуру автоматического подвода в программе STM, нажав на кнопку подвода (рисунок 1.18).

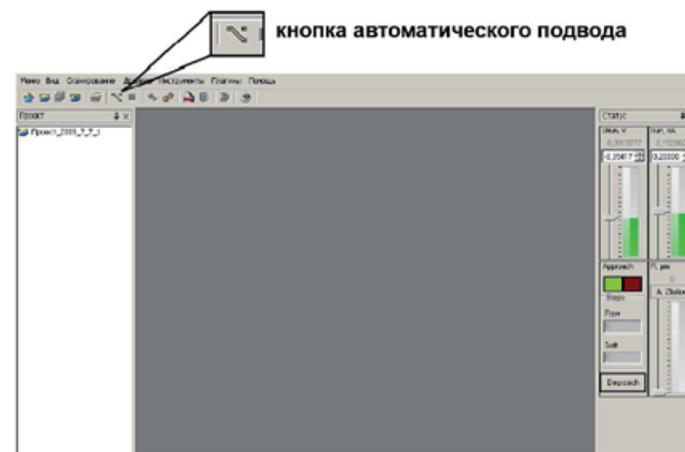


Рисунок 1.18 – Окно программы

Шаг 7. После окончания процедуры подвода (раздастся звуковой сигнал), погаснет индикатор подвода и станет доступна кнопка сканирования (рисунок 1.19). Посмотрите на индикатор рельефа ZFollow – он должен быть заполнен примерно наполовину, если он пуст, то подвиньте бегунок вверх, через несколько секунд индикатор должен заполниться наполовину. Если индика-

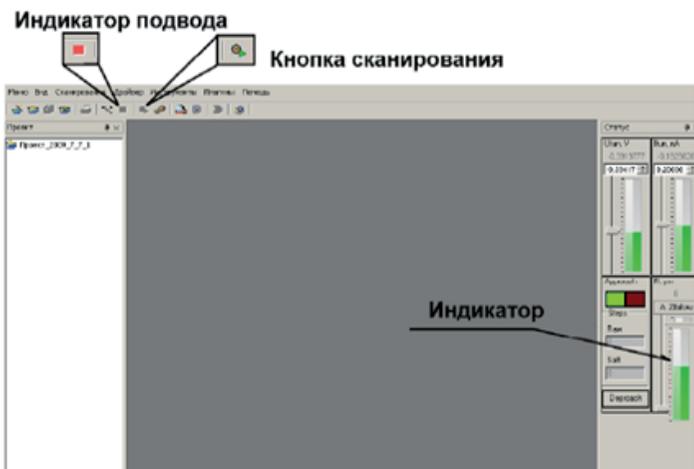


Рисунок 1.19 – Окно программы

Шаг 8. После окончания процесса подвода зонда, запустите процесс сканирования, нажав на кнопку сканирования. Появится окно настроек сканирования (рисунок 1.20), в котором можно задавать различные параметры сканирования. Необходимо в графе Канал значение R (сканирование рельефа), Количество измерений и Скорость сканирования можно задать произвольно (рекомендуется: скорость сканирования 4000, количество измерений в точке 3). Убедитесь, что в графе Режим выбран режим постоянного тока, а Разрешение скана имеет значение 128×128. Начальная точка X и Y должны равняться нулю, а X Размер и Y размер – 5 мкм. Эти значения можно установить так же, выбрав соответствующую область с помощью перемещения синего квадрата. Убедившись, что все настройки выбраны верно, нажать кнопку «Сканировать» в нижней части окна – запустится процесс сканирования выбранной области поверхности (рисунок 1.20).

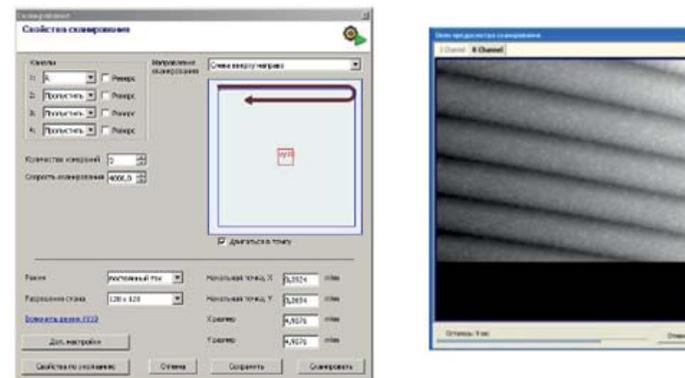


Рисунок 1.20 – Окно сканирования

Шаг 9. После окончания процесса сканирования в рабочей панели под надписью ScanTemplate появится новая строчка – default_R. На нее необходимо нажать правой кнопкой мыши и из выпадающего меню выбрать Трансформировать. Появится окно результатов сканирования (рисунок 1.21). Сохранить полученное изображение, выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

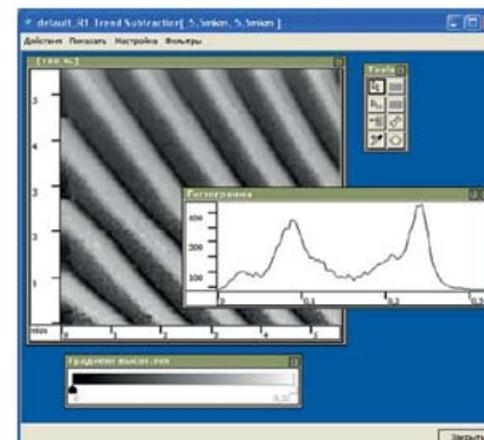


Рисунок 1.21 – Окно с результатами сканирования

Шаг 10. В окне результатов сканирования находится прямоугольная панель с инструментами. Выбрать инструмент Профили и провести горизонтальную линию перпендикулярно дорожкам на изображении диска. Нажав правую кнопку мыши выбрать команду Показать профиль. В открывшемся окне будет показан профиль сечения по выделенной линии.

Шаг 11. Выбрать инструмент Линейка. Провести прямую линию перпендикулярно направлению дорожек на изображении диска. Нажав правой кнопкой мыши, выбрать команду Показать длину. Проведя несколько измерений, определить ширину дорожек.

Шаг 12. Закрыть окно профиля. Подвести указатель мыши к строчке scan в левой части окна программы. Нажать правую кнопку и выбрать Открыть с помощью, а затем Редактор 3D. В новом окне появится отсканированная поверхность диска в виде трехмерного изображения. С помощью мыши найти наиболее удачное и информативное положение изображения, при необходимости использовать Фильтры (медианная фильтрация или усреднение). Сохранить полученное изображение, выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

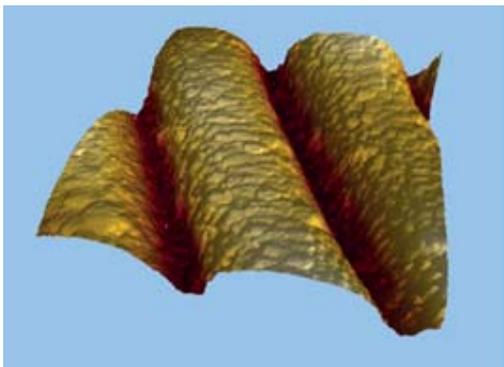


Рисунок 1.22 – Трехмерная модель

Завершение процесса. Откройте шторку манипулятора, аккуратно отодвиньте кубик с образцом от зонда пинцетом, затем

извлеките кубик из манипулятора. Закройте окно программы, выключите компьютер и блок управления микроскопа.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Цель работы, используемые материалы и оборудование.
2. Краткий конспект теоретической части.
3. Профиль поверхности диска.
4. Данные по проведенным измерениям ширины дорожек диска и рассчитанное усредненное значение.
5. Ответы на контрольные вопросы.
6. Распечатанные изображения поверхности диска в, а также трехмерная картина поверхности должны быть приложены к отчету.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите принцип действия туннельного микроскопа.
2. Опишите конструкцию туннельного микроскопа.
3. Опишите принцип действия пьезоэлектрического двигателя.
4. Как осуществляется подвод образца?
5. Как осуществляется формирование изображения поверхности?
6. Какие факторы могут влиять на качество полученного на СТМ изображения?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Делоне Н.Б.* Туннельный эффект // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 3. №1. С. 79.
2. *Делоне Н.Б., Крайнов В.П.* // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. С. 531.
3. Руководство пользователя к НТК «Умка».

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ИЗУЧЕНИЕ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ПОМОЩЬЮ СКАНИРУЮЩЕГО ТУННЕЛЬНОГО МИКРОСКОПА

Цель работы: Приобретение практических навыков по снятию вольт-амперных характеристик с помощью сканирующего туннельного микроскопа; ознакомление с особенностями вольт-амперных характеристик и характеристик для различных материалов (металл, полупроводник).

Оборудование и материалы:

Образцы, зонд, нанотехнологический комплекс (НТК) «Умка», компьютер, миллиметровая бумага.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) – это зависимость напряжения от тока (или тока от напряжения) на участке электрической цепи; выражается обычно в виде графика или таблицы. При помощи туннельного микроскопа мы получим измерение зависимости туннельного тока от прикладываемого напряжения между зондом и образцом $I(V)$ (для туннельного микроскопа это обычно выполняется в режиме туннельной спектроскопии).

В основе метода лежит зависимость туннельного тока $I(V)$ от числа состояний N в образующих туннельный контакт металл-металл (либо металл-полупроводник) в интервале энергий от 0 до eV , отсчитываемых от уровня Ферми F_e (где V – напряжение на туннельном промежутке).

Рассмотрим модель металл-металл.

Будем считать, что твердое тело (металл) представляется как трехмерная потенциальная яма с гладким дном (так называемая модель Зоммерфельда), и электроны между собой не взаимодействуют. Энергия электрона, покоящегося на дне такой ямы меньше, чем уровень вакуума (энергия покоящегося электрона, находящегося на бесконечности от поверхности тела). Глубина потенциальной ямы U определяется усреднённым полем положительных ионов решётки и всех электронов.

Так как все электроны считаются не взаимодействующими, то решение уравнения Шредингера для системы электронов сведется к решению этого уравнения для одного электрона, движущегося в этом усреднённом поле.

Тогда для свободного электрона в пустом пространстве:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{(hk)^2}{2m}$$

Если масса электронов m изотропна во всём пространстве, то справедливо

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m},$$

где p_x, p_y, p_z – импульсы электрона вдоль соответствующих осей z .

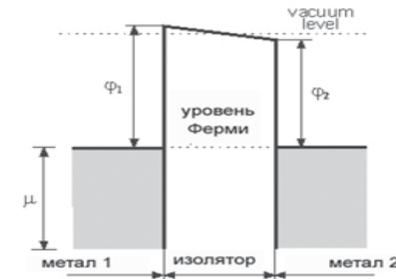


Рисунок 2.1 – Схема контакта

В системе, находящейся в термодинамическом равновесии с температурой T , все квантовые состояния с одним и тем же значением энергии E заполнены электронами одинаково. Среднее число электронов, находящихся в одном квантовом состоянии с энергией E при температуре T , определяется распределением Ферми-Дирака:

$$f(E) = \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{E - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (2.1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; μ – параметр, имеющий размерность энергии, и называемый химическим потенциалом.

В металле при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, электроны заполняют все квантовые состояния с энергиями вплоть до уровня Ферми. Все квантовые состояния с энергией выше уровня Ферми свободны от электронов.

Если система находится в тепловом равновесии и состоит из нескольких подсистем, то уровни Ферми для каждой подсистемы должны совпадать (рисунок 2.1). Если же между двумя подсистемами (телами) приложено напряжение V , то уровень Ферми тела, на которое дано напряжение, понижается, а другого тела – повышается.

Теперь рассмотрим два металлических электрода, между которыми находится диэлектрическая пленка толщиной L (в нашем случае воздух). Если электроды находятся под одним потенциалом, то система пребывает в термодинамическом равновесии (рисунок 2.1). Однако если электроды находятся под разными потенциалами, то между ними возможно протекание электрического тока. На рисунке 2.2 показана энергетическая диаграмма электродов, между которыми приложена разность потенциалов eV . Ширина потенциального барьера для электронов, находящихся на уровне Ферми, обозначена как $\sigma_z = z_2 - z_1$. Будем считать, что весь протекающий ток обусловлен туннельным эффектом.

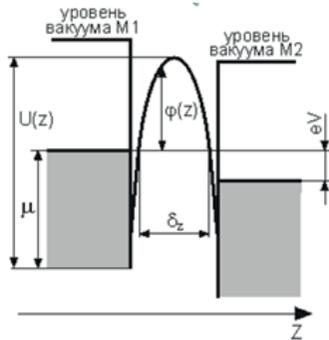


Рисунок 2.2 – Энергетическая диаграмма

Вероятность $D(E_z)$ того, что электрон может проникнуть через потенциальный барьер высотой $U(z)$, определяется выражением (2.2):

$$D(E) \propto \exp \left\{ -\frac{2}{h} \int_{z_1}^{z_2} \sqrt{2m(U(z) - E)} dz \right\}. \quad (2.2)$$

Количество электронов N_1 , туннелирующих через барьер из электрода 1 в электрод 2, можно записать как

$$N_1 = \frac{m}{2\pi^2 h^3} \int_0^E D(E_z) dE_z \int_0^\infty f_1(E_z + E_r) (1 - f_1(E_z + E_r + eV)) dE_r. \quad (2.3)$$

Количество электронов N_2 , туннелирующих из электрода 2 в электрод 1

$$N_2 = \frac{m}{2\pi^2 h^3} \int_0^E D(E_z) dE_z \int_0^\infty f_1(E_z + E_r + eV) (1 - f_1(E_z + E_r)) dE_r. \quad (2.4)$$

Очевидно, что общий поток электронов N через потенциальный барьер есть $N = N_1 - N_2$.

Обозначим:

$$\xi_1(E_z) = \frac{me}{2\pi h^3} \int_0^\infty f_1(E) (1 - f_2(E + eV)) dE, \quad (2.5)$$

$$\xi_2(E_z) = \frac{me}{2\pi h^3} \int_0^\infty f_2(E + eV) (1 - f_1(E)) dE,$$

$$\xi_1(E_z, eV) = \xi_1 - \xi_2 = \frac{me}{2\pi h^3} \int_0^\infty f_1[(E) - f_2(E + eV)] dE,$$

Тогда плотность туннельного тока J запишется как

$$J = \int_0^E D(E_z) \xi(E_z, eV) dE_z. \quad (2.6)$$

Таким образом, зависимость туннельного тока J от V при постоянном значении зазора δ_z между остриём и образцом, отражает картину электронных состояний, отвечающих разным энергиям, т. е. энергетическому спектру либо иглы, либо поверхности. Функция $\xi(E_z)$ зависит от плотности заполнения электронных состояний, плоскости фазового пространства, перпендикулярного направлению туннелирования при заданном значении E_z .

По зависимости туннельного тока $J(V)$ при постоянном значении зазора δ_z , между остриём и образцом, можно вычислить плотность электронных состояний:

$$\frac{dJ}{d(eV)} \propto \xi(\mu - eV). \quad (2.7)$$

Контакт металл-полупроводник

Свободные электроны в твердом теле движутся, совершая хаотическое тепловое движение. Самые быстрые (обладающие наибольшей энергией) электроны могут покинуть пределы твердого тела, затратив часть своей энергии на совершение работы выхода A . Допустим, что в паре «металл-полупроводник» работа выхода для металла выше, чем для полупроводника $A_M > A_{II}$. В этом случае электроны легче переходят из полупроводника в металл, чем наоборот. Тогда часть электронов перейдет из полупроводника в металл. В приграничном слое полупроводника возникнет область пространственного заряда, обедненная свободными носителями заряда (электронами), и между контактирующими телами появится контактная разность потенциалов (около 0,2...0,4 В).

Диаграмма для контакта «металл-п-полупроводник» при $A_M > A_{II}$ показана на рисунке 2.3. В отсутствие внешнего напряжения (равновесное состояние, рисунок 2.3, а) уровни Ферми в металле и полупроводнике совпадают.

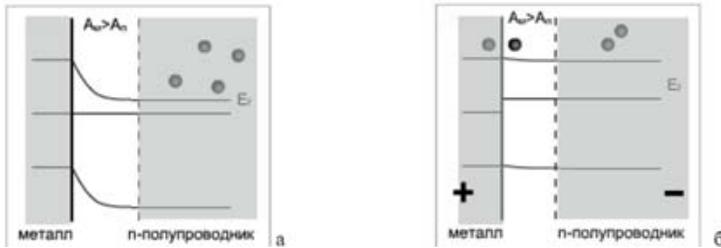


Рисунок 2.3 – Энергетические диаграммы контакта «металл-полупроводник» при $A > A_{II}$ (прямое смещение)

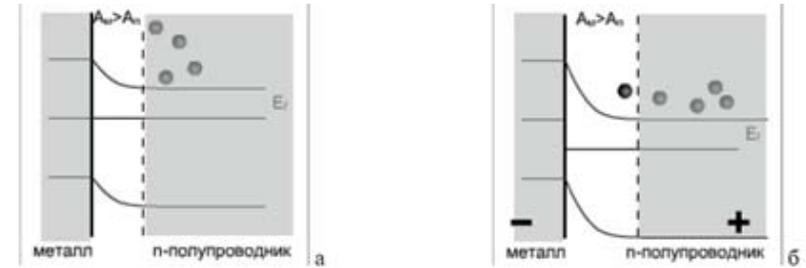


Рисунок 2.4 – Энергетические диаграммы контакта «металл-полупроводник» при $A > A_{II}$ (обратное смещение)

Если приложить к контакту внешнее напряжение таким образом, чтобы на металле был «+», а на полупроводнике «-», созданное им внешнее электрическое поле, направленное противоположно контактному полю, будет смещать электроны в полупроводнике к контакту. В результате потенциальный барьер для электронов понизится, через контакт потечет ток (рисунок 2.4, б). Говорят, что контакт смещен внешним напряжением в прямом направлении. Посмотрим, какой будет при этом зависимость тока от приложенного напряжения (вольт-амперная характеристика – ВАХ).

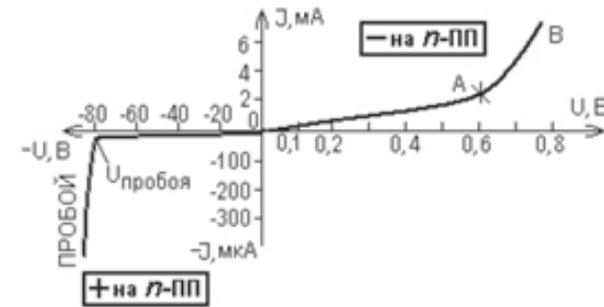


Рисунок 2.5 – Вольт-амперная характеристика

В области малых напряжений энергия электрического поля затрачивается, в основном, на компенсацию контактного электрического поля и понижение потенциального барьера. Поскольку при этом лишь малая часть носителей заряда обладает энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера, то сопро-

тивление контакта еще велико, ток через контакт незначительный; соответствующий этой ситуации участок [0A] прямой ветви ВАХ имеет слабый наклон. При дальнейшем увеличении напряжения энергия электронов оказывается достаточной для преодоления потенциального барьера и ток резко возрастает (участок АВ на ВАХ).

Изменим теперь полярность прикладываемого к контакту «металл-полупроводник» напряжения так, чтобы на металле был «-», а на полупроводнике – «+». В этой ситуации электроны вытягиваются из области пространственного заряда, ее сопротивление увеличивается. Потенциальный барьер возрастает, поскольку электрическое поле внешнего источника складывается с контактным полем, препятствующим переходу основных носителей заряда, и, вследствие этого, ток через контакт ничтожно мал. Только при достаточно большом напряжении, когда разогнанные в сильном электрическом поле свободные электроны начнут «выбивать» электроны из химических связей атомов, ток может резко возрасти за счет лавинообразного увеличения числа носителей заряда. Такая ситуация называется «пробоем» и приводит к тепловому разрушению полупроводникового кристалла (рисунок 2.5).

Если работа выхода металла меньше, чем полупроводника, то энергетические зоны в области пространственного заряда изогнутся вниз (рисунок 2.6), то есть энергия дна зоны проводимости и потолка валентной зоны вблизи контакта уменьшаются. В полупроводнике n-типа при этом образуется обогащенный электронами слой с пониженным сопротивлением. ВАХ контакта в этом случае будет подчиняться закону Ома (прямая линия), а сам контакт называется омическим.



Рисунок 2.6 – Энергетические диаграммы контакта «металл-полупроводник» $A < A_{mp}$ (прямое смещение)

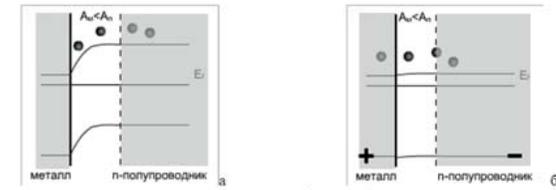


Рисунок 6
Энергетические диаграммы контакта «металл-полупроводник» $A_m < A_n$ (прямое смещение)

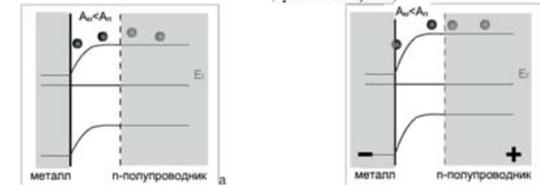


Рисунок 2.7 – Энергетические диаграммы контакта «металл-полупроводник» при Амр (обратное смещение)

Форма потенциального барьера на контакте «металл-полупроводник» была рассчитана германским физиком В. Шоттки, поэтому эти структуры получили название диодов Шоттки.

С помощью СТМ можно снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации вольт-амперных характеристик туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура. На СТМ изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается; к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом.

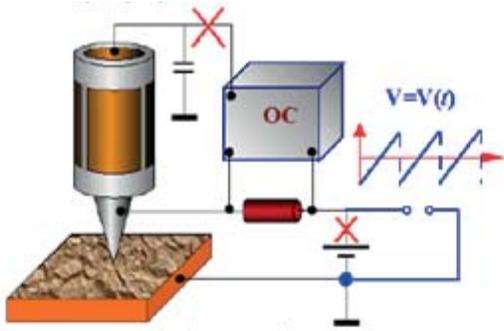


Рисунок 2.8 – Схема регистрации ВАХ туннельного промежутка СТМ

В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая вольт-амперная характеристика получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

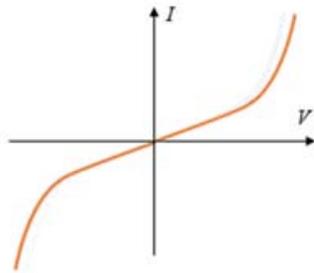


Рисунок 2.9 – ВАХ – металл-металл

Если для контакта металл-полупроводник рассматривать не только зависимость туннельного $I(V)$, но и характер зависимости и её производной $\frac{dI}{d(eV)}$, то можно получить распределение энергетических уровней с атомарным разрешением. Это позволяет судить о типе проводимости, в частности, для полупроводников – установить валентную зону, зону проводимости, примесную зону.

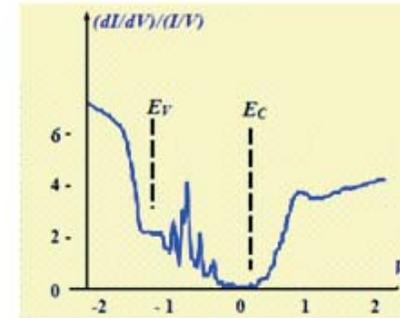


Рисунок 2.10 – Туннельный спектр образца GaAs

Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а также идентифицировать спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны полупроводников.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Шаг 1. Установите новый зонд в держатель микроскопа так, как это описано в лабораторной работе №1.

Шаг 2. Возьмите пинцетом кубик с образцом за выступающий из кубика винт. Поставьте кубик образцом к зонду таким образом, чтобы образец не касался зонда, как показано на рисунке 2.11. Затем аккуратно придвиньте кубик с образцом к зонду таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 2–3 мм.



Рисунок 2.11 – Установка кубика

Шаг 3. Включите микроскоп, запустите программу. Перед началом подвода необходимо перейти в режим цифровой петли, нажав кнопку в панели инструментов, как это показано на рисунке.

Шаг 4. Осуществить автоматический подвод образца, нажав кнопку на панели инструментов.

После завершения подвода посмотрите на индикатор рельефа ZFollow – он должен быть заполнен примерно до половины; если он пуст, то подвиньте бегунок вверх – через несколько секунд индикатор должен заполниться до половины. Если индикатор рельефа заполнен полностью, то зонд коснулся поверхности исследуемого объекта. В этом случае необходимо сменить зонд и начать работу сначала.

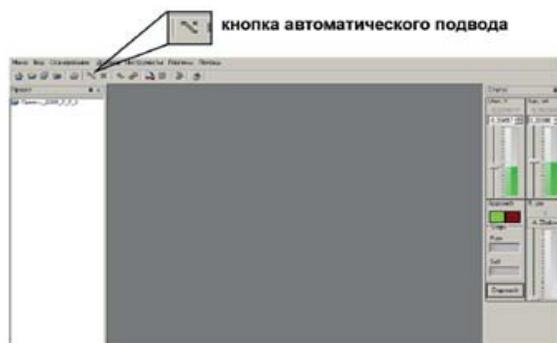


Рисунок 2.12 – Окно программы

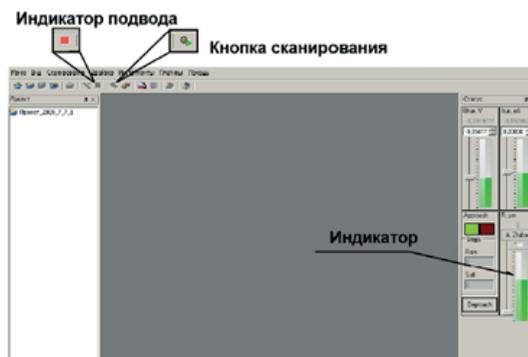


Рисунок 2.13 – Окно программы

Шаг 5. После окончания процесса подвода зонда запустите процесс сканирования, нажав на кнопку сканирования. Появится окно настроек сканирования, в котором можно задавать различные параметры сканирования. Задать: Канал – R (сканирование рельефа), Количество измерений в точке – 3, Скорость сканирования – 4000, Режим – постоянного тока, Разрешение скана – 128×128, Начальная точка X и Y – 0, X Размер и Y размер – 5 мкм. Убедившись, что все настройки выбраны верно, нажать кнопку Сканировать в нижней части окна – запустится процесс сканирования выбранной области поверхности.

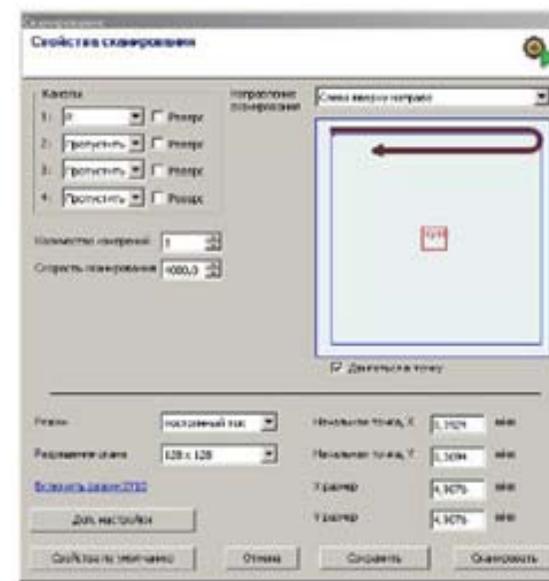


Рисунок 2.14 – Окно сканирования

Шаг 6. После окончания процесса сканирования в рабочей панели под надписью ScanTemplate появится новая строчка – default_R. На ней необходимо нажать правой кнопкой мыши и из выпадающего меню выбрать Трансформировать. Появится окно результатов сканирования. Сохранить полученное изображение, выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

В окне результатов сканирования находится прямоугольная панель с инструментами. Выбрать инструмент Измерение спектров и указать точку на скане. В открывшемся окне выбрать в качестве Канала R (рельеф), Развертка – $U_{\text{тун}}$ и нажать кнопку Пуск. После получения кривой нажмите Сохранить и закрыть окно с графиком. Сделать несколько измерений в разных точках образца.

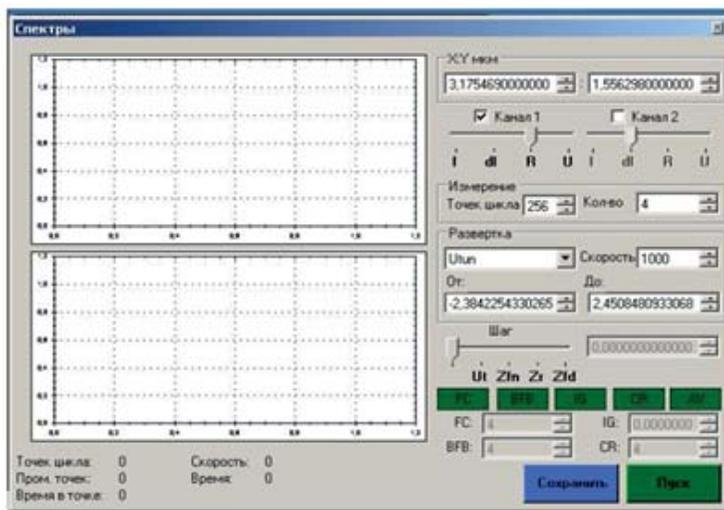


Рисунок 2.15 – Определение спектров

Шаг 7. Для того чтобы получить вольт-амперную характеристику, необходимо отключить обратную связь цифровой петли. Это можно сделать, нажав кнопку BFB. Затем, активизировав инструмент Измерение спектров, нажать на произвольную точку отсканированной поверхности. В появившемся окне в качестве Канала задать I, а Развертку выбрать по $U_{\text{тун}}$. Нажать кнопку Пуск. Сохраните полученную кривую и сделайте еще несколько измерений в разных точках образца. Сделать выводы по полученным данным.

Завершение процесса. Откройте шторку манипулятора, аккуратно отодвиньте кубик с образцом от зонда пинцетом, затем извлеките кубик из манипулятора. Закройте окно программы, выключите компьютер и блок управления микроскопа.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Цель работы, используемые материалы и оборудование.
2. Краткий конспект теоретической части.
3. Вольт-амперные характеристики на миллиметровой бумаге.
4. Ответы на контрольные вопросы.
5. Выводы по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое уровень Ферми?
2. От каких параметров зависит вольт-амперная характеристика металл-металл?
3. Какие процессы происходят в контакте металл-полупроводник, вольт-амперная характеристика контакта металл-полупроводник?
4. Что такое диод Шоттки?
5. Какие вольт-амперные характеристики мы получаем при помощи СТМ?
6. По какой характеристике мы можем установить валентную зону, зону проводимости, примесную зону для контакта металл-полупроводник?
7. Опишите схему получения вольт-амперной характеристики при помощи СТМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Калашиников. С.Г.* Электричество. М.: Физматлит, 2003. 624 с.
2. *Бурштейн Э., Лундквист С.* Туннельные явления в твердых телах // М.: МИР, 1973.
3. *John G. Simmons // J. Appl. Phys.* 1963. V. 34, p. 1793.
4. *John G. Simmons // J. Appl. Phys.* 1963. V. 34, p. 238.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: Приобрести практические навыки по исследованию процесса коррозии с помощью сканирующего туннельного микроскопа, ознакомиться с видами и типами коррозионного разрушения материалов.

Оборудование и материалы:

Сканирующий туннельный микроскоп «Умка», набор образцов (образцы были подвергнуты обработке в камере солевого тумана, см. таблицу 3.1), зонд, персональный компьютер.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Коррозионное разрушение металлов

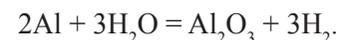
При эксплуатации металлических конструкций и узлов всегда присутствуют вещества, которые, взаимодействуя с металлами, постепенно их разрушают. В основе этого взаимодействия лежат химические и электрохимические реакции, а иногда и механическое воздействие среды на работающие детали. Самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в агрессивной среде называют коррозией. В результате коррозии ухудшаются рабочие характеристики материалов, а узлы, подверженные коррозии, могут выйти из строя.

Коррозия железа может быть описана упрощенным уравнением:



Гидратированный оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и является тем, что называют ржавчиной. Это рыхлый порошок светло-коричневого цвета. Многие металлы при коррозии покрываются плотной, хорошо скрепленной с металлами оксидной пленкой, которая не позволяет кислороду воздуха и воде проникнуть в более глубокие слои

и потому предохраняет металл от дальнейшего окисления. Например, алюминий – очень активный металл и теоретически с водой должен был бы взаимодействовать в соответствии с уравнением:



Однако его поверхность покрывается плотной пленкой оксида Al_2O_3 , которая защищает металл от воздействия воды и кислорода. По этой причине вода в алюминиевом чайнике при нагревании кипит, но не действует на металл, и потому чайник служит довольно долгое время. Коррозия подразделяется на химическую, и электрохимическую.

Химическая коррозия

Кислород воздуха взаимодействует с поверхностным слоем металла, при этом образуется оксидная пленка. Пленка может быть прочной и препятствовать дальнейшему процессу коррозии (например, пленка на поверхности алюминия или цинка). Примерами химической коррозии являются реакции металлов с кислородом, хлором, оксидами серы. Протекающие при химической коррозии окислительно-восстановительные процессы осуществляются путем непосредственного перехода электронов на окислитель. В результате такой коррозии сильно разрушаются многие важные детали инженерных конструкций (газовые турбины, сопла ракетных двигателей, арматура печей и т. д.).

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия происходит в среде, в которой протекает ток. Коррозионное разрушение металла в растворах электролитов можно рассматривать как результат работы большого количества микроскопических гальванических элементов, у которых катодами служат посторонние примеси в металле, а анодом сам металл. По такому механизму корродируют металлы в контакте с растворами электролитов (морская вода, растворы кислот, щелочей, солей).

Электрохимическая коррозия бывает следующих видов:

1. *Коррозия* в электролитах: коррозия в природных водах, а также в различных жидких средах, в том числе в расплавленных солях и щелочах. В зависимости от характера среды различают кислотную, щелочную, солевую и морскую коррозии.

2. *Почвенная коррозия* – воздействие на металл грунта, который рассматривается как электролит. Характерной особенностью подземной коррозии является маленькая скорость подвода кислорода и линейная зависимость скорости коррозии от концентрации кислорода.

3. *Атмосферная коррозия* – коррозия металлов в условиях атмосферы, а также любого влажного газа. Особенностью атмосферной коррозии является сильная зависимость ее скорости и механизма от толщины слоя влаги на поверхности металла или степени увлажнения образовавшихся продуктов коррозии. Самыми распространенными коррозионно-активными агентами в атмосфере являются хлориды и сернистый газ. Простейшей защитой от атмосферной коррозии служит нанесение лакокрасочных покрытий.

4. *Коррозия в условиях механической нагрузки* или периодического воздействия дополнительного фактора. Этому типу разрушения подвергаются инженерные сооружения, а также подвижные узлы и детали механизмов. Одним из подвидов коррозии в условиях механической нагрузки является коррозионная кавитация – разрушение металла, вызванное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды. По такому механизму корродируют лопасти гребных винтов кораблей. Фреттинг-коррозия – это коррозия металлов при колебательном перемещении двух находящихся в агрессивной среде поверхностей относительно друг друга (например, разрушение двух поверхностей металлических деталей машины, плотно соединенных болтами, в результате вибрации в окислительной среде).

Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды, называют продуктами коррозии. Продукты коррозии могут оставаться на поверхности металла в виде оксидных пленок, окалины или ржавчины. В зависимости от степени их адгезии с поверхностью металла наблюдаются различные случаи. Например, ржавчина на поверхности железных сплавов образует рыхлый слой, процесс коррозии распространяется далеко вглубь металла и может привести к образованию сквозных язв и свищей. Напротив, при окислении алю-

миния на поверхности образуется плотная сплошная пленка оксидов, которая предохраняет металл от дальнейшего разрушения.

Методы защиты от коррозии

Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах.

Методы, которые реализуются до начала эксплуатации детали (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий). Методы, которые реализуются в процессе эксплуатации. Например, пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение специальных добавок-ингибиторов.

Применяются следующие основные решения защиты металлических конструкций от коррозии:

1. Лакокрасочные покрытия.

2. Обработка агрессивной среды (нейтрализация или обескислороживание коррозионных сред, а также применение различного рода ингибиторов коррозии).

3. Электрохимическая защита металлов:

3.1. Катодная защита: защищаемое изделие подключается в качестве катода к внешнему источнику тока. В качестве анода используются вспомогательные инертные электроды.

3.2. Протекторная (гальваническая) катодная защита: в паре с защищаемым металлом работает более электроотрицательный металл (выступает в роли анода).

3.3. Принцип ингибиторной защиты: введение в агрессивную среду специально подобранных соединений – ингибиторов. Ингибиторы коррозии – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия.

4. Переход от металлических к химически стойким материалам (пластические высокополимерные материалы, стекло, керамика и др.).

Какова же причина разрушения металлов? Все они, за исключением золота, серебра и платины, встречаются в природе в виде соединений, которые образуют минералы и горные породы. Существование металлов в свободном состоянии энергетически менее выгодно. Чтобы получить их в чистом виде, необходимо затратить энергию, в основном тепловую (рисунок 3.1). Из естественного природного состояния их переводят в металлическое. Металлы, корродируя, возвращаются в энергетически выгодное состояние оксидов.

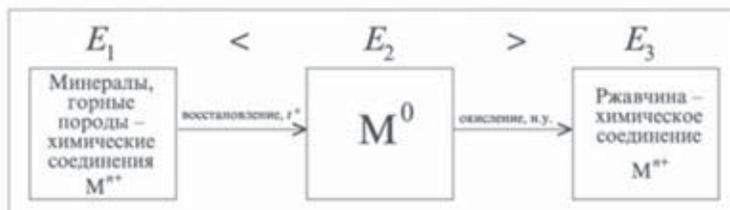


Рисунок 3.1 – Схема изменения энергии при получении металлов и при коррозии

Испытания в камере солевого тумана

Камера солевого тумана используется для определения эрозионного качества поверхности материала. Она воспроизводит ускоренное разрушение материалов (в сравнении с разрушением в естественной среде). Испытания предполагают воздействие на образцы солевым туманом 5 %-ной концентрации при температуре 35 °С. Строение камеры представлено на рисунке 3.2. Процесс обработки образцов в камере солевого тумана состоит из нескольких стадий:

1. Сжатый воздух по пути к форсункам увлажняется.
2. Форсунки распыляют раствор, создавая в камере солевой туман.
3. Нагреватель поддерживает заданную температуру внутри камеры.
4. Стадия сушки: воздушный нагреватель поддерживает заданную температуру воздуха. Температура внутри камеры контролируется установленным в ней датчиком. Влажность в камере понижается, что обеспечивает сушку образца.

5. Стадия 100 %-ной влажности: в камеру поступает пар от нагретой воды. Нагреватель парогенератора поддерживает заданную температуру воды.

6. Выдержка: на этой стадии не производится никаких действий, связанных с изменением влажности. Образцы просто выдерживаются при комнатной температуре.



Рисунок 3.2 – Строение камеры солевого тумана

Системы для испытаний на коррозионную стойкость применяются в:

- автомобильной промышленности,
- аэрокосмической промышленности,
- судостроительной промышленности,
- оборонной промышленности,
- металлургической промышленности,
- электротехнической промышленности,
- технологии сварки,
- технологии нанесения покрытий,
- химической промышленности,
- лакокрасочной промышленности,
- нефтегазовой промышленности,
- часовой и ювелирной промышленности,
- научно-исследовательских институтах и научных центрах,
- центрах испытания материалов.

Изучение процессов коррозии методом СЗМ

Методы сканирующей зондовой микроскопии широко применяются при изучении процесса коррозии материалов, а также при проведении испытаний на коррозионную стойкость образцов. Изображения, полученные на СТМ или АСМ, дают информацию о скорости роста слоя коррозии, о его пористости, направлении роста и других характеристиках. Существует большое количество методов исследования процесса коррозии металлов. Однако метод сканирующей зондовой микроскопии позволяет наблюдать и контролировать коррозионное разрушение металла непосредственно в ходе самого процесса. Основное преимущество использования СТМ «Умка» перед АСМ заключается в том, что помимо информации о рельефе и внешнем виде корродирующей поверхности, можно получить информацию по спектральным характеристикам поверхности материала.

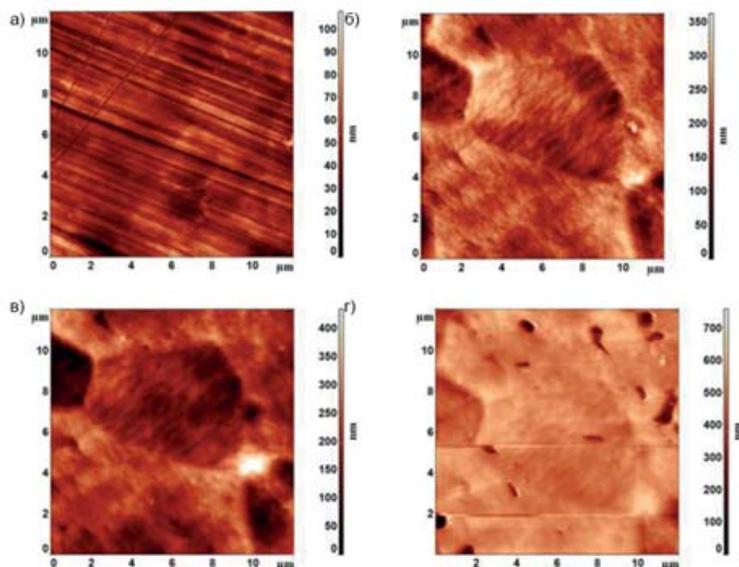


Рисунок 3.3 – Наблюдение за процессом коррозии стали
а – в начале испытания; б – через 30 минут;
в – через 1 час; г – через 2 часа

Контроль структуры получаемых осадков очень удобно осуществлять с помощью сканирующей зондовой микроскопии. На представленных ниже фотографиях (рисунок 3.3) поверхности стали 12X17H10T, корродирующей в растворе H_2SO_4 , виден характер коррозии и ход процесса. На рисунках видно, что коррозия происходит по всей поверхности, в первый час наблюдается образование очагов язвенной коррозии (диаметр очагов существенно превышает их глубину), в дальнейшем на поверхности стали образуется питтинг (точечная коррозия), которому подвержены многие пассивирующиеся металлы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Шаг 1. Необходимо установить «свежий» зонд в сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) «Умка». Для этого откройте шторку на манипуляторе, сдвинув ее влево. Аккуратно возьмите зонд пинцетом и вставьте его в трубочку – держатель зонда в манипуляторе, как это описано в работе №1.

Шаг 2. Включить питание блока управления микроскопа, включить компьютер. Открыть программу STM, в разделе меню Драйвера выбрать соответствующий драйвер (umka_new).

Шаг 3. Из прилагаемого набора образцов выбрать образцы для данной лабораторной работы. Смотреть образцы следует в порядке возрастания времени пребывания образца в камере солевого тумана (см. таблицу 3.1): от 1 до 4 номера.

Таблица 3.1 – Время выдержки образцов в камере солевого тумана

Номер образца	Время выдержки, минут
1	Нет
2	30
3	60
4	120

Таблица 3.2 – Параметры выдержки образцов в камере солевого тумана

Параметр	Значение
Температура	350 °C
Атмосфера	Пары соли
Состав атмосферы	НС1

Шаг 4. Возьмите пинцетом кубик с образцом за выступающий из кубика винт. Поставьте кубик образцом к зонду таким образом, чтобы образец не касался зонда, как показано на рисунке 3.4. Затем аккуратно придвиньте кубик с образцом к зонду, таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 2–3 мм.

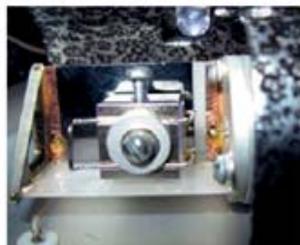


Рисунок 4.4 – Установка кубика

Шаг 5. Закройте шторку на манипуляторе и запустите процедуру автоматического подвода в программе STM, нажав на кнопку подвода (рисунок 3.5).

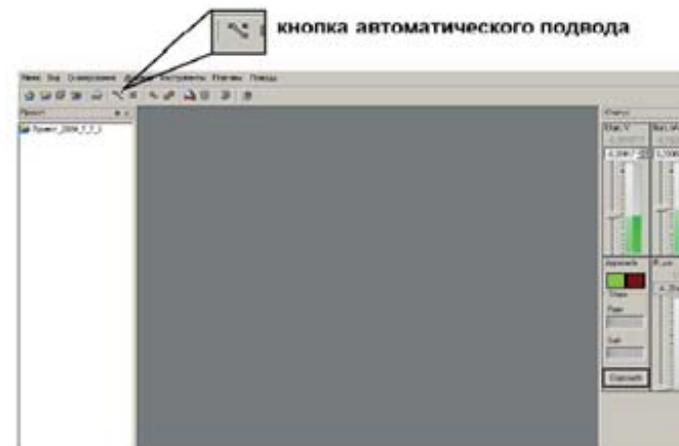


Рисунок 3.5 – Кнопка подвода образца

Шаг 6. После окончания процедуры подвода (раздастся звуковой сигнал, погаснет индикатор подвода, и станет доступна кнопка сканирования). Посмотрите на индикатор рельефа ZFollow – он должен быть заполнен примерно на половину, если он пуст, то подвиньте бегунок вверх.

Шаг 7. После окончания процесса подвода зонда, запустите процесс сканирования, нажав на кнопку сканирования. Появится окно настроек сканирования. Необходимо в графе Канал значение R (сканирование рельефа), Количество измерений и Скорость сканирования можно задать произвольно (рекомендуется: скорость сканирования 4000, количество измерений в точке 3). Убедитесь, что в графе Режим выбран режим постоянного тока, а Разрешение скана имеет значение 128×128. Начальная точка X и Y должны равняться нулю, а X Размер и Y размер – 5 мкм. Эти значения можно установить так же, выбрав соответствующую область с помощью перемещения синего квадрата. Убедившись, что все настройки выбраны верно, нажать кнопку «Сканировать» в нижней части окна. Запустится процесс сканирования выбранной области поверхности (рисунок 3.6).

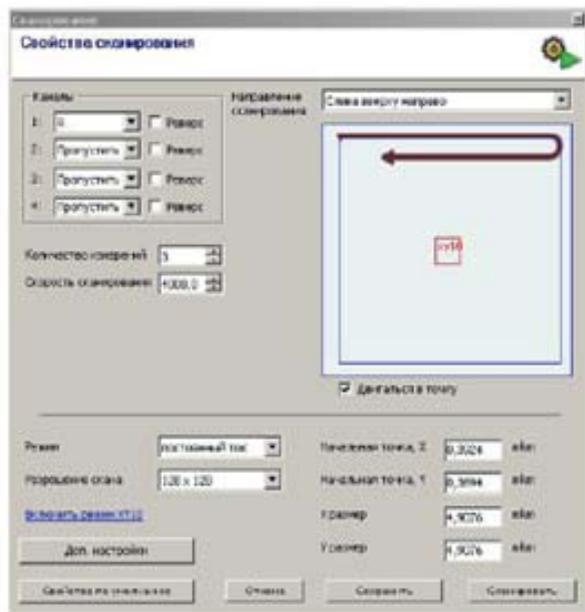


Рисунок 3.6 – Параметры сканирования

Шаг 8. После окончания процесса сканирования в рабочей панели под надписью ScanTemplate появится новая строка – default_R. На ней необходимо нажать правой кнопкой мыши и из выпадающего меню выбрать Трансформировать. Появится окно результатов сканирования. Сохранить полученное изображение, выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

Шаг 9. В окне результатов сканирования находится прямоугольная панель с инструментами. Выбрать инструмент Профили и провести горизонтальную линию. Нажав правую кнопку мыши выбрать команду Показать профиль. В открывшемся окне будет показан профиль сечения по выделенной линии. На полученном профиле необходимо найти самую глубокую впадину и самый высокий выступ, а затем измерить перепад высоты между ними. Для этого выдвинуть по бокам графика два ползунка (рисунок 3.7) и записать полученное значение.

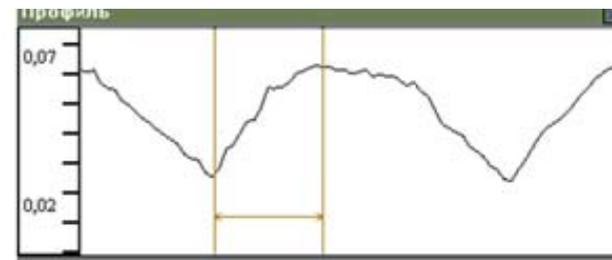


Рисунок 3.7 – Изображение профиля поверхности образца

Шаг 10. Выбрать инструмент Эллиптическое выделение. С его помощью определить площадь пятен коррозии: выделить пятно и, нажав правую кнопку мыши, записать полученное значение. Определить степень поражения поверхности металла коррозией пятнами. Данная величина определяется в процентах согласно формуле:

$$G = \frac{\sum_{i=1}^n S_i}{S} \cdot 100,$$

где S_i – площадь i -го пятна, m^2 ; n – количество пятен; S – площадь поверхности образца, m^2 (в данной работе размер максимального скана составляет 3×3 мкм).

S	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	G

Сравнить данные для всех образцов.

Шаг 11. Закрыть окно профиля. Подвести указатель мыши к строчке scan в левой части окна программы. Нажать правую кнопку и выбрать Открыть с помощью мыши, а затем Редактор 3D. В новом окне появится отсканированная поверхность диска в виде трехмерного изображения. С помощью мыши найти наиболее удачное и информативное положение изображения, при необходимости использовать Фильтры (медианная фильтрация

или усреднение). Сохранить полученное изображение, выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

Шаг 12. На отсканированном изображении выбрать наиболее характерный участок и пересканировать его еще раз, но уже с большим увеличением. В окне результатов сканирования находится прямоугольная панель с инструментами. Выбрать инструмент Прямоугольное выделение, выделить фрагмент изображения и, нажав правой кнопкой мыши, выбрать команду Сканировать выделенный регион. Появится окно настроек сканирования. Необходимо в графе Канал значение R (сканирование рельефа), Количество измерений – не менее 3, Скорость сканирования – 5000. Убедитесь, что в графе Режим выбран режим постоянного тока, а Разрешение скана имеет значение 128×128. Расположение области сканирования будет выбрано автоматически, и менять его не нужно. Нажать кнопку Сканировать. Полученный результат сохранить так же, как описано в шаге 8. Аналогично рассмотреть оставшиеся образцы. Согласно таблице в **Приложении 1** определить, какому типу коррозии относится данный процесс.

Завершение процесса. Откройте шторку манипулятора, аккуратно отодвиньте кубик с образцом от зонда пинцетом, затем извлеките кубик из манипулятора. Закройте окно программы, выключите компьютер и блок управления микроскопа.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Цель работы, используемое оборудование и материалы.
2. Краткий конспект теоретической части.
3. Описание образцов, полученные на СТМ Умка изображения.
4. Изображение профилей и значение размера поражения материала коррозией.
5. Определение показателя коррозии.
6. Ответы на контрольные вопросы.
7. Выводы по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Природа коррозии металлов.
2. Принцип действия, назначение камеры солевого тумана.
3. Способы защиты от коррозии.
4. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости металлов и сплавов.
5. Определение показателя коррозии – «коррозии пятнами» при помощи НТК – Умка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Межгосударственный стандарт «Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости» ГОСТ 9.908–85.
2. *Clavilier J., Armand D., Sun S.G., Petit M.* // J. Electroanal. Chem. 205 (1986). P. 267.
3. *Clavilier J.* Interfacial Electrochemistry. Theory, Experimental, and Applications / Ed. A. Wieckowski, N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1999.
4. *Rudnev A.V., Molodkina E.B., Danilov A.I., Polukarov Yu.M., Feliu J.* // Rus. J. Electrochem. 42 (2006). P. 381.
5. *Danilov A.I., Molodkina E.B., Rudnev A.V., Polukarov Yu.M., Feliu J.* Electrochim. Acta 50 (2005). P. 5032.
6. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии / под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336 с.
8. Межгосударственный стандарт. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. ГОСТ 9.908–85. М.: ИПК изд-во стандартов, 1999.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ДИНАМИЧЕСКАЯ СИЛОВАЯ ЛИТОГРАФИЯ КАК СРЕДСТВО МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦА

Цель работы: получить практические навыки в области динамической силовой литографии. Определить возможности метода при создании микроструктур на полимерной поверхности.

Оборудование и принадлежности:

1. Прибор НУК « Умка».
2. Образец для динамической силовой литографии в виде фрагмента компакт диска без записи информации со снятым защитным слоем.

Содержание работы

Зондовая литография – один из новых методов локальной модификации поверхности с нанометровой точностью. Переход на наноуровень пространственного масштаба необходим для создания квантовых и одноэлектронных приборов, являющихся основой микро- и нанoeлектроники ближайшего будущего.

В зондовой литографии используют различные варианты локального воздействия на поверхность с помощью электрических токов большой плотности и электрических полей большой напряженности, механического давления, селективного оксидирования.

Сканирующая силовая литография (процарапывание)

В этом типе литографии зонд ССМ сканирует поверхность в контактном режиме и удаляет материал с поверхности в местах, определенных данными изображения. При этом позади острия остаются борозды, похожие на след, оставляемый плугом на земле. Конечно, при работе с твердыми поверхностями этот метод приводит к быстрому разрушению зонда.

Динамическая силовая литография

В этом типе литографии зонд сканирует поверхность в «полуконтактном» силовом режиме, а модификация поверхности происходит в заданных точках вследствие силового воздействия

колеблющегося зонда. Кратковременное «укалывание» поверхности защищает зонд от быстрого разрушения.

Сканирующая туннельная литография

В этом типе литографии зонд сканирует поверхность с использованием СТМ метода постоянного тока. В заданных точках происходит воздействие на поверхность либо путем вдавливания острия в поверхность, либо путем подачи импульсов тока. В первом случае на поверхности образуются вдавливания, но острие может быть разрушено. Подача импульсов тока – более щадящий для зонда режим. При этом участки поверхности в области контакта могут плавиться и испаряться. Зонд СТМ может перемещать частицы материала по поверхности образца, либо удалять их оттуда, манипулировать большими молекулами и даже отдельными атомами. Контролируемое выполнение таких операций существенно расширяет возможности зондовой литографии.

Локальное анодное оксидирование с использованием ССМ

В этом виде литографии изменяется не только рельеф образца, но и локальные электрофизические свойства его поверхности. Например, при подаче напряжения на проводящий зонд, на поверхности образца может начаться электрохимический процесс, и металлический слой под зондом начнет окисляться. Этот метод используется на воздухе, когда зонд и поверхность материала покрыты тонким слоем абсорбированной воды. Когда зонд приближается достаточно близко к поверхности образца, эти абсорбированные слои соприкасаются, и вследствие капиллярного эффекта между острием и образцом возникает водяная перемычка. Таким образом, при подаче напряжения возникает электрохимическая реакция между зондом и поверхностью образца в водной среде. Если поверхность имеет положительный заряд, а острие – отрицательный, то они будут электрохимически взаимодействовать соответственно как анод и катод, непосредственно под острием начнет расти оксидный слой. Для этого типа литографии в качестве данных может быть использовано растровое полутоновое изображение. Разница между наибольшим и наименьшим возможным напряжением на образце делится пропорционально в соответствии с наибольшим и наименьшим значениями яркости на

исходном изображении, и в соответствии с этим будет меняться высота анодного оксидного слоя на поверхности образца, формируя на ней топографический контраст.

Задание

Получить методом динамической силовой литографии тестовое черно-белое изображение.

Исследовать зависимость характера модификации поверхности от величины силового воздействия на образец в процессе литографии.

Методические указания

1. Для выполнения режима силовой динамической литографии необходимо предварительно ознакомиться с главами Руководства пользователя.

2. Установить образец и затем установить зонд, выполняя действия, описанные в Руководстве пользователя (глава II, C, D, E).

3. Выполнить действия по подготовке к сканированию в конфигурации CSM (в соответствии с Главой А части III в Руководстве пользователя):

- а) предварительный подвод;
- б) поиск резонанса и установка рабочей частоты;
- в) захват взаимодействия.

4. Открыть окно процедуры сканирования. Выполнить сканирование участка поверхности образца с визуализацией рельефа, чтобы убедиться, что поверхность на участке, где будут проводиться литография, достаточно ровная и не содержит резких перепадов и существенных дефектов.

5. После этого с помощью кнопки SetInteraction в верхней панели окна Scanning вызвать операцию установки взаимодействия. Выполнить «Спектроскопию» в текущей точке поверхности образца (рисунок 4.1) и провести оценку расстояния между зондом и образцом, руководствуясь рекомендациями, приведенными в пункте «Спектроскопия» главы А части III Инструкции пользователя, либо воспользовавшись справочной системой программы.

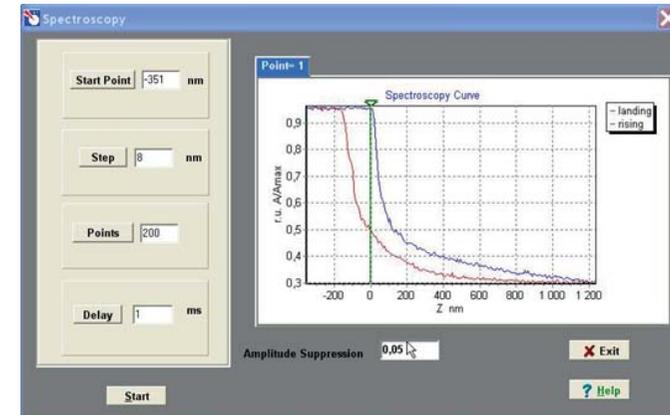


Рисунок 4.1 – Окно режима выполнения силовой спектроскопии в точке контакта

6. Оценка расстояния между зондом и образцом.

7. Начать выполнять процедуру Литографии (рисунок 4.2), для этого выбрать закладку Lithography правом поле окна Scanning. Установить величину взаимодействия Action на 10 % больше, чем полученный результат оценки расстояния между зондом и образцом.

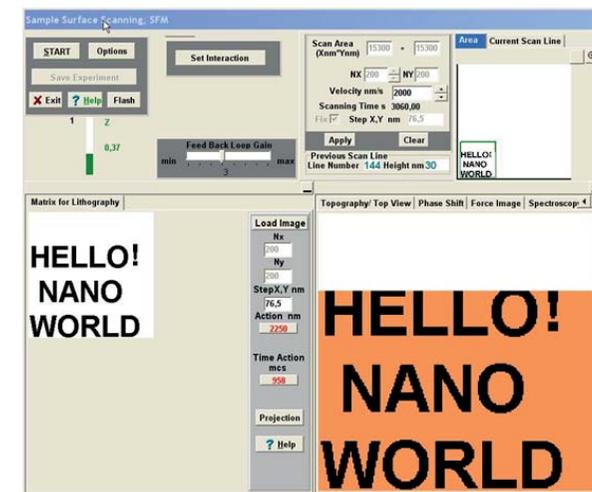


Рисунок 4.2 – Выполнение режима литографии

8. Ввести тестовое изображение-шаблон из файла. Изображение должно быть сформировано в одном из стандартных редакторов изображений, иметь две градации цвета, и сохранено в формате .BMP. Для первого выполнения работы рекомендуется использовать файл NanoWorld.bmp (он находится в каталоге NanoEducator\Work).

9. Выполнить процедуру литографии в соответствии с указаниями, приведенными в описании этой процедуры в Руководстве, либо в справочной системе программы.

10. Перейти к процедуре определения рельефа поверхности (Topography) (рисунок 4.3) и получить изображение рельефа участка, на котором была выполнена литография. Запомнить полученное изображение.

11. Выполнить действия, описанные в пунктах 6–9, изменяя величину воздействия при литографии Action, и время воздействия TimeAction. Каждый раз проводить литографию на новом участке поверхности образца.

12. Сравнить полученные изображения. Провести сечения изображений и определить глубину литографии при различных величинах силового воздействия и различных временах воздействия на образец.

13. Выбрать оптимальную величину и время воздействия и выполнить литографию авторского изображения, подготовленного с помощью графического редактора и сохраненного в формате *.BMP.

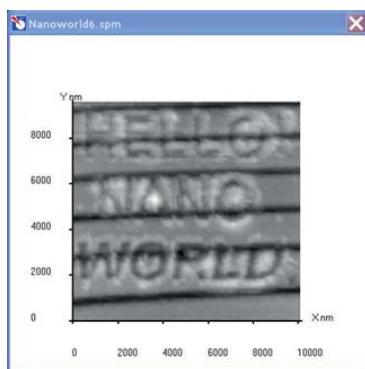


Рисунок 4.3 – Изображение рельефа участка поверхности лазерного диска, на котором была выполнена литография

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое зондовая литография?
2. Назовите некоторые виды зондовой литографии и расскажите, каким образом осуществляется модификация поверхности?
3. Расскажите об особенностях динамической силовой литографии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Биннинг Г., Ропер Г.* Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности // Нобелевские лекции по физике. 1996. УФН. Т. 154 (1988). Вып.2. С. 261.
2. *Hartmann U.* An Introduction to Atomic Force Microscopy and Related Methods. TopoMetrix, 1997.
3. *Эдельман В.С.* Сканирующая туннельная микроскопия (обзор) // ПТЭ. 1989. №5. С. 25.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ЗОЛОТА ДО И ПОСЛЕ ОТЖИГА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Цель работы: Изучение тонких пленок металлов; изучение особенностей свойств вещества в тонком слое; изучение методов получения тонких пленок и методов анализа их поверхности.

Оборудование и материалы:

Нанотехнологический комплекс (НТК) «Умка», набор образцов (тонкие пленки золота на подложке из слюды, отожженные при температуре 400, 600, 800 °С, а также один образец в исходном состоянии), зонд, персональный компьютер.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Физика тонких пленок

Методы получения таких пленок весьма разнообразны и основаны, в целом, на процессах химического синтеза из газовой,

или жидкой фаз, термического испарения, ионного или лазерного распыления компонентов. Свойства тонких пленок определяются явлениями и процессами, протекающими на поверхности пленки и на границе раздела пленка–подложка.

Таким образом, свойства пленок и условия их формирования зависят от метода получения и таких характеристик границ раздела, как шероховатость, наличие пор и так далее. Нелинейный характер зависимости скорости роста от времени для пленок наноразмерной толщины заключается, прежде всего, в неравномерном заполнении впадин и выступов рельефа исходной поверхности и более сильном взаимодействии осаждаемого материала с поверхностью на начальной стадии осаждения, чем на последующих стадиях. К важнейшим параметрам при нанесении пленок можно отнести уровень вакуума, скорость осаждения, температуру подложки и ее структуру.

Свойства вещества в тонких слоях

Основное значение, определяющее свойства вещества в тонких слоях, имеют следующие факторы:

- структура слоя;
- структура вещества, образующего слой;
- наличие загрязняющих примесей.

Даже если слой наносится испарением в условиях высокого вакуума (10 мм рт. ст.), объемная концентрация остаточных газов сравнима с концентрацией паров осаждаемого вещества. При давлениях 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. скорость адсорбции остаточных газов может оказаться не только равной, но и значительно большей скорости адсорбции осаждаемого вещества. Согласно кинетической теории газов, количество молекул, ежесекундно падающих на единицу поверхности стенки в условиях термического равновесия равно:

$$N = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

где p – давление газа; m – масса молекулы; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Формирование и структура тонких металлических пленок

Образование слоя происходит согласно следующему правилу: количество атомов металла, аккомодируемых поверхностью, должно превышать количество атомов, адсорбируемых с поверхности. Учитывая существенную зависимость скорости процесса испарения от вероятности соударений мигрирующих по поверхности атомов металла, Я.И. Френкель показал, что для образования металлического покрытия в вакууме необходимо, чтобы плотность атомов в облучаемом атомарном пучке превышала некое критическое значение. Согласно теории Френкеля, отложение слоя начинается только при достижении некоторой критической плотности атомарного пучка. Эта величина зависит от природы материала, от состояния покрываемой поверхности (качества обработки, чистоты, температуры), а также от угла наклона пучка к поверхности и скорости атомов в пучке. В частности, должна существовать критическая температура, выше которой отложение слоя при данной плотности атомарного пучка не происходит.

В процессе формирования покрытий следует различать несколько стадий. На начальной стадии на поверхности появляются изолированные друг от друга атомы, затем возникает двухмерный коллоид, то есть поверхность покрывается изолированными гранулами металла. По мере увеличения количества осаждаемого металла начинается слияние гранул (соответствующая толщина слоя получила название критической). Далее идет формирование трехмерного слоя, и этот процесс сопровождается уплотнением структуры и образованием сплошной пленки.

Поверхностная концентрация центров конденсации и первичные размеры гранул различны для разных металлов. Так, для кадмия и цинка первичные гранулы составляют примерно 20 нм и удалены друг от друга на значительное расстояние, в отличие от золота и серебра.

По характеру образования пленок металлы можно разделить на три группы:

Первая из них – металлы с температурами плавления выше $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (W, Ta, Ir, Co, Rh, а также Ge, Si). Для них характерно образование плотных слоев с малыми гранулами около 1,5 нм.

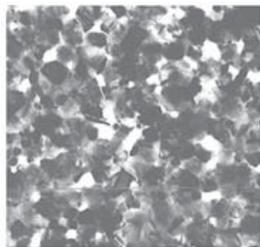


Рисунок 5.1 – Поликристаллическая структура конденсированной пленки иридия

Ко второй группе принадлежат металлы, имеющие температуры плавления 650–1900 °С (Ag, Cu, Ni, Fe, Cr, Mn, Ti, Be, Pb, Sn, Pd, Pt). Для них отчетливо выявляется тенденция к увеличению размера гранул и расстояний между ними.

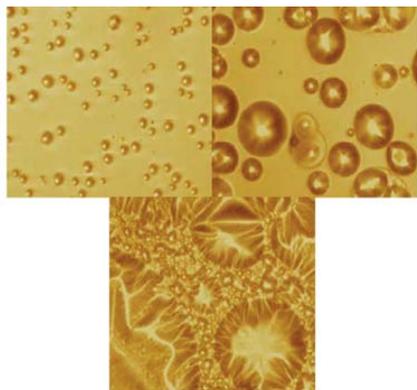


Рисунок 5.2 – Рост тонкой пленки меди

Металлы третьей группы (температура плавления ниже 650 °С), то есть Sb, Bi, Te, Cd, Zn, Mg, In, Tl, образуют гранулы с выраженными кристаллическими структурами и с тенденцией к образованию пластинок параллельно поверхности.

Если рассмотреть структуру вещества, образующего пленку, то в большинстве своем металлы обладают кристаллической

структурой уже в тончайших слоях, то есть, будучи распределенными по поверхности в виде гранул, размеры которых пропорциональны постоянным кристаллической решетки.

Получение пленок золота

В настоящее время в различных областях науки и техники широкое применение находят ультратонкие металлические пленки и многослойные пленочные структуры с наноразмерной толщиной. Это обусловлено тем, что указанные объекты обладают рядом уникальных свойств, не характерных для материалов в массивном состоянии, что вызывает большой интерес к ним со стороны как учёных и исследователей, так и разработчиков аппаратуры. Так, пленки золота, на поверхности которых не образуется слой окисла, находят применение как буферные и защитные слои. Свойство ультратонких пленок золота пропускать более половины падающего оптического излучения при поглощении в 10...20 %, а также высокая работа выхода электронов из золота позволяют использовать их как прозрачные омические контакты для светоизлучающих полупроводниковых структур на основе нитрида галлия.

Большинство используемых пленок золота получается методами термического или электронно-лучевого испарения, магнетронного распыления, катодного распыления. Морфология поверхности пленки золота сильно зависит от метода ее получения. Пленки, полученные методом термического испарения, характеризуются поверхностными неоднородностями высотой до 35 нм и диаметром 30–50 нм. Пленки, полученные методом магнетронного напыления, имеют неоднородности с поперечными размерами 50–70 нм. Пленки, полученные методом катодного напыления, характеризуются неоднородностями различных поперечных размеров с плоской поверхностью. Такая разница в рельефе поверхности связана с различной энергией осаждающихся частиц и, как следствие, различной подвижностью атомов. Если подвижность атомов высокая, то появившиеся первоначально островки пленки объединяются и образуют гладкую сплошную поверхность.

Один из методов получения атомарно гладких пленок золота – нанесение слоя золота на поверхность слюды, которая характери-

зуется наличием больших по площади атомарно гладких участков. Затем полученная пленка отжигается и приклеивается к кремниевой или стеклянной пластинке. После высыхания клея слюда растворяется в тетрагидрофуране. Максимальная высота выступов на рельефе поверхности такой пленки не превышает 4 нм.

Отжиг пленок золота

Исследования контактов до и после отжига показали, что поверхность пленки состояла из плотноупакованных зерен неправильной формы (рисунок 5.3) со средним размером 140 нм.

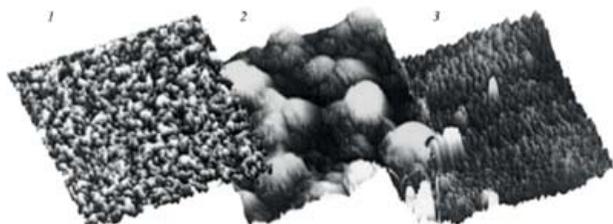


Рисунок 5.3 – Изменение морфологии поверхности пленки при разных температурах отжига: 1– без отжига, 2 – 600 °С, 3 – 800 °С

После отжига при 600 °С наблюдается резкое изменение морфологии поверхности золота. Большинство зерен имеют размер 200 нм, при этом размер отдельных зерен достигает 900 нм и рельеф неоднороден. Предположительно, при этой температуре происходит рекристаллизация пленки золота. Поверхность пленки золота после отжига при 800 °С состоит из гладких, плотно упакованных зерен эллипсообразной формы размерами около 200 нм, ориентированными в одном направлении (рисунок 5.3), на фоне которых наблюдаются вкрапления размерами 1000 нм. Кристаллическая структура пленки золота разрушается, а также происходят изменения механических напряжений в контактных системах, возникающих в процессе напыления пленок. Отжиг при температуре 400 °С, 600 °С вызывает уменьшение напряжений, тогда как дальнейшее увеличение температуры отжига до 800 °С ведет к незначительному их увеличению. Этот эффект можно объяснить диффузией атомов золота в подложку и созда-

нием значительного количества новых фаз в области гетерограницы, которая считается концентратором напряжений.

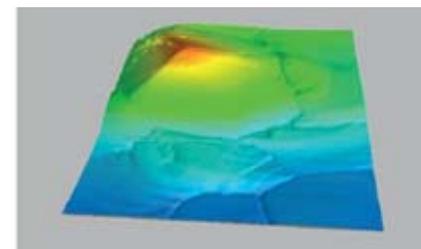


Рисунок 5.4 – Морфология поверхности пленки после отжига при температуре 400 °С

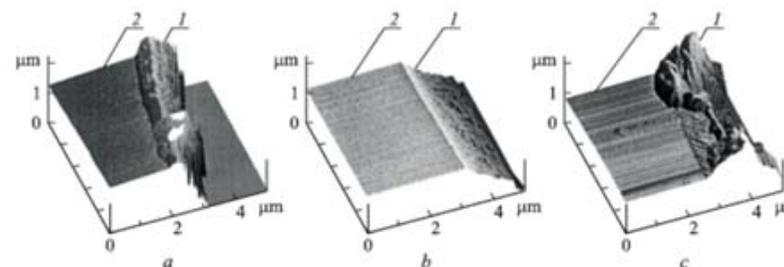


Рисунок 5.5 – АСМ изображение сколов плоскости (110): 1– без отжига, 2 – 600 °С, 3 – 800 °С

Был обнаружен разный характер пластической деформации при скалывании исходных структур и структур после отжига (рисунок 5.5). Скол исходного образца гладкий, тогда как во всех остальных случаях наблюдаются террасы разной плотности. Для структур, отожженных при температуре 400 °С, характерна наименьшая плотность террас. С ростом температуры отжига до 600 °С в сечении структуры плотность террас увеличивается. Со стороны гетерограницы направление террас параллельно направлению $\langle 110 \rangle$, а на глубине около 150 мкм они изменяют направление на $\langle 111 \rangle$. После отжига при температуре 800 °С наблюдается нарушение гетерограницы.

Возникновение террас на сколах отожженных структур можно объяснить процессами релаксации с зарождением дислокаций в области гетерограницы и их распространением в сторону подложки. При значительном количестве дислокаций энергетически более выгодным является их распространение вдоль плоскостей скольжения.

Поверхность сколов была исследована с помощью АСМ. Так как в исходной структуре слой на границе пленки и подложки находился в состоянии сжатия по сравнению с общим объемом, скалывание структуры вызвало релаксацию, которая проявилась в образовании вдоль всего скола выступа с максимальной высотой 60 нм. Характерная особенность выступа – наличие четкой границы со стороны подложки. После отжига при температуре 600 °С средние напряжения минимальны, соответственно скалывание образца не приводит к заметной пластической деформации скола. Так как отжиг при 800 °С приводит к увеличению механических напряжений, пластическая релаксация при хрупком скалывании вызывает появление неоднородной границы с выступами и впадинами. Таким образом, формирование ступеней может быть следствием формирования полей упругих деформаций в области гетерогенной границы металл-подложка.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Шаг 1. Необходимо установить «свежий» зонд в сканирующий тун-нельный микроскоп (СТМ) «Умка». Для этого откройте шторку на манипуляторе, сдвинув ее влево. Аккуратно возьмите зонд пинцетом и вставьте его в трубочку – держатель зонда в манипуляторе, как это описано в работе №1.

Шаг 2. Включить питание блока управления микроскопа, включить компьютер. Открыть программу STM, в разделе меню Драйвера выбрать соответствующий драйвер (umka_new).

Шаг 3. Из прилагаемого набора образцов выбрать образцы для данной лабораторной работы. Смотреть образцы следует в порядке возрастания температуры отжига (см. таблицу 5.1): от 1 до 4 номера.

Таблица 5.1 – Температура отжига

Номер образца	Температура отжига, °С
1	нет
2	400
3	600
4	800

Шаг 4. Возьмите пинцетом кубик с образцом за выступающий из кубика винт. Поставьте кубик образцом к зонду таким образом, чтобы образец не касался зонда. Затем аккуратно придвиньте кубик с образцом к зонду, таким образом, чтобы расстояние между ними составляло 2–3 мм.



Рисунок 5.6 – Установка кубика

Шаг 5. Закройте шторку на манипуляторе и запустите процедуру автоматического подвода в программе STM, нажав на кнопку подвода (рисунок 5.7).

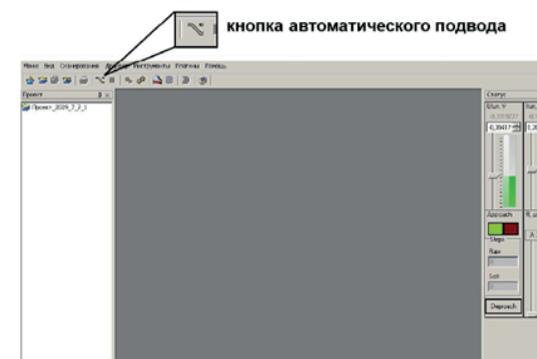


Рисунок 5.7 – Кнопка подвода образца

Шаг 6. После окончания процедуры подвода (раздастся звуковой сигнал, погаснет индикатор подвода, после чего станет доступна кнопка сканирования). Посмотрите на индикатор рельефа ZFollow – он должен быть заполнен примерно наполовину, если он пуст, то подвиньте бегунок вверх.

Шаг 7. После окончания процесса подвода зонда, запустите процесс сканирования, нажав на кнопку сканирования. Появится окно настроек сканирования. Необходимо в графе Канал значение R (сканирование рельефа), Количество измерений и Скорость сканирования можно задать произвольно (рекомендуется: скорость сканирования 4000, количество измерений в точке – 3). Убедитесь, что в графе Режим выбран режим постоянного тока, а Разрешение скана имеет значение 128×128. Начальная точка X и Y должны равняться нулю, а X Размер и Y размер – 5 мкм. Эти значения можно также установить, выбрав соответствующую область с помощью перемещения синего квадрата. Убедившись, что все настройки выбраны верно, нажать кнопку «Сканировать» в нижней части окна – запустится процесс сканирования выбранной области поверхности (рисунок 5.8).

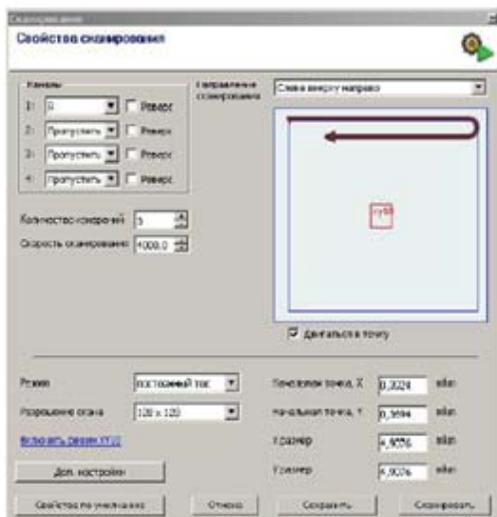


Рисунок 5.8 – Параметры сканирования

Шаг 8. После окончания процесса сканирования в рабочей панели под надписью ScanTemplate появится новая строка – default_R. На нее необходимо нажать правой кнопкой мыши и из выпадающего меню выбрать Трансформировать. Появится окно результатов сканирования. Сохранить полученное изображение, выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

Шаг 9. В окне результатов сканирования находится прямоугольная панель с инструментами. Выбрать инструмент Профили и провести горизонтальную линию. Нажав правую кнопку мыши, выбрать команду Показать профиль. В открывшемся окне будет показан профиль сечения по выделенной линии. Сохранить полученный профиль в отдельном файле. Сделать еще несколько измерений профиля в разных областях поверхности.

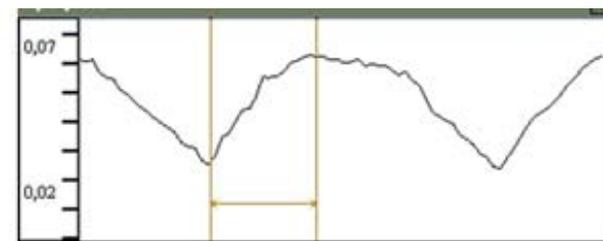


Рисунок 5.9 – Изображение профиля поверхности образца

Шаг 10. Нажать на кнопку сканирования. Появится окно настроек сканирования. Изменить размер сканируемой области на 1×1 мкм. Для этого вручную задать размер кадра: Начальная точка X и Y должны равняться нулю, а X Размер и Y размер – 1 мкм. Убедившись, что все настройки выбраны верно, нажать кнопку «Сканировать» в нижней части окна – запустится процесс сканирования выбранной области поверхности.

Шаг 11. После окончания процесса сканирования в рабочей панели под надписью ScanTemplate появится новая строка – default_R. На нее необходимо нажать правой кнопкой мыши и из выпадающего меню выбрать Трансформировать. Появится окно результатов сканирования. Сохранить полученное изображение,

выбрав в меню раздел Действия, а далее Сохранить как... Рекомендуется сохранять рисунок в формате JPEG с увеличением в 200 раз.

Шаг 12. Аналогично рассмотреть оставшиеся образцы. Сделать выводы о процессах, происходящих при отжиге тонкой пленки золота.

Завершение процесса. Открыть шторку манипулятора, аккуратно отодвинуть кубик с образцом от зонда пинцетом, затем извлечь кубик из манипулятора. Закрыть окно программы, выключить компьютер и блок управления микроскопа.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА

1. Цель работы, используемое оборудование и материалы.
2. Краткий конспект теоретической части.
3. Описание образцов, полученные на НТК «Умка» изображения.
4. Изображение и описание профилей.
5. Ответы на контрольные вопросы.
6. Выводы по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Методы получения тонких пленок.
2. Какие параметры определяют свойства вещества в тонких слоях?
3. Основы теории Френкеля об образовании металлических покрытий.
4. Разделение металлов по характеру образования пленок.
5. Получения и особенности тонких пленок золота.
6. Как влияет отжиг пленок золота на их структуру?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бехитедт Ф., Эндерлайн Р.* Поверхности и границы раздела полупроводников. М.: Мир, 1990. 488 с.
2. *Розенберг Г.В.* Оптика тонкослойных открытий. М., 1958.
3. *Болтовец Н.С., Иванов В.Н. и др.* Фазовые и структурные изменения в многослойных контактах n-GaAs, стимулированные быстрыми термическими обработками // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. Вып. 9.

Составители:

И.А. Аккозиев, А.А. Жээнбеков, Д.П. Демьянович,
П.Д. Демьянович, А.Г. Пичужкин.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Методические указания
по выполнению лабораторных работ

Редактор *И.С. Волоскова*
Компьютерная верстка *З.Б. Турашевой*

Подписано в печать 23.06.2015
Формат 60×84 ¹/₁₆. Печать офсетная.
Объем 4,5 п. л. Тираж 100 экз. Заказ 28

Издательство КРСУ
720000, г. Бишкек, ул. Киевская, 44

Отпечатано в типографии КРСУ
720048, г. Бишкек, ул. Горького, 2