

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

Кафедра физики твердого тела

139-2017

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным работам № 1-2 по дисциплине «Физика
наносистем» для студентов направления 28.03.01
«Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль
«Компоненты микро- и наносистемной техники») очной
формы обучения

Воронеж 2017

Составитель канд. физ.-мат. наук А.В. Костюченко

УДК 538.9, 539.3

ББК 22.36Я7

Методические указания к выполнению лабораторных работ № 1-2 по дисциплине «Физика наносистем» для студентов направления 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль «Компоненты микро- и наносистемной техники») очной формы обучения ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»; сост. А.В. Костюченко. Воронеж, 2017. 42с.

Методические указания содержат теоретические и практические сведения о туннельной микроскопии как методе исследования структуры и субструктуры наноструктурированных материалов, о наноиндентировании, как методе анализа размерного эффекта прочностных свойств наноструктурированных материалов.

Методические указания подготовлены в электронном виде и содержатся в файле МУ_ФИЗ_139.pdf.

Табл. 2. Ил. 24. Библиогр.: 2 назв.

Рецензент канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. Солдатенко

Ответственный за выпуск зав. кафедрой
д-р физ.-мат. наук, проф. Ю.Е. Калинин

Издается по решению учебно-методического совета Воронежского государственного технического университета

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,
2017

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ТУННЕЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: Изучение принципа работы сканирующего зондового микроскопа Solver47 и исследование топологии поверхности высокоориентированного пиролитического графита в режимах постоянного туннельного тока и постоянной высоты.

1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Устройство и принципы работы сканирующего туннельного микроскопа.

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) - это один из методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Этим методом можно получать трехмерное изображение поверхности с разрешением вплоть до долей ангстрема.

В конструкцию СТМ входят зонд, пьезоэлектрические двигатели для перемещения зонда, электронная цепь обратной связи и компьютер для управления процессом сканирования, получения и обработки изображений (рис.1.1).

Главной частью микроскопа является сенсор с высоким пространственным разрешением. Эти сенсоры обычно позволяют измерять расстояния с точностью 0,01 нм. Туннельный сенсор (рис. 1.2) измеряет ток, протекающий между металлическим острием и образцом.

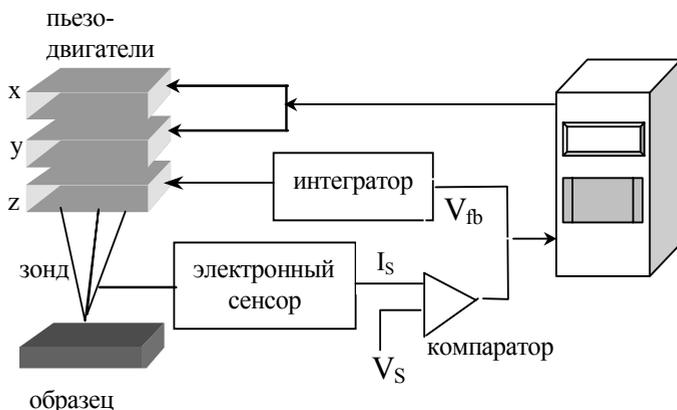


Рис. 1.1. Схема сканирующего зондового микроскопа

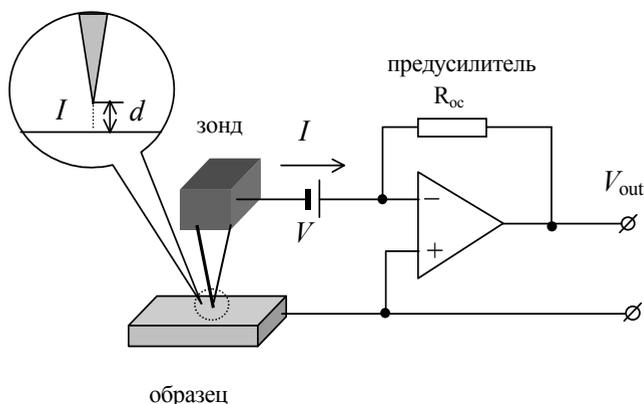


Рис. 1.2. Схема туннельного сенсора

Одномерная модель протекания туннельного тока. Если предположить, что образец – сплошная электропроводящая среда, и к его свободной поверхности на расстоянии $S \sim 0,2 \div 0,3 \text{ нм}$ подведено металлическое острие, заканчивающееся одним атомом. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух проводников показана на рис.3.

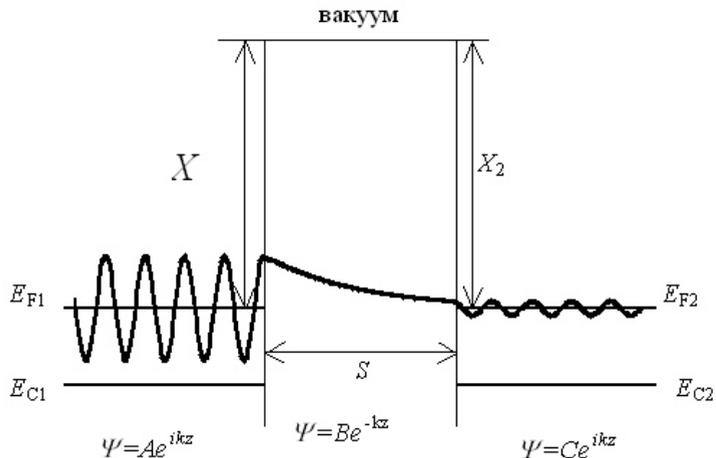


Рис. 1.3. Зонная диаграмма туннельного контакта двух проводников и огибающие волновые функции электронов в металле и в барьере в приближении эффективной массы

При приложении разности потенциалов $V \approx 0,1 \div 1,0\text{В}$ между образцом и острием в цепи появится ток, обусловленный туннельным эффектом. Вероятность туннелирования в квазиклассическом приближении по порядку величины

$$T \cong \exp\left(-\frac{2}{\hbar} S \sqrt{2mX}\right), \quad (1.1)$$

где X – характерная работа выхода ~ 5 эВ, $m \approx 10^{-27}$ г – масса электрона проводимости, \hbar – постоянная Планка. Учитывая экспоненциальную зависимость $T(S)$, для оценки туннельного тока I будем считать, что он целиком проходит через самый кончик острия, т. е. площадь туннельного контакта $R \approx 10^{-16}$ см². Приняв плотность электронов проводимости $\rho \approx 10^{22}$ см⁻³/В и их скорость $v \approx 10^8$ см/с, получим оценку туннельного тока

$$I \sim e\rho vRTV \approx 1 \div 10 \text{ нА}, \quad (1.2)$$

т.е. вполне измеримую величину. В соответствии с (1.1), при увеличении зазора ток экспоненциально уменьшается примерно на порядок на каждый ангстрем перемещения острия по нормали к образцу.

Работа СТМ при изучении топографии поверхности проводников. Если острие укреплено на пьезоэлементе, изменяющем свои размеры под воздействием управляющего напряжения в цепи обратной связи V_{fb} (рис. 1.1), то при подведении его к образцу на расстояние, обеспечивающее протекание туннельного тока I , и сканировании вдоль поверхности, поддерживая системой обратной связи постоянство тока I (режим постоянного туннельного тока), то зависимость $V_{fb}(X, Y)$ отражает рельеф поверхности, если ее электронные свойства (т.е. работа выхода) однородны.

В приближении точечного зонда можно сказать, что *СТМ зонд огибает поверхность равной плотности состояний*.

Методами туннельной сканирующей микроскопии являются:

Метод постоянного тока (Constant current mode) – измерение рельефа поверхности при сканировании образца проводящим зондом, при этом система обратной связи поддерживает постоянной величину туннельного тока между зондом и поверхностью, а вертикальное смещение сканера (сигнал обратной связи) отражает рельеф поверхности (рис. 1.4).

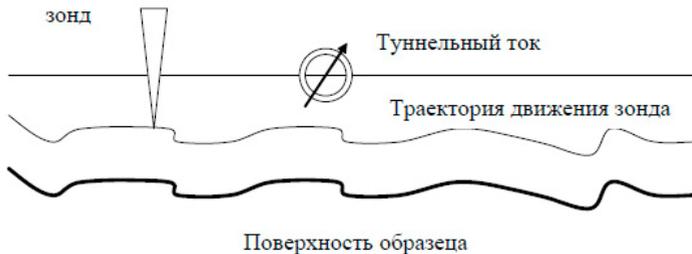


Рис. 1.4. Режим постоянного тока

Скорость сканирования в МПТ ограничивается использованием системы обратной связи. При этом не могут быть достигнуты большие скорости сканирования, однако МПТ позволяет исследовать образцы с развитым рельефом.

Характерные величины туннельных токов, регистрируемых в процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0.03 нА (а со специальными измерительными СТМ головками – до 0.01 нА), что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности, в частности биологические объекты.

Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока.

Метод постоянной высоты (Constant height mode) – измерение рельефа поверхности при сканировании образца проводящим зондом, при этом система обратной связи разорвана и z-координата сканера поддерживается постоянной (рис. 1.5), и регистрируются быстрые изменения туннельного тока («токовое изображение»).

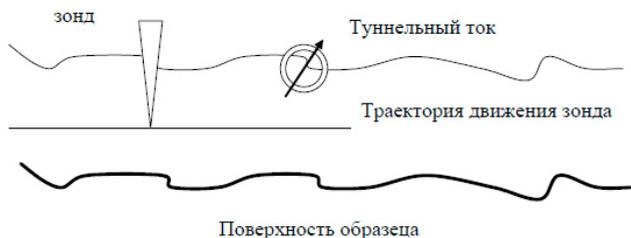


Рис. 1.5. Режим постоянной высоты

Ограничения на использование метода накладываются, во-первых, условием проводимости образца (поверхностное

сопротивление должно быть ниже $0,2 \cdot 10^8$ Ом/см²), во-вторых, «глубина канавки должна быть меньше её ширины», потому что в противном случае может наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей.

На рис. 1.6 приведен пример изображения поверхности (111)Si с атомарным разрешением, полученного с помощью СТМ в режиме постоянной высоты.

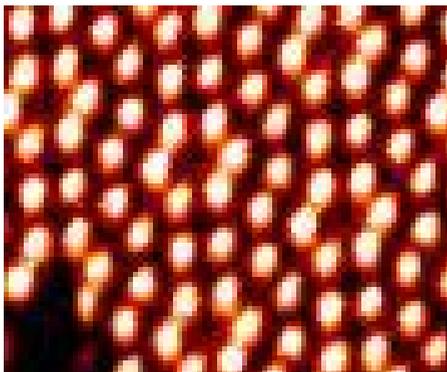


Рис. 1.6. СЗМ-изображение поверхности (111)Si

Факторы, влияющие на качество изображения СТМ

Сканирующий зондовый микроскоп дает изображение поверхности, увеличенное во всех трех измерениях: x , y и z , максимальная разрешающая способность для каждой из осей определяется различными факторами.

Разрешение по оси z ограничивается, во-первых, чувствительностью сенсора и, во-вторых, амплитудой вибраций зонда относительно поверхности образца. Конструкция микроскопа должна обеспечивать уменьшение амплитуды этих вибраций до долей ангстрема.

Максимальное разрешение в плоскости x - y определяется, прежде всего, точностью позиционирования зонда. Важное значение имеет геометрия острия зонда. При сканировании предельно плоских (атомно-плоских) поверхностей

разрешение лимитируется диаметром атома на самом конце иглы. Таким образом, для оценки предельного разрешения можно принять, что туннелирование (до 90 % тока) происходит с единственного атома. Макроскопическая геометрия зонда не является определяющей для атомного разрешения.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

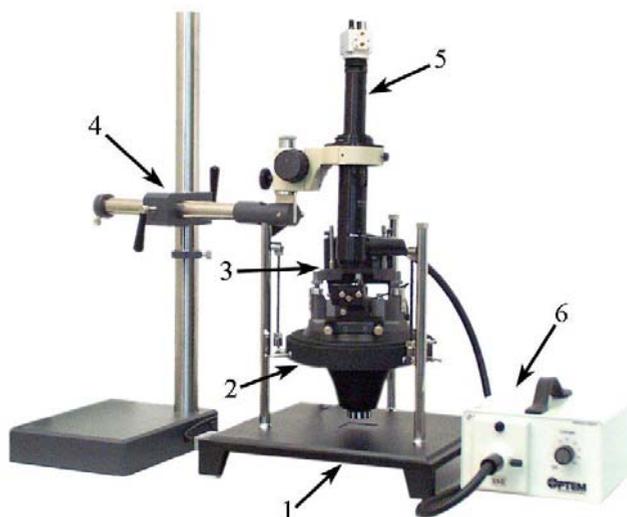
Функциональные характеристики сканирующего зондового микроскопа Solver47.

Solver47 – универсальный прибор, предназначенный для измерения поверхностных характеристик различных объектов с разрешением вплоть до атомного уровня.

Прибор состоит из следующих основных систем и блоков (рис. 1.7): базовый блок; набор измерительных головок (в данной лабораторной работе используется СТМ головка); сменные элементы: сканеры, держатели образца, защитный колпак; система видеонаблюдения; контроллер управления; компьютер.

Solver47 может быть сконфигурирован для решения различных задач благодаря возможности установки на базовый блок различных типов сменных оснований, измерительных головок, сканеров и т.п.

В Solver47 реализованы несколько схем сканирования, так чтобы по совокупности характеристик исследование могло наиболее полно отвечать требованиям конкретных приложений.

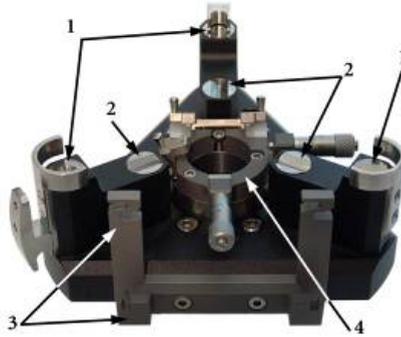


1 – платформа с виброизолирующей системой; 2 – блок подвода и сканирования; 3 – измерительная головка; 4 – штатив; 5 – видеомикроскоп; 6 – осветитель

Рис. 1.7. Общий вид Solver47

Система управления Solver47 включает: контроллер; термоконтроллер; компьютер; интерфейсные платы. Система управления размещается в специальной стойке - в шкафу электроники.

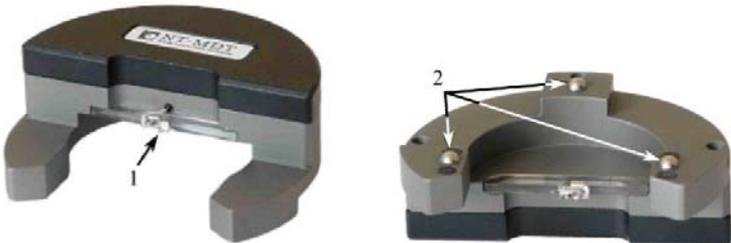
Универсальное основание закреплено на опорной планшайбе блока подвода, а *позиционер* установлен на подвижном цилиндре механизма подвода (рис. 1.8). На универсальном основании имеются посадочные гнезда для установки измерительных головок, а также стойки для установки вспомогательного зеркала при работе с системой видеонаблюдения (рис. 1.8).



1, 2 – посадочные гнезда для установки измерительных головок; 3 – стойки для установки зеркала; 4 – позиционер

Рис. 1.8. Основные элементы базового блока

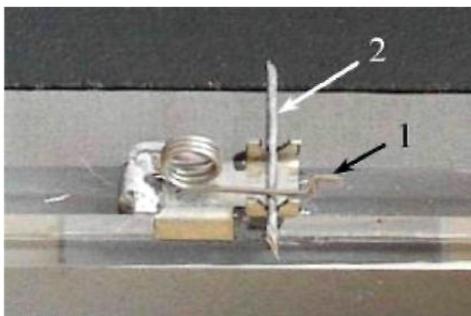
В Solver47 используют несколько типов измерительных головок. На рис. 1.9 представлен внешний вид СТМ головки.



1 – держатель зондового датчика; 2 – опоры для установки на сменное основание

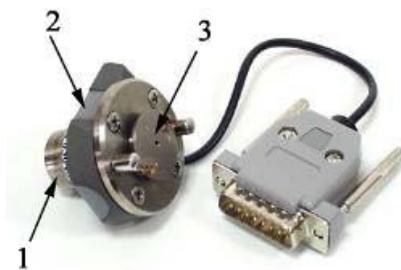
Рис. 1.9. СТМ головка

В качестве СТМ зонда используется заостренная часть PtIr, PtRo или W проволоки длиной 8-10 мм и диаметром от 0.25 до 0.5 мм. Зонд устанавливается в V-образные направляющие и фиксируется прижимной пружиной (рис. 1.10).



1- прижимная пружина; 2 – зонд
Рис. 1.10. Держатель зондового датчика

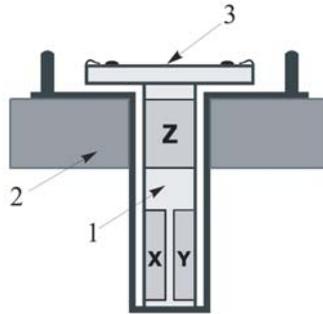
Для проводимых измерений в Solver47 используются сканер без датчиков (рис. 1.11). Сканер подключается к базовому блоку с помощью разъема SCANNER.



1 – защитный кожух трубки сканера; 2 – каретка; 3 - предметный столик

Рис. 1.11. Сканер без датчиков

Основой сменного сканера является пьезокерамическая трубка, закрытая металлическим кожухом (рис. 1.12). Каретка 2 крепится к кожуху. Предметный столик закреплен на пьезотрубке.



1 – пьезокерамическая трубка сканера; 2 – каретка; 3 – предметный столик

Рис. 1.12. Устройство сканера

Защитный колпак предназначен для защиты от электромагнитных полей, акустического шума, перепадов температуры. Кроме того, защитный колпак создает объем для надува газа либо откачки воздуха.

Solver47 за счет использования различных типов измерительных головок (ИГ) даёт возможность проведения всесторонних СТМ исследований образца, не снимая его с держателя. При этом весь спектр измерительных методик, которые реализуются выбранной ИГ, осуществляется путем программного конфигурирования.

Использование специальных методов в Solver47 дает возможность исследовать распределение по поверхности различных электрических характеристик: работы выхода, локальной плотности состояний электронов и т.д.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Задание 1. Подготовка прибора к работе

Изготовление зонда

Способ I *Обрезка кончика проволоки ножницами.*

Полученные таким образом зонды имеют радиус кривизны острия менее 10 нм.

Процедура формирования острия.

1. Зажмите проволоку широким пинцетом так, чтобы она выступала за край на 2-3 мм.

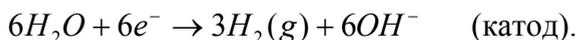
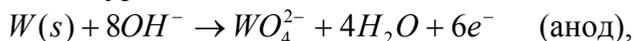
2. Надрежьте проволоку под углом 10-15 градусов как можно ближе к краю проволоки и одновременно тяните ножницы вдоль оси проволоки, чтобы «оторвать» отрезаемую часть. Это делается для того, чтобы избежать контакта режущих кромок ножниц и непосредственно острия зонда. Фактически эта методика заострения зонда скорее подразумевает разрывание проволоки в последний момент, чем обрезание ее. В этом случае получается острый скол на конце проволоки:

3. Проверьте форму полученного среза с помощью оптического микроскопа с 200-кратным увеличением (при возможности). Участок среза должен быть ярким и не иметь никаких следов сажи или пыли. Если необходимо, повторите процесс обрезки еще раз. Общая длина зонда не должна превышать 10 мм.

Способ II *Электрохимическое травление.*

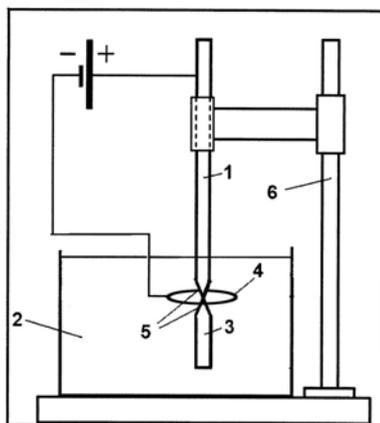
Для приготовления зондов используются вольфрамовые иглы, диаметром 0,25 мм. Заточка игл осуществляется электрохимическим методом в 2М растворе NaOH (рис. 1.13). Вольфрамовая игла погружается в раствор, между иглой и вторым электродом прикладывается напряжение 3-5 В.

Реакция электрохимического травления иглы описывается уравнениями



В пространстве между электролитом и воздухом, вольфрамовая игла окисляется до анионов WO_4^{2-} , которые растворяются в воде. В области катода, молекулы воды распадаются на OH^- и H^+ . В процессе травления вольфрамовой иглы, в области раздела сред, образуется тонкая шейка. В результате травления, нижняя часть зонда отваливается, разрушая шейку, образуя тем самым острую иглу. После

травления зонд обрабатывается в ацетоне и промывается в дистиллированной воде. Диаметр острия после такой подготовки составляет 15 - 40 нм.



1 - заготовка из вольфрамовой проволоки, 2 - контейнер с раствором электролита 2М NaOH, 3 - нижняя часть вольфрамовой иглы, свободно висящая в электролите, 4 – катод в зоне травления, 5 - зона преимущественного травления между верхней и нижней частями проволоки, 6 - держатель заготовки в процессе электрохимического травления

Рис. 1.13. Устройство для электрохимического травления

Установка зонда в держатель

Изготовленный зонд необходимо установить в держатель зонда. Для этого:

- Переверните СТМ головку вверх опорами и поставьте на ровную поверхность;
- Возьмите в одну руку широкий пинцет, а в другую – узкий пинцет с зажатым в нём зондом;
- Отожмите прижимную пружину широким пинцетом;

- Вставьте зонд в держатель тупым концом так, чтобы острый конец выступал за край держателя не более чем на 3-4 мм;

- Зафиксируйте зонд в держателе, отпустив пружину. Зонд должен прочно фиксироваться в держателе.

Качество остроты зонда и прочность фиксации зонда в зажиме являются одними из главных факторов, определяющих качество получаемых в СТМ результатов.

Включение прибора

- Запустите программу управления прибором. Запуск производится с помощью ярлыка программы, расположенного на рабочем столе. В результате на экране монитора появится окно программы.

- Включите компьютер и запустите программу управления прибором.

- Включите ЗНЛ контроллер с помощью тумблера, расположенного на передней панели. Если включение прошло успешно, то на экране монитора в левом нижнем углу появится зеленая «галочка».

Центрирование сканера

Для уменьшения наклона при сканировании необходимо выставить сканер относительно измерительной головки таким образом, чтобы зонд находился на оси сканера. Для этого:

- Переместите сканер в крайнее нижнее положение: откройте окно Approach (закладка Approach на панели закладок основных операций) и нажмите кнопку Fast (Backward) (рис. 1.14).



Рис. 1.14. Панель закладок основных операций в программе управления Solver 47

- Установите измерительную головку опорами в посадочные гнезда сменного основания.

- Наблюдая сбоку, установите расстояние между зондом и предметным столиком равным 2-3 мм, нажимая кнопку пошагового подвода One Step (Forward) на закладке Approach;

- Глядя на головку сверху, с помощью микрометрических винтов позиционера добейтесь совпадения острия зонда с осью сканера:

- Отведите сканер, вращая ручку подвода по часовой стрелке;

- Снимите измерительную головку со сменного основания.

Подготовка и установка образца

Для крепления образцов при СТМ исследованиях используются специальные подложки, имеющие электрический контакт для подачи на образец постоянного напряжения.

Процедура подготовки образца:

- Возьмите чистую подложку. Отрежьте полоску двухстороннего скотча чуть шире, чем образец;

- Наклейте скотч на подложку, разгладьте его поверхность обратной стороной пинцета, чтобы удалить воздушные пузырьки между подложкой и скотчем;

- Положите образец на скотч и осторожно прижмите его пинцетом в нескольких местах (не касаясь предполагаемого места исследования);

- Пинцетом поверните контактную пружину для подачи туннельного напряжения и зафиксируйте её на краю образца так, чтобы центр образца оставался свободным;

- Установите подложку с образцом на предметный столик, вдвигая сбоку под прижимные клипсы. Подложка вставляется таким образом, чтобы пружинный контакт располагался со стороны оператора. Убедитесь, что

пружинный контакт для подачи туннельного напряжения не соприкасается с металлическими частями держателя зонда;

- Вставьте вывод контакта для подачи напряжения в гнездо BV на базовом блоке. **Перед подсоединением или отсоединением разъемов выключите контроллер!** Отсоединение или подсоединение разъемов во время работы прибора может привести к повреждению электронной схемы.

Задание 2. Получение сканов поверхности пиролитического графита в режимах постоянного тока и постоянной высоты

Предварительный подвод образца к зонду

- Наблюдая сбоку, приблизьте образец к острию зонда на расстояние 2–3 мм, нажимая кнопку пошагового подвода «One Step» (Forward) на закладке «Approach» (рис. 1.15).

- Глядя на головку сверху, поместите зонд над предполагаемой для исследования областью, вращая винты позиционера.

- Затем, наблюдая сбоку, уменьшите расстояние между образцом и острием зонда до 0.5-1 мм.

Установка защитного колпака

- Поверните штатив для видеомикроскопа по часовой стрелке до упора.

- Наденьте колпак так, чтобы рамка попала в прорезь. При этом пластиковые вставки должны скользить по штативу.

Конфигурирование прибора

Чтобы переключить прибор для работы методами туннельной микроскопии, щелкните на кнопке-переключателе выбора электронной конфигурации прибора и в открывшемся меню выберите «Tunnel Current»:

Подвод образца к зонду

- Откройте окно «Approach» на панели закладок основных операций (рис. 1.15).

- Проверьте состояние кнопки автоматической установки параметра «Set Point». Кнопка «Auto SetPoint» должна быть во включенном состоянии:

- Установите значение параметра «Bias V» равным 0,1В.

- Запустите процедуру подвода, щелкнув на кнопке «Landing».

- После появления сообщения об окончании подвода нажмите кнопку «ОК» и переходите к следующему шагу.

Установка рабочего уровня коэффициента усиления обратной связи

- Дважды щелкните левой клавишей мыши в поле ввода параметра «FB Gain» на панели основных операций. С помощью появившегося бегунка увеличивайте величину «FB Gain», следя за уровнем сигнала «IprLow» с помощью программного осциллографа.

- Определите значение коэффициента «FB Gain», при котором начинается генерация. Начало генерации регистрируется по резкому увеличению переменной составляющей сигнала «IprLow».

- Уменьшая параметр «FB Gain», установите в качестве рабочей величины значение равное 0,6-0,7 от значения «FB Gain», при котором начинается генерация сигнала IprLow.

Установка параметров сканирования

- Перейдите в окно «SCAN», щелкнув на закладке «Scan» на панели закладок основных операций.

- Установите СЗМ метод. Для этого щелкните на окне-индикаторе «Mode» и в открывшемся меню выберите «Constant Current». При этом в приборе автоматически будут выполнены соответствующие переключения.

- Для задания области сканирования выполните следующие действия:

- на панели инструментов окна просмотра сканированных изображений щелкните на кнопке изменения размера и положения области сканирования.

- с помощью мыши измените размер и положение области сканирования.
- задайте параметры «Scan Size» (размер области), «Point Number» (число точек) и «Step Size» (шаг сканирования) с помощью соответствующей кнопки-переключателя и расположенных рядом полей ввода.
- Установите скорость сканирования с помощью переключателя «Scan Rate» (частота сканирования строк) в пределах 0,5 – 2 Гц.

Сканирование

После того как выполнены подготовительные операции, произведен подвод зонда к образцу, выбрана рабочая точка, установлены параметры сканирования, можно начинать сканирование поверхности образца.

Для запуска сканирования щелкните на кнопке «Run», расположенной слева на панели управления окна «SCAN».

Для сохранения результатов измерений выполните следующие действия. В главном меню выберите «File» → «Save As...». В открывшемся диалоговом окне выберите папку, в которой будут храниться полученные данные. Введите название файла и сохраните его с расширением *.mdt.

Для завершения работы необходимо отвести образец от зонда примерно на 2-3 мм. Чтобы сделать это, необходимо следующее:

- Открыть окно «Approach» нажатием на кнопку «Approach» в строке операций:
- Щелкнуть дважды по окну-индикатору параметра «Moving» для «Backward».
- С помощью окна-регулятора установить значение, равное 2-3 мм.
- Нажать на кнопку «Fast» для «Backward».
- Отключить обратную связь посредством кнопки «FB», установив ее в отжатое положение.

4. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

Отчет о работе должен содержать:

1. Изображение топологии исследуемого образца в режиме СТМ.
2. 3D-изображение топологии исследуемого образца.
3. Диапазон измеренных значений туннельного тока.
4. Выводы по полученным результатам.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основные компоненты Solver47 и их назначение.
2. Объясните принцип работы СТМ на примере туннельного контакта двух проводников.
3. Опишите основные параметры, которые вы будете определять в работе.
4. Что такое режим постоянного тока?
5. Назовите факторы, определяющие качество изображения в СТМ. Какие требования предъявляются к СТМ-зонду?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы: ознакомиться с методиками определения механических свойств материалов; освоить метод наноиндентирования, ознакомиться с устройством нанотвердомера; получить зависимость упруго-пластических характеристик материала от степени кристалличности.

1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Закон Холла-Петча

Одной из интересных проблем, напрямую связанной с практическим применением наноструктурированных материалов, является исследование зависимости механических свойств материалов от размера зерна. Так у поликристаллических материалов в большом диапазоне размеров зерен наблюдается увеличение твердости с уменьшением размера кристаллитов. Подобное поведение материалов хорошо описывается соотношением Холла-Петча:

$$H_v(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + \frac{k}{\sqrt{D}}, \quad (2.1)$$

где H_v – твердость материала, σ_T – предел текучести, H_0 – твердость тела зерна, σ_0 – внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна, k – коэффициент пропорциональности, D – размер зерна. Типичная зависимость твердости от размера зерна для нанокристаллической меди представлено на рис. 2.1.

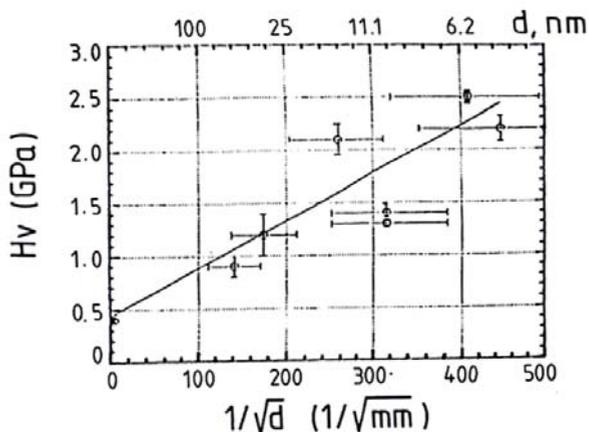


Рис. 2.1 Зависимость микротвердости по Вискерсу от размера зерен для нанокристаллической меди

Из формулы (2.1) видно, что при уменьшении размера зерна происходит рост прочности материала. Соотношение Холла-Петча хорошо описывает механические свойства материалов с размером зерен более 50 нм, в которых деформации происходят преимущественно по дислокационному механизму. Однако, при уменьшении размера зерен значительный вклад в деформацию материала вносят процессы, происходящие на межзеренных границах. При размерах зерен от 30 до 50 нм соотношение (2.1) для большинства материалов перестает описывать реальную зависимость твердости. Кроме того, может происходить снижение напряжения пластического течения с уменьшением размера зерна - этот эффект получил название обратного эффекта Холла-Петча (inverse Hall-Petch effect).

Появление подобного эффекта связано с деформированием материала за счет зернограницной диффузии. Скорость последней обратно пропорциональна объему частиц:

$$\varepsilon = \frac{B\sigma\Omega\delta D_b}{D^3kT}, \quad (2.2)$$

где B – некая постоянная, σ – приложенное напряжение, Ω – атомный объем, δ – эффективная толщина границы зерен, D_b – зернограничный коэффициент диффузии и D – размер зерна. Таким образом, уравнение (2.1) предсказывает рост прочности материала с уменьшением размера частиц, а уравнение (2.2) – напротив падение прочности. Переход от “нормальной” к “обратной” зависимости Холла-Петча происходит при критическом размере зерна D_c (обычно 20-30 нм), что связано с изменением доминирующего механизма деформации с дислокационного на деформационные зернограничные процессы. В точке пересечения этих двух зависимостей материал имеет максимальную устойчивость к деформациям.

Аналогичная зависимость прочности от характерного размера элементов системы наблюдается не только у поликристаллических, но и у многослойных материалов. Так для композита TiN-VNbN при уменьшении периода сверхрешетки до 5-10 нм наблюдается монотонный рост прочности, а дальнейшее уменьшение ведет к её спаду.

Следует отметить, что теории, предсказывающей значение критического размера зерна и поведения механических свойств материалов при ультрамалых размерах зерен, пока не существует. Кроме того, механические свойства нанокристаллических материалов сильно зависят от способа их получения и обладают плохой воспроизводимостью результатов механических измерений.

Методы определения твердости

Под *твердостью* понимают способность поверхностного слоя материала сопротивляться упругой и пластической деформациям или разрушению при внедрении в него другого, более твердого тела (индентора).

Известен ряд способов измерения твердости:

- твёрдость, измеряемая вдавливанием наконечника, характеризует сопротивление материала пластической деформации;

- твёрдость, определяемая царапанием поверхности, характеризует сопротивление разрушению путём среза (для большинства металлов);

- твёрдость, определяемая ударом или по отскоку наконечника-шарика, характеризует упругие свойства материала.

Методы измерения твёрдости делятся на *статические* и *динамические*.

К статическим методам определения твёрдости относятся методы вдавливания:

- стального закаленного шарика – метод Бринелля;

- алмазного конуса – метод Роквелла;

- алмазной пирамиды – метод Виккерса;

- измерение микротвёрдости;

Схемы испытаний представлены на рис. 2.3.

К динамическим относится метод наноиндентирования.

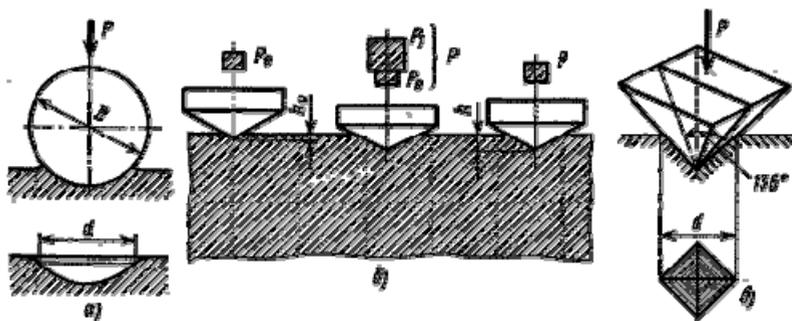


Рис. 2.3. Схемы определения твердости: *a* – по Бринеллю; *б* – по Роквеллу; *в* – по Виккерсу

Метод Бринелля. Метод измерения твердости металлов по Бринеллю регламентирует ГОСТ 9012-59.

Суть метода заключается во вдавливании шарика (стального или из твердого сплава) в образец под действием силы, приложенной перпендикулярно поверхности образца в течение 10... 15с, и измерении диаметра отпечатка после снятия силы.

Число твердости Бринелля получается при делении величины прикладываемой силы F на площадь отпечатка S . Эта площадь может быть вычислена или взята из таблиц, в которых она дана в зависимости от диаметра шара и диаметра отпечатка: $HB=F/S$.

Метод Бринелля не рекомендуется применять для материалов с твердостью более 450 НВ, так, как стальной шарик может заметно деформироваться, что внесет погрешность в результаты испытаний, поэтому им определяют твердость относительно мягких материалов: цветных металлов и их сплавов, отоженной стали, чугунов (кроме белого).

Метод Виккерса. Метод измерения твердости черных и цветных металлов и сплавов при нагрузках от 9,807 Н (1 кгс) до 980,7 Н (100 кгс) по Виккерсу регламентирует ГОСТ 2999-75.

Измерение твердости основано на вдавливании алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды в образец под действием силы, приложенной в течение 10 до 15с, и измерении диагоналей отпечатка, оставшихся на поверхности образца после снятия нагрузки, для определения площади поверхности отпечатка.

Число твердости по Виккерсу получается при делении величины прикладываемой силы F на площадь поверхности отпечатка S : $HV=F/S$ Площадь поверхности может быть рассчитана из условия, что углубление имеет форму правильной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° . При желании можно пользоваться таблицами отношения размеров диагоналей к площади.

Преимущества метода Виккерса по сравнению с методом Бринелля заключается в том, что можно испытывать материалы более высокой твердости из-за применения алмазной пирамиды и испытание Виккерса более точно по сравнению с испытанием Бринелля, так как диагонали квадрата измеряются с меньшей ошибкой, чем диаметр круга.

Метод Роквелла. Метод измерения твердости металлов и сплавов по Роквеллу регламентирует ГОСТ 9013-59.

При измерении твердости по методу Роквелла в образец вдавливаются алмазный конус с углом при вершине $\alpha = 120^\circ$ или стальной шарик с диаметром $D = 1,59$ мм.

Вдавливание производится в два этапа – сначала прилагается предварительная нагрузка $P_0 = 980$ Н (10 кг), а затем основная P_1 . Таким образом общая нагрузка будет равна их сумме $P = P_0 + P_1$. Предварительная нагрузка необходима для того, чтобы исключить влияние упругой деформации и различной степени шероховатости поверхности образца. Далее определяется разность между конечной глубиной проникновения индентора в материал и глубиной до приложения дополнительной силы. Это остаточное увеличение в проникновении (e) индентора обусловлено дополнительной силой: $HR = E - e$, где E - константа, определяемая по форме индентора. Для конусного алмазного индентора $E = 100$, для стального шара $E = 130$.

По Роквеллу чаще всего определяют твердость очень твердых материалов: закаленных сталей, твердых сплавов, керамики, твердых покрытий, в том числе наплавленных слоев достаточной глубины на сталях и чугунах.

Преимущества измерения твердости по методу Роквелла по сравнению с измерением твердости по методу Бринелля состоят в следующем:

- при использовании алмазного наконечника нет ограничений по твердости измеряемых образцов;
- можно измерять твердость поверхностных слоев толщиной 0,3 – 0,5 мм или тонких пластин;

- на поверхности образца остаётся значительно меньший отпечаток;

- значение твердости по методу Роквелла фиксируется непосредственно стрелкой индикатора, при этом отпадает необходимость в оптическом измерении размеров отпечатка, что также является и преимуществом перед методом Виккерса.

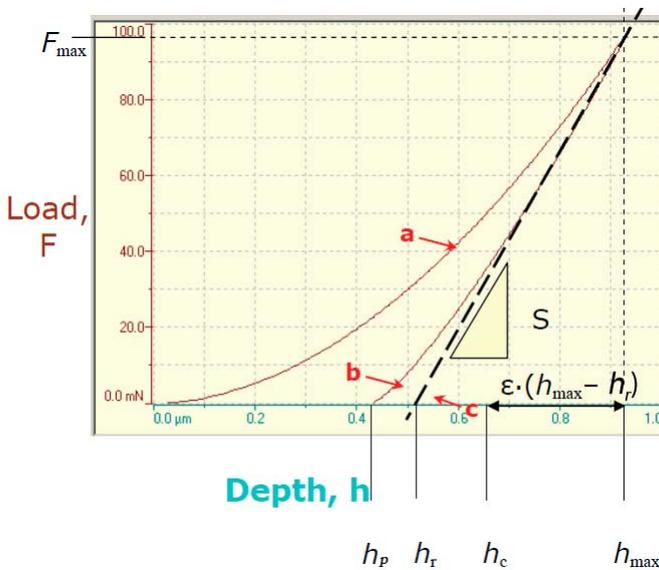
Наноиндентирование. Поскольку физико-механические свойства нанообъектов и наноструктур сильно, зачастую радикально, отличаются от макроскопических, механическое поведение твердых тел в наномасштабе не может быть выведено путем простой экстраполяции из макро- или микрообласти в наномасштаб. Наноиндентирование как совокупность подходов, конкретных методов и аппаратно-программных средств является практически единственным универсальным инструментом выяснения закономерностей механического поведения материалов в субмикро- и наномасштабах, тонких приповерхностных слоях и пленках.

Основной режим работы наноиндентометров реализуется внедрением геометрически аттестованного индентора заданного профиля под действием нормальной силы F и одновременной регистрации глубины погружения его в материал h . Чаще данные перестраивают в виде зависимости $F-h$, являющейся аналогом диаграммы $\sigma-\varepsilon$ (напряжение – относительная деформация) в традиционных макроиспытаниях.

Наиболее универсальным методом извлечения из $F-h$ диаграмм различных характеристик материала при индентировании пирамидальными инденторами является метод У.Оливера и Дж. Фарра [1]. Он позволяет определять в широком диапазоне нагрузок величины твердости (H), контактной жесткости (S), модуля упругости (E), доли упругой деформации (η) и др. характеристики материала с учетом реального закругления в вершине пирамидального

индентора, упругого прогиба поверхности в области контакта, жесткости силового контура прибора, дрейфов и др.

На рисунке 2.4 представлена схема определения индентационных параметров по диаграмме нагрузка (F) - глубина проникновения индентора (h) Берковича (трехгранная алмазная пирамида с половинным углом при вершине $65,3^\circ$ и радиусом закругления менее 100 нм), для общего случая упругопластического контакта согласно методу Оливера-Фарра.



h_p – глубина остаточного отпечатка после снятия нагрузки; h_r – точка пересечения оси глубины (h) с касательной (c) к разгрузочной кривой (b) при максимальной нагрузке F_{max} ; h_c – глубина остаточного отпечатка при F_{max} ; h_{max} – максимальная глубина отпечатка при F_{max} ; $S = dF/dh$ – жесткость в контакте "индентор-образец"; ϵ – геометрическая постоянная ($\epsilon = 0,72$)

Рис. 2.4. Анализ диаграммы F-h по методу Оливера-Фарра

Проблема обработки F-h диаграмм заключается в том, что измеряемое в эксперименте смещение индентора складывается из истинной глубины отпечатка h_c при максимальной нагрузке на индентор и величины упругого прогиба поверхности образца по контуру отпечатка h_s (рис. 2.5), т.е. $h_{max} = h_c + h_s$.

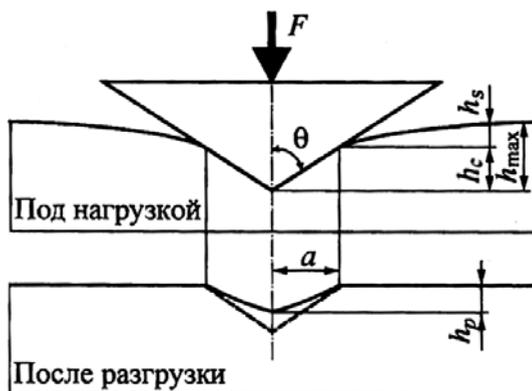


Рис. 2.5. Сечение отпечатка при максимальной нагрузке и после разгрузки

Соответственно, величина h_c , необходимая для последующего определения твердости, находится из выражения

$$h_c = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_r) = h_{max} - \varepsilon F_{max} / S. \quad (2.3)$$

Жесткость контакта $S = dF/dh$ рассчитывают по верхней части кривой разгрузки индентора.

Из геометрических соображений для идеального индентора Берковича следует, что площадь проекции отпечатка A_p равна:

$$A_p = 24,56 h_c^2. \quad (2.4)$$

Далее определяют твердость по глубине отпечатка при максимальной нагрузке на индентор по формуле

$$H = F_{max} / A_p. \quad (2.5)$$

Следует отметить, что твердость, определяемая по методу Оливера-Фарра, является твердостью по Мейру (H), а не по Виккерсу (HV). В отсутствие восстановления диагоналей отпечатка при полной разгрузке $H = 1,07HV$.

Существенная особенность метода Оливера-Фарра – способ учета реальной геометрии кончика индентора. Относительная разница между площадью контакта идеального и реального инденторов увеличивается по мере уменьшения испытательной силы и глубины отпечатка и может достигать порядка величины. Поэтому при малых испытательных нагрузках и глубинах отпечатка необходима корректировка данных, учитывающих реальную форму кончика индентора. Расчет функции площади индентора в методе Оливера и Фара осуществляется по результатам измерений твердости на эталонных образцах во всем диапазоне нагрузок. В качестве эталонных используются изотропные материалы со средней твердостью и известными модулями упругости и коэффициентами Пуассона (например, плавленый кварц или стекло ВК7). Площадь контакта определяется по формуле

$$A_p = \frac{\pi S^2}{4E_r}, \quad (2.6)$$

где E_r – эффективный модуль Юнга (величина, учитывающая упругое взаимодействие материала с индентором), определяемый соотношением

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (2.7)$$

где ν – коэффициент Пуассона, индексы s и i относятся к исследуемому материалу и материалу индентора соответственно. Далее строится график зависимости $A_p = f(h_c)$, который аппроксимируется кривой вида

$$A_p = C_0 h_c^2 + \sum_{i=1}^n C_i h_c^{1/m}, \quad (2.8)$$

где $m = 1, 2, 4, 8, 16, 32$; коэффициент $C_0 = 24,5$, остальные коэффициенты C_i подбираются из условия наилучшего соответствия экспериментальной кривой.

Величина эффективного модуля Юнга рассчитывается по формуле

$$E_r = 0,5(dF/dh)/(A_p/\pi)^{0,5} = 0,5(dF/dh)h_c\beta \sqrt{\frac{\pi}{24,56}}, \quad (2.9)$$

где $\beta = 1,034$ – поправочный коэффициент Кинга для индентора Берковича. Соотношение dF/dh_{max} характеризует наклон ветви разгрузки на начальном участке; определяется дифференцированием функции, связывающей нагрузку с глубиной внедрения.

Таким образом, для того, чтобы по методу Оливера-Фарра определить упругий модуль и твердость, оказывается достаточным извлечь из диаграммы нагружения величину жесткости контакта S .

Доля упругой деформации в работе индентирования (η) рассчитывается по формуле

$$\eta = (W_{elast}/W_{total}) \cdot 100\% = (W_{elast}/(W_{plast} + W_{elast})) \cdot 100\%, \quad (2.10)$$

где W_{total} – полная работа по совершению деформации при индентировании; W_{plast} – работа по совершению пластической

деформации при индентировании; W_{elast} – работа по совершению упругой деформации при индентировании.

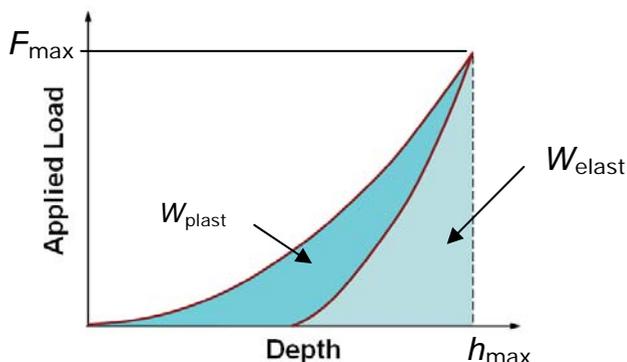


Рис. 2.6. Области на диаграмме F-h, характеризующие упругую (W_{elast}) и пластическую (W_{plast}) деформацию

Использование наноиндентирования для описания взаимосвязи структурного состояния и механических свойств

Один из способов описания взаимосвязи структурного состояния материала с его упруго-пластическими характеристиками основан на построении по результатам наноиндентирования диаграммы зависимости H/E_r от h_s/h_c , где E_r – контактный модуль упругости (величина, учитывающая взаимодействие материала с индентором), h_s – величина упругого прогиба поверхности образца по контуру отпечатка, h_c – истинная глубина отпечатка при максимальной нагрузке на индентор [2]. Диаграмма зависимости H/E_r от h_s/h_c для металлических фольг Pd-In-Ru, Fe-P-Si и пленок Ag-Cu, Al-Cu в различном структурном состоянии представлена на рис. 2.7.

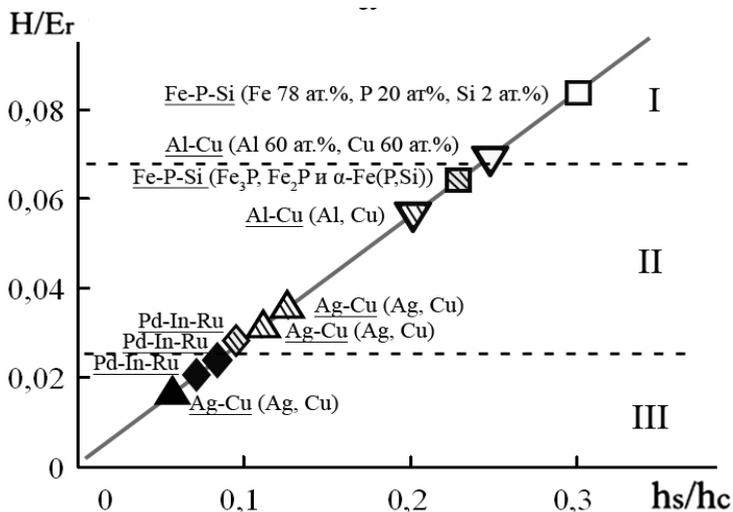


Рис. 2.7. Диаграмма зависимости H/E_r от h_s/h_c для металлических систем с аморфной (I), нанокристаллической (II) и субмикрорекристаллической (III) структурой

Используя, полученную по результатам наноиндентирования величину E_r , можно рассчитать величину предельной твердости материала:

$$H_{пред.} = kE_r, \quad (2.11)$$

где k – тангенс угла наклона тарировочной прямой.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве прибора для исследования механических свойств материалов методом наноиндентирования использовали нанотвердомер - Nano-Hardness Tester (NHT) фирмы CSM Instruments (Швейцария) (рис. 2.8).



Рис. 2.8 Нанотвердомер Nano-Hardness Tester

Конструктивно ННТ объединяет прецизионный твердомер и оптический микроскоп, которые используют один предметный столик с механическим приводом. Измерения проводят на образцах материалов с плоско-параллельными поверхностями – опорной и изучаемой, размером не менее 6 мм по меньшей стороне. Образец помещают на предметный столик и при наблюдении в оптический микроскоп выбирают место для индентирования. Процесс перемещения в горизонтальной плоскости (позиционирование) и в вертикальной плоскости (измерение) управляются персональным компьютером с использованием программного обеспечения фирмы CSM с весьма высокой точностью (Таблица 2.1). Для уменьшения влияния вибраций прибор установлен на виброизолирующий стол с воздушным компрессором.

Таблица 2.1

Технические характеристики прибора Nano-Hardness Tester

Нагрузка(min/max)	0,05 - 500 мН
Глубина проникновения (min/max)	30нм - 500мкм
Погрешность вертикального позиционирования индентора	0,3 нм
Шаг горизонтального позиционирования предметного столика	1 мкм

В процессе измерения на поверхность образца опускается сапфировое кольцо внутренним диаметром 5 мм, а уже затем вдавливается индентор. Такая схема (рис. 2.9) позволяет термостатировать область измерения и устранить возможный прогиб тонких пластин при нагружении. Кроме того, по моменту касания кольца управляющая программа оценивает расстояние от базового положения индентора до поверхности. Опорное кольцо служит отправной точкой для определения поверхности образца, и позиции индентора относительно к поверхности и определяемой с точностью до нескольких микронов. Таким образом, только в течение стадии касания острием индентора к поверхности индентор должен двигаться медленно. Эта особенность увеличивает скорость измерений без какой либо возможности повреждения острия индентора.

Для измерения глубины отпечатка на образце твердомер имеет емкостной датчик. При изменении глубины отпечатка емкость датчика изменяется, что позволяет непрерывно контролировать перемещение вершины индентора. На верхнем конце стержня индентора закреплена катушка индуктивности.

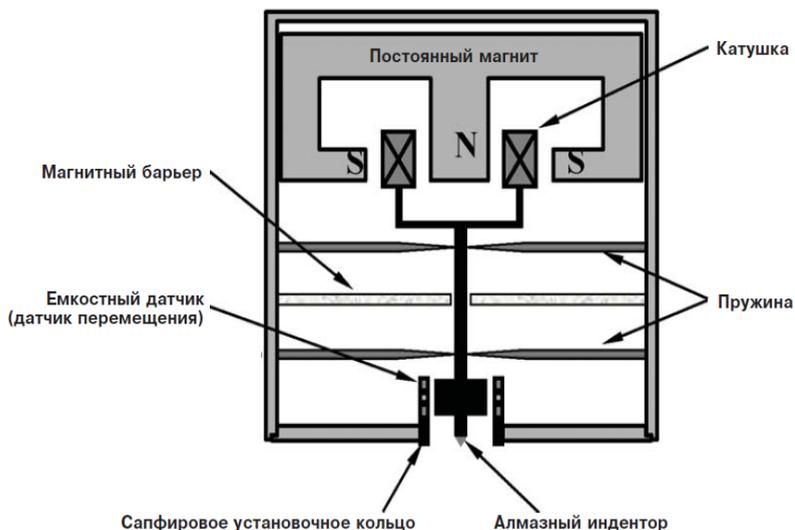


Рис. 2.9. Измерительная головка нанотвердомера ННТ

Катушка расположена в поле постоянного магнита. Нагрузку на индентор создают путем пропускания тока через катушку индуктивности, что приводит к выталкиванию стержня из магнита. Катушка позволяет с высокой точностью обеспечивать программу нагружения индентора. Возвращение индентора в исходное положение обеспечивает пластинчатая пружина.

Индентором является алмазная трехгранная пирамида Берковича. Перед измерением в управляющей компьютерной программе задают параметры испытания: коэффициент Пуассона испытуемого материала, нагрузка, скорость нагружения, время выдержки под нагрузкой и скорость разгружения. Данные непрерывного индентирования автоматически обрабатываются по методу Оливера-Фарра.

Схематично весь цикл работы прибора с нормально прилагаемой нагрузкой представлен на рис. 2.10. Из него

следует, что работа нанотвердомера начинается с автоматического поиска поверхности образца. После установления контакта с поверхностью прибор начинает цикл нагружения, параметры которого заранее задаются оператором. После достижения установленного значения P_{\max} прибор удерживает индентор в этом положении некоторое контролируемое время, по истечении которого начинается цикл разгрузки. После полной разгрузки отпечатка индентор автоматически возвращается в исходное положение.

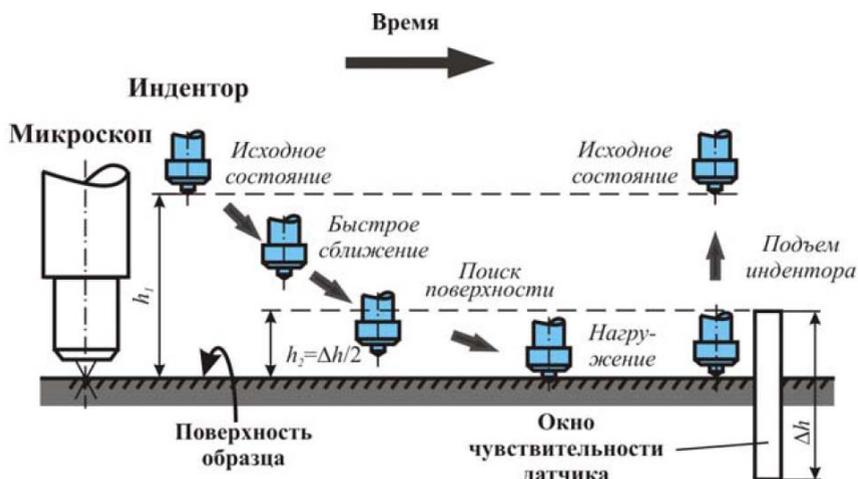


Рис. 2.10 .Основные циклы функционирования нанотвердомера

В приборе Nano-Hardness Tester существуют несколько режимов проведения исследования в каждом режиме есть возможность выбора режима нагрузки (линейная или квадратичная), а также выбора выполнения измерения по максимальной глубине проникновения индентора либо по максимальной нагрузке.

Режимы проведения исследований: расширенный режим; режим мультицикла с постоянной нагрузкой;

мультицикл с прогрессивной нагрузкой; простая матрица индентирований; расширенная матрица индентирований.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Задание. Получение упруго-пластических характеристик материала методом наноиндентирования

3.1. Подготовка образца.

Для проведения исследования необходимо закрепить образец на предметном столике нанотвердомера NanoHardness Tester. В случае, если образцом является свободная пленка или фольга, его необходимо приклеить на плоскую поверхность подложки (стекло, кремниевую пластину) специальным клеем (пицеин), для этого необходимо выполнить ряд действий:

- а) нанести тонкий равномерный слой клея на рабочую поверхность подложки,
- б) установить выбранную подложку на нагревательный элемент и нагреть до температуры плавления клея;
- в) снять подложку с нагревательного элемента и прижать образец к слою клея на подложке (легкий прижим рекомендуется сохранять до перехода клея в твердое состояние);

3.2. Запустить программу Indentation. На панели инструментов нажатием кнопок  и  откроются окна видеопрограммы и управление позиционированием, которое позволяет осуществлять контроль позиции образца по оси X и перемещение между точкам измерений соответственно.

3.3. Установить образец в держателе 1 и поместите его под объектив.

ОСТОРОЖНО!

Проверьте, что в рабочем положении установлен объектив с минимальным увеличением (5 X).

В противном случае имеется риск повреждения объективов большого увеличения!

Для объектива 5х, настроить фокус в окне видеопрограммы при помощи большой ручки вертикального перемещения системы 2 (рис. 2.11). При работе с объективом 100х использовать малую ручку точной настройки вертикального перемещения 3.

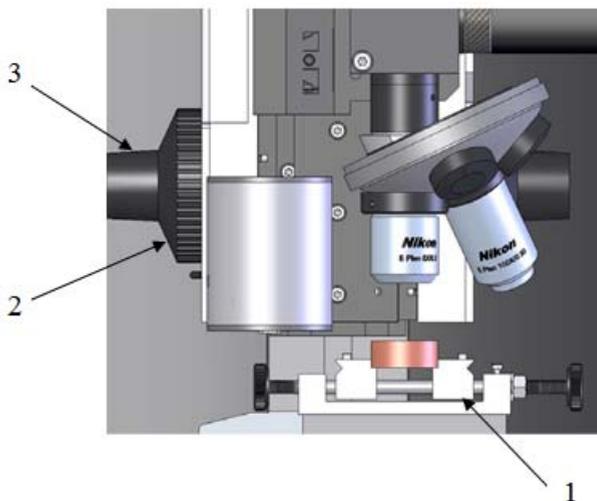


Рис. 2.11. Схема системы позиционирования образцов нанотвердомера NanoHardness Tester

3.4. Глядя на видеоизображение с микроскопа, используя окно управления позиционированием выбрать область предварительного индентирования (производится для определения длины хода индентора относительно опорного кольца от начального положения до точки соприкосновения с поверхностью образца).

3.5. Нажать кнопку  на панели инструментов и, следуя указаниям программы, произвести предварительное индентирование. По завершении повторить пункт 4 для выбора области индентирования.

3.6. Нажать кнопку , запустить наноиндентирование в появляющихся окнах установить предварительные параметры процесса.

3.7. Сравнить полученную величину h_{\max} для используемой нагрузки на индентор F_{\max} с величиной средней шероховатости поверхности образца R_a (данные по результатам предварительного сканирования поверхности методом атомно-силовой микроскопии) на площади, сопоставимой с площадью отпечатка. В случае, если $0,05h_{\max} < R_a$ (условие влияния шероховатости поверхности на результаты наноиндентирования), необходимо увеличить F_{\max} .

3.8. Процесс наноиндентирования произвести не менее 5 раз.

3.9. Внести полученные величины твердости (H), модуля Юнга (E), контактного модуля упругости (E_r), максимальной глубины отпечатка (h_{\max}), истинной глубины отпечатка при максимальной нагрузке на индентор (h_c) и рассчитанные величины упругого прогиба поверхности образца по контуру отпечатка ($h_s = h_{\max} - h_c$), H/E_r , h_s/h_c в таблицу 2.2.

Таблица 2.2
Результаты наноиндентирования

Номер испытания	Температура ТО образцов, °С	H , ГПа	E , ГПа	E_r , ГПа	h_s , нм	h_c , нм	h_s , нм	H/E_r	h_s/h_c	$H_{\text{пред}}$, ГПа
1	-									
2	100									
3	200									
4	250									
5	300									
	...									

3.10 Построить диаграммы зависимости H и E от температуры отжига фольг. Определить температуры отжига, при которых наблюдаются смена характера изменения механических свойств.

3.11 Построить диаграмму зависимости H/E_r от h_s/h_c . Определить тангенс угла наклона ($k=\text{tg}(\alpha)$) тарировочной прямой. По формуле 11 определить величину $H_{\text{пред}}$ образцов фольг, результаты занести в таблицу 2.

4. ОТЧЕТ О РАБОТЕ

1. Составить краткий конспект, отражающий принцип работы нанотвердомера и способ определения нанотвердости и модуля Юнга пленок.

2. Определить минимальную нагрузку на индентор для измерения твердости нанопокрyтия заданной толщины.

3. Построить графики $P-h$ диаграммы в Excel.

4. Записать получившиеся данные твердости и модуля Юнга в таблицу.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое твердость?

2. Какие методы измерения твёрдости используются на практике, и какие свойства материала они отражают.

3. На какие методы делятся измерения на твердость и что к ним относится?

4. Суть метода измерения твёрдости по Бринеллю, когда этот метод нельзя использовать.

5. Суть метода измерения твёрдости по Роквеллу?

6. Суть метода измерения твёрдости по Виккерсу, преимущества этого метода по сравнению с другими методами измерения твёрдости (по Бринеллю и по Роквеллу)?

7. В чем состоит суть метода наноиндентирования?

8. Каким методом производится расчет твердости и модуля Юнга?

9. Опишите изменения механических свойств поликристаллического материала, происходящие при постепенном уменьшении размера зерен.

10. Почему в ультрадисперсных материалах наблюдается отклонение твердости от соотношения Петча-Холла?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пособие / Андриевский Р.А., Рагуля А.В. - М.: Академия, 2005. - 192 с.

2. Фирстов С.А. Новые методологические возможности определения механических свойств современных материалов методом автоматического индентирования / Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П. // Наука та інновації, 2010. - Т. 6. - № 5. - С. 7-18.

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа № 1	1
Лабораторная работа № 2	20
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	41

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к лабораторным работам № 1-2 по дисциплине «Физика
наносистем» для студентов направления 28.03.01
«Нанотехнологии и микросистемная техника» (профиль
«Компоненты микро- и наносистемной техники») очной
формы обучения

Составитель
Костюченко Александр Викторович

Компьютерный набор А.В. Костюченко

Подписано к изданию
Уч.- изд. л. 2,6

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14