

Владимирский государственный университет

**К. С. ХОРЬКОВ А. Н. ЗОЛОТОВ
А. В. ХАРЬКОВА**

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА
МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ**

Практикум

Владимир 2025

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

К. С. ХОРЬКОВ А. Н. ЗОЛОТОВ
А. В. ХАРЬКОВА

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ

Практикум

Электронное издание



Владимир 2025

ISBN 978-5-9984-2274-4

© Хорьков К. С., Золотов А. Н.,
Харькова А. В., 2025

УДК 620.3
ББК 32.844.2

Рецензенты:

Кандидат физико-математических наук, доцент
зав. кафедрой лазерных и оптико-электронных систем
Ковровской государственной технологической академии
имени В. А. Дегтярева
С. А. Солохин

Кандидат технических наук, доцент
зав. кафедрой общей и прикладной физики
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
В. В. Дорожков

Хорьков, К. С. Методы анализа микро- и наночастиц [Электронный ресурс] : практикум / К. С. Хорьков, А. Н. Золотов, А. В. Харькова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2025. – 86 с. – ISBN 978-5-9984-2274-4. – Электрон. дан. (2,37 Мб). – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM). – Системные требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод DVD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Содержит теоретический материал, 11 практических работ и задачи по обучению студентов практическому применению лазерных технологий и систем. Материал систематизирован.

Предназначен для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 12.03.05, 12.04.05 «Лазерная техника и лазерные технологии», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», а также может быть полезен для подготовки специалистов других технических направлений.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 1. Ил. 46. Библиогр.: 12 назв.

ISBN 978-5-9984-2274-4

© Хорьков К. С., Золотов А. Н.,
Харькова А. В., 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	6
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	24
Практическая работа № 1	
ОСНОВНЫЕ УЗЛЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА.....	24
Практическая работа № 2	
КОНТАКТНЫЙ РЕЖИМ СКАНИРОВАНИЯ.....	32
Практическая работа № 3	
ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТ В ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ.....	36
Практическая работа № 4	
МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗОНДА.....	40
Практическая работа № 5	
АСМ-СПЕКТРОСКОПИЯ.....	43
Практическая работа № 6	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДАМИ АСМ.....	46
Практическая работа № 7	
ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ КР-СПЕКТРОСКОПИИ	53
Практическая работа № 8	
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДАМИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	62

Практическая работа № 9	
АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА	67
Практическая работа № 10	
ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ	71
Практическая работа № 11	
КАЛИБРОВКА ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА.....	76
ЗАДАЧИ.....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	85

ВВЕДЕНИЕ

Современные материалы и устройства на микро- и наноуровнях требуют точных методов исследования их структуры, состава и свойств. Практикум знакомит студентов с основными аналитическими методами, используемыми для изучения микро- и наноструктур, их возможностями и ограничениями. Методы анализа структуры, состава и свойств микро- и наноматериалов являются не просто востребованными, а абсолютно необходимыми инструментами для исследователей и инженеров. В области лазерных и нанотехнологий без современных методов микроскопии и спектроскопии невозможно ни создать, ни охарактеризовать перспективные материалы. В настоящее время существует много различных методов получения наночастиц, которые имеют свои достоинства и недостатки. На выбор способа получения наночастиц влияют такие факторы, как свойства материала, его назначение и экономические соображения.

Обучающиеся имеют возможность выполнять практические работы на имеющемся специальном аналитическом оборудовании во Владимирском государственном университете.

Практикум содержит теоретический материал и рекомендации для выполнения работ, это позволяет обучающимся получить экспериментальные навыки работы с аналитическим и лазерным оборудованием, применять полученные знания для решения прикладных задач лазерных технологий.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В последние годы интенсивно развиваются различные технологии, предназначенные для формирования микро- и наноструктур. Микроструктуры и наноструктуры изготавливаются из различных материалов с различными параметрами в самых разных отраслях промышленности. Эти структуры используются в таких устройствах, как биосенсоры, оптические приборы, микрожидкостные устройства, электронные компоненты, устройства для смешивания жидкостей, устройства для разделения частиц или перемешивания смесей, а также устройства для анализа отдельных молекул. Как правило, размер наночастицы колеблется в диапазоне от 1 до 100 нм. Металлические наночастицы обладают физическими и химическими свойствами, отличными от обычных металлов (например, более низкой температурой плавления, большей удельной поверхностью, особыми оптическими свойствами, механической прочностью и удельной намагниченностью), которые могут оказаться привлекательными для различных промышленных применений. Однако то, как рассматривается наночастица и как она определяется, во многом зависит от конкретного применения.

Большое разнообразие методов получения наночастиц можно условно разделить на два основных подхода:

- а) «сверху вниз» – основан на измельчении макроскопического вещества (диспергационные методы,);
- б) «снизу вверх» – основан на получении наночастиц из составляющих их атомов или молекул (сборке; конденсационные методы).

В основном существует три типа подходов к синтезу наночастиц: физический, химический и биологический. Физический подход также называется подходом «сверху вниз», в то время как химический и биологический подходы вместе называются подходом «снизу вверх». Биологический подход также называется зеленым методом синтеза наночастиц.

Объемные материалы фрагментируются методами «сверху вниз» для создания наноструктурированных материалов. Такие методы заключаются в измельчении объемного материала до частиц нанометрового размера.

Механическое измельчение. В этом методе внутри резервуара используется шарик, который измельчает материал. Чаще всего применяется в планетарных и вибрационных мельницах – это высокоэнергетический процесс, основанный на ударном воздействии. Он позволяет получать наноразмерные материалы из сыпучих веществ. С его помощью создают: упрочнённые оксидами и карбидами алюминиевые сплавы, износостойкие напыляемые покрытия, наносплавы на основе Al, Ni, Mg, Cu и другие нанокомпозиты, сферические углеродные наноматериалы (применяются в энергетике и экологии)

Электроспиннинг. Данный метод используют для получения наностекловатостей, преимущественно из полимеров. Суть процесса — вытягивание заряженных нитей из расплава или раствора полимера до наноразмеров (сотни нанометров). Коаксиальные капилляры позволяют формировать структуры «ядро-оболочка» из вязких и невязких жидкостей. Метод применяют для создания полимеров с базовыми покрытиями, полых структур, неорганических, органических и гибридных материалов.

Лазерная абляция. Микро- и наноструктуры создаются испарением или обработкой материала лазерным излучением. Данный метод будет описан более подробно ниже.

Распыление. Твёрдый материал «выбивается» с поверхности мишени под воздействием ионов плазмы или газа. Данный метод доступнее, чем электронно-лучевая литография и присутствует меньше загрязнений (состав наноматериалов близок к исходному).

Электронный взрыв. Тонкая металлическая проволока подвергается мощному импульсу тока, далее осуществляется взрыв, испарение, ионизация и в результате происходит образование наночастиц.

Ультразвуковая обработка. Самым важным шагом в создании наножидкостей является обработка ультразвуком. После того, как смесь перемешивается магнитным способом в магнитной мешалке, обработка ультразвуком выполняется с ультразвуковым вибратором и механическим гомогенизаторе.

Метод импульсного проволочного разряда. Один из самых распространённых способов получения металлических наночастиц. Суть метода заключается в пропускании импульсного тока через металлическую проволоку, что приводит к её испарению. Образовавшийся пар охлаждается окружающим газом, конденсируясь в наночастицы.

Метод дугового разряда. В этом методе два графитовых стержня помещаются в камеру, заполненную гелием при постоянном давлении. Дуговой разряд между стержнями вызывает их испарение. В результате испарения и дальнейшей конденсации возможно получение углеродных наноматериалов: фуллеренов, углеродных нанотрубок, графена и другие углеродные наноструктур.

Нанолитография. Этот метод использует сфокусированные лучи света или электронов для формирования наночастиц. Два основных типа: маскированная литография – нанесение узоров через шаблон и безмасочная литография – позволяет создавать произвольные наноструктуры без шаблонов. Преимущества безмасочной литографии заключаются в более доступной стоимости, простоте применения и гибкости в создании наношаблонов.

По методу «снизу вверх» атомы и молекулы объединяются и образуются наночастицы. К ним относятся химические и биологические подходы.

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD). CVD представляет собой технологию нанесения тонкопленочных покрытий, при которой газообразные прекурсоры вступают в химические реакции на поверхности подложки. В результате образуется равномерное высококачественное покрытие. Преимущества этого метода включают производство очень чистых наночастиц, которые являются жесткими, однородными и прочными. CVD – это отличный подход к созданию высококачественных наноматериалов, в том числе двумерных.

Золь-гель метод. Данный растворный подход основан на последовательном проведении реакций гидролиза и поликонденсации металлоорганических соединений с последующим переходом системы в гелеобразное состояние.

Соосаждение. Относится к классу монокхимических технологий, основанных на явлении высаждения в системах растворитель/не-растворитель. Быстрая диффузия компонентов при смешивании приводит к возникновению межфазного натяжения, что инициирует формирование наноразмерных частиц.

Молекулярная конденсация. Метод молекулярной конденсации наночастиц, также известный как метод паровой конденсации, основан на охлаждении паров вещества для образования наночастиц. В этом процессе испаряемый материал нагревается, и его пар затем охлаждается.

ется, чтобы вызвать конденсацию в виде наночастиц. Например, жидкий азот используется для охлаждения газов, образуя наночастицы в диапазоне 2–100 нм.

Гидротермальный синтез позволяет получать наночастицы в водной среде при различных температурах – от комнатной до экстремально высоких. Преимущества по сравнению с физическими и биологическими методами: более высокая эффективность кристаллизации, возможность контроля морфологии частиц, широкая применимость для различных материалов.

Зеленый/биологический синтез. Экологичный подход к получению металлических наночастиц с использованием природных восстановителей: растительные экстракты, микроорганизмы, биоотходы (фруктовые и овощные остатки, яичная скорлупа, водоросли, сельскохозяйственные отходы). Создание устойчивых технологий зеленого синтеза критически важно для минимизации образования вредных побочных соединений.

Методы диагностики и анализа наноматериалов, или так называемая характеристика, представляют собой комплекс физико-технических методов и оборудования, позволяющих экспериментальным образом определить новые физические свойства, кристаллическое строение, химический состав, механические, магнитные, электрические, оптические свойства наноструктурных материалов. Анализировать наночастицы необходимо практически на каждом этапе исследования, а измерение параметров необходимо как при использовании их в биотехнологии, так и в медицине, при контроле объектов окружающей среды, в процедурах подтверждения соответствия для продукции наноиндустрии.

Одним из перспективных методов получения наночастиц является лазерная абляция (рис. 1). Метода лазерной абляции в жидкости позволяет получать коллоидные растворы с характеристиками недоступными для других технологий получения. Данная технология не требует использования токсичных или взрывоопасных химических веществ, не требуется высокотемпературных камер плавления. В полученном растворе будут исключены примеси и иные инородные материалы. Лазерная абляция позволяет получать наночастицы различных типов полупроводниковые, металлические и полимерные. Для лазерной абляции доступно неограниченное количество комбинаций мате-

риалов жидкостей и мишеней, что позволяет осуществлять синтез наночастиц в благоприятной среде. Характеристики и свойства наночастиц напрямую зависят от указанных параметров лазера (длина волны излучения, мощность, количество проходов и т.д.), а также от среды в которой расположена мишень (вакуум, жидкость или фиксированное давление газа).

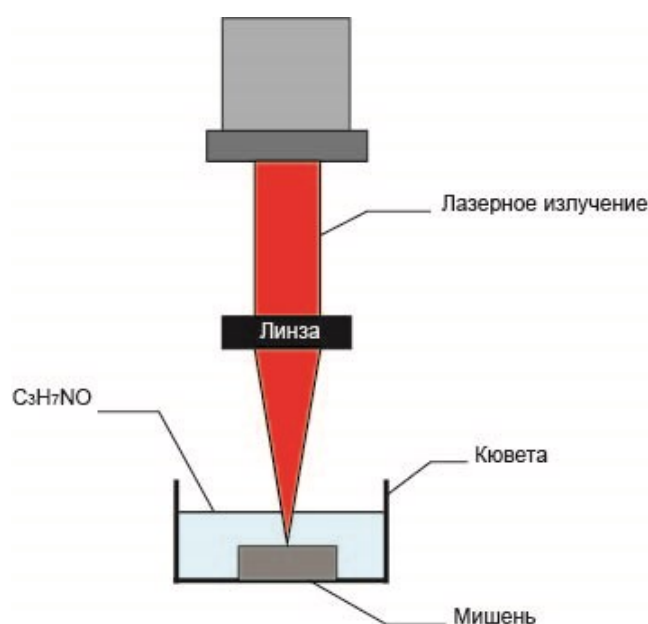


Рис. 1. Схематическое изображение процесса лазерной абляции в жидкости

Метод лазерной абляции позволяет контролировать размеры получаемых частиц (в диапазоне от 5 до 500 нм). Данное преимущество доступно за счет длительности проведения процесса, или дополнительного облучения уже полученных частиц в коллоидном растворе. Также методом лазерной абляции можно формировать коллоидные сплавы или смеси, которые состоят из разных типов наночастиц.

Одним из главных недостатков данного метода является широкая дисперсность наночастиц по форме и размерам. Для их исключения понадобится произвести дополнительные действия над раствором, чтобы распределить наночастицы по размерам (например, центрифугирование). Для эффективной генерации наночастиц различных материалов данным методом стоит разработать оптимальный режим воздействия лазерного излучения на мишень. Поэтому необходимо иметь, представление об основных процессах, протекающих при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом.

Характеризация наноструктур необходима для стабилизации частиц и определения их свойств. Анализ наночастиц позволяет получить

сведения о химическом составе, магнитных, механических, электрических, оптических и других свойствах материала.

Далее рассмотрим некоторые методы, позволяющие охарактеризовать полученные наноматериалы. Понимание основных принципов работы приборов позволяет более подробно понимать результаты проведенных измерений и исследований.

Сканирующая туннельная микроскопия

Сегодня сканирующий зондовый микроскоп является очень важным инструментом в нанонауке. Принцип работы сканирующих зондовых микроскопов заключается в приближении острого наконечника к поверхности для измерения различных свойств с пространственным разрешением в нанометровом или даже атомном масштабе. Первый вид сканирующего зондового микроскопа - сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) - был изобретен в 1981/1982 годах Биннигом и Рорером, которые в 1986 году получили Нобелевскую премию по физике за это изобретение. Самым поразительным свойством такого микроскопа является то, что он обеспечивает разрешение вплоть до атомного масштаба в реальном пространстве.

Схема СТМ с тонким металлическим наконечником, используемым в качестве зонда, показана на рис. 2. Между наконечником и (проводящим) образцом подается напряжение. Наконечник подносят к поверхности образца до тех пор, пока не потечет ток. Ток (туннельный ток) может быть обнаружен незадолго до непосредственного контакта наконечника и образца. Это происходит при расстоянии между наконечником и образцом порядка 0,5–1 нм. Туннельный ток монотонно возрастает с уменьшением расстояния между зондом и образцом. Определенному расстоянию между наконечником и образцом будет соответствовать своё значение туннельного тока. Так как туннельный ток изменяется экспоненциально, то в зависимости от расстояния между зондом и образцом можно точно измерять и контролировать размеры сформированного рельефа поверхности [1].

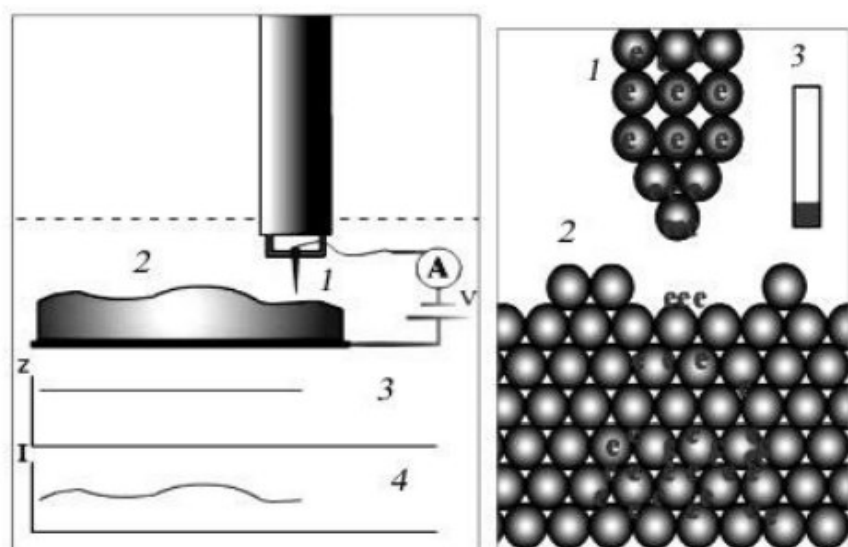


Рис. 2. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа в режиме постоянного тока. 1 - проводящая игла, 2 - проводящий образец, 3 - график расстояния иглы от поверхности, 4 - график тока от перемещения иглы. Справа дана на атомном уровне схема тока электронов: 1 – от иглы; 2 – к поверхности объекта; 3 – значение тока в текущем положении иглы

Изменение туннельного тока на 20% соответствует изменению расстояния между наконечником и образцом всего на $0,1 \text{ \AA}$. Наконечник позиционируется с такой высокой точностью с помощью пьезоэлектрических элементов привода. Механическое удлинение элементов этого привода пропорционально напряжению, подаваемому на их электроды. Таким образом, наконечник можно перемещать в направлениях x , y и z с разрешением ниже ангстрема.

Данная методика исследования применима исключительно к электропроводящим материалам полупроводникам и проводникам. Необходимо, чтобы зонд также был электропроводящим. Когда небольшой потенциал прикладывается к игле относительно образца, возникает туннельный ток. Величина этого тока экспоненциально зависит от расстояния между образцом и иглой. Во время процесса сканирования игла движется вдоль образца, туннельный ток поддерживается стабильным из-за эффекта обратной связи, а удлинение системы отслеживания варьируется в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения регистрируются и на их основе составляется карта высот [1].

Сканирующая туннельная микроскопия с магнитным зондом

Сканирующая туннельная микроскопия с использованием магнитного зонда является методом, позволяющим изучать магнитные свойства поверхности образца с высоким разрешением. В этом методе используется зонд, обычно с узким магнитным кончиком, который сканирует поверхность образца вблизи его поверхности. Зонд находится на постоянном небольшом расстоянии от поверхности образца, и измеряется сила между зондом и поверхностью.

Магнитный зонд обладает намагниченностью, что позволяет измерять не только топографию поверхности, но и магнитные свойства, такие как направление и сила магнитных полей, находящихся на поверхности. С помощью магнитно-силовой микроскопии можно изучать магнитные домены, дефекты магнитных материалов, а также взаимодействие магнитных частиц и образований на поверхности.

Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) является одной из разновидностей сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), исследующей поверхностные свойства материалов на уровне атомов и молекул. Атомно силовой микроскоп включает в себя иглу, установленную на изгибающемся кантилевере. Функционально атомно-силовая микроскопия разделена на два способа исследования поверхности: контактный и бесконтактный метод (рис. 3) [2].

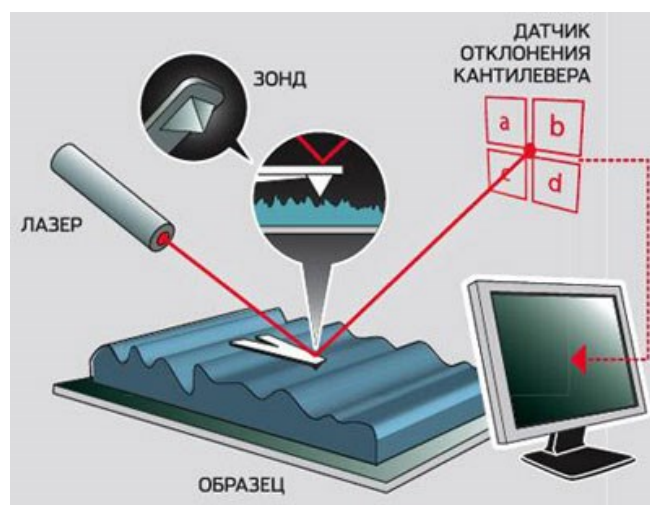


Рис. 3. Схематическое представление принципа работы атомно-силового микроскопа

В контактном методе процесс сканирования происходит за счет непосредственного контакта зонда с исследуемым образцом. Расстояние между зондом и образцом составляет несколько нанометров. Изгиб кантилевера, на котором закреплена контактирующая игла, регистрируется при помощи лазера, направленного на фиксирующий датчик. Риск данного способа заключается в непосредственном контакте зонда с поверхностью, игла может повредить хрупкую или недостаточно твердую поверхность материала, для подобных случаев был разработан бесконтактный метод сканирования.

В бесконтактном варианте сканирования зонд проходит в непосредственной близости к поверхности образца, но при этом не касаясь его. Кантилевер изгибается под действием короткодействующих Ван дер Ваальсовых сил, а также от воздействия относительно дальнедействующих магнитных и электрических сил.

Результаты сканирования отражаются в полноценное изображение поверхности, вплоть до мельчайших деталей. Атомно-силовая микроскопия способна обеспечить получение трехмерного изображения приповерхностных наноструктур с высоким атомарным разрешением. Разрешение изображения зависит от радиуса кривизны кончика зонда, чем меньше радиус кривизны острия зонда, тем выше разрешение финального изображения.

Растровая электронная микроскопия

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) направлена на исследование и получение изображения поверхности в высоком разрешении (до 1 нанометра). В растровом электронном микроскопе глубина резкости значительно выше, чем в оптических микроскопах. С помощью аналитического оборудования можно получить сведения об элементном и фазовом составе вещества и других свойствах поверхности. Пучок отрицательно заряженных частиц сканирует поверхность образца, делая микрофотографии во множестве отдельных точек, при помощи программного обеспечения все сигналы обрабатываются и выстраиваются в общую картину поверхности с высоким разрешением (рис. 4).

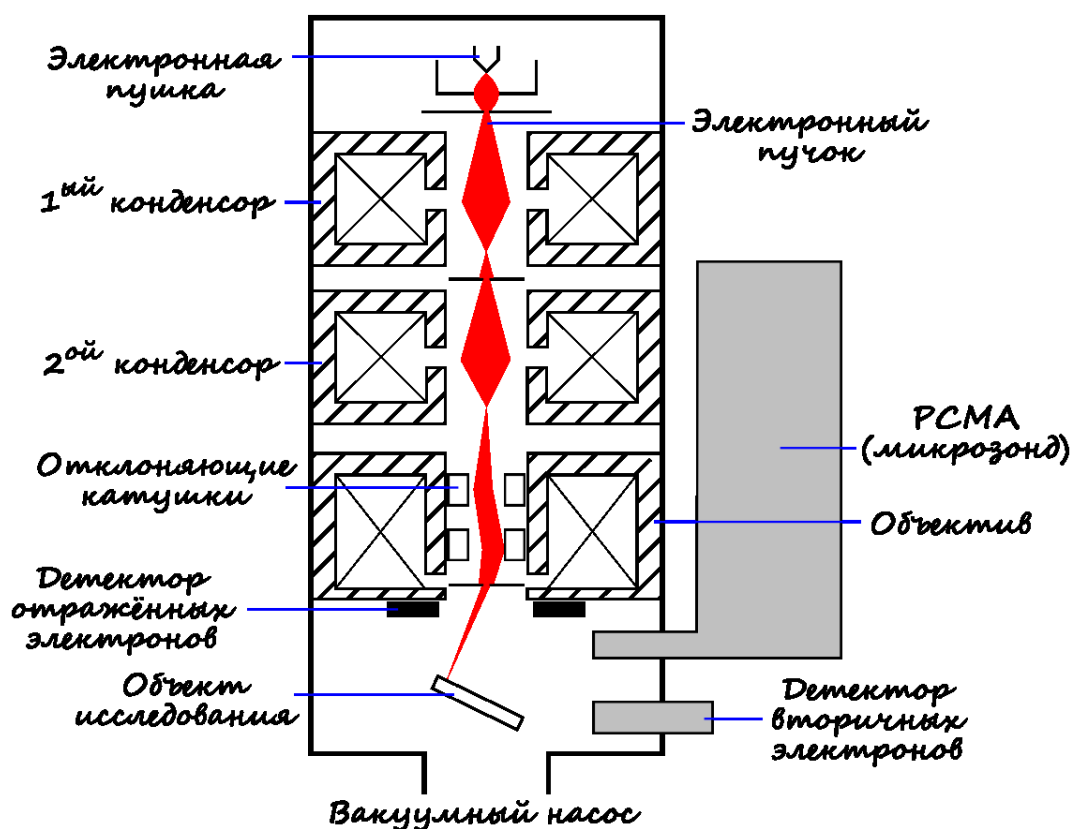


Рис. 4. Схематическое изображение конструкции колонны растрового электронного микроскопа

Изображение формируется при движении электронного пучка по поверхности объекта. Тип сигнала определяется в зависимости от задачи исследования. Типография и исследование элементного состава образца будет проводится регистрацией вторичных электронов либо с использованием метода отраженных электронов. Вторичные электроны обладают более низкой энергией чем отраженные (обратнорассеянные) порядка 50 эВ.

Электроны начального пучка ускоряются электрическим полем между пушкой и анодом, которое изменяется от 1 до 20 кВ. При сканировании диэлектрических объектов используются более низкие напряжения, чтобы избежать заряда образца электронами. Система сканирования перемещает пучок в обусловленный массив точек на образце. Детектор предназначен для преобразования того или иного вида излучения в электрический сигнал. Система детекторов улавливает отраженные и вторичные электроны. Число подобных электронов, собранных

в разных участках образца, определяет контраст изображения, выводимого на монитор. Механизм контраста будет напрямую зависеть от типа распределенных электронов, за счет разницы их напряжений.

Принцип работы РЭМ заключается в сканировании электронным пучком поверхности образца, вызывая эмиссию вторичных электронов. Вторичные электроны регистрируются детектором и создают изображение поверхности. Разрешение РЭМ зависит от энергии электронного пучка, размера зонда и других факторов. Современные растровые электронные микроскопы достигают разрешения до нескольких нанометров.

Комбинационное рассеяние света

Процесс комбинационного рассеяния света, описываемый квантовой механикой, заключается в том, что фотоны взаимодействуют с молекулой, и молекула может перейти в виртуальное состояние с более высокой энергией. У этого состояния с более высокой энергией может быть несколько различных результатов. Одним из таких результатов может быть то, что молекула расслабляется до уровня энергии колебаний, который отличается от уровня энергии ее исходного состояния, в результате чего образуется фотон с другой энергией. Разница между энергией падающего фотона и энергией рассеянного фотона называется комбинационным сдвигом.

Когда изменение энергии рассеянного фотона меньше, чем у падающего фотона, рассеяние называется стоксовым рассеянием. Некоторые молекулы могут изначально находиться в колебательно возбужденном состоянии, а когда они переходят в виртуальное состояние с более высокой энергией, они могут релаксировать до конечного энергетического состояния, которое ниже, чем у исходного возбужденного состояния. Такое рассеяние называется антистоксовым (рис. 5).

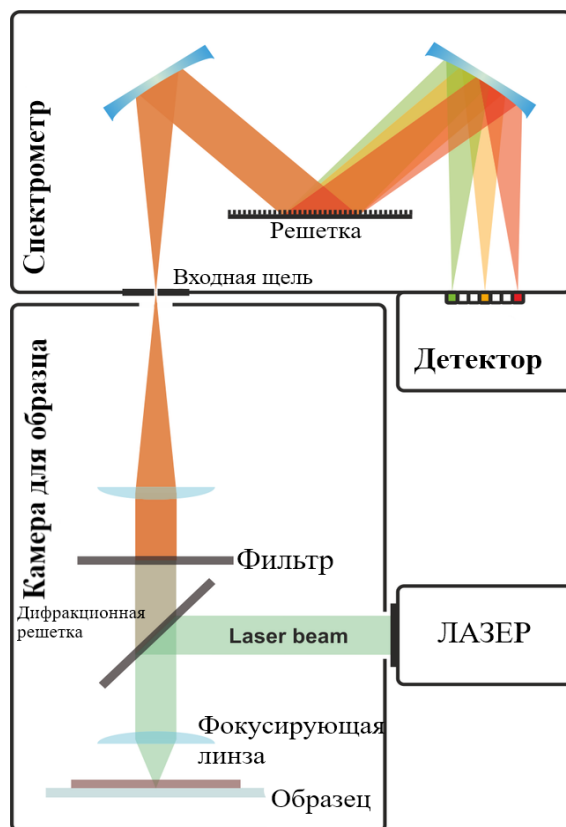


Рис. 5. Схематическое изображение установки комбинационного рассеяния света

Лазерное излучение от источника направлено на дифракционную решетку, которая отражает излучение с определенной длиной волны лазера. После нескольких разделений света, излучение попадает на детектор и регистрируется спектр излучения. Данный метод не является разрушающим, светового излучения недостаточно для деформации или разрушения поверхности образца.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) являются по сути взаимно дополняющими методиками. Они регистрируют одинаковые колебательные состояния. При этом есть одно отличие: колебательные состояния, которые хорошо будут отражены в инфракрасном спектре, будут слабо проявляться в комбинационном рассеянии, также и неполярные функциональные группы, которые дают четкие полосы КР, как правило дают слабые инфракрасные сигналы. Комбинационное рассеяние в связке и инфракрасной спектроскопией, позволит получить намного больший объем информации об исследуемом объекте. Интенсивность полос в спектре КР используется для изучения молекулярной структуры исследуемого объекта и его химического состава.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ позволяет определить тип кристаллической решетки исследуемого образца, ее основные параметры, размеры кристаллов и иные кристаллические аспекты материала. Объект исследования может являться многокомпонентным материалом или содержать несколько фаз одного вещества. Расшифровка дифрактограмм позволит получить сведения о процентном соотношении разных фаз вещества по относительной интенсивности пиков.

Дифрактометры работают по принципу дифракции рентгеновских лучей или нейтронов, используя взаимодействие излучения с атомной или молекулярной структурой материала для получения информации о его структуре, составе и других свойствах. В частности, они измеряют, как пучок рентгеновских лучей или нейтронов рассеивается образцом, и анализируют полученную дифракционную картину для определения таких характеристик, как кристаллическая структура, фазовая идентификация и даже напряжение или текстура внутри материала. Дифракция рентгеновских лучей соответствует закону Вульфа-Брегга. Принципиальная схема дифрактометра показана на рис. 6.

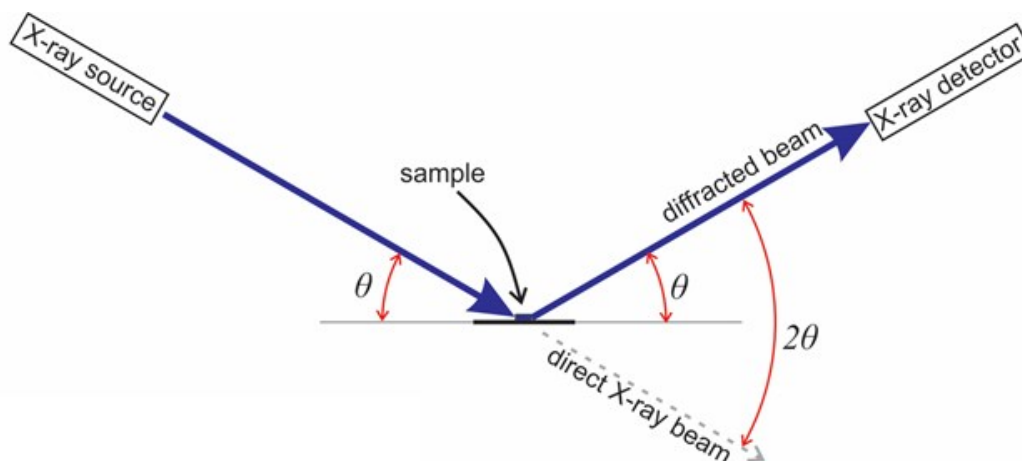


Рис. 6. Принципиальная схема дифрактометра

Конструктивно дифрактометры состоят из источника рентгеновского излучения с анодами из меди, кобальта, хрома, молибдена, железа, вольфрама, титана или серебра, гониометра, блоков детектирования и системы управления, сбора и обработки данных. Дифрактометры построены по оптической схеме, в которой плоский образец пробы находится в центре гониометра. Дифрактометры выполнены в виде

единого модуля, внутри которого расположены все составляющие элементы, управляющий компьютер вынесен за пределы корпуса дифрактометра.

Дифракционная картина создается и регистрируется в рентгеновском дифрактометре путем измерения интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей в зависимости от угла между падающим и дифрагированным пучками. Дифрактометр использует угломер для точного контроля углов расположения как источника рентгеновского излучения (или образца), так и детектора, обеспечивая их выравнивание в соответствии с законом Брэгга. Полученные данные, представляющие собой график зависимости интенсивности от угла наклона (обычно 2°), показывают кристаллографическую структуру образца.

Динамическое рассеяние света

Динамическое рассеяние света (ДРС) – это метод неразрушающего спектроскопического анализа, который позволяет измерять в соответствии с интенсивностью света, рассеянного наночастицами, и размером частиц, взвешенных в жидкости, от 1 до 1000 нм. Обнаружение рассеянного света в результате взаимодействия света с веществом позволяет получить информацию, связанную с физическими свойствами образца. Рассеивающий свет не зависит от угла, когда частицы меньше $\lambda/10$ (λ - длина волны падающего света), что называется рэлеевским рассеянием. Когда частицы больше $\lambda/10$, рассеянный свет зависит от угла (неупругое рассеяние).

Частицы, взвешенные в жидкости, испытывают хаотическое движение - броуновское движение. Как правило, измерение ДРС основано на принципе эффекта Доплера, который гласит, что частота света, рассеянного частицей, смещается в зависимости от скорости частицы. Мелкие частицы перемещаются в среде быстрее, чем крупные, что приводит к более быстрому изменению интенсивности сигнала. ДРС измеряет характерное время изменения интенсивности рассеяния, которое зависит от коэффициента диффузии частиц. Простейшая схема измерений по методу ДРС приведена на рис. 7.

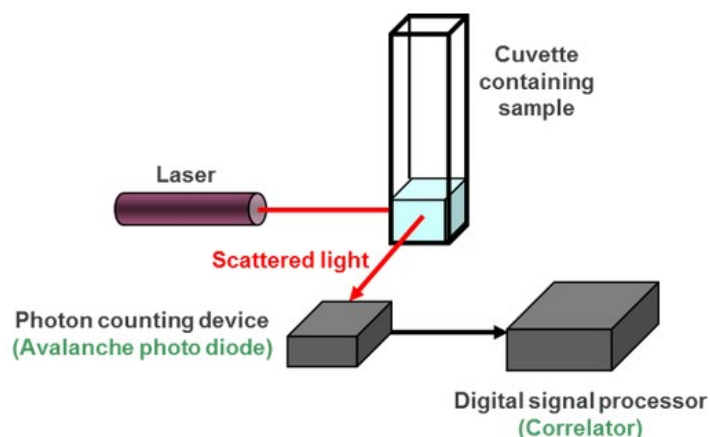


Рис. 7. Схема измерений по методу ДРС

Спектр рассеяния света может изменяться не только из-за броуновского движения центров рассеяния, но и из-за их количества в объеме наблюдения; в непрозрачных коллоидах многократное рассеяние не позволяет проводить надежные измерения. Этот анализ, основанный на временной автокорреляционной функции, позволяет получить информацию о радиусе частицы из спектра интенсивности рассеяния света. В экспериментах по динамическому рассеянию света измеряется корреляционная функция интенсивности, которая описывает движение исследуемых макромолекул и может быть выражена как интеграл по произведению интенсивностей в момент времени t и времени задержки $(t + \tau)$.

ДРС является косвенным методом измерения и форма частиц может вносить ошибку в измерения (все частицы принимаются сферическими при определении размера). Для определения размера частицы пользуются формулой Эйнштейна-Стокса:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии; k_B – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость; R_H – гидродинамический радиус. Зная температуру и вязкость, измеряется коэффициент диффузии и рассчитывается радиус. Метод ДРС измеряет зависящие от времени флуктуации интенсивности рассеяния, возникающие из-за случайного броуновского дви-

жения частиц. Информация о коэффициенте диффузии, соответственно о размере частиц может быть получена из анализа этих колебаний.

Спектрофотометрия

Спектрофотометрия - это метод, который использует взаимодействие электромагнитного излучения с веществом для его анализа. Он основан на измерении поглощения или пропускания света веществом в зависимости от длины волны. В результате получается спектр поглощения, который может быть использован для определения концентрации вещества, его структуры и других свойств.

В большинстве спектрофотометров, применяемых в аналитической практике, монохроматизация светового потока осуществляется за счет использования диспергирующих элементов – призм или дифракционных решеток (рис. 8). Разработаны различные конструкции спектрофотометров, работающих как по однолучевой (одноканальной), так и по двухлучевой (двухканальной) схеме [3].

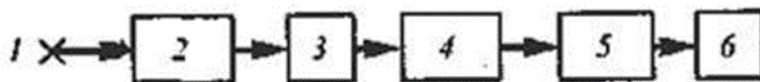


Рис. 8. Принципиальная блок-схема спектрофотометра:

- 1 – источник излучения; 2 – монохроматор; 3 – кюветное отделение;
4 – приемник излучения (фотоэлементы); 5 – усилитель;
6 – регистратор (отсчетное или записывающее устройство)

Свет от источника излучения 1 попадает в монохроматор 2, в котором он разлагается в спектр. Монохроматизованный световой поток проходит после этого через кюветное отделение 3, в котором устанавливаются кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения («нулевым» раствором). Пройдя через кюветы с растворами, световой поток попадает на фотоэлементы приемника излучения 4, в котором энергия светового потока преобразуется в фототок, усиливаемый в блоке усилителя 5, после чего усиленный электрический сигнал регистрируется в блоке регистратора 6 либо в виде спектральной кривой, либо по показанию отсчитывающего устройства. В качестве источника излучения в спектрофотометрах используют лампы накаливания при

работе в видимой области спектра, в которой они обеспечивают непрерывный световой поток (а не линейчатый, даваемый ртутной лампой), и водородные либо дейтериевые лампы – при работе в УФ диапазоне спектра [3].

Спектр поглощения объекта зависит от его молекулярного состава, что дает широкие возможности для качественного и количественного определения различных веществ. Принцип работы спектрофотометров основан на законе Бугера-Ламберта-Бера – основном законе, описывающем поглощение света средой. Он связывает между собой интенсивности I_l света, прошедшего слой среды толщиной l , и исходного светового потока I_0

$$I_l = I_0 e^{-k_\lambda l}, \quad (2)$$

где k_λ – показатель поглощения вещества.

Методы стабилизации наночастиц

Наночастицы склонны к объединениям в агрегаты и агломераты, что отрицательно сказывается на свойствах коллоидного раствора. Для увеличения стабильности наночастиц в растворе можно применить метод капсулирования – покрытие наночастиц различными материалами, которые препятствуют агломерации наночастиц. Часто покрытие является графитоподобным и токопроводящим, если имеется необходимость исключить этот фактор, то можно применить слой покрытия на нитрид бора. Также стабилизация наночастиц оксидов металлов может осуществляться с помощью капсулирования полиэлектролитами: полиамиды, полиспирты или даже несколько полимеров с малой молекулярной массой. Это обеспечивает как стабилизацию, так и растворимость в жидкости.

На стабильность коллоидного раствора наночастиц также влияют условия синтеза: параметры лазерного излучения, количество циклов сканирования, свойства жидкости и мишени. Для синтеза коллоидных растворов одинаковых параметров необходимо произвести первоначальные несколько циклов сканирования. После чего возможна генерация наночастиц одинаково воспроизводимого размера.

Стабильность и размер наночастиц зависят от условий синтеза. На скорость образования зародышей и степень перенасыщения раствора золота, и, следовательно, на получение частиц необходимого размера влияют природа (окислительно-восстановительный потенциал), концентрация восстановителя и рН среды. При введении NaCl в среду абляции повышается заряд коллоидных частиц из-за отрицательно заряженных ионов хлора. При превышении определенного порога содержания хлорида натрия в среде, размер наночастиц увеличивается. Это связано с уменьшением двойного электрического слоя из-за воздействия положительных ионов натрия, которые компенсируют высокий отрицательный заряд наночастиц.

Метод центрифугирования

Метод центрифугирования используется для разделения микро- и наночастиц по размеру и плотности. Принцип работы центрифуги основан на действии центробежной силы, которая возникает при вращении пробирки с образцом в центрифуге.

В процессе центрифугирования частицы в образце подвергаются действию сил инерции, которая заставляет их двигаться к наиболее удаленной точке от оси вращения – это называется осадкой. Благодаря различной массе и размеру частиц, они осаждаются на разные глубины в кювете, что позволяет разделить их на составляющие и получить чистые фракции. Применение метода центрифугирования позволяет повысить эффективность процесса очистки и сортировки наночастиц, а также получить более чистые образцы для дальнейшего исследования и использования.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Практическая работа № 1 ОСНОВНЫЕ УЗЛЫ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

Цель работы: Ознакомление с основными компонентами атомно-силового микроскопа (АСМ). Изучение основ сканирующей зондовой микроскопии, получение навыков работы со сканирующим зондовым микроскопом.

Теоретическая часть

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – это метод получения изображений с высоким разрешением, который использует острый зонд для сканирования поверхностей и отображения их топографии и других свойств на наноуровне. Это разновидность сканирующей зондовой микроскопии, которая измеряет силы, действующие между наконечником и образцом, обеспечивая разрешение, намного превосходящее разрешение оптических микроскопов. Рассмотрим блок-схему атомно-силового микроскопа на рис. 9.

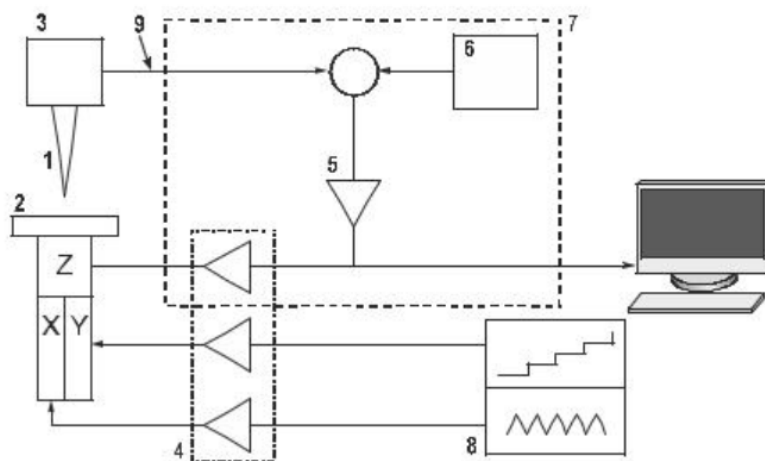


Рис. 9. Схема атомно-силового микроскопа: 1 – зонд; 2 – образец; 3 – датчик; 4 – высоковольтный усилитель; 5 – усилитель сигнала обратной связи; 6 – ЦАП сигнала рабочей точки; 7 – цепь обратной связи; 8 – генератор напряжения развертки на X, Y секции сканера; 9 – входной сигнал обратной связи

С помощью атомно-силовой микроскопии возможно исследование проводящих и непроводящих поверхностей. Принцип такого микроскопа основан на взаимодействии атомов зонда с атомами поверхности. Для осуществления такого принципа необходимо соблюдать условие – зонд должен быть атомных размеров.

Зонды изготавливают из Si или Si_3N_4 . Кантилевер или консоль – прямоугольная пластина, с помощью отклонения которой можно судить о силе взаимодействия зонда с поверхностью. Во время того, как острие приближается к исследуемой поверхности, между ними возникают силы взаимодействия. Если расстояние от зонда до поверхности очень мало – то будет возникать сила отталкивания, в случае, когда расстояние увеличивается, возникают силы притяжения. Исходя из этого, мы имеем три режима работы микроскопа – контактный, бесконтактный и полуконтактный.

Во время контактного режима острие находится в несколько десятков нанометров от образца. Происходит, так называемый, физический контакт, и игла подвергается силам отталкивания, что заставляет кантилевер изгибаться, повторяя рельеф поверхности образца. Возможно использование двух режимов для получения изображения поверхности: в режиме постоянной высоты консоль движется по горизонтальной плоскости при этом регистрирует отклонение в каждой точке; в режиме постоянной силы, где сила взаимодействия зонда и исследуемой поверхности поддерживается за счет обратной связи, тем самым регулируется постоянное отклонение консоли. Подвижность образца или консоли осуществляется с помощью пьезоэлектрического манипулятора.

Полуконтактный режим часто используется при исследовании мягких образцов, он так же позволяет получать изображения более высокого качества. При помощи дополнительного пьезоэлектрического манипулятора осуществляют вынужденные колебания консоли, так, чтобы эти колебания были близки к собственным колебаниям исследуемого образца. Острие зонда соприкасается с образцом, при передвижении иглы идет фиксирование изменения резонансной амплитуды консоли.

Бесконтактном режим основан на Ван-дер-Ваальсовом притяжении. Кантилевер при помощи пьезокристалла колеблется над излучаемой поверхностью с амплитудой примерно в 2 нм. Она превышает рас-

стояние между иглой и исследуемой поверхностью. Изображение поверхности формируется за счет фиксирования изменения амплитуды или резонансной частоты, в ходе которого определяется сила притяжения.

Компьютерная обработка данных служит неотъемлемой частью данного вида микроскопа, который обрабатывает информацию по двумерным массивам, таким как отклонение кантилевера. Так же необходимо учитывать ряд погрешностей, связанный с работой сканирующего устройства, например, флуктуациями. На рис. 10 можно наблюдать атомную структуру поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Изображение имеет размер $17 \times 17 \times 2 \text{ \AA}^3$.

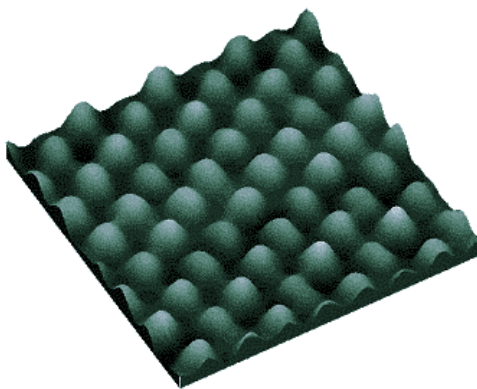


Рис. 10. АСМ-изображение ВОПГ

В зависимости от природы взаимодействия «зонд-образец» различают: сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, детектируется туннельный ток), атомно-силовой микроскоп (АСМ, детектируется силовое взаимодействие) и т.п. СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР II позволяет реализовывать некоторые методы измерений туннельной микроскопии и «полуконтактной» атомно-силовой микроскопии.

Для регистрации туннельного тока используется преобразователь ток-напряжение (ПТН), включенный в цепь протекания тока между зондом и образцом. Возможны два варианта включения: с заземленным зондом, когда напряжение смещения подается на образец или с заземленным образцом, когда напряжение смещения прикладывается к зонду.

В СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР II напряжение смещения подается на образец относительно заземленного зонда. Традиционным датчиком

силового взаимодействия в АСМ является консоль, т.е. элемент, изготовленного из жесткого блока, подобного балке или пластине, который крепится к концу опоры, из которой он выступает, образуя перпендикулярное плоское соединение, вертикальное, как стена. Кантилевер имеет острый наконечник, который скользит по поверхности образца, создавая силу притяжения между поверхностью и наконечником, когда он приближается к поверхности образца. Когда он приближается очень близко к поверхности образца, сила отталкивания постепенно берет верх, заставляя кантилевер отклоняться от поверхности.

Во время отклонения кантилевера от поверхности образца происходит изменение направления отражения луча, и лазерный луч обнаруживает отклонение, отражаясь от плоской поверхности кантилевера. Используя положительно чувствительный фотодиод, он отслеживает эти изменения отклонения и изменения направления отраженного луча и регистрирует их (рис. 11).

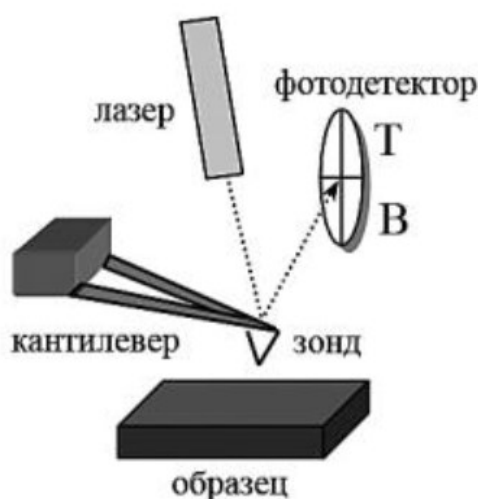


Рис. 11. Схема силового датчика

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет получить изображение рельефа поверхности образца путем принудительного сканирования кантилевера по интересующему участку. В зависимости от того, насколько приподнята или насколько низко расположена поверхность образца, она определяет отклонение луча, которое контролируется положительно чувствительным фотодиодом. Микроскоп оснащен системой обратной связи, которая регулирует длину наконечника консоли непосредственно над поверхностью образца, поэтому он будет поддерживать положение лазера, создавая точную карту поверхности изображения.

Для контролируемого перемещения зонда на сверхмалые расстояния в СЗМ используются специальные пьезоэлектрические устройства – сканеры. Их задача – обеспечить прецизионное механическое сканирование зондом поверхности образца путем перемещения зонда относительно неподвижного образца или перемещения образца относительно неподвижного зонда (рис. 12).

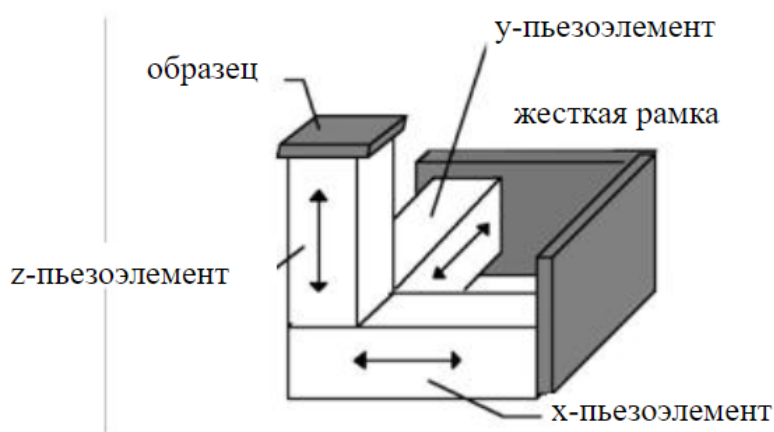


Рис. 12. Сканер в виде трипода

Работа большинства пьезоэлектрических сканеров, применяемых в современных СЗМ, основана на использовании обратного пьезоэффекта, который заключается в изменении размеров пьезоматериала под действием электрического поля. Основой большинства применяемых в СЗМ пьезокерамик является состав $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ (цирконат-титанат свинца, ЦТС) с различными добавками.

Существует много типов и форм, в которых выпускаются пьезо-керамические сканеры. Каждый сканер имеет свой уникальный коэффициент чувствительности (от 0.1 до 300 нм/В), который определяется материалом и конструкцией. Так, сканер с коэффициентом чувствительности 0.1 нм/В позволяет получить перемещение 0.1 Å при приложении напряжения 100 мВ, что достаточно для получения атомного разрешения (рис. 13).

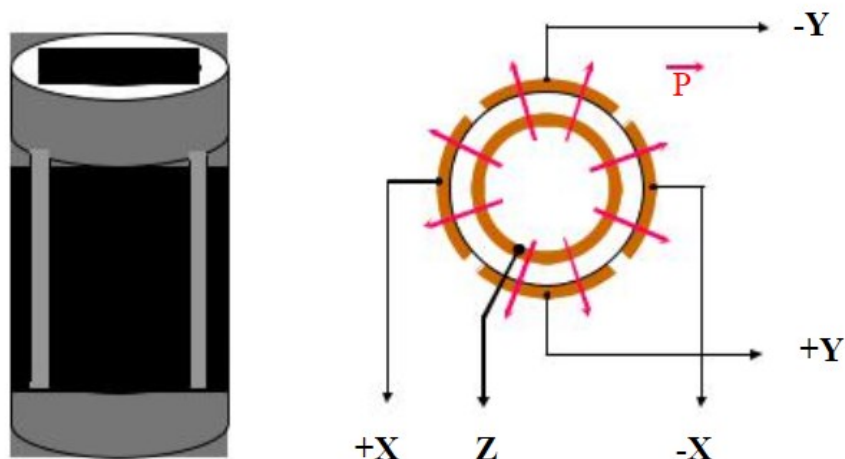


Рис. 13. Трубчатый пьезосканер

Процесс сканирования поверхности в СЗМ (рис. 14) имеет сходство с движением электронного луча по экрану в электроннолучевой трубке телевизора.

Зонд движется вдоль линии (строки) сначала в прямом, а потом в обратном направлении (быстрое направление сканирования), затем переходит на следующую строку (медленное направление сканирования). Перемещение зонда относительно образца осуществляется с помощью сканера под действием пилообразного напряжения, подаваемого с генератора развертки (обычно, цифро-аналогового преобразователя). Регистрация информации о рельефе поверхности производится, как правило, на прямом проходе.

К числу основных параметров, выбираемых перед началом сканирования, относятся:

- размер области сканирования;
- число точек на линии NX и линий в скане NY , определяющие шаг сканирования;
- скорость сканирования.

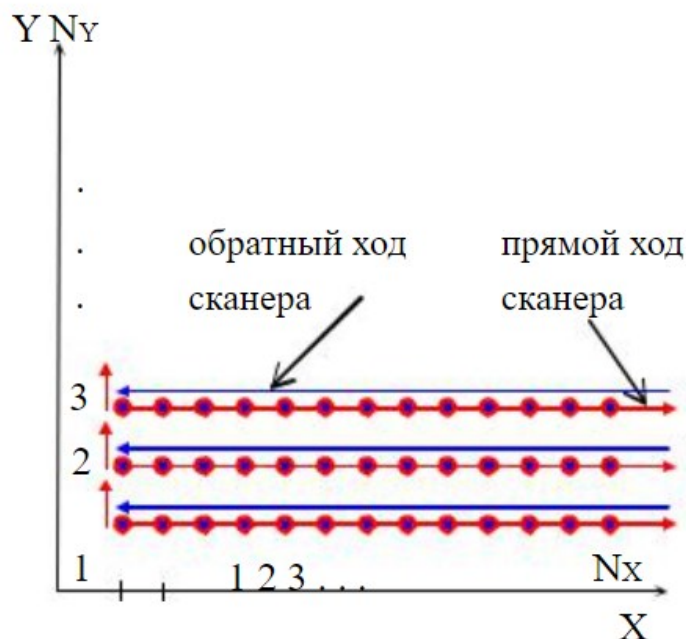


Рис. 14. Схематическое изображение процесса сканирования.
 ОХ – ось быстрого сканирования, ОУ – ось медленного сканирования

Параметры сканирования устанавливаются в зависимости от размеров образца и размеров исследуемых поверхностных структур. Обычно, сначала исследуется большая область, а затем выбирается более конкретная область исследования.

Процесс подвода зонда к образцу: Начальное позиционирование выполняется шаговым двигателем. Точное перемещение зонда и образца относительно друг друга обеспечивается пьезокерамическим сканером.

Отрицательная обратная связь (ООС): Если систему выводят из равновесия, возникает компенсирующая сила, возвращающая её в исходное состояние. Именно ООС гарантирует стабильность и контроль перемещений.

Основными параметрами обратной связи являются: входной сигнал обратной связи (его природа и степень его зависимости от перемещения зонда (образца)), рабочая точка, которая определяет силу (степень) взаимодействия, и коэффициент усиления обратной связи.

Чем больше коэффициент усиления обратной связи, тем точнее цепь обратной связи отрабатывает рельеф сканируемой поверхности, и тем достовернее данные рельефа. Однако, при превышении некоторого критического значения, система обратной связи самовозбуждается, что приводит к появлению шума на измеряемых сигналах.

Порядок выполнения работы

1. Изучить основные правила безопасности при работе с прибором.
2. При помощи руководства эксплуатации осуществить подготовку сканирующего зондового микроскопа к работе. Описать основные этапы подготовки.
3. Установить резонансную частоту зонда.
4. Осуществить подвод образца, выбрать параметры сканирования и выполнить сканирование образца.
5. Произвести обработку АСМ-изображения.
6. Проанализировать результаты измерений.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Схема экспериментальной установки с перечислением её элементов.
3. Описание подготовки оборудования к работе.
4. Анализ АСМ-изображений.
5. Изучение программных инструментов обработки изображений.
6. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные правила безопасности при работе с прибором?
2. Опишите, по какому принципу работает атомно-силовой микроскоп.
3. Применение атомно-силовых микроскопов.
4. Что показывает изображение, полученное при помощи АСМ?
5. Опишите основные узлы атомно-силового микроскопа?

Практическая работа № 2

КОНТАКТНЫЙ РЕЖИМ СКАНИРОВАНИЯ

Цель работы: Изучить контактный режим сканирования АСМ.

Теоретическая часть

В соответствии с необходимым применением АСМ работает в нескольких режимах. Методы формирования изображения могут быть разделены на контактные или статические, также есть различные способы касания или динамические способы, когда кантилевер зонда вибрирует с заданной частотой.

Контактный режим (Contact Mode) сканирования происходит, когда наконечник проходит через поверхность в постоянном взаимодействии. В этих случаях обратная связь поддерживает постоянное отклонение кантилевера (то есть усилие). Это достигается путем регулировки относительного положения Z зонда и образца при сканировании наконечника по всей поверхности. Движение кантилевера представляет собой рельеф поверхности и далее регистрируется. Сила, возникающая в результате контакта наконечника с образцом, может привести к повреждению образца и износу зонда.

При работе в контактном режиме атомно-силовой микроскоп является аналогом профилометра. В режиме контакта наконечник находится в мягком физическом контакте с поверхностью. Наконечник может перемещаться над поверхностью на определенную высоту или под действием постоянного усилия. На перемещение сильно влияют силы трения и сцепления, которые могут привести к повреждению образца. Когда жесткость кантилевера меньше поверхностной, он изгибается. На наконечник действует отталкивающая сила. При поддержании постоянного отклонения консоли (с использованием контуров обратной связи) усилие между зондом и образцом остается постоянным, и получается изображение поверхности.

Порядок выполнения работы

Перед проведением лабораторной работы рекомендуется ознакомиться с Руководством по эксплуатации «СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР II».

Подготовка к работе:

1. Включить виброизолирующую платформу.
2. Включить компьютер.
3. Включить СЗМ контроллер. Запустите программу NanoEducator 2.
4. Установить образец на специальный столик.
5. Установить измерительную головку с зондовым датчиком на базовый блок.

Далее необходимо определить резонансную частоту зондового датчика:

1. Переключить СЗМ НАНОЭДЬЮКАТОР II для работы по полуконтактным методам АСМ. Для этого нажмите кнопку АСМ (рис.15), расположенную на дополнительной панели Главного окна программы.

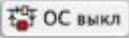
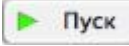
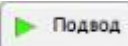
2. Проверить, что обратная связь по X,Y датчикам перемещения включена

3. Открыть окно «Резонанс»



Рис. 15. Прибор переключен для работы по полуконтактным методам атомно-силовой микроскопии

4. Запустить процедуру автоматического поиска резонанса кнопкой Пуск, расположенной на панели «Частота». В результате амплитуда выходного сигнала генератора и коэффициент усиления цепи обратной связи будут подстроены таким образом, чтобы амплитуда колебаний зондового датчика на резонансной частоте была не менее 10 нА; частота выходного сигнала генератора будет установлена равной резонансной частоте зонда (рис. 16).

- с. Замкнуть цепь обратной связи ().
- d. Задать начальные значения параметров:
- Раб. точка – 80 % от амплитуды свободных колебаний зонда;
 - Усиление – 0.5 – 2.
- е. Открыть окно осциллографа. Выберите сигнал Mag из списка Сигналы. Запусти осциллограф кнопкой  .
- f. Запустить процедуру подвода кнопкой  .
- g. Если после окончания подвода возникла генерация (амплитуда колебаний Mag больше, чем ~5 % от начального сигнала Mag), уменьшите Усиление до $0.5 \div 0.7$ от значения, при котором генерация исчезает.
2. Выбрать область сканирования (кнопка). Проверить, что в пределах выбранной области сканирования зонд во всей области достигает поверхности и нигде не «врезается» в нее.
3. Задать параметры сканирования:
- Размер области сканирования – 10×10 мкм;
 - Скорость сканирования – 0,5 – 1 Гц.
4. Запустить сканирование кнопкой. Чтобы в правой части окна отображался профиль рельефа, следует нажать кнопку панели инструментов.
- В процессе сканирования на вкладке будет отображаться только один из регистрируемых сигналов. Изменить отображаемый сигнал можно в поле выбора на панели управления.
5. Подобрать значения параметров сканирования таким образом, чтобы изображение получилось максимально четким. Отсканировать образец с подобранными параметрами. Сохранить полученные данные (рис. 18) [4].

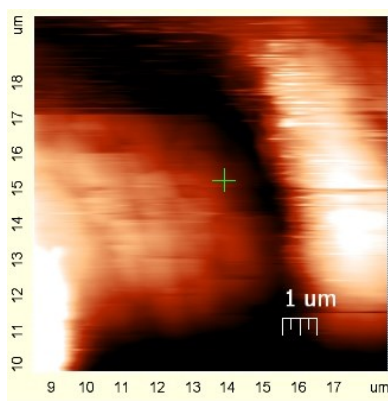


Рис. 18. Примерный вид полученной поверхности рельефа

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Описание контактного режима работы АСМ.
3. Схема экспериментальной установки с перечислением её элементов.
4. Результаты АСМ-сканирования участка тестового образца.
5. Описание и анализ полученных результатов.
6. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается контактный режим работы АСМ?
2. Описать достоинства и недостатки контактного режима работы.
3. Какие методы формирования изображения в АСМ вы знаете.
4. Проведите анализ полученных изображений.

Практическая работа № 3

ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТ В ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: Использовать метод фазового контраста при использовании контактного режима АСМ.

Теоретическая часть

Различия в свойствах отдельных участков поверхности приводят к появлению дополнительного контраста на изображении, который определяется материалом этих участков. Этот контраст проявляется в изменении фазы колебаний зонда, тогда как амплитуда колебаний отражает топографию поверхности.

Поскольку фаза колебаний регистрируется одновременно с топографией (при амплитудном детектировании положения зонда в системе обратной связи), сопоставление амплитудного и фазового изображений позволяет определить фазовый состав образца (так называемый фазовый контраст, рис. 19).

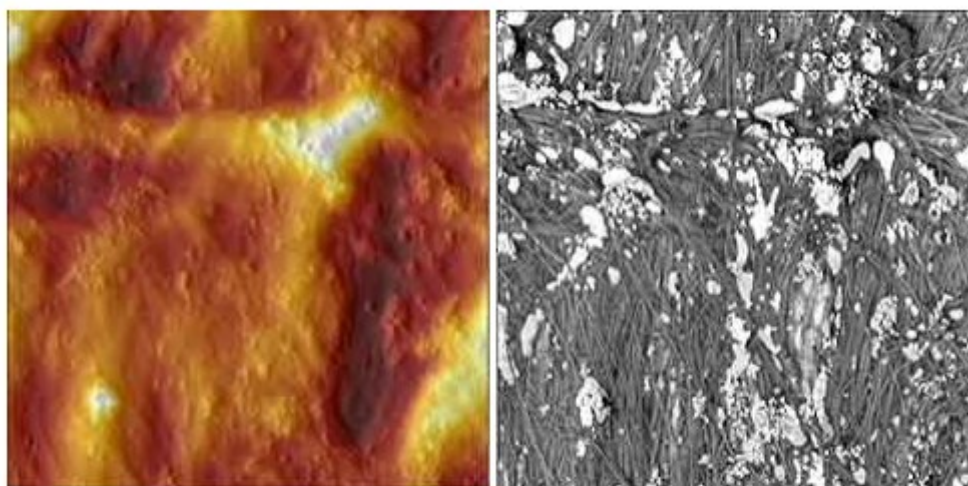


Рис. 19. Топография (слева) и фазовое изображение (справа) поверхности трехкомпонентной системы полимеров. Размер скана – 5×5 мкм

Согласно экспериментальному опыту фаза колебаний зонда является более чувствительной, по сравнению с амплитудой, к резким изменениям взаимодействия зонда и поверхности. Получение изображения смещения фазы колебаний кантилевера (сигнал Phase) параллельно с топографическим изображением поверхности позволяют получить дополнительную информацию об изменении различных свойств поверхности образца (в частности, связанных с изменением диссипации энергии колебаний кантилевера от одной точки поверхности к другой). Данная методика получила название метод фазового контраста. Перечислим кратко основные преимущества колебательных методик по сравнению с контактными:

1) уменьшение сил взаимодействия, в том числе боковых, зонда с поверхностью, поэтому этот режим более подходит для сканирования с высоким разрешением мягких и "липких" образцов (полимеров) или слишком твердых образцов;

2) использование резонансных свойств системы позволяет существенно повысить чувствительность в сравнении со статическими измерениями (пропорционально добротности колебательного контура; аналог см. в задаче 17);

3) уменьшение величины шумов с частотной зависимостью $1/f$ за счет переноса спектра сигнала в область высоких частот f .

Порядок выполнения работы

Для выполнения данной работы необходимо выполнить все действия, описанные в практической работе №2. Только после выполнения всех этих действий возможно выполнение данной работы.

Получение изображений рельефа поверхности и фазового контраста:

1. Подвести образец к зонду:

а. Открыть окно видеокамеры кнопкой



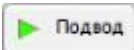
б. Открыть окно подвода. Подвести образец к зонду на расстояние около 1 мм. Для этого, наблюдая за зондом по изображению, выводимому с видеокамеры, нажмите кнопку. Остановим подвод повторным нажатием кнопки, когда на изображении появится отражение зонда.

с. Замкнуть цепь обратной связи ().

д. Задать начальные значения параметров:

- Раб. точка – 80 % от амплитуды свободных колебаний зонда;
- Усиление – 0.5 – 2.

е. Открыть окно осциллографа. Выбрать сигнал M_{ag} из списка Сигналы. Запустить осциллограф кнопкой .

ф. Запустить процедуру подвода кнопкой .

г. Если после окончания подвода возникла генерация (амплитуда колебаний M_{ag} больше, чем ~ 5 % от начального сигнала M_{ag}), уменьшите Усиление до $0.5 \div 0.7$ от значения, при котором генерация исчезает.

2. Открыть окно операций кнопкой . Перейти на вкладку сканирования. В списке Метод выберите метод Phase Contrast. При выборе данного метода в качестве регистрируемых сигналов будут установлены Height и Phase.

3. Выбрать область сканирования (кнопка). Проверить, что в пределах выбранной области сканирования зонд всюду достает до поверхности и нигде не «врезается» в нее.

4. Задать параметры сканирования:

- Размер области сканирования – 10×10 мкм;
- Скорость сканирования – 0,5 – 1 Гц.

5. Запустить сканирование кнопкой. Чтобы в правой части окна отображался профиль рельефа, следует нажать кнопку панели инструментов.

В процессе сканирования на вкладке будет отображаться только один из регистрируемых сигналов. Изменить отображаемый сигнал можно в поле выбора на панели управления.

6. Подобрать значения параметров сканирования таким образом, чтобы изображение получилось максимально четким. Отсканировать образец с подобранными параметрами. Сохранить полученные данные (рис. 20 - 21) [4].

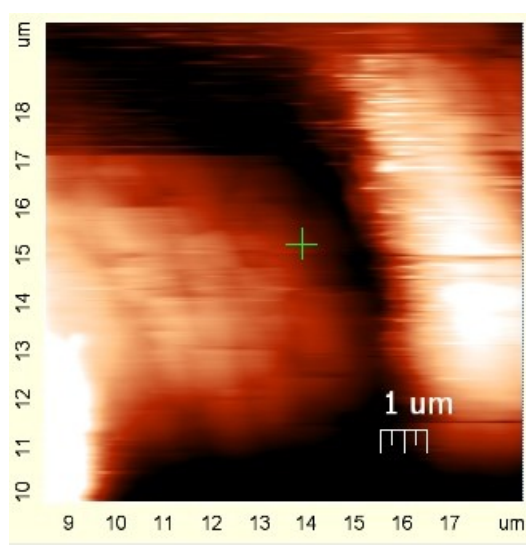


Рис. 20. АСМ-изображение рельефа поверхности

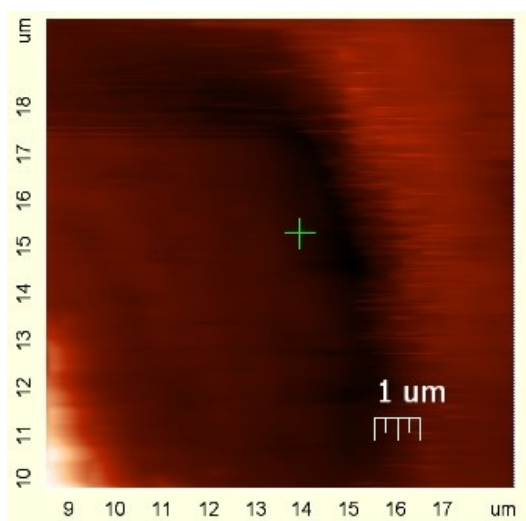


Рис. 21. Фазовый контраст

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Описание проведения эксперимента.
3. Результаты АСМ-сканирования участка тестового образца.
4. Описание и анализ полученных результатов.
5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается метод фазового контраста при использовании контактного режима АСМ?
2. Опишите последовательность действий для реализации метода фазового контраста.
3. Перечислите основные преимущества колебательных методик по сравнению с контактными.
4. Какую информацию возможно получить исходя из сравнения амплитудного и фазового изображений?

Практическая работа № 4 **МЕТОД ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЗОНДА**

Цель работы: Получение навыков изготовления зондов ручным методом.

Теоретическая часть

Для достижения максимального разрешения в сканирующем туннельном микроскопе требуется чрезвычайно острый металлический зонд, который служит точкой, через которую СТМ «сканирует» образец. Тупой зонд снижает разрешение СТМ, поскольку может привести к туннелированию электронов в более широком пространственном диапазоне, чем предполагалось.

В сканирующем туннельном микроскопе могут использоваться различные зонды, при этом технология их изготовления также могут отличаться. По мере развития технологии анализа с помощью сканирующих зондовых микроскопов достаточное распространение получили

зонды, изготовление которых происходило за счет электрохимического травления вольфрамовой проволоки. Данная технология была отработана и использовалась для полевых эмиссионных микроскопов.

Процесс электрохимического травления вольфрамовой проволоки включает следующие этапы:

1. Фиксация проволоки: Отрезок вольфрамовой проволоки закрепляют так, чтобы один её конец проходил через проводящую мембрану. Мембрана удерживает каплю водного раствора КОН (щелочи).

2. Электрохимическое травление: Между проволокой (анод) и катодом прикладывают разность потенциалов. Травление происходит по границе мениска раствора. По мере растворения металла толщина проволоки в зоне обработки уменьшается.

3. Завершение процесса: Когда оставшаяся часть проволоки становится слишком тонкой, её нижний сегмент обрывается под собственным весом. Падение фрагмента проволоки размыкает электрическую цепь, автоматически останавливая травление.

В результате получается острый зонд, пригодный для сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Типичным критерием для хорошего СТМ-зонда является радиус кривизны 50 нм или менее на вершине.

Другим широко используемым методом изготовления зондов СТМ является разрезание тонкой проволоки из сплава Pt-Ir обычными ножницами. Разрез производится под углом около 45 градусов с одновременным натяжением проволоки до ее разрыва.

Порядок выполнения работы

Для выполнения лабораторной работы следует подготовить две заготовки, которые в дальнейшем будут заточены разными способами.

Инструменты и материалы:

- Вольфрамовая проволока диаметром 0.15 мм;
- Устройство для изготовления заготовки зонда (рис. 22);
- Ножницы.



Рис. 22. Устройство для изготовления заготовки зонда

1. Выпрямить проволоку на длину приблизительно 3 сантиметра;
2. Вставить проволоку до упора в металлический капилляр со стороны мерной канавки устройства.
3. Загнуть проволоку на угол приблизительно 180 градусов, прижимая ее пальцем к металлическому капилляру;
4. Вытащить проволоку из капилляра. Отрезать проволоку кусачками, на расстоянии 13–14 мм от загнутого конца (рис. 23).

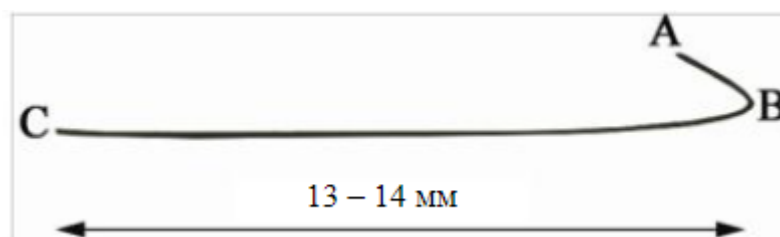


Рис. 23. Заготовка зонда

5. Для формирования угла ABC вставьте проволоку со стороны точки В в отверстие, расположенное в центре приспособления. Протолкнуть проволоку сквозь отверстие.
6. Для изготовления зонда вставить проволоку до упора в устройство со стороны торца без капилляра.
7. Загнуть проволоку на 90 градусов, прижав ее пальцем к торцу.
8. Вынуть проволоку. Угол BDC должен быть в пределах 90 градусов. Ширина зазора должна быть не меньше 1,0 0,5 мм. При слишком узком зазоре работа датчика может быть нестабильной.
9. Взять специальные ножницы с зазубринами и отрезать ими проволоку под острым углом. Важно обеспечить длину заготовки 18,5 +/- 0,3 мм.
10. Вставить заготовку зонда в держатель. Заготовка зонда готова.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Описание метода изготовления зонда.
3. Изображение изготовленного зонда.
4. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Опишите процесс изготовления зонда?
2. Как осуществляется построение изображения в бесконтактном режиме?
3. В чем заключаются особенности бесконтактного режима работы АСМ?
4. Как используется зонд в устройстве АСМ?
5. Какова процедура изготовления зонда электрохимическим методом?

Практическая работа № 5 **АСМ-СПЕКТРОСКОПИЯ**

Цель работы: Определить зависимость амплитуды колебания зонда от степени удлинения Z – сканера с помощью АСМ спектроскопии.

Теоретическая часть

В бесконтактном режиме требуются исключительно чувствительные системы регистрации и стабильная обратная связь. На практике чаще применяется полуконтактный (прерывисто-контактный) режим, сочетающий черты контактного и бесконтактного методов.

Принцип работы полуконтактного режима заключается в следующем: Кантилевер совершает колебания с амплитудой 10-100 нм вблизи резонансной частоты. В нижней точке траектории зонд временно касается поверхности образца. При сканировании регистрируются изменения амплитуды колебаний и фазового сдвига.

Основное взаимодействие кантилевера с образцом осуществляется за счет ван-дер-ваальсовых сил. В момент контакта зонда с поверхностью образца добавляется упругое отталкивание. Фазовый сдвиг отражает диссипативные процессы при контакте с поверхностью образца.

Система управления и регистрации работает следующим образом. Пьезовибратор возбуждает колебания на частоте ω (близкой к резонансной). При приближении к поверхности изменяется резонансная частота, увеличивается демпфирование, снижается амплитуда колебаний. При этом обратная связь поддерживает заданную амплитуду A_0 ($A_0 < A_\omega$) путем вертикального перемещения кантилевера.

Топографическая карта строится по данным о вертикальных перемещениях кантилевера. Одновременно регистрируется фазовый контраст, отражающий локальные свойства поверхности. Данные записываются в виде напряжения на z-электроре сканера (топография) и распределения фазового сдвига.

Преимущества режима заключаются в поиске компромисса между чувствительностью и стабильностью работы, возможности, одновременного исследования топографии и механических свойств, а также в меньшем износе зонда по сравнению с контактным режимом.

Порядок выполнения работы

Для выполнения данной работы необходимо выполнить все действия, описанные в практической работе №2. Только после выполнения всех этих действий возможно выполнение данной работы.

Определение зависимости амплитуды колебаний зонда от степени удлинения z-сканера.

1.Перейти на вкладку спектроскопии. На вкладке будет отображаться то же изображение, что и на вкладке сканирования.

2.Выбрать Метод измерений $M_{ag}(Z)$.

3.Задать диапазон изменения удлинения Z-трубки сканера в полях ввода От (расстояние на которое образец отводится от зонда от текущего положения), До (расстояние, на которое образец подводится к зонду от текущего положения). В качестве начальных значений установите: От = 10 нм, До = -15 нм.

4. Выбрать точку проведения спектроскопии. Для этого нажмите кнопку Панели инструментов. На изображении поверхности задайте положение точек, в которых будут измерены зависимости $M_{ag}(Z)$.

5. Запустить измерения кнопкой .

Результат измерений появится в области графиков вкладки Спектроскопия.

График должен иметь вид как на рис. 24. Подберите пределы измерений так, чтобы весь диапазон значений сигнала M_{ag} отображался на графике.

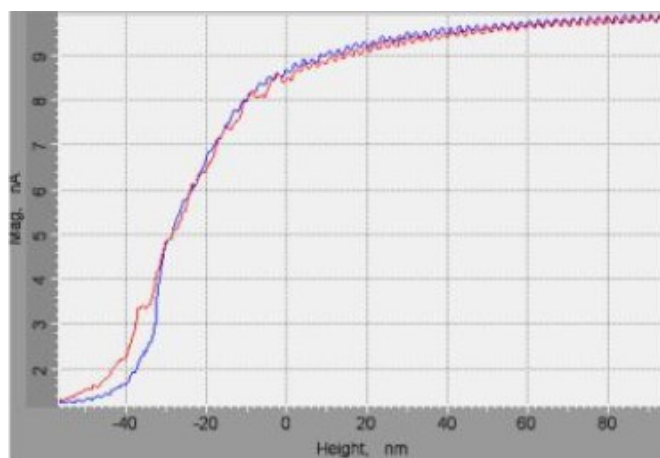


Рис. 24. Графики зависимости $M_{ag}(z)$

6. Подобрать такие параметры (Раб. точка и Усиление), чтобы наклонный участок, который показывает изменение амплитуды колебаний зонда начиная с момента возникновения силы со стороны поверхности образца, был.

7. Оценить амплитуду колебаний зонда в свободном состоянии (вдали от поверхности) и в рабочей точке.

8. Выбрать оптимальную для данного измерения величину амплитуды колебаний зонда. Рабочая точка должна находиться на наклонном участке кривой ближе к горизонтальному участку, где взаимодействие слабее, а крутизна кривой больше и, как следствие, выше разрешение по оси z .

9. Отсканировать образец с подобранным значением параметра Рабочая точка. Сравните сканированные изображения.

10. Сохранить график $M_{ag}(Z)$ и сканированное изображение, полученное при подобранном значении рабочей точки.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Описать метод определения амплитуды колебания зонда.
3. Оценка амплитуды колебаний зонда в свободном состоянии.
4. Отсканированные образцы с подобранным значением параметра.
5. График $M_{ag}(Z)$ и сканированное изображение, полученное при подобранном значении рабочей точки.
6. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается метод определения зависимости амплитуды колебаний зонда от степени удлинения z-сканера?
2. Как определить резонансную частоту зондового датчика?
3. Что может приводить к уменьшению амплитуды колебаний зонда?
4. Как получить изображения рельефа поверхности и фазового контраста?

Практическая работа № 6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДАМИ АСМ

Цель работы: Изучить принцип работы сканирующих зондовых микроскопов на примере Наноэдюкатора II, отработать пошаговую методику сканирования, получить АСМ-изображения тестовых решеток, проанализировать АСМ-изображения образцов на примере DVD-диска, изучить программные методы обработки изображений, получить АСМ-изображения на образце при различных параметрах сканирования на примере наноалмазов.

Теоретическая часть

В основе работы СЗМ NanoEducator лежит использование зависимости величины взаимодействия между зондом в виде острой вольфрамовой иглы и поверхностью исследуемого образца от величины расстояния зонд-образец. Взаимодействие может быть токовым (за счет туннельного тока) или силовым.

Детектируя туннельный ток, протекающий при постоянном электрическом смещении между зондом и образцом, можно исследовать только проводящие объекты, в то время как, детектируя силу взаимодействия зонд-поверхность, можно исследовать как проводящие, так и диэлектрические образцы. Чем резче зависимость тока или силы от расстояния между зондом и образцом, тем выше пространственное разрешение СЗМ, причем характер этой зависимости определяется физико-химическими свойствами исследуемой поверхности. Пространственное разрешение определяется также радиусом закругления кончика зонда, уровнем механических вибраций и тепловых дрейфов конструкции, а также уровнем электронных шумов измерительной аппаратуры. Кончик вольфрамовой иглы затачивается путем электрохимического травления и имеет радиус закругления вершины менее 100 нм.

В СЗМ NanoEducator игла-зонд закрепляется неподвижно. Образец может перемещаться относительно иглы по трем пространственным координатам:

- X , Y – в плоскости образца;
- Z – по вертикали перпендикулярно плоскости XY .

При работе прибора образец движется в плоскости XY (рис. 25) построчно, таким образом, что кончик иглы постепенно проходит над всей заданной площадью образца с шагом. Этот процесс называется сканированием.

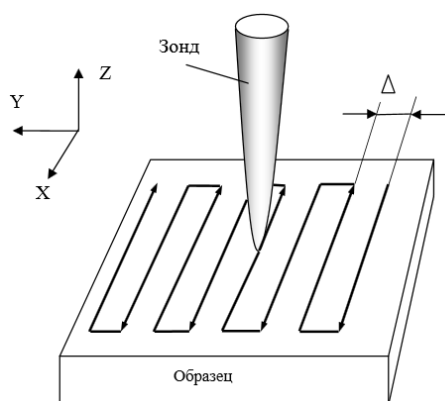


Рис. 25. Принцип сканирования

В процессе сканирования зонд может находиться над участками поверхности, имеющими различные физические свойства, в результате чего величина и характер взаимодействия зонд-образец будут изменяться. Кроме того, если на поверхности образца есть неровности, то

при сканировании будет изменяться и расстояние Z между зондом и поверхностью, соответственно будет изменяться и величина локального взаимодействия.

В процессе сканирования величина локального взаимодействия поддерживается постоянной с помощью системы автоматического слежения, которая, регистрируя сигнал взаимодействия (силу или ток), поддерживает его среднее значение на постоянном уровне. Это осуществляется за счет перемещения образца по вертикали (ось Z) специальным движителем – сканером таким образом, чтобы величина взаимодействия оставалась постоянной в процессе сканирования.

На рис. 26 показана траектория движения зонда относительно образца (кривая 1) и образца относительно зонда (кривая 2) при сохранении постоянной величины взаимодействия зонд-образец. Если зонд оказывается над ямкой или областью, где взаимодействие слабее, то образец приподнимается, в противном случае – образец опускается. Величина взаимодействия зонда с поверхностью в общем случае зависит как от величины зазора зонд-поверхность, так и от локальных характеристик поверхности, так что такое смещение образца системой автоматического слежения может происходить в результате одновременного влияния как изменений рельефа, так и физико-химических свойств поверхности образца. Поэтому, вообще говоря, требуется уделять особое внимание интерпретации информации, полученной в процессе сканирования СЗМ.

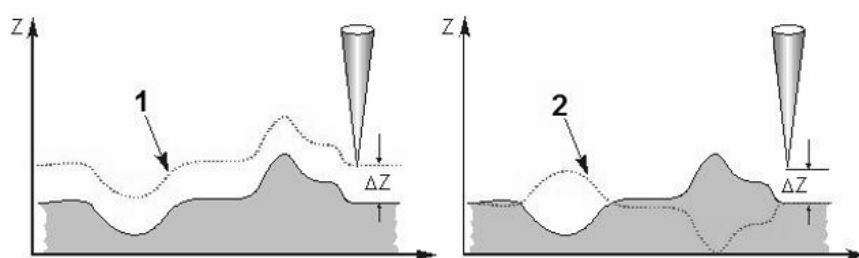


Рис. 26. Траектории относительного движения зонда и образца

NanoEducator регистрирует перемещение образца по оси Z и по осям X , Y . При этом на экране компьютера синхронно с перемещением образца строится изображение, где изменение локальной яркости пропорционально измеренному перемещению образца по оси Z при сканировании. Такой метод работы СЗМ называют методом постоянного взаимодействия (постоянной силы или постоянного тока).

Порядок выполнения работы

- 1) Изготовьте АСМ зонд.
- 2) Возьмите АСМ-вкладыш. Далее с помощью устройства замены зондов вставьте АСМ зонд в трубчатый держатель, расположенный в основании вкладыша.
- 3) Поместите измерительную головку на ровную поверхность.
- 4) Возьмите АСМ-вкладыш с установленным зондом за выступы, при этом зонд должен быть направлен вниз. Далее вставьте вкладыш до упора в гнездо, расположенное на измерительной головке.
- 5) Возьмите чистую металлическую 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). Установите подложку с закрепленным на ней образцом на магнитный фиксатор. Образец готов для проведения измерений по методам АСМ.
- 6) В программе NanoEducator откройте окно Landing.
- 7) Щёлкните на кнопке Move для перемещения образца в крайнее нижнее положение. Образец начнет опускаться. По достижении крайнего нижнего положения в журнале появится сообщение «Stopped by Backward Limiter».
- 8) Установите измерительную головку на базовый блок. При этом посадочные гнёзда измерительной головки должны вставать на опорные шарики базового блока.
- 9) Предварительный подвод образца выполняется на расстоянии 0.5-1 мм от зонда. Он необходим для того, чтобы с помощью видеосистемы можно было выбрать область сканирования и переместить эту область под зонд, не опасаясь, что зонд заденет поверхность образца.
 - а. Откройте окно MicroCam, кнопкой Camera.
 - б. Настройте положение видеокамеры регулятором вертикального положения видеокамеры таким образом, чтобы изображение зонда оказалось в центре кадра.
 - в. Сфокусируйте видеокамеру на кончике зонда с помощью колеса фокусировки видеокамеры.
 - г. Откройте окно Landing.

д. Запустите подвод кнопкой Move, в результате образец начнёт подниматься. Наблюдайте за процессом подвода по изображению, выводимому с видеокамеры. Как только на поверхности образца появится отражение зонда, остановите подвод повторным нажатием кнопки Move.

10) Переключите прибор для работы в качестве атомно-силового микроскопа, нажав кнопку AFM главного окна программы управления. Произойдет автоматическое конфигурирование прибора для работы по полуконтактным методам, в результате установятся следующие параметры:

Выходной сигнал цепи обратной связи – Mag;

SetPoint = 5 нА;

Gain = 1.

11) Выходной сигнал с генератора подаётся на пьезодрайвер, который, в свою очередь, сообщает колебания зонду. С помощью регулировки выходных параметров генератора, таких как частота, величина напряжения, сдвиг фаз, задаются параметры колебаний зонда при сканировании.

12) Амплитуда колебаний зонда (сигнал Mag), а также сдвиг фаз между выходным сигналом генератора и опорным сигналом (сигнал Phase) регистрируется синхронным детектором.

13) Программа управления позволяет устанавливать параметры генератора, а также задавать схемы детектирования, как автоматически, так и вручную.

14) Откройте окно Resonance.

15) Для автоматической настройки параметров генератора щелкните на кнопке Run панели Freq Scan.

а. Будут измерены частотные зависимости амплитуды (сигнал Mag) и сдвига фазы (сигнал Phase) колебаний зонда;

б. Будет определена частота зонда;

в. Рабочая частота пьезодрайвера будет установлена равной резонансной частоте зонда;

г. Коэф. усиления (параметр LockIn Gain) будет подобран таким образом, чтобы амплитуда колебаний зонда на резонансной частоте равнялась заданной (Magnitude Set);

д. Значение сдвига фаз устанавливается равным заданному (параметр Phase Set);

е. Вблизи резонансной частоты будут построены частотные зависимости сигналов Mag и Phase.

16) Замкните цепь обратной связи (кнопка FB off). В результате кнопка перейдёт в положение FB on, цепь обратной связи замкнётся, сканер выдвигается на максимальную длину. Степень выдвижения сканера характеризуется длиной цветной полосы индикатора выдвижения сканера.

17) Задайте начальное значение параметра SetPoint на панели дополнительных параметров. В качестве начального рекомендуется установить значение SetPoint равным половине величины сигнала Mag.

18) Задайте начальное значение коэффициента обратной связи в поле ввода Gain в диапазоне 0.5-2.

19) Откройте окно подвода (Landing).

20) Запустите процедуру подвода кнопкой Landing, расположенной в окне Landing.

21) В процессе подвода следите за изменениями сигнала M_{ag} по программному осциллографу, а также за состоянием индикатора выдвижения сканера, и ждите окончания процесса подвода. По окончании процесса подвода длина линии индикатора уменьшится и займёт некоторое промежуточное положение, шаговый двигатель отключится, в журнале окна Landing появится сообщение «Operation Completed».

22) На панели управления окна Scanning из раскрывающегося списка Mode выберите Полуконтактный Метод (пункт Topography) при SensHeight.

23) Задаем снова параметр Gain (0.5-0.7 от порогового значения, при котором начинается генерация).

24) Далее выбирается область сканирования, скорость и направление сканирования.

25) Для начала сканирования нажмите кнопку Start. После окончания сканирования провести обработку изображений (измерить необходимые геометрические размеры).

Оптический диск оформляется в виде конструкции с воздушным зазором, так называемый «воздушный сэндвич». Две прозрачные подложки из пластика соединяются в оптический диск (рис. 27). Чувствительные слои, в данном случае представляющие собой плёнки теллура на обеих сторонах. Запись на диск осуществляется, как и чтение, «через

подложку». В системах одnorазовой записи применяется способ термоперфорации («выжигание отверстий»). Запись, как и чтение, производится сфокусированным пучком лазера. Но в режиме записи мощность лазера выше, чем в режиме чтения. Информация записывается импульсно.

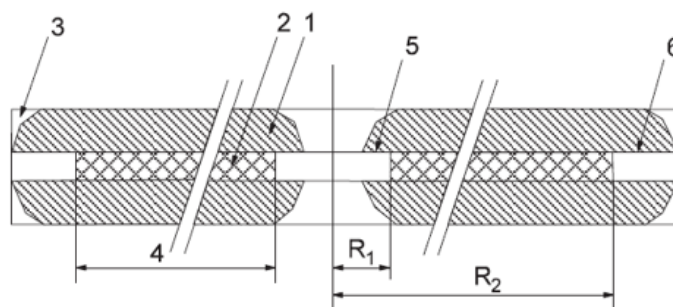


Рис. 27. Устройство оптического диска: 1 – подложка; 2 – чувствительный слой с предварительной разметкой; 3 – внешнее разделительное кольцо; 4 – информационная зона; 5 – внутренняя склейка; 6 – внешняя склейка

Пятна, образуемые при «прожиге» лазерным лучом, называются «питы». Области поверхности, которые остались нетронутыми, называются «лэнды». В соответствии с языком двоичной системы 0 – это «пит», а 1 – это «лэнд» (рис. 28).

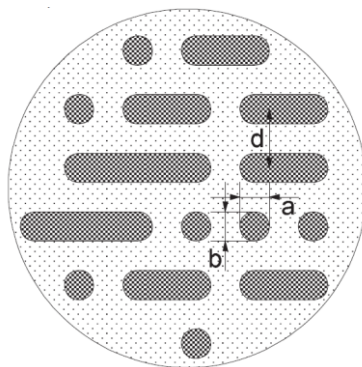


Рис. 28. Питы и их геометрические размеры: a – длина пита, d – расстояние между соседними дорожками, b – ширина пита, h – глубина пита.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Схема экспериментальной установки с перечислением её элементов.
3. Результаты АСМ-сканирования участка тестового образца.

4. Анализ АСМ-изображений на образцеб. Описание и анализ полученных результатов.
5. Изучение программных инструментов обработки изображений.
6. Получение АСМ-изображений на образце при различных параметрах сканирования (наноалмазы).
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. С помощью какого узла регистрируется амплитуда колебаний зонда, а также сдвиг фаз между выходным сигналом генератора и опорным сигналом (сигнал Phase)?
2. Расскажите об устройстве оптического диска.
3. Как называют пятна, образуемые при «прожиге» лазерным лучом?
4. В чем суть метода постоянного взаимодействия (постоянной силы или постоянного тока)?
5. Чем определяется пространственное разрешение СЗМ?

Практическая работа № 7 **ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР** **С ПОМОЩЬЮ КР-СПЕКТРОСКОПИИ**

Цель работы: Получить КР-спектры различных участков образца графена, а также произвести расчет количества слоев графена исследуемых участков на основе полученных спектров.

Теоретическая часть

Двумерные материалы представляют собой класс веществ, характеризующихся атомарной толщиной и протяжённостью в двух измерениях. Их структура состоит из одного или нескольких слоёв атомов, прочно связанных в плоскости и слабо взаимодействующих между слоями (если они присутствуют). С момента открытия графена в 2004 году двумерные материалы стали объектом интенсивных фундаментальных и прикладных исследований благодаря своему уникальному сочетанию физических, химических и механических свойств.

Графен включает один или несколько (обычно, не более 10) атомных слоев углерода, поверхность которых регулярным образом выложена правильными шестиугольниками с sp^2 -гибридизованными атомами углерода в вершинах. Лежащие в плоскости σ -связи отвечают за сильное ковалентное связывание между атомами, в то время как π -связи, расположенные нормально, за слабое взаимодействие между слоями. Длина стороны шестиугольника равна 0,142 нм. Слои графена расположенные на расстоянии 3,4 Å друг от друга являются составляющим элементом кристаллического графита. Идеализированный образец представляет собой слой графена бесконечного размера, не содержащего дефектов. Реальные образцы графена отличаются друг от друга размерами, структурой границ, различными дефектами и количеством слоев. Эти отличия влияют на характеристики графена и, в частности, на его электронные и транспортные свойства. В графене достаточно большого размера присутствуют дефекты. Вакансионный дефект соответствует отсутствию атома углерода в гексагональной решетке графена. Дефекты Стоуна-Уэльса соответствуют замене пары шестиугольников парой пятиугольник-семиугольник. Адсорбатный дефект образуется в результате присоединения атома, радикала или функциональной группы к поверхности графена. Квантовые эффекты между слоями графена позволяют электронам туннелировать из одного слоя в другой, таким образом, конфигурация слоев является важным параметром структуры графена. В настоящее время удается получать образцы графена, состоящие из одного или нескольких атомных слоев, которые являются интересным объектом исследования. На рис. 29 показана кристаллическая решетка графена, состоящая из шестиугольных ячеек - двумерная гексагональная кристаллическая решётка.

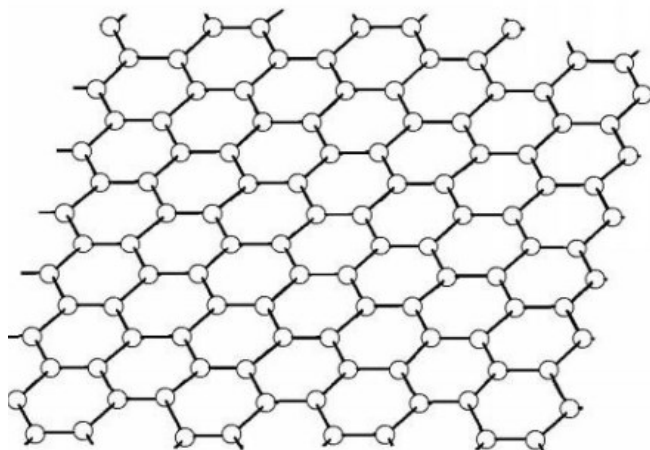


Рис. 29. Кристаллическая решетка графена

Что касается свойств графена, то однослойный графен по своим свойствам является полуметаллом с малым перекрытием зоны проводимости и валентной зоны. Носители заряда обладают высокой подвижностью, она достигает $2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при комнатной температуре, что значительно превышает подвижность носителей заряда основного материала современной электроники – кремния (Подвижность электронов: $1200\text{--}1450 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) и в десять раз больше подвижности носителей заряда в меди. Подвижность в графене слабо зависит от температуры в пределах от 10К до 100К. Таким образом, основным механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на дефектах графена. Проводимость графена определяется механизмом подвижности носителей заряда. В графене без дефектов при низких температурах носители заряда движутся, не испытывая рассеяния, что соответствует квантовому баллистическому механизму проводимости. Электроны в графене способны передвигаться на несколько микрометров, не испытывая рассеяния при комнатной температуре. Транспортные свойства графена зависят от количества слоев. В отличие от однослойного графена, многослойный графен проявляет полупроводниковые свойства. Согласно экспериментальным данным, однослойный графен имеет самую высокую среди твердых тел теплопроводность при комнатной температуре. Его теплопроводность ($4840\text{--}5300 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) выше, чем у изотопически чистого алмаза ($3320 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) и однослойных УНТ ($3500 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Графен считается одним из самых прочных материалов. Модуль упругости при растяжении составляет примерно 1ТПа. Для сравнения характерная величина модуля Юнга большинства прочных на растяжение металлов (сталь, молибден, медь и т.п.) находится

в диапазоне 10-30 ГПа. Таким образом, оказывается, что прочность на растяжение графена примерно на два порядка превышает соответствующий показатель для всех известных материалов.

Процесс получения двумерных материалов представляет собой ключевую задачу современной материаловедческой науки и нанотехнологий. Выбор метода зависит от типа материала, требуемого качества (толщины, дефектности, размеров области), а также от области предполагаемого применения. На сегодняшний день разработан ряд подходов, условно подразделяемых на «сверху-вниз» (от большого к малому) и «снизу-вверх» (от малого к большому) методы.

1. Механическое расщепление (эксфолиация)

Это один из первых и наиболее простых методов получения монослойных и малослойных кристаллов, в частности, графена. Метод основан на механическом отделении тонких слоёв от объёмного кристалла с помощью клейкой ленты или микроманипуляторов. Он позволяет получать высококачественные образцы с низким уровнем дефектов, однако масштабируемость метода ограничена.

Преимущества: высокая кристалличность, простота реализации.

Недостатки: низкая производительность, трудности автоматизации.

2. Жидкофазная эксфолиация

В данном методе слоистый материал диспергируется в жидкой среде (обычно органическом растворителе) с последующим применением ультразвука. В результате слои разделяются, формируя суспензию, содержащую двумерные фрагменты.

Преимущества: возможность масштабирования, пригодность для композитных материалов.

Недостатки: наличие дефектов, трудности контроля за числом слоёв.

3. Химическое осаждение из паровой фазы (CVD, chemical vapor deposition)

Метод CVD является одним из наиболее перспективных для промышленного производства двумерных материалов. В ходе процесса на подложку подаются газообразные прекурсоры, из которых при высоких температурах формируются атомные слои нужного материала. Этот подход успешно применяется, например, для синтеза графена на медной фольге или MoS₂ на сапфире.

Преимущества: масштабируемость, высокая однородность плёнок.

Недостатки: сложность оборудования, возможные дефекты при быстром росте.

4. Молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ)

Данный метод заключается в послойном осаждении материала на подготовленную подложку в условиях высокого вакуума. Позволяет получать высокоупорядоченные кристаллы с контролируемой толщиной и ориентацией.

Преимущества: высокая чистота, точность контроля толщины.

Недостатки: высокая стоимость, ограниченные размеры плёнок.

5. Химическая эксфолиация и интеркаляция

Этот метод включает введение промежуточных атомов (например, щелочных металлов) между слоями объёмного кристалла с последующим отделением слоёв химическим путём. Он часто применяется для получения дихалькогенидов переходных металлов.

Преимущества: высокая эффективность для некоторых соединений.

Недостатки: возможность загрязнения продуктами реакции, сложность очистки.

Разнообразие методов получения двумерных материалов отражает многообразие требований к их свойствам и применению. В то время как механическая эксфолиация используется преимущественно в лабораторных исследованиях, химическое осаждение из паровой фазы и другие масштабируемые методы играют ключевую роль в развитии промышленного производства. Совершенствование существующих технологий и разработка новых подходов к синтезу остаются приоритетными задачами в области наноматериалов.

Одним из методов получения графеновых структур является лазерный фотомеханический эффект, который тем сильнее проявляется, чем меньше длительность импульса используемого лазерного излучения. Известно, что быстрый лазерный нагрев приводит к возникновению сильных термоупругих напряжений, вследствие чего возможен откол передней поверхности облучаемого образца в области воздействия фемтосекундного лазерного излучения. Однако, как показывают исследования в области взаимодействия лазерного излучения с углеродными материалами, в том числе и с целью их наноструктурирования, некоторые тепловые эффекты, сопровождающие лазерное воздействие, препятствуют прямому формированию наноструктур с четкими границами. Сильное сглаживающее влияние оказывают медленный

процесс остывания облучаемой области и воздействие образующегося над ней плазменного факела.

Микроскопические исследования углеродного материала, отслоенного от поверхности ВОПГ под действием фемтосекундного лазерного излучения подтвердили получение графеновых листов различной формы. Выявлены графеновые ленты шириной до 50 мкм и длиной более 150 мкм, а также графеновые пластины произвольной формы с характерным размером более 150 мкм (рис. 30) [5].

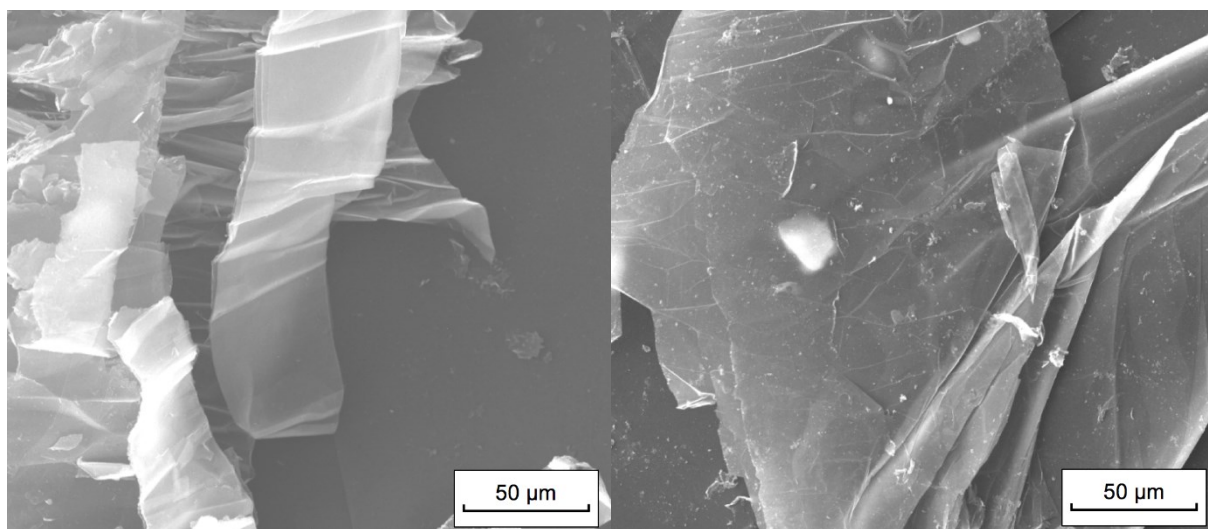


Рис. 30. Графеновые ленты и пластины, отщепленные от основного образца при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на ВОПГ в жидком азоте

Известно, что уникальные свойства графена обусловлены его зонной структурой. Благодаря своим оптическим свойствам графен может быть идентифицирован с помощью спектроскопии оптического поглощения света и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Благодаря линейной дисперсионной зависимости энергии электронов вблизи точек К и К' зоны Бриллюэна эффект комбинационного рассеяния света носит резонансный характер при любой энергии оптического возбуждения и является информативным для диагностики графеновых образцов.

На рис. 31 приведены спектры комбинационного рассеяния света в графене и в графите при возбуждении КР светом с длиной волны 514,5 нм. Спектры КРС графена и графита имеют две наиболее ярко выраженные полосы: полоса *G* при $\sim 1582 \text{ см}^{-1}$ и полоса *2D* при $\sim 2729 \text{ см}^{-1}$. Появление полосы *G* обусловлено рассеянием на дважды вырожденной

«тангенциальной» моде, наблюдаемой в центре зоны Бриллюэна. Полоса $2D$ относится к двухфононному КР, в котором принимают участие не только фононы в центре зоны Бриллюэна. Так как фононы на границе зоны Бриллюэна (с большим волновым вектором $\mathbf{k}$) не удовлетворяют фундаментальным правилам отбора в КР, то они не проявляются в спектрах КР первого порядка идеального (бездефектного) графита. Такие фононы имеют комбинационный пик D с частотой $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ и наблюдаются в разупорядоченном (disordered) графите.

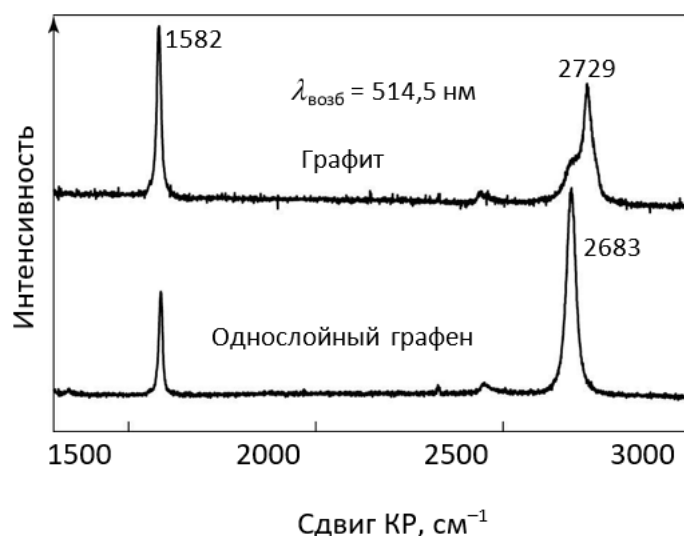


Рис. 31. Характерные КР- спектры в графите и в графене

Рис. 32 демонстрирует существенное изменение формы и интенсивности $2D$ -пика в спектре КР графена по сравнению с соответствующим пиком в объемном графите. $2D$ -пик в объемном графите состоит из двух компонент, интенсивности которых составляют около $1/4$ и $1/2$ интенсивности пика G соответственно. Отдельный острый $2D$ -пик в графене примерно в 4 раза интенсивнее пика G . На рис. 33 показана $2D$ -полоса для двух слоев графена при двух различных длинах волн возбуждения. Из спектров видно, что двухслойный графен имеет более широкую и перемещенную выше по частоте $2D$ -полосу относительно той же полосы в спектре графена. Эта полоса также значительно отличается от спектра объемного графита. Она имеет четыре компонента. Для каждого числа слоев (до пяти) форма $2D$ -полосы является уникальной и может использоваться для оценки числа слоев. Для числа слоев более пяти двухфононный спектр КР графенового кластера фактически не отличается от спектра объемного графита. Независимую оценку числа слоев можно произвести, например, методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) [6].

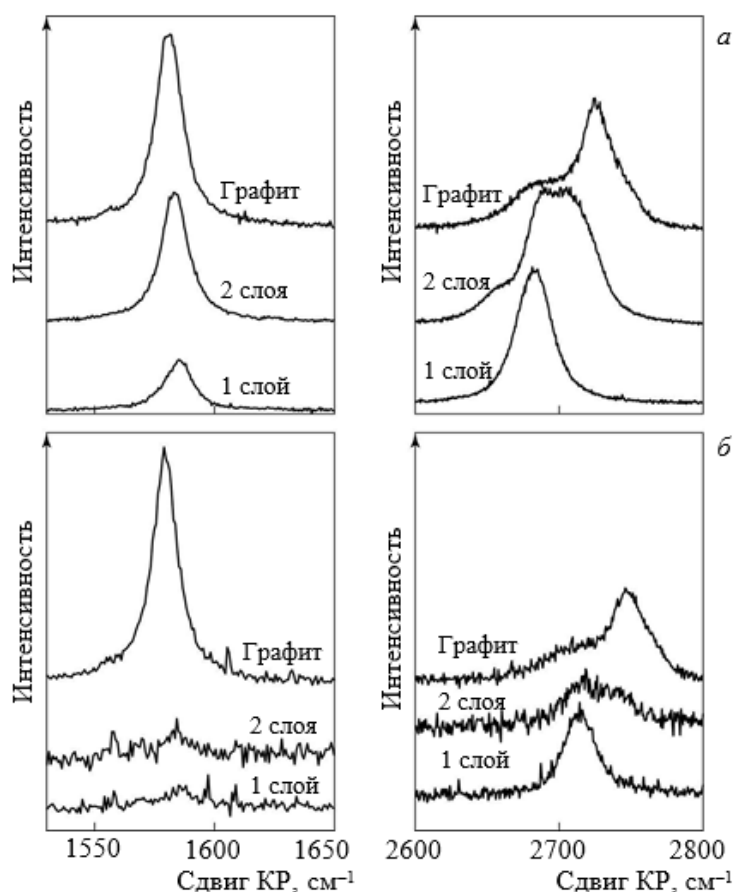


Рис. 32. Области G- и 2D-полос в спектрах КР одно- и двухслойного графена и графита. Длина волны возбуждения 514,5 (а) и 457 нм (б)

КР-спектроскопия может идентифицировать один, два или несколько (менее пяти) графеновых слоев. Напластованный графит имеет единственный 2D-пик в спектре КР. Однако его полная ширина на половине максимума (50 см^{-1}) оказывается почти в 2 раза большей, чем ширина 2D-пика графена. Также появляется смещение пика на 20 см^{-1} . В спектрах КР быстро напластованного графита также часто наблюдается D-пик первого порядка.

Таким образом, комбинационное рассеяние света является одним из самых информативных спектроскопических методов при исследовании графена. Спектры КР могут использоваться как для подтверждения наличия фазы графена, так и для количественной оценки числа слоев (до пяти) в малослойном графене.

Порядок выполнения работы

- 1) Получить минимум 10 спектров графена.
- 2) Произвести оценку количества слоев по формуле (1):

$$\frac{I(G)}{(I(2D))}, \quad (3)$$

где $I(G)$ – интенсивность пика на 1580 см^{-1} , $I(2D)$ – интенсивность пика на 2666 см^{-1} .

- 3) Привести спектр с расчетом и общий график всех спектральных зависимостей.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Схема экспериментальной установки с перечислением её элементов.
3. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния тестового образца.
4. Расчеты оценки количества слоев. Описание и анализ полученных результатов.
5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается отличие графена от графита?
2. Применение графена?
3. В чем заключается метод спектроскопии комбинационного рассеяния?
4. Какие параметры можно получить при помощи КР спектров?
5. Как можно произвести расчет оценки количества слоев графена?

Практическая работа № 8

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДАМИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Цель работы: Ознакомление с устройством, принципами работы и получение навыков использования сканирующего электронного микроскопа на примере установки Quanta 200 3D.

Теоретическая часть

Микроскоп электронно-ионный растровый Quanta 200 3D предназначен для измерений линейных размеров элементов топологии микрорельефа поверхности твердотельных материалов и проведения локальной структурной модификации поверхности твердотельных объектов ионным пучком.

Микроскоп может применяться при проведении научных и прикладных исследований твердотельных образцов, включая наноструктурированные материалы и нанообъекты, в материаловедении, микроэлектронике и полупроводниковых технологиях, геологии, биологии, медицине, металлургии, а также в лабораториях промышленных предприятий, научно-исследовательских и учебных организаций.

Микроскоп представляет собой стационарную автоматизированную измерительную систему, выполненную на базе растрового электронного микроскопа и работающую в диапазоне микро- и наноразмеров. Микроскоп состоит из электронно-оптической системы (колонны), ионной колонны с галлиевым жидкометаллическим источником ионов, камеры образцов с механизмом их перемещения, детектора вторичных электронов, вакуумной системы, видеоконтрольного устройства, блока электроники. Вакуумная система включает в себя турбомолекулярный и форвакуумный насосы для откачки рабочей камеры микроскопа и гетероионный насос для обеспечения вакуума в области ионной пушки. Принцип получения изображения в микроскопе заключается в модуляции яркости монитора видеоконтрольного устройства сигналами, пропорциональными числу зарегистрированных вторичных электронов, возникающих при сканировании сфокусированного электронного или ионного зонда по поверхности объекта.

Отношение размера изображения на мониторе к размеру раstra на образце определяет увеличение микроскопа. Наличие сфокусированного ионного зонда позволяет производить локальное контролируемое травление образца ионным пучком, при этом режимы травления регулируются изменением ускоряющего напряжения и тока ионного пучка. Контроль параметров рельефа, модифицированного в результате ионного травления (измерение линейных размеров) осуществляется в режиме растрового электронного микроскопа.

Электронные микроскопы позволяют получать изображения объектов с разрешением, значительно превосходящим возможности их оптических аналогов. Данное преимущество электронных микроскопов основывается на использовании положений теории о волнах де Бройля. В оптических микроскопах предельное пространственное разрешение определяется длиной волны излучения подсветки. Аналогично в электронной микроскопии максимальное пространственное разрешение определяется длиной волны де Бройля электронов, которая в свою очередь зависит от величины ускоряющего напряжения. Используя известные соотношения, можно определить длину волны де Бройля электронов [7].

При столкновении с молекулами газа среды, в которой распространяется пучок электронов, последние изменяют направление своего движения. Это ухудшает качество пучка. Поэтому необходимым условием перемещения электронов в виде пучка на большое расстояние является обеспечение как можно большей средней длины свободного пробега. Это условие выполняется за счет создания в рабочей камере электронного микроскопа вакуума. Для большинства целей, для достижения которых используются электронные микроскопы достаточно поддерживать в рабочей камере вакуум приблизительно 10^{-4} Па.

Общая функциональная схема сканирующего электронного микроскопа на примере установки Quanta 200 3D состоит из четырех основных блока, создающих изображение объекта (рис. 33):

1. Электронная и ионная пушки. Пушки излучают электроны/ионы (заряженные частицы), ускоряют их до заданной энергии и сводят в пятно малых размеров (кроссовер), из которого пучок расходится под небольшим углом.

2. Система электромагнитных линз. Данная система осуществляет окончательное формирование пучка электронов и управляет им на пути к поверхности образца.

3. Генератор развёртки. Сигнал генератора развёртки, управляя отклоняющей системой, перемещает пучок, образуя растр на поверхности образца. Величина напряжения на выходе детектора изменяется при перемещении пучка от точки к точке, поэлементно отображая структуру объекта. Этот сигнал, модулируя яркость точек на экране монитора, создаёт изображение объекта.

4. Детекторы вторичного излучения. Частицы, соударяясь с образцом, взаимодействуют с его атомами и образуют рентгеновские лучи, электроны и фотоны. Детектор собирает соответствующие частицы, преобразует их в усиленный электрический сигнал, который и отображается на экране монитора компьютера [7].

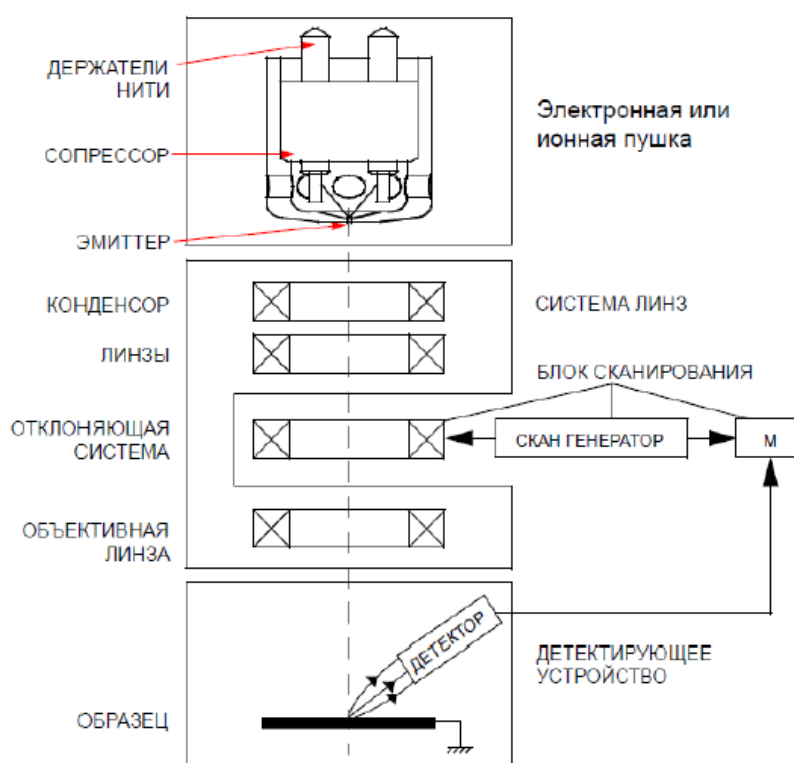


Рис. 33. Общая функциональная схема сканирующего электронного микроскопа на примере установки Quanta 200 3D

В процессе сканирования образца электронным зондом по двум осям на экран монитора выводится РЭМ-изображение. И если ширина зоны сканирования меняется, то меняется и увеличение выводимого РЭМ-изображения. Поскольку размер экрана монитора остается неизменным, то уменьшение ширины зоны сканирования приводит к повышению разрешения и наоборот.

Например, если размер экрана монитора 10 см, то при ширине

сканирования 1 мм мы имеем увеличение в 100 раз, если ширина сканирования 10 мкм, увеличение составит 10000 крат. Исторически сложилось так, что увеличение микроскопа рассчитывают для экрана, принятого за стандартный – 12 см по горизонтали и 10 см по вертикали (у разных производителей РЭМ эти размеры немного различаются). Если используется дисплей большего, чем стандартный, размера, увеличение выводимого РЭМ-изображения больше. В таком случае увеличение и размер объекта рассчитывают, используя в качестве базы отсчета выводимую на экран стандартную шкалу [8].

РЭМ-изображения наночастиц лазерной керамики представлены на рис. 34. Частицы имеют сферическую форму, что позволяет проводить наиболее плотную упаковку наночастиц; дисперсия наночастиц по размеру крайне велика, от 50 нм до 1 мкм.

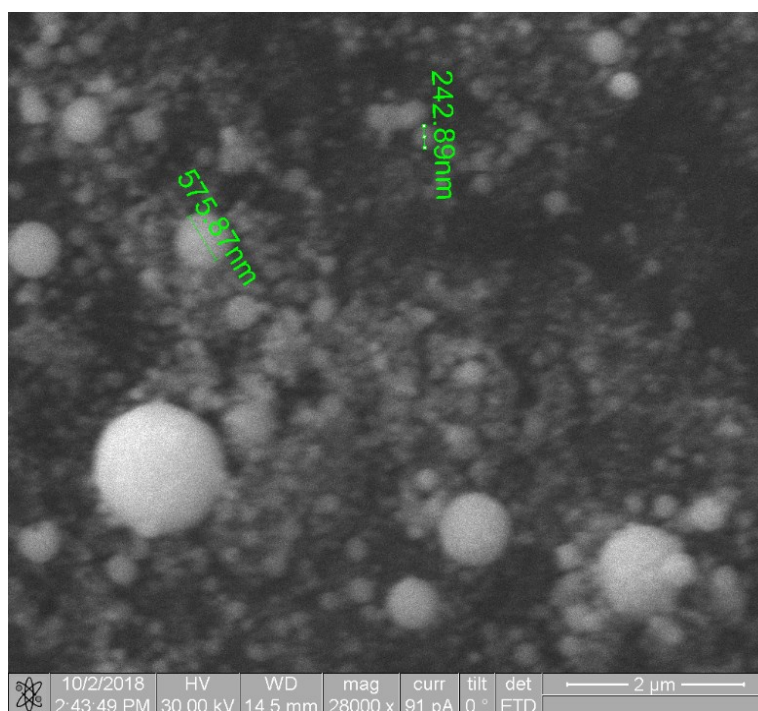


Рис. 34. РЭМ-изображение сферических наночастиц лазерной керамики

Порядок выполнения работы

1. Включите сканирующий микроскоп Quanta 200 3D и запустите, запустите программу управления им.
2. Ознакомьтесь с расположением основных командных окон и кнопок интерфейса управления Quanta 200 3D.

3. Установите исследуемый образец на держателе в рабочей области вакуумной камеры электронного микроскопа.

4. Используя возможности интерфейса управления Quanta 200 3D, установите требуемые режимы вакуума и ускоряющего напряжения.

5. Сфокусируйте электронный пучок на поверхности образца.

6. Выберите на поверхности образца область для исследования.

7. Установите требуемые параметры формирования изображения: увеличение, яркость, контраст, астигматизм и скорость сканирования.

8. Осуществите регистрацию изображения.

9. Используя возможности интерфейса управления Quanta 200 3D, произведите измерения пространственных характеристик поверхности исследуемого образца.

10. Выключите сканирующий микроскоп Quanta 200 3D.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Схема установки с перечислением её элементов.
3. Результаты растровой электронной микроскопии участка тестового образца.
4. Анализ РЭМ-изображений. Описание и анализ результатов.
5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Опишите принцип работы растрового электронного микроскопа?
2. Что можно наблюдать при помощи РЭМ изображений?
3. Как производят измерения пространственных характеристик поверхности исследуемых образцов?
4. Какой параметр изменяется при изменении ускоряющего напряжения?
5. В каком случае можно говорить о большой глубине фокуса?

Практическая работа № 9

АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Цель работы: Изучить принцип работы анализатора размера частиц Horiba LB – 550, работающего по методу динамического рассеяния света. Провести анализ размера частиц MoS₂ и WS₂ в зависимости от режимов воздействия лазерного излучения.

Теоретическая часть

Динамическое светорассеяние (ДСР) основано на броуновском движении частиц в суспензии. Более мелкие частицы движутся быстрее, более крупные – медленнее. Свет, рассеянный движущимися частицами, несет информацию о распределении частиц по размерам. Традиционный метод анализа рассеянного света в ДРС называется фотонно-корреляционной спектроскопией (ФКС). Он требует автокоррелятора и предоставляет только средний размер, или же для оценки распределения размеров требуются алгоритмы подгонки кривой под конкретного поставщика. Метод частотного спектра мощности (ЧСМ) отличается тем, что сигнал интенсивности фотоприемника математически преобразуется быстрым преобразованием Фурье в частотный спектр мощности и непосредственно обеспечивает распределение по размерам путем итерационной минимизации погрешности.

Существует два подхода к оптической ссылке: гомодинное обнаружение (также называемое "самобиение" или "соотнесение с самим собой") и гетеродинное обнаружение ("опорное биение" или "контролируемое биение"). В гомодинном подходе сам рассеянный свет служит эталоном для определения сдвига частоты. В отличие от этого, контролируемый эталон, или гетеродинное обнаружение, накладывает рассеянный свет на часть падающего света, который обеспечивает эталон для определения частотных сдвигов. Результирующий сигнал детектора в обоих методах содержит распределение частот, которое репрезентативно для размера частиц в суспензии. Из этих двух подходов гетеродинный режим с "контролируемым биением" имеет много преимуществ по сравнению с гомодинной установкой. Наиболее важным из них является интенсивность сигнала. Это приводит к гораздо более

сильному измерительному сигналу и позволяет использовать лазерные диоды в качестве источника света и кремниевые фотодиоды в качестве детектора. Улучшенная сила сигнала также облегчает измерение очень мелких частиц с низким рассеянием вплоть до нижнего нанометрового диапазона.

Динамический сигнал светорассеяния может быть оценен различными способами: с помощью зависящей от времени автокорреляционной функции или частотного спектра мощности (ЧСМ), один из которых является преобразованием Фурье другого. Гомодинное измерение с автокорреляцией является основой широко используемой "фотонной корреляционной спектроскопии" (ФКС). Это требует автокоррелятора и определяет только средний размер на основе интенсивности (z-average) и "индекс полидисперсности", который является грубым показателем ширины распределения. Для расчета распределения требуются специальные алгоритмы коррекции кривой по приборам. Однако метод частотного спектра мощности (ЧСМ) более надежен и явно превосходит ФКС с точки зрения чувствительности, точности и разрешения. Сигнал ДСР от детектора математически преобразуется в частотный спектр мощности быстрым преобразованием Фурье и после итерационной минимизации ошибок дает прямую индикацию распределения размеров. Частотный спектр мощности принимает форму функции Лоренца. Характерная частота ω_0 обратно пропорциональна размеру частиц. На рис. 35 представлен частотно-энергетический спектр для различных размеров частиц. Обратная зависимость характерной частоты от размера частиц очевидна.

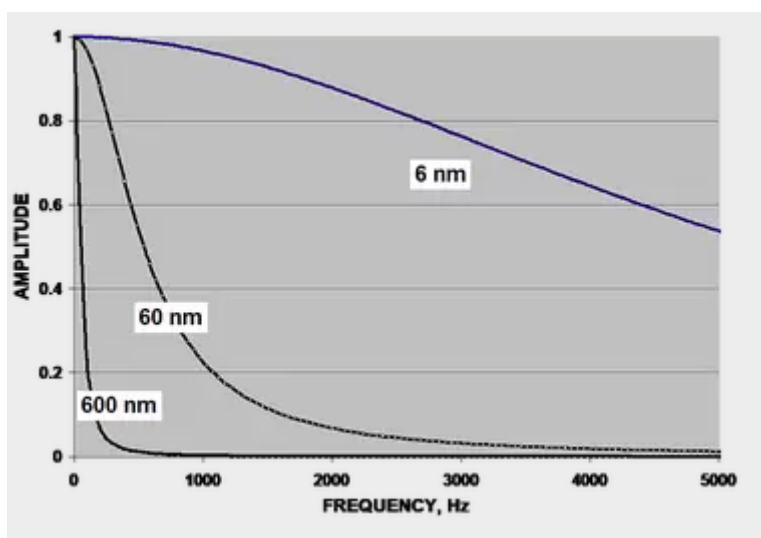


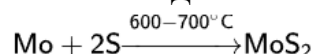
Рис. 35. Частотно-энергетический спектр для различных размеров частиц

Халькогенидные соединения молибдена и вольфрама активно изучаются с 1960-х годов. Внимание исследователей привлекали их антифрикционные, полупроводниковые, термоэлектрические, каталитические и другие свойства.

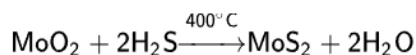
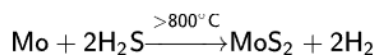
Первые успешные попытки синтеза этих соединений относятся к 1960-1970-м годам. Термодинамически устойчивыми являются соединения MoS_2 и WS_2 . Данные соединения также могут быть успешно синтезированы в лаборатории.

Дисульфид молибдена:

1. Нагревание атома молибдена с серой:

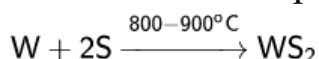


2. Взаимодействием молибдена или его диоксида с сероводородом:

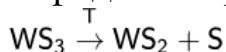


Дисульфид вольфрама:

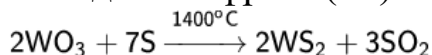
1. Реакцией чистых веществ в инертной атмосфере:



2. Разложение трисульфида вольфрама в инертной атмосфере:



3. Нагревание оксида вольфрама(VI) с серой:



MoS_2 и WS_2 являются не только наиболее устойчивыми среди ди-халькогенидов молибдена и вольфрама, но и наиболее полно изученными и значимыми для практического применения. MoS_2 является отличным смазочным материалом благодаря слоистой структуре и низкому коэффициенту трения. Межслойное скольжение рассеивает энергию, когда к материалу прикладывается напряжение сдвига. Прочность на сдвиг MoS_2 увеличивается по мере увеличения коэффициента трения. Это свойство имеет название сверхсмазка. Дисульфид молибдена так же обладает механической прочностью, электропроводностью и возможностью излучать свет, открывая возможность фотодетектирования. Дисульфид вольфрама, аналогично дисульфиду молибдена, используется в качестве твердой смазки, а также в качестве катализатора крекинга нефти.

Порядок выполнения работы

Процесс эксперимента заключается в облучении растворов различных концентраций MoS_2 и WS_2 лазерным излучением гальваносканатора с параллельным перемешиванием раствора магнитной мешалкой при помощи магнита в колбе. Мощность лазерного излучения 1 Вт считать постоянной на протяжении 10, 20 и 30 минут (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные данные

Концентрация раствора Время обработки	0.25 мл	0.5 мл	0.75 мл
10 минут	№ 1.1	№ 2.1	№ 3.1
20 минут	№ 1.2	№ 2.2	№ 3.2
30 минут	№ 1.3	№ 2.3	№ 3.3

Для большей результативности сканирование лазерным пучком гальваносканатора производить по окружности.

Сканируемые растворы поместить в анализатор размера частиц Horiba LB – 550, работающий по методу динамического рассеяния света. Из полученных графиков получить усреднённые данные размеров частиц при различных концентрациях и временах обработки.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Схема экспериментальной установки с перечислением её элементов.
3. Результаты анализа размеров частиц, полученных методом динамического рассеяния света.
4. Анализ полученных гистограмм распределения размеров наночастиц.
5. Усреднённые данные размеров частиц при различных концентрациях и временах обработки.
7. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается метод динамического рассеяния света?
2. Что представляют из себя халькогенидные материалы?
3. Как может быть оценен динамический сигнал светорассеяния?
4. В чем заключается фотонно-корреляционная спектроскопия?
5. Какие частицы имеют меньшую скорость при Броуновском движении, крупные, либо более мелкие? Почему?

Практическая работа № 10

ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Цель работы: Изучить принцип работы спектрометра, получить спектры пропускания образцов с осажденными фталоцианинами, построить зависимость коэффициента пропускания в зависимости от количества слоёв.

Теоретическая часть

Для получения спектров поглощения в УФ и видимой части спектра используют спектрофотометры, в число которых входит один из современных приборов - спектрофотометр СФ-2000.

Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через раствор сравнения). В световой поток автоматически вводятся затвор для определения темнового сигнала, расположенный внутри спектрофотометра, раствор сравнения и исследуемый образец.

Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000 представлена на рис. 36. Она состоит из оптических схем двух каналов: «У» – с источником УФ-излучения и «В» – с источником видимого света.

Свет от источника УФ-излучения 1, попадая на объектив 2, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель канала «У» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 6, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 5.

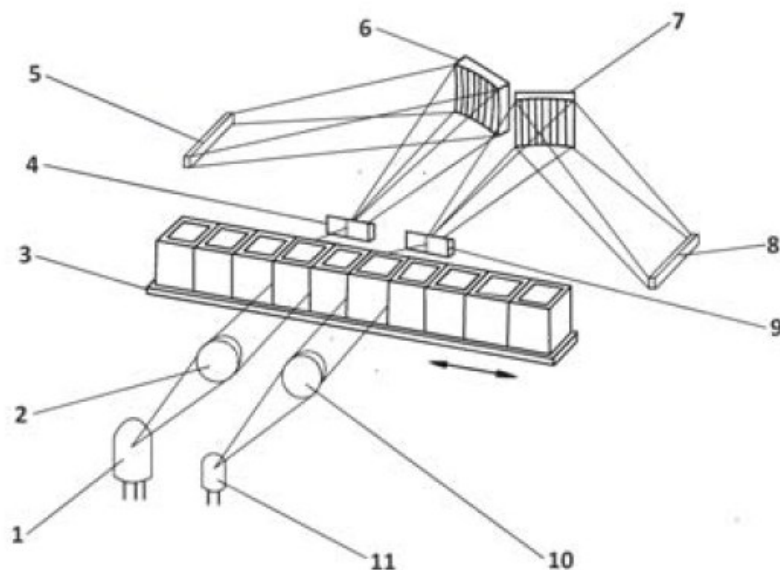


Рис. 36. Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000:

1 - кварцевая лампа; 11 - лампа накаливания; 2, 10 - объективы;
3 – кюветодержатель; 4 - входная щель канала «У»; 9 - входная щель канала «В»;
6, 7 - дифракционные решётки; 5, 8 - многоэлементные приёмники

Аналогично, свет от источника видимого излучения 11, попадая на объектив 10, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 9 канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 7, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 8.

Каждый из многоэлементных приёмников регистрирует свой спектральный диапазон одновременно. Принцип работы многоэлементного приёмника состоит в преобразовании светового сигнала в электрический, причём величина электрического сигнала прямо пропорциональна как величине светового сигнала, так и времени освещения приёмника (экспозиции) [9].

Конструктивно спектрофотометр выполнен в виде единого блока (рис. 37), помещенного на основании 1.

В состав спектрофотометра входят: осветитель с двумя источниками 4; автоматизированное кюветное отделение, закрытое крышкой 3; полихроматор с двумя многоэлементными приёмниками и двумя дифракционными решётками, расположенный в кожухе прибора 2, на передней панели которого находятся две сигнальные лампочки 6 и 5, загорающиеся при включении прибора в сеть - 5 и при работе источников излучения - 6.

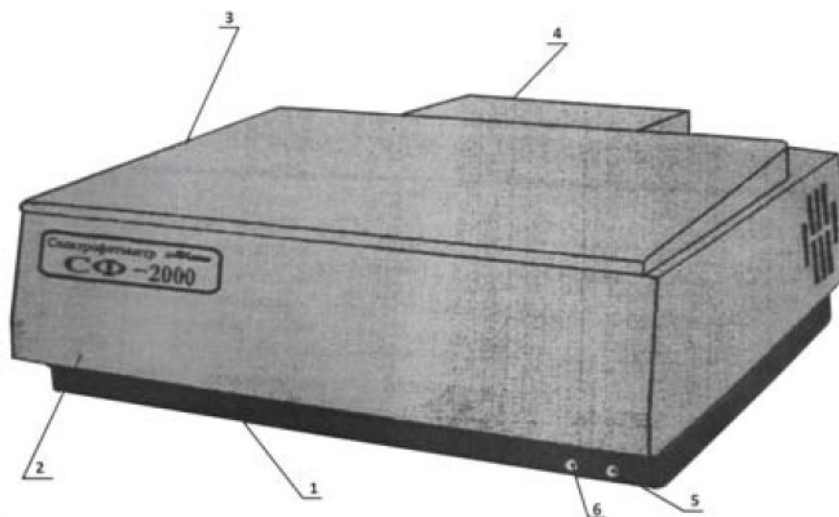


Рис. 37. Общий вид спектрофотометра СФ- 2000

Для анализа спектра пропускания в качестве образцы были выбраны фталоцианины с различным количеством нанесенных слоев на стеклянную подложку. Фталоцианины — высшие гетероциклические соединения, состоящие из бенз[с]пиррольных колец, соединенными между собой через sp^3 -гибридизованный атом азота. Вся молекула представляет собой ароматическую систему. Центральные пиррольные атомы азота могут быть связаны с водородом или металлами. При этом между центральным элементом и пиррольными атомами азота возникают координационные связи (рис. 38). Эти связи фталоцианины могут образовывать более чем с 70 элементами, поэтому существует большое количество различных элемент-замещенных фталоцианинов. Неметаллированные фталоцианины — ярко окрашенные темно-синие соединения, при нормальных условиях находятся в твердой фазе. Легко сублимируют и кристаллизуются, это позволяет получить очень чистые материалы. Очень высокая термическая стабильность. На воздухе не разлагаются до температуры 400...500°C, в вакууме — до 900°C.

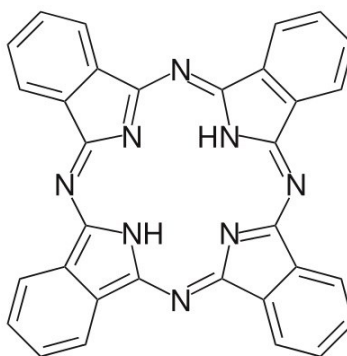


Рис. 38. Молекула фталоцианина

подавляющая часть производимых фталоцианинов ~90 % в виде комплексов фталоцианинов с переходными металлами используется в качестве пигментов. Наибольшее промышленное значение и, соответственно, долю в производстве, имеют медные комплексы. Незамещенный фталоцианин меди (CuPc) в кристаллических α - и β -формах широко применяется в качестве синего пигмента. Перхлорбромфталоцианины меди используются в качестве зеленых пигментов, сдвиг цвета от синего к желтому таких пигментов увеличивается с увеличением отношения бром/хлор [2].

Электронные спектры поглощения фталоцианинов содержат две характерные интенсивные полосы: Q-полосу в видимой области и более слабую полосу Core в УФ диапазоне. Q-полоса соответствует поглощению света и соответственно переходу электрона с $a_{1u}(\pi)$ на $e_g(\pi^*)$ электронные уровни. При этом переход с a_{2u} на e_g также приводит к образованию полосы Core. Q-полоса безметалльного фталоцианина, в отличие от металлофталоцианинов, расщеплена на 2 линии, что связано с разной симметрией металлсодержащих и безметалльных фталоцианинов. На спектр поглощения фталоцианина оказывают влияние центральный атом металла, координирующиеся на него растворители, а также аксиальные лиганды и заместители по периферии, толщина слоя плёнки.

В спектрах фталоцианинов переходных металлов возможно появление дополнительных полос в видимой и ближней ИК-областях, связанных с переносом заряда с металла на лиганд или с лиганда на металл [10]. Пример спектров пропускания образцов с различным количеством слоёв представлен на рис. 39.

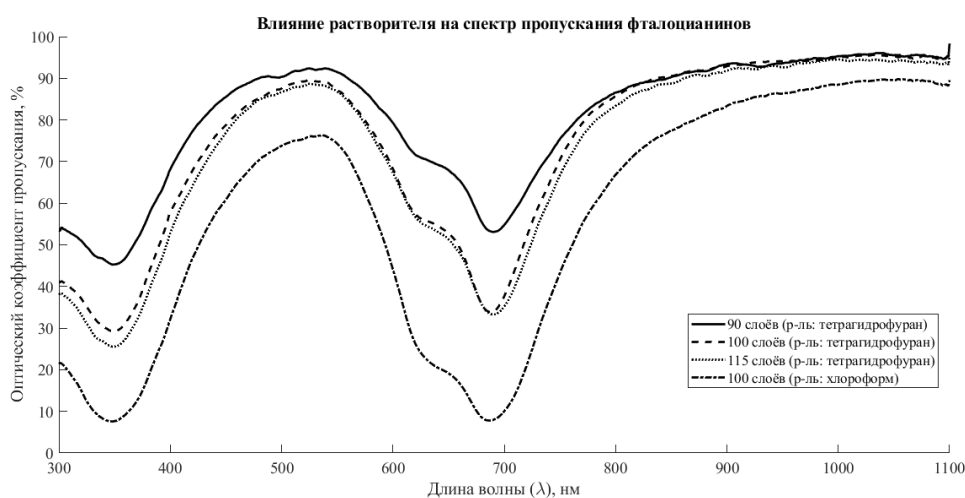


Рис. 39. Спектры пропускания группы образцов фталоцианинов

Порядок выполнения работы

1. Включите спектрофотометр и дайте ему прогреться в течение рекомендованного времени (обычно указано в инструкции к прибору).
2. Выберите соответствующий режим работы на приборе или в программном обеспечении, например, определение оптической плотности, измерение спектров, расчет концентрации или кинетика.
3. Установите необходимые параметры, такие как длина волны, ширина щели, время измерения и другие, в зависимости от задачи.
4. Проведите калибровку прибора, если это необходимо. Обычно это включает в себя измерение холостого опыта (пустой кюветы) и, возможно, измерение стандартов с известной концентрацией.
5. Приготовьте образцы для анализа, растворив их в соответствующем растворителе. Убедитесь, что растворитель не поглощает свет на выбранной длине волны.
6. Заполните кюветы приготовленными растворами (или подложками с пленками), избегая образования пузырьков воздуха. Обратите внимание на ориентацию кюветы в кюветодержателе.
7. Тщательно очистите внешние поверхности кювет от отпечатков пальцев и других загрязнений.
8. Установите кювету с образцом в кюветодержатель спектрофотометра.
9. Запустите процесс измерения, следуя инструкциям на приборе или в программном обеспечении. Спектрофотометр измерит интенсивность света, прошедшего через образец, и соберет данные, соответствующие выбранному режиму работы. При необходимости повторите измерение несколько раз для повышения точности.
10. Сохраните полученные данные в нужном формате.
11. Проведите обработку данных, используя программное обеспечение спектрофотометра или другое ПО для анализа спектров.
12. Интерпретируйте полученные результаты в соответствии с вашей задачей.
13. Очистите кюветы и прибор в соответствии с инструкциями.
14. Выключите спектрофотометр.

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.

2. Краткое изложение материала теоретической части с принципом работы спектрофотометра.
3. Описание процедуры загрузки образцов в кюветы.
4. Построение графиков зависимости пропускания/оптической плотности образцов от количества слоёв пленки, типа раствора.
5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается принцип работы спектрофотометра?
2. В каких областях спектра лучше пропускает образец?
3. С чем сравнивается полученный спектр пропускания образца?
4. Что такое оптическая плотность раствора
5. Для чего необходимо знать спектры пропускания и поглощения?

Практическая работа № 11

КАЛИБРОВКА ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА

Цель работы: Подстроить датчики перемещения и проверить правильность калибровок при работе с зондовым микроскопом.

Теоретическая часть

Калибровка АСМ – вид поверки прибора с помощью эталонных мер (калибровочных решеток), заключающийся в определении погрешностей измерения паспортных значений их высотных и латеральных параметров. Калибровка прибора учитывает передаточную функцию всей системы в целом и включает в себя передаточные функции пьезосканера, лазерной системы и фотоприемника. На практике калибровка реализуется сравнением значений параметров эталонной калибровочной решетки: паспортного и полученного в результате эксперимента. Калибровку измерительной системы АСМ производят для определения коэффициентов, используемых электронными системами для правильной интерпретации вертикального и латерального движений пьезосканера. Правильно измеренные данные, полученные прибором, позволяют в дальнейшем иметь достоверную информацию о проскани-

рованных и измеренных объектах. Рекомендуется производить калибровку каждый раз после замены пьезосканера, а также как минимум раз в месяц для проверки ранее установленных констант (коэффициентов).

Для калибровки часто используют набор калибровочных решеток. Калибровочные решетки представляют собой специально изготовленные периодические поверхностные структуры (обычно на кремнии) с известной геометрией элементов рельефа (шаг и высота элементов рельефа). Наиболее распространенными являются тест-структуры, изготавливаемые компаниями NT-MDT и Mikromasch. Их изображения приведены на рис. 40.

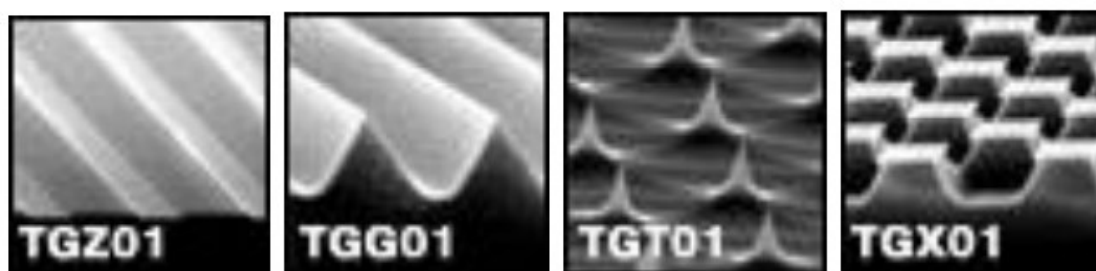


Рис. 40. Электронные микрофотографии тест-структур для АСМ, изготавливаемых компанией Mikromasch

Каждый вид калибровочной решетки предназначен для проверки определенного определяемого параметра: TGZ – для определения высотных и латеральных параметров сканирования, TGG – для контроля угла схождения используемого зонда, TGT – для определения радиуса закругления зонда, TGX – для контроля нелинейности пьезосканера [11].

Порядок выполнения работы

В качестве образца для калибровки сканера используется калибровочная решетка TGZ2, которая устанавливается на круглую металлическую подложку (рис. 41).

Процедура подстройки датчиков заключается в подборе коэффициентов Bias и Scale для каждого датчика (X-, Y- и Z-) таким образом, чтобы диапазон регистрируемого сигнала составлял ± 7 В. Подбор коэффициентов выполняется автоматически после запуска подстройки.

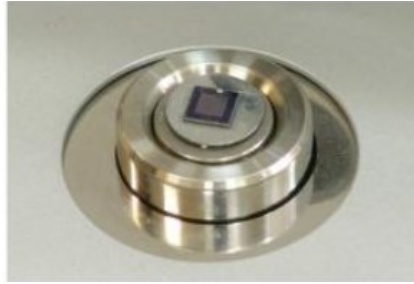


Рис. 41. Калибровочная решетка установлена на предметный столик сканера

Для подстройки датчиков перемещения сканера выполните следующие действия:

1. Включим СЗМ контроллер. Запустите программу управления.
2. Установим измерительную головку на базовый блок.
3. Проверим, что обратная связь отключена ( ОС выкл.,  ХУ выкл.).
4. Откроем программный осциллограф. Выберем в качестве отображаемых сигналов SensX и SensZ. Запустим осциллограф кнопкой Пуск.

5. Откроем окно настройки датчиков перемещения, щелкнув на кнопке  Сенсоры (рис. 42).

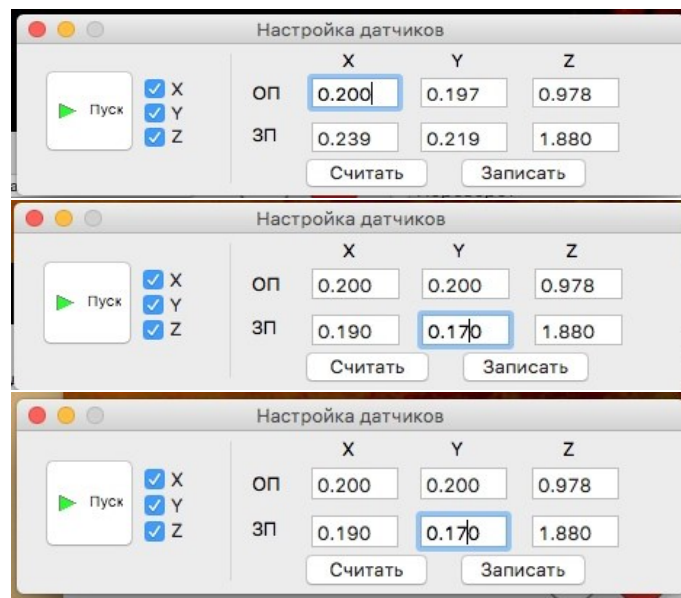


Рис. 42. Окно настройки датчиков перемещения

6. Установим флажки для осей, датчики по которым требуется подстроить. В данном случае выполняется подстройка для всех трех осей.

7. Запустим подстройку датчиков кнопкой. Начнется подстройка датчиков, кнопка изменится на Стоп.

Калибровочная решетка TGQ1 представляет собой набор полос с периодом 3.0 мкм (рис. 43). Для калибровки по оси X (Y) следует расположить решетку так, чтобы ее направление периодичности совпало с осью X (Y).

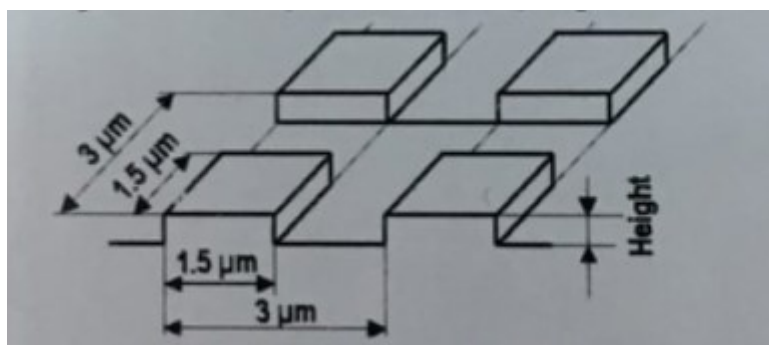


Рис. 43. Размеры калибровочной решетки TGQ1

Калибровка заключается в получении изображения поверхности калибровочной решетки, сравнении полученных данных о периоде и высоте решетки с эталонными и затем корректировке калибровочных коэффициентов сканера в соответствии с полученными значениями.

Если в дальнейшем предполагается проводить измерения с включенными датчиками положения, то и калибровать сканер нужно с включенными датчиками, если предполагается проводить измерения без датчиков, то при калибровке следует выключить обратную связь по датчикам XY.

В данной работе сканер калибруется для работы с датчиками положения.

Сканирование калибровочной решетки:

1. Подвести образец к зонду:

a. Открыть окно видеокамеры кнопкой

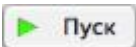


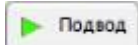
b. Открыть окно подвода. Подвести образец к зонду на расстояние около 1 мм. Для этого, наблюдая за зондом по изображению, выводимому с видеокамеры, нажмите кнопку. Остановить подвод повторным нажатием кнопки, когда на изображении появится отражение зонда.

c. Замкнуть цепь обратной связи ().

d. Задать начальные значения параметров:

- Раб. точка – 80 % от амплитуды свободных колебаний зонда;
- Усиление – 0.5 – 2.

е. Открыть окно осциллографа. Выбрать сигнал Mag из списка Сигналы. Запустить осциллограф кнопкой .

ф. Запустить процедуру подвода кнопкой .

г. Если после окончания подвода возникла генерация (амплитуда колебаний Mag больше, чем ~5 % от начального сигнала Mag), уменьшите Усиление до $0.5 \div 0.7$ от значения, при котором генерация исчезает.

Просканируйте калибровочную решетку. Убедитесь, что калибровочные параметры подобраны правильно (измеренные значения периода и высоты решетки совпадают с эталонными) (рис. 44-46).

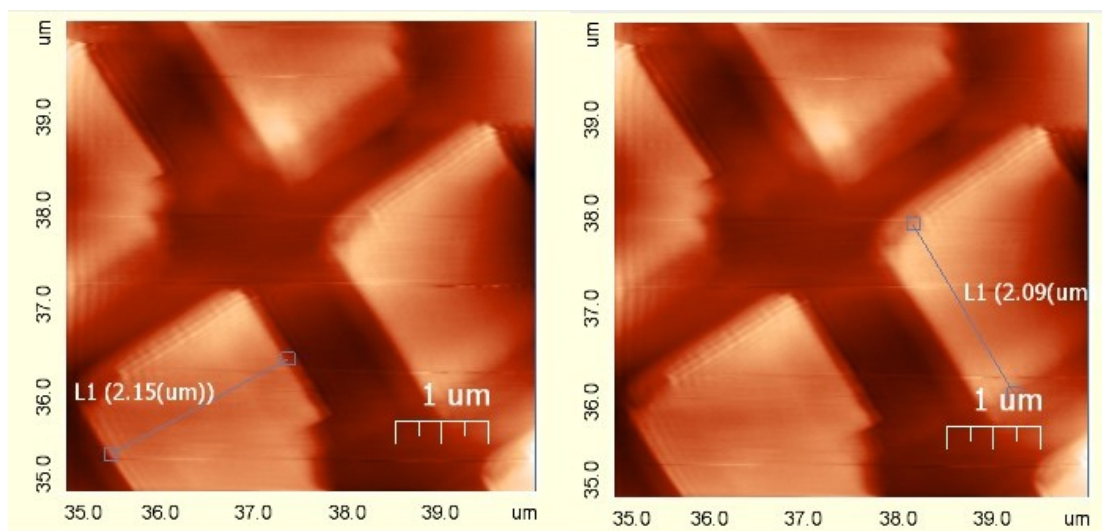


Рис. 44. Пример решетки при 1 настройке калибровки

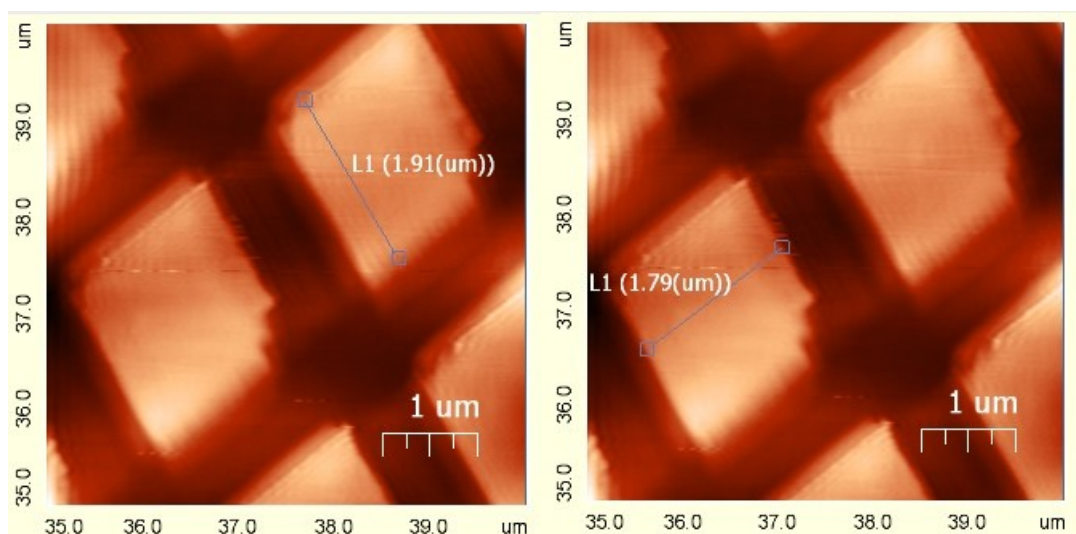


Рис. 45. Пример решетки при 2 настройки калибровки

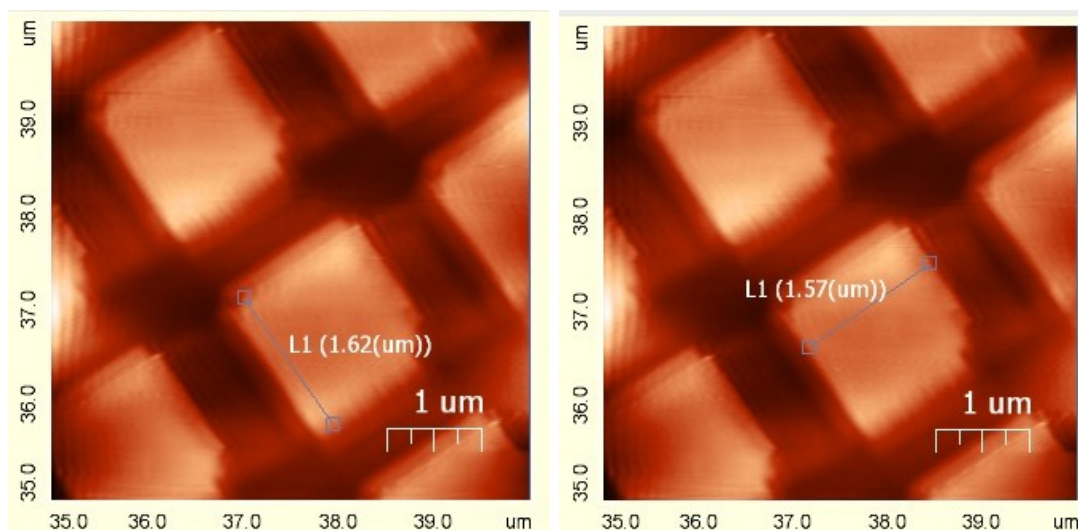


Рис. 46. Пример решетки при 3 настройки калибровки

Содержание отчёта

1. Номер, название и цели работы.
2. Краткое изложение материала теоретической части с указанием принципа калибровки АСМ, типов калибровочных решеток и их назначения.
3. Описание процедуры калибровки АСМ.
4. Результаты АСМ-сканирования калибровочной решетки при разных настройках калибровки.
5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Что такое калибровка?
2. Для чего проводят калибровку измерительной системы АСМ?
3. Как часто рекомендуется производить калибровку АСМ?
4. Опишите процедуру калибровки АСМ.
5. Какие типы калибровочных решеток Вы знаете и для проверки каких параметров они предназначены?

ЗАДАЧИ

1. Методом механического диспергирования 5 г толуола в 1 л воды получена дисперсная система с частицами толуола шарообразной формы с радиусом $2,5 \cdot 10^{-7}$ м. Плотность толуола равна $0,867 \text{ г/см}^3$. Определить общую поверхность частиц и число частиц в дисперсной системе.

2. Дисперсность частиц коллоидного золота равна 10^8 м^{-1} . Принимая частицы золота в виде кубиков, определите, какую поверхность они могут покрыть, если их плотно уложить в один слой. Масса коллоидных частиц золота 1 г. Плотность золота равна $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3. Порошок диоксида титана имеет удельную поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$. Считая, что порошок состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана и кислорода входят в состав одной наночастицы? Плотность TiO_2 равна $3,6 \text{ г/см}^3$.

4. Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а плотность составляет $1,3 \text{ г/см}^3$. Считая, что у всего материала отношение объема к поверхности такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

5. Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что изолированные нанокластеры Pd представляют собой сферические частицы со средним диаметром 2,05 нм. Рассчитайте число атомов палладия в кластере. Плотность палладия $\rho = 12,02 \text{ г/см}^3$.

6. Лазер генерирует в импульсном режиме с длительностью 100 пс и частотой следования 100 МГц и имеет среднюю мощность 1 Вт. Оцените мощность и энергию в импульсе для данного лазера.

7. Вычислите поверхностное натяжение на границе раздела бензол – вода ($\sigma_{1,2}$) после взбалтывания бензола с водой и разделения фаз. Поверхностное натяжение бензола (σ_2) и воды (σ_1) на границе с воздухом соответственно равны $0,0288$ и $0,0727 \text{ Дж/м}^2$.

8. Рассчитайте электрофоретическую подвижность частиц оксида железа по следующим данным: скорость электроосмоса через диафрагму из таких же частиц в том же растворе составляет $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$; $\epsilon = 80,3$; $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$; $I = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ А}$; $\chi_v = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$; $\chi_s = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

9. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения при прохождении света (длина волны 470 нм) через слой коллоидного раствора гидроксида железа концентрации $c = 0,1 \%$ при толщине слоя $l = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м, $I_p = 5,9 \%$.

10. Как изменится интенсивность рассеянного света если дисперсную систему подвергнуть воздействию света длиной волн $\lambda_1 = 530$ нм и $\lambda_2 = 780$ нм [12]?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы диагностики и анализа помогают экспериментально изучать новые физические свойства, кристаллическую структуру, химический состав, механические, магнитные, электрические и оптические характеристики наноструктур. Эти характеристики определяют, как наночастицы будут взаимодействовать с окружающей средой и как они могут быть использованы. Анализ наночастиц важен на всех этапах исследований. Развитие методов анализа и синтеза наночастиц позволяет создавать продукты с уникальными свойствами, которые находят применение в различных сферах деятельности.

В практикуме были рассмотрены методы анализа микро- и наночастиц, такие как сканирующая зондовая и электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, динамическое рассеяние света, спектрофотометрия.

Характеризация микро- и наночастиц является крайне важной составляющей современных исследований. Материал практикума способствует полноценному пониманию обучающимися работы оборудования и умению анализировать полученные в ходе выполнения работ результаты.

Авторы будут благодарны за замечания и предложения как по улучшению содержания издания, так и по форме изложения материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Метрологическое обеспечение нанотехнологий и продукции nanoиндустрии : учеб. пособие / О. Д. Анашина, С. Е. Андрюшечкин, С. И. Аневский [и др.] ; под ред. В. Н. Крутикова. – М. : Логос, 2011. – 591 с.
2. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В. Л. Миронов. – Н. Новгород : Техносфера, 2009. – 116 с.
3. Пашкова Л. В., Ивановская Е. А. Способы количественного определения амфотерицина В // Сибирский медицинский вестник. – 2020. – №. 4. – С. 36 - 47.
4. Исследование наноструктур с применением сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие/ К. Л. Васильева, О. М. Ищенко, Е. А. Соснов, А. А. Малыгин. - СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2010.- 64 с.
5. Хорьков К. С. Методы формирования наноструктур и микрокристаллов при фемтосекундном лазерном воздействии на поверхность твердого тела в жидком азоте : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Владимир, 2018. – 117 с.
6. Образцова Е. Д., Рыбин М. Г., Образцов П. А. Оптические свойства графена // Углеродная фотоника : монография. – М. : Наука, 2017. С. 261 – 293.
7. Методы лазерной модификации материалов и диагностика их структуры : метод. указания по выполнению лаб. работ / Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых ; сост. Д. В. Абрамов [и др.]. – Владимир, 2014. – 51 с.
8. Ляпин А. Визуализация тонких структур-современные технологии. Ч. 2 //Электроника: Наука, технология, бизнес. – 2015. – №. 5. – С. 142 – 151.
9. Силибин М. В. Исследование и разработка методов контроля параметров наноразмерных пленок твердых растворов титаната-цирконата свинца : дис. ... канд. техн. наук. Зеленоград, 2010. – 142 с.
10. Фараонов М. А. Анионные и анион-радикальные соединения фталоцианинов: синтез, структура, свойства : дис. ... канд. хим. наук. – Черноголовка, 2016. – 146 с.
11. Техника наноконтроля : лаб. Практикум : в 2 ч. / сост.: С.А. Чижик, Т.А. Кузнецова. – Минск : БНТУ, 2011. – Ч. 2. – 65 с.
12. Коллоидная химия : примеры и задачи : учеб. пособие / В. Ф. Марков [и др.] ; [науч. ред. В. Ф. Марков] ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 188 с.

Учебное электронное издание

ХОРЬКОВ Кирилл Сергеевич
ЗОЛОТОВ Артем Николаевич
ХАРЬКОВА Алёна Валерьевна

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ

Практикум

Издается в авторской редакции

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10;
Adobe Reader; дисковод DVD-ROM.

Тираж 10 экз.

Издательство Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.