

Пример оформления отчета
выполненной лабораторной
работы.

П.1.2. Исследование поверхности пьезокерамики ЦТС-19 с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии

Краевский Сергей Владимирович

ГОУ Московский инженерно-физический институт (ГУ), кафедра 60
115409, Москва, Каширское шоссе, 31
тел. (095) 323-42-14, (095) 234-17-93
эл. почта: skraevsky@mail.ru



Аннотация

Изучена структура поверхности пьезокерамики методом сканирующей атомно-силовой микроскопии. Получены двух- и трехмерные кадры керамики с разрешением до 8 нм. Показано, что предоставленный образец пьезокерамики ЦТС-19 в основном состоит из нанозерен с формой, приближённой к округлой. Размеры зерен пьезокерамики варьируются в интервале от 150 нм до 1 мкм. Кроме того, обнаружены редкие фазы выступающих тетрагональных кристаллитов размером 0,5 мкм.

Постановка задачи

В современной науке широко изучаются пьезоэлектрики – вещества, в которых при определенной упругих деформациях возникает электрическая поляризация, т.н. прямой пьезоэффект. Кроме прямого пьезоэффекта, пьезоэлектрики обладают и обратным пьезоэффектом – появлением механических деформаций под действием электрического поля. И прямой, и обратный пьезоэффекты находят широкое применение в технике.

В НИФХИ имени Карпова было замечено, что чувствительность пьезоприводов, а также уровень диэлектрических потерь зависят не только от качественного и количественного состава пьезоэлектрика, но и от размеров зерен из которых состоит керамика [1]. Пьезосвойства улучшаются при уменьшении размеров зерен до наноразмеров. Таким образом, в качестве одной из первоочередных за-

дач в вышеупомянутом институте, стоит разработка технологий изготовления и обработки нанопорошковых пьезокерамических составов.

В данной работе исследовался гранулометрический и фазовый состав пьезокерамики ЦТС-19, полученная при использовании одного из вариантов технологии. Пьезоматериал ЦТС – это широко используемый при изготовлении пьезоприводов состав на основе циркония и титана системы $PbTiO_3 - PbZrO_3$ [2]. Необходимо было оценить форму и размеры зерен при использовании данной технологии изготовления нанопорошка.

Экспериментальная часть

Исходя из того, что проверка образца тестером (модель M-830BZ) на электропроводность показала чрезвычайно высокое электрическое сопротивление образца, более 2 МОм – предела тестера, т.е. показала отсутствие электропроводности, а так же из того, что размер интересующих нас зерен по первоначальным данным был порядка сотен нанометров, в качестве режима наблюдения был выбран атомно-силовой режим.

Поверхность образца является твердым телом, что подтвердилось по экспериментам с царапанием керамики под оптическим микроскопом. Это позволяет использовать контактную моду АСМ, имеющую наибольшее разрешение, достигающее 0,1 Å по латерали. Использовался российский мульти-микроскоп СММ-2000, имеющий СТМ режим и режим контактной АСМ-моды.

Выбор АСМ-режима определил методику подготовки образца. Образец размером 5x5 мм x мм был просто приклеен на двухсторонний скотч на держатель образца.

Сканирование производилось мягкими кантилеверами для контактной моды марки MSCT фирмы Veeco, USA, наиболее длинной консолью самой малой жёсткости, с условным нажимом в 20 единиц (градусов отгиба кантилевера) со скоростью сканирования около 4 мкм / сек и количеством усреднений в точке – 16, что дало приемлемые результаты при достаточно высокой скорости сканирования.

Предварительные пробные сканы малого размера (порядка нескольких квадратных микрометров) показали, что на рядом стоящих участках образца присутствуют как объекты в виде зерен раз-

мера от 100 нм до 700 нм, так и отдельные кристаллиты размерами порядка 400-700 нм. В дальнейшем размер кадра выбирался исходя из тех соображений, чтобы в кадре помещалось не менее 10 объектов в виде зерен, что необходимо для последующего вычисления статистики распределения нанозерен по размеру. Размеры сканов были установлены как 2.578 x 2.578 мкм x мкм с разрешением до 8 нм.

Результаты и обсуждение

Характерные первичные кадры различных областей керамики представлены на рис. 1 и рис. 2. На рис. 2 видна интересующая нас зернистая структура; на рис. 1 отчетливо видны кристаллиты другой фазы. На кадрах имеются горизонтальные помехи, что говорит о присутствии на поверхности керамики нехорошо закреплённых наночастиц, таскаемых зондом [3]. Эти горизонтальные помехи будут мешать дальнейшему анализу кадров, поэтому они были вычищены медианной фильтрацией фильтром 1x5 для кадра 1 и 7x7 для кадра 2, после чего кадры приняли вид, представленный на рис. 3 и рис. 4 соответственно. Медианная фильтрация 7x7 негативно сказалась на четкости кадра 2, однако позволила в дальнейшем провести морфологический анализ поверхности. Анализ Фурье-образа кадра 1 (рис.5) показал отсутствие каких-либо выделенных максимумов, что говорит как об отсутствии какого-либо порядка в расположении объектов – наночастиц, так и об отсутствии на кадре регулярных помех от различного рода вибраций. Из-за отсутствия других помех Фурье-фильтрация, а также другие типы фильтров не производились.

Представление кадров в трёхмерном виде (рис. 6 и рис. 7) контрастно визуализировало структуру частиц, сделав скан одинаковым по восприятию со сканами с электронных микроскопов для сравнения. Абсолютная гладкость правой нижней области кадра 2 обусловлена сильной развитостью поверхности – в этом месте уход поверхности вниз был больше диапазона подвода иглы сканером.

Результаты вывода профилей частиц, наблюдаемых на кадрах согласуются с предварительными. Размер зрительно наиболее часто встречающихся частиц (рис. 10) составляет около 250 нм при их высоте выделения из массива других частиц около 160 нм. Т.к. высота выделения в большинстве случаев имеет размер в две трети

меньше радиуса частиц, можно сделать вывод о том, что частицы описанного размера круглые.

Напротив, размеры одной из больших частиц кадра 1 (рис. 8) составляет около 200 нм при высоте 620 нм, что вместе с наличием четких граней говорит о кристаллической структуре.

Результат морфологического анализа кадра 2 представлен на рис. 11. Видно, что основная масса исследуемых зерен размеров порядка нескольких сотен нанометров, что хорошо согласуется с первоначальными данными. Максимумы количества частиц приходятся на частицы размером 0.3 мкм и 0.5 мкм. Кроме того, имеется отдельный видимый на графике хвост в области размеров частиц от 800 до 1 300 нм, а также видимый хвост частиц размером меньше 130 нм.

Выводы

Показано, что предоставленный образец пьезокерамики ЦТС-19 в основном состоит из нанозерен с формой, приближённой к округлой. Размеры зерен пьезокерамики варьируются в интервале от 150 нм до 1 мкм. Кроме того, обнаружены редкие фазы выступающих тетрагональных кристаллитов размером 0,5 мкм.

Список литературы

1. Главатских Т.Ю., Венсковский Н.У., Александровский В.В., Голубко Н.В., Аветисов А.К., Калева Г.М., Мосунов А.В., Политова Е.Д., Стефанович С.Ю.. Получение и свойства кислород-селективной керамики со смешанной электронно-ионной проводимостью на основе галлата-феррита лантана // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 7. С. 892–896.
2. Физическая энциклопедия, том 4, гл. ред. Прохоров А.М. Москва-1988.
3. Логинов Б.А., Руководство пользователя микроскопа СММ-2000, М.: МИФИ, 2005.

Size: [2.578 mkm x 2.578 mkm x 1.034 mkm] (353 x 353 pt)

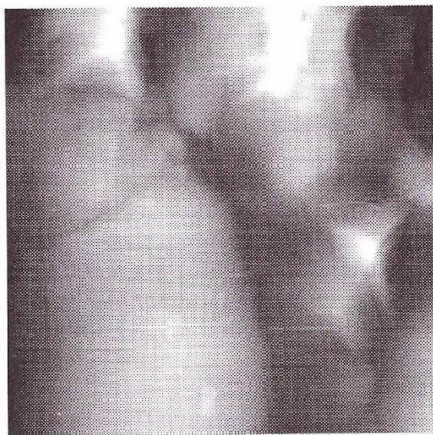


Рис. 1. Первичный кадр 1

Size: [2.578 mkm x 2.578 mkm x 611.8 nm] (353 x 353 pt)

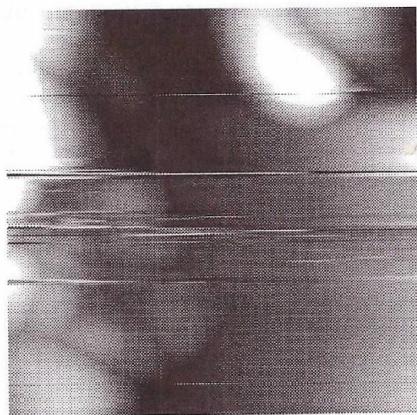


Рис. 2. Первичный кадр 2

Size: [2.578 mkm x 2.578 mkm x 1.025 mkm] (353 x 353 pt)



Рис. 3. Кадр 1 после обработки медианной фильтрацией 1x5

Size: [2.578 mkm x 2.578 mkm x 354.2 nm] (353 x 353 pt)

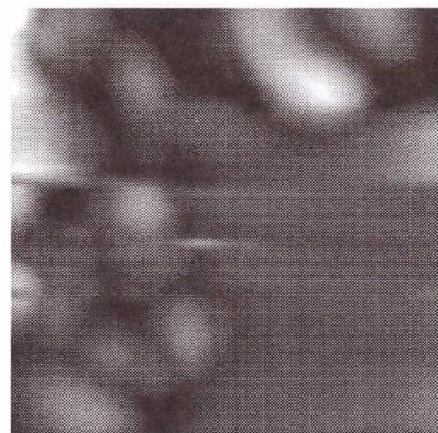


Рис. 4. Кадр 2 после обработки медианной фильтрацией 7x7

Size: [1.868 mkm x 1.868 mkm] (257 x 257 pt)

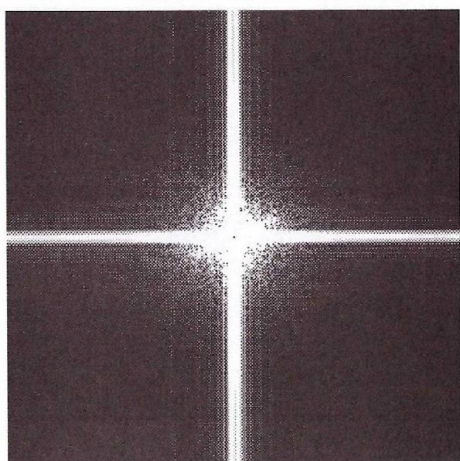


Рис. 5. Фурье-образ кадра 1

Size: [2.578 mkm x 2.578 mkm x 1.025 mkm] (353 x 353 pt)

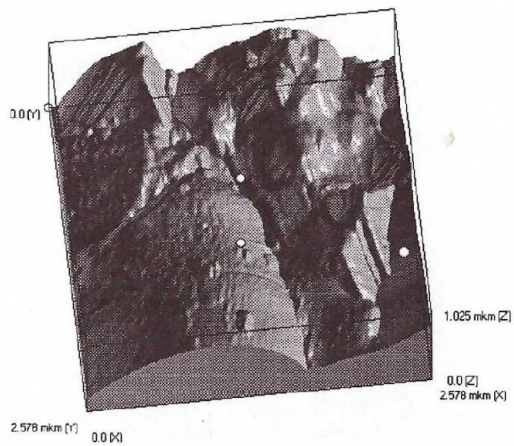


Рис. 6. Трёхмерный вид кадра 1

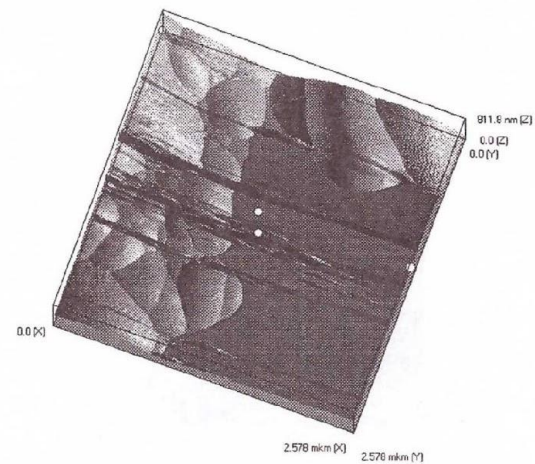


Рис. 7. Трёхмерный вид кадра 2

Size: [2.578 mkm x 2.578 mkm x 1.025 mkm] (353 x 353 pt)

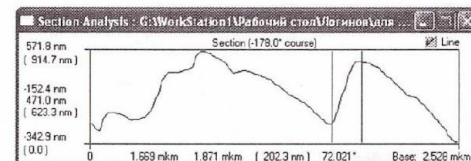


Рис. 8. Профиль сечения кристаллитов, обнаруженных на кадре 1

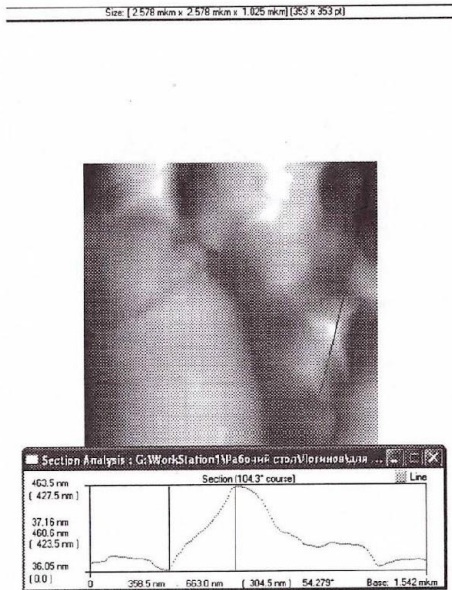


Рис. 9. Профиль сечения кристаллитов обнаруженный на кадре 1

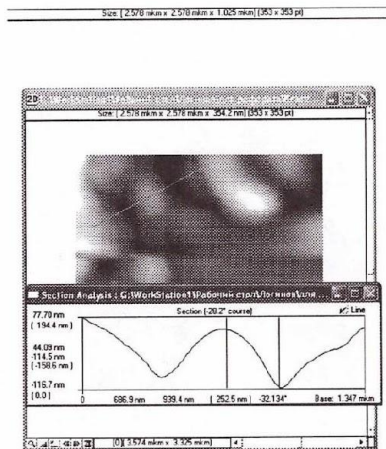


Рис. 10. Профиль сечения типичной частицы на кадре 2

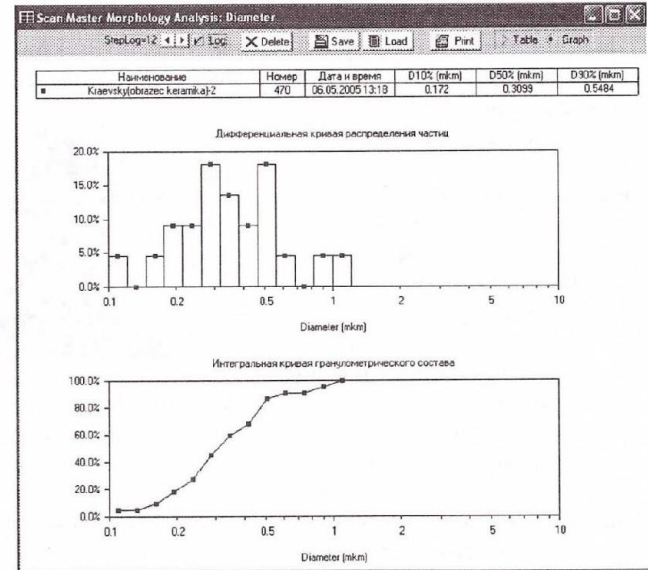


Рис. 11. Морфологический анализ кадра 2 – графики распределений объектов по диаметрам

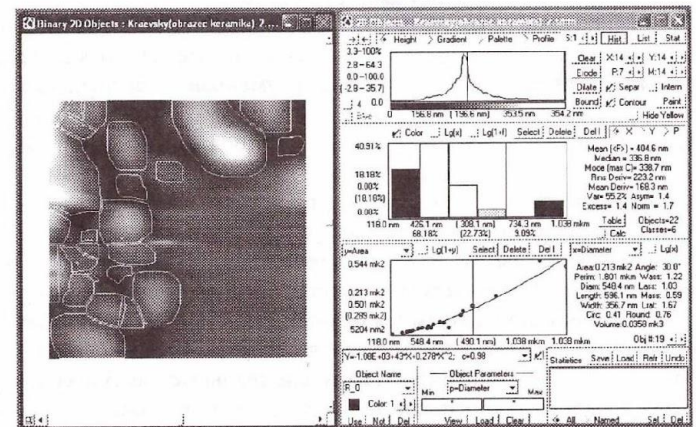


Рис. 12. Морфологический анализ кадра 2

П.1.3. Исследование поверхности подвергшихся окислению и наводораживанию плёнок нитрида титана посредством сканирующей туннельной микроскопии

Любарев Александр Аркадьевич

ГОУ Московский инженерно-физический институт (ГУ), кафедра 60
115409, Москва, Каширское шоссе, 31
тел. (095) 313-96-51, (095) 234-17-93
эл. почта: a_lyubarev@zebra.ru



Аннотация

Изучена структура защитных плёнок нитрида титана, создающихся жидкостным методом на поверхность высокоуглеродистых сталей и подвергшихся окислению и наводораживанию. Получены контрастные по рельефу и трёхмерные кадры поверхности плёнок с разрешением не хуже 3 нм. Сделан вывод, что подвергшаяся окислению и наводораживанию плёнка нитрида титана сохраняет чешуйчатость, но приобретает пористость.

Постановка задачи

Специфической особенностью реакторов тепловых электростанций является необходимость в сезонном, летнем отключении части энергетических блоков в связи с уменьшением потребления электроэнергии в этот период. Котёл отключенного энергетического блока, с другой стороны, выходит из строя из-за окисления поверхности и коррозии. Котёл представляет собой значительную по размерам конструкцию со многими скрытыми полостями, его поверхность нельзя подвергнуть вакуумированию и напылению на неё защитных покрытий. В Московском энергетическом институте разработана [1, 2] и исследуется специальная технология обработки котлов многокомпонентными жидкими растворами, имеющими в своём составе как поверхностно активные вещества для первичного снятия окислов и ржавчины, так и специальные реагенты, вступающие в реакцию со сталью и создающие на её поверхности защитную плёнку нитрида титана. По результатам натурных испытаний водомётным резаком, после этого увеличивается не только

коррозионная стойкость поверхности, но и её механическая прочность. Технология подходит для повсеместного внедрения, включая лопатки турбин и даже церковные купола, т.к. поверхность нитрида титана имеет золотистый цвет. Совершенствование технологии для различных применений требует контроля пористости и зёрненной структуры защитных плёнок, выполнение которого возможно только на высокоразрешающих микроскопах класса сканирующих зондовых. Получение контрастных по рельефу кадров в электронных микроскопах, как известно, затруднено.

Задачей настоящей работы явилось исследование подвергшегося окислению и наводораживанию образца из высоколегированной углеродистой стали, покрытой защитной плёнкой из нитрида титана вышеописанным способом. Необходимо было получить контрастные изображения микро- и нано-структуры плёнок, дать выводы о средних размерах зёрен, заключение об отсутствии пор или о их средних размерах в случае наличия и заключении о стойкости плёнки нитрида титана к окислению и наводораживанию.

Экспериментальная часть

Проверка образца тестером (модель М-830ВЗ) на электропроводность показала чрезвычайно низкое электрическое сопротивление образца, менее 10 Ом. Из-за этого для сканирования был выбран режим сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), который даёт наилучшее разрешение по сравнению с другими режимами сканирования, но требует наличия низкого электрического сопротивления. СТМ-режим реализован на российском мультимикроскопе СММ-2000, который и был использован для данного исследования.

Из образца размером 60/80 мм и толщиной 0,5 мм был вырезан образец размером 6/6 мм, который был зафиксирован пружинкой из фосфористой бронзы на держателе для подвода туннельного напряжения. Сканирование проводилось платиновой иглой, обрезанной прецизионными ножницами с разрывом.

Сканирование велось со скоростью около 4 мкм/с и количеством усреднений в точке – 16, что дало приемлемые результаты. Чтобы получить разрешение в 150 \AA – было выбрано поле в 6,25/6,25 мкм с количеством точек 513/513.

Результаты и обсуждение

Первичный кадр представлен на рис. 1. На нём видно, что плёнка нитрида титана имеет пористость, говорящую о снижении защитных свойств защитной плёнки после циклов окисления и наводороживания. Кадр достаточно контрастный, не содержит значительных помех и не нуждается в фильтрации. Однако на кадре выделяется выпуклость поверхности в центре кадра, для устранения чего была применена процедура вычитания поверхности N-го порядка [3]. Кадр принял вид, приведённый на рис. 2.

Представление кадра в трёхмерном виде (рис. 3) также контрастно выявило структуру плёнки. При сохранившейся после окисления и наводороживания чешуйчатости в плёнке появилось небольшое количество пор. На рис. 4, 5 показаны большая и малая пора, размерами около 300 и 150 нм соответственно.

Морфологический анализ (рис. 6, 7) показал что размеры зерен составляют от 30 до 100 нм. Средний диаметр зерен равен 0,15 мкм, а средняя площадь равна 0,037 мкм².

Выводы

В результате исследования были получены контрастные 2- и 3-мерные СТМ-кадры пленок нитрида титана подвергшихся окислению и наводороживанию. На них показано что пленки сохранили чешуйчатость, но прибавили в пористости.

Средний диаметр зерен равен 0,15 мкм

Список литературы

1. Рыженков В.А., Нестеров С.Б., Бодров А.А., Миронов К.Н. Способ нанесения многослойного износостойкого покрытия на изделия из железных и титановых сплавов. Патент РФ № 2106429 от 10.03.98.
2. Нестеров С.Б., Рыженков В.А., Выборнов С.Н., Троицкий А.Н., Бодров А.А., Степанов В.А., Бычков А.И. Формирование в вакууме износостойких покрытий. Тезисы докладов 3-й научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов "Вакуумная наука и техника". Гурзуф, сентябрь, 1996 г. С. 74–75.
3. Логинов Б.А., Руководство пользователя микроскопа СММ-2000, М.: МИФИ, 2005.

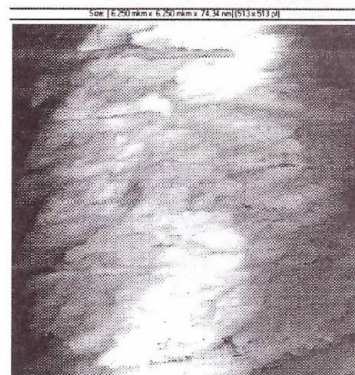


Рис. 1. Первичный кадр

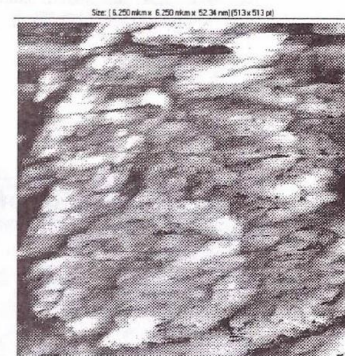


Рис. 2. Первичный кадр после процедуры вычитания поверхности N-го порядка

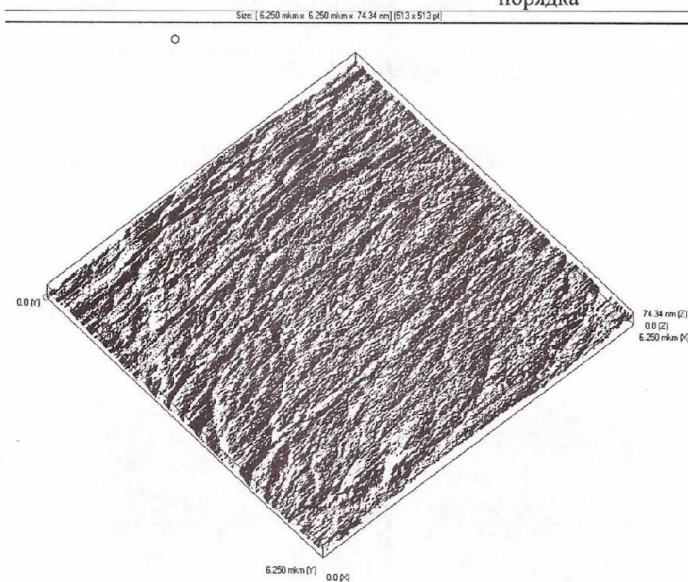


Рис. 3. Трёхмерный вид кадра

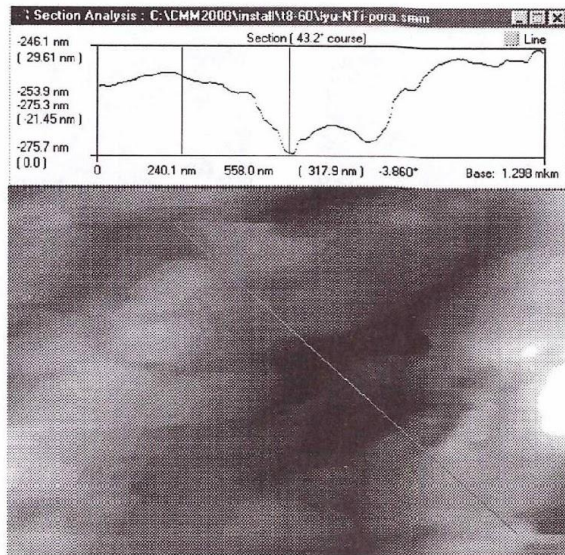


Рис. 4. Большая пора

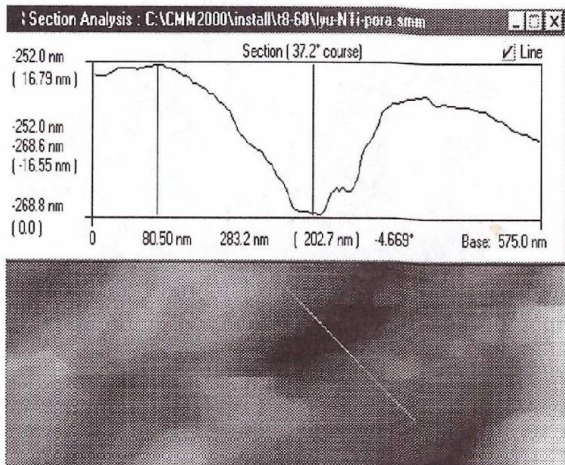


Рис. 5. Маленькая пора

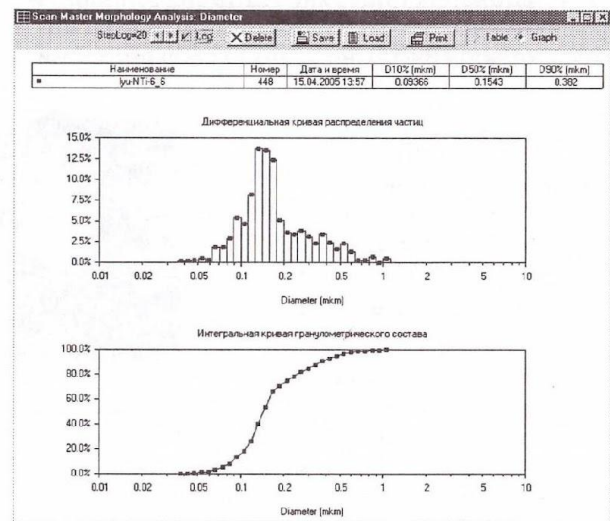


Рис. 6. Морфологический анализ кадра – графики распределений объектов по диаметрам

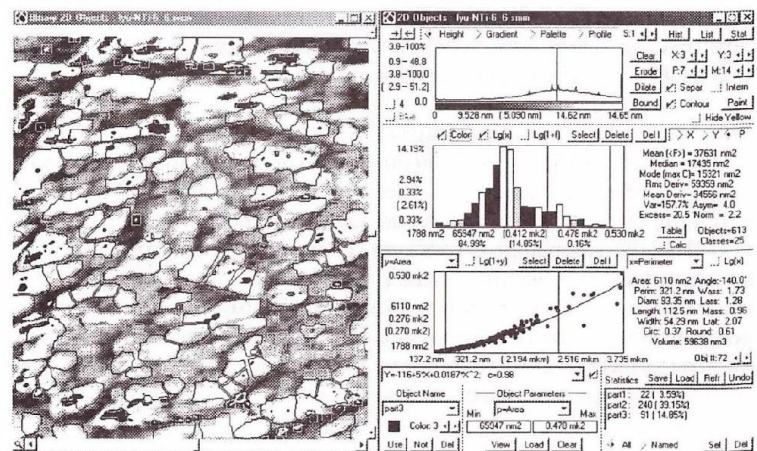


Рис. 7. Морфологический анализ кадра