Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственнй университет, 2021

УДК 621.317.1

Краткое сообщение

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКИХ ЗОНДОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Н.В. Пермяков

ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»
197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5
nvpermiakov@etu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.338

Аннотация. Работа посвящена разработке модульной четырехзондовой установки с использованием жидкого контакта на основе индий-галлиевого эвтектического раствора (*EGaIn*), с помощью которого можно создать прижимные жидкие контакты, не вносящие механические деформации в измеряемые структуры. Предлагается использовать данную установку для измерения вольт-амперных характеристик тонкопленочных образцов. Предполагается модульная схема измерений. Каждый зонд управляется четырьмя моторами для позиционирования и выдавливания капли из шприца для формирования нужного размера пятна контакта. Используется оптический контроль для подготовки зондов и измерения диаметра сформированных контактных областей. Подобраны параметры изготовления жидких зондов, а именно скорости выдавливания и перемещения зонда вдоль вертикальной оси для формирования капли конической формы. Управление установкой осуществляется в среде LabView.

Ключевые слова: индий-галлиевая эвтектика, электрический зонд, регулируемый размер контактной области, тонкие пленки, вольт-амперная характеристика.

1. Введение

Одним из важных направлений в синтезе новых наноматериалов является диагностика электрофизических свойств образцов, особенно измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) в локальных областях [1-4]. Огромную роль играет форма зондов измерительной установки и характер их взаимодействия с исследуемым образцом [1, 5, 6]. Существуют проблема, связанная с вопросом «насколько сильно зонд давит на образец», и может ли он повредить исследуемый слой, и как после этого будет протекать ток. Для исследования полимерных материалов эту проблемы решают следующими способами: формируют электроды путем напыления металлов на полимерный слой или нанесением полимерных материалов на предварительно подготовленные контактные площадки, таким образом полимерный материал не будет поврежден. В сканирующем зондовом микроскопе возможно контролировать силу прижима зонда к исследуемому образцу, однако второй электрод не контролируется. Иногда электрический контакт формируют каплей металлов или эвтектических растворов с температурой плавления ниже комнатной температуры, т.е. происходит образование капилляра, смачивающего исследуемый образец и твердый зонд.

2. Постановка задачи

Целью настоящей работы является разработка измерительного комплекса, с помощью которого можно создать прижимные жидкие контакты, не вносящие механические деформации в измеряемые структуры на основе эвтектического индий-галлиевого расплава ($EGaIn$) для измерения вольт-амперных характеристик тонкопленочных образцов. Предполагается модульная двух- и четырехзондовая схема измерения, использование оптического контроля для подготовки зондов и измерения диаметра сформированных контактных областей. В работе [7] были проведены исследования формы капли $EGaIn$. $EGaIn$ состава 75% Ga и 25% In отлично подходит для изучения поведения носителей заряда в монослоях. Данный материал может принимать метастабильные несферические формы [8]. На поверхности $EGaIn$ находится слой оксида галлия, который является полупроводником n -типа. Температура плавления расплава составляет 15,5 °С, проводимость – $3,4 \cdot 10^4$ См/см, работа выхода $EGaIn$ составляет 4,1–4,2 эВ [9]. Возможны различные варианты нанесения планарных цепей на основе $EGaIn$: заливка в сформированные каналы [10], нанесение через трафарет с последующим охлаждением и герметизацией эластомером [11].

3. Формирование жидких зондов

На основании литературного обзора подобраны параметры изготовления жидких зондов, заключающиеся в контроле скорости выдавливания и перемещения зонда вдоль вертикальной оси. Получение жидкого электрода на конце иглы необходимо проводить непосредственно перед измерениями. В работе [13] представлены данные о использовании одного зонда с $GaIn$ электродом. Создание программы перемещения зондов частично взято из задачи [12] перемещения термозонда.

Жидкий $EGaIn$ размещается в инсулиновом шприце, диаметр которого составляет 400 мкм. Затем выдавливается таким образом, чтобы капля держалась на острие шприца. С помощью шагового двигателя подводим шприц с каплей к стеклянной подложке предметного столика со скоростью 4000 мкм/с. В оптический микроскоп контролируем процесс, уменьшаем скорость перемещения шприца до 400 мкм/с. После того, как область контакта капли с подложкой станет достаточно большой, сближение иглы и подложки останавливается и меняется направление вращения шагового двигателя. Таким образом, спустя некоторое расстояние на экране начнет наблюдаться формирование конусообразного электрода; при достижении диаметра шейки капли порядка 100 мкм уменьшаем скорость отведения капли до 40 мкм/с, визуально наблюдая за процессом образования конусообразной поверхности.

В случае успешного завершения операции на острие иглы останется капля хорошо выраженной конической формы. В случае неудачи, когда капля приобретает форму сферы, следует вернуться и повторить предыдущие этапы.

Увеличиваем значение скорости до 4000 мкм/с и отводим полученный электрод для установки на предметный столик образца для проведения дальнейших электрических измерений.

Таким образом, с помощью данной методики можно стабильно получать жидкий эвтектический электрод конической формы с диаметром острия конуса порядка 10 мкм.

Также предусмотрена возможность использовать пружинный контакт (марка P100-B1). Диаметр данного зонда 500 мкм.

Рис.1. Сборочная 3D -модель модуля для 1 зонда.

Установка состоит из четырех модулей (см. рис. 1) для управления каждым зондом. В состав одного модуля для зонда входит четыре шаговых двигателя, которые управляют позиционированием и выдавливанием. Управление реализовано в среде LabView, которая управляет четырьмя контроллерами Arduino UNO с подключенными CNC Shield и драйверами шаговых двигателей A4988.

4. Реализация измерений

После того, как электрод установлен на образец и имеется устойчивый электрический контакт, производится измерение вольт-амперной характеристики образца. Для этого используется цифровой программируемый источник питания Tektronix PWS4323 и цифровой мультиметр Tektronix DMM4020 в связке с программным пакетом LabView, служащим для оцифровки и автоматизированного снятия

измерений ВАХ.

Для проведения электрических измерений используется последовательная схема подключения измерительного мультиметра и источника питания. При этом источник питания работает в режиме источника напряжения, а мультиметр в режиме амперметра и регистрирует ток, протекающий по цепи.

Рис. 2. Различные варианты площади контакта жидкого электрода: а – диаметр контактной области $d = 40$ мкм; б – диаметр контактной области $d = 80$ мкм.

Рис. 3. ВАХ образца, снятая с помощью электрода: кривая 1 – соответствует рис. 2 а, кривая 2 – соответствует рис. 2 б.

Различную площадь пятна контакта жидкого эвтектического

электрода с исследуемым образцом можно получать, изменяя расстояние подводки электрода к образцу. Различные варианты площади контакта жидкого электрода приведены на рис. 2, 3 при исследовании пленки оксида цинка ZnO . Как видно из полученных зависимостей, при малых площадях контакта (см. рис. 3 кривые 1 и 2) сила тока, протекающая через образец мало различима (десятки мкА).

Для прижимного зонда возможно варьировать расстояние образец-держатель зонда, при этом за счет пружинящего контакта возможно задавать давление на образец.

5. Заключение

Таким образом реализована двух- и четырехзондовая установка для измерения сопротивления тонких пленок. Зонд с использованием жидкого эвтектического электрода $EGaIn$ требуется изготавливать перед каждым измерением, поскольку размер контактного пятна можно будет только увеличивать по сравнению с исходным размером. Разработанная установка может быть использована для проведения электрических измерений тонких пленок для задач полимерной электроники. Также возможно использовать данные зонды для модификации тонких пленок, в случае создания предпробойных условий и развития пробоя в пленке. Таким образом, возможно, сформировать разветвленную фрактальную структуру на основе тонких пленок [14], заполнить ее проводящим материалом (например, залить проводящий полимер). В результате получится проводящая структура, ограниченная гибким слоем. Приведенные вольт-амперные характеристики демонстрируют работоспособность данных типов зондов. Было замечено, что увеличение размера пятна контакта нелинейно изменяет форму вольт-амперной характеристики. Возможно, это связано с формированием барьерного слоя из оксидов индия и галлия покрывающих каплю в месте контакта с поверхностью образца.

Библиографический список:

1. **Мошников, В.А.** Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учебное пособие / В.А. Мошников, Ю.М. Спивак, П.А. Алексеев, Н.В. Пермяков. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. – 144 с.
2. Пат. 2654385 Российская Федерация, МПК G01Q60/00, G01Q 70/16, B82Y 35/00. Измерительный зонд и способ его изготовления / Бородзюля В.Ф., Мошников В.А., Пермяков Н.В., авторы и патентообладатели. – № 2017114837; заявл. 26.04.2017; опубл. 17.05.2018, Бюл. №14. – 2 с.
3. **Антонов, А.С.** Сравнительное исследование вольт-амперных характеристик туннельного контакта наноразмерных пленок золота и серебра / А.С. Антонов, Д.В. Иванов, И.И. Сорокина, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 13-18.
4. **Антонов, А.С.** Оценка геометрических характеристик нанопокрyтия хрома на стекле и измерение вольт-амперных характеристик / А.С. Антонов, Е.А. Воронова, Н.Ю. Сдобняков, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2014. – № 2 (38). – С. 8-10.
5. **Антонов, А.С.** Моделирование процесса взаимодействия в системе зонд СТМ – образец со сложным

- рельефом: рекомендации по штатному технологическому режиму работы / А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 6-18. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.006.
6. **Соколов, Д.Н.** О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин и др. // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
7. **Rothmund, P.** Influence of the contact area on the current density across molecular tunneling junctions measured with egain top-electrodes / P. Rothmund, C.M. Bowers, Z. Suo, G.M. Whitesides // Chemistry of Materials. – 2018. – V. 30. – I. 1. – P. 129-137. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03384.
8. **Rampi, M.A.** A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials / M.A. Rampi, G.M. Whitesides // Chemical Physics. – 2002. – V. 281. – I. 2-3. – P. 373-391. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00445-7.
9. **Chiechi, R.C.** Eutectic gallium–indium (*EGaIn*): a moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers / R.C. Chiechi, E.A. Weiss, M.D. Dickey, G.M. Whitesides // Angewandte Chemie. – 2008. – V. 120. – I. 1. – P. 142-144. DOI: 10.1002/anie.200703642.
10. **Fassler, A.** Soft-matter capacitors and inductors for hyperelastic strain sensing and stretchable electronics / A. Fassler, C. Majidi // Smart Materials and Structures. – 2013. – V. 22. – № 5. – Art. № 055230. – 8 p. DOI: 10.1088/0964-1726/22/5/055023.
11. **Tabatabai, A.** Liquid-phase gallium–indium alloy electronics with microcontact printing / A. Tabatabai, A. Fassler, C. Usiak, C. Majidi // Langmuir. – 2013. – V. 29. – I. 20. – P. 6194-6200. DOI: 10.1021/la401245d.
12. **Дробнов, А.П.** Автоматизированная термозондовая установка для оценки отклонения от стехиометрии собственных электрически активных дефектов (концентрации носителей заряда) халькогенидов элементов IV группы / А.П. Дробнов, Н.В. Пермяков, В.А. Мошников // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18. – № 3. – С. 758-761.
13. **Семенюк, А.В.** Установка с жидким точечным контактом для проведения электрических измерений / А.В. Семенюк, Н.В. Пермяков, В.А. Мошников // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – Т. 18. – № 3. – С. 604-607.
14. **Бобков, А.А.** Исследование явлений, возникающих при формировании фрактальных микроструктур в слоях поликарбоната, полиметилметакрилата, оксида индия–олова, оксида цинка / А.А. Бобков, В.Ф. Бородзюля, И.А. Ламкин и др. // Физика и химия стекла. – 2019. – Т. 45. – № 3. – С. 288-297. DOI: 10.1134/S0132665119010128.

References:

1. Moshnikov V.A., Spivak Yu.M., Alekseev P.A., Permiakov N.V. *Atomno-silovaya mikroskopiya dlya issledovaniya nanostrukturirovannykh materialov i pribornykh struktur: uchebnoe posobie* [Atomic force microscopy for the study of nanostructured materials and instrument structures]. Saint Petersburg, ETU «LETI» Publ., 2014, 144 p. (In Russian).
2. Borodzyulya V.F., Moshnikov V.A., Permiakov N.V. *Izmeritel'nyj zond i sposob ego izgotovleniya* [Measuring probe and method of its manufacture]. Patent RF, no 2017114837, 2017. (In Russian).
3. Antonov A.S., Ivanov D.V., Sorokina I.I., Sdobnyakov N.Yu. Sravnitel'noe issledovanie vol't-ampernykh kharakteristik tunnel'nogo kontakta nanorazmernykh plenok zolota i serebra [Comparative investigation of the current-voltage characteristics of tunnelling contact for nanosized gold and silver films], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2016, issue. 8, pp. 13-18. (In Russian).
4. Antonov A.S., Voronova E.A., Sdobnyakov N.Yu., Mikhailova O.V. Otsenka geometricheskikh kharakteristik nanopokrytiya khroma na stekle i izmerenie vol't-ampernykh kharakteristik [The evaluation of the geometrical characteristics of 3-D images of the chrome nanocoating on the glass substrate and the measurement of the current-voltage characteristics], *Nanotekhnika* [Nanotechnology], 2014, no. 2 (38), pp. 8-10. (In Russian).
5. Antonov A.S., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu. et al. Modelirovanie protsessa vzaimodejstviya v sisteme zond STM – obrazets so slozhnym rel'efom: rekomendatsii po shtatnomu tekhnologicheskomu rezhimu raboty [Simulation of interaction process in the system STM probe – sample with a complex relief: recommendations on the standard technological mode], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 6-18. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.006. (In Russian).
6. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kutilin P.S. et al. O modelirovanii termicheskikh effektiv pri vzaimodejstvii zonda skaniruyushchego tunnel'nogo mikroskopa s obraztsom [On the simulation of thermal effects in interaction between a probe tip of the scanning tunneling microscope and a sample], *Nanotekhnika*

[*Nanotechnology*], 2013, no. 2 (34), pp. 78-80. (In Russian).

7. Rothmund P., Bowers C.M., Suo Z., Whitesides G.M. Influence of the contact area on the current density across molecular tunneling junctions measured with again top-electrodes, *Chemistry of Materials*, 2018, vol. 30, issue 1, pp. 129-137. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03384.

8. Rampi M.A., Whitesides G.M. A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials, *Chemical Physics*, 2002, vol. 281, issue 2-3, pp. 373-391. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00445-7.

9. Chiechi R.C., Weiss E.A., Dickey M.D., Whitesides G.M. Eutectic gallium-indium (*EGaIn*): a moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers, *Angewandte Chemie*, 2008, vol. 120, issue 1, pp. 142-144. DOI: 10.1002/anie.200703642.

10. Fassler A., Majidi C. Soft-matter capacitors and inductors for hyperelastic strain sensing and stretchable electronics, *Smart Materials and Structures*, 2013, vol. 22, no. 5, art. no. 055230, 8 p. DOI: 10.1088/0964-1726/22/5/055023.

11. Tabatabai A., Fassler A., Usiak C., Majidi C. Liquid-phase gallium-indium alloy electronics with microcontact printing, *Langmuir*, 2013, vol. 29, issue 20, pp. 6194-6200. DOI: 10.1021/la401245d.

12. Drobnoy A.P., Permiakov N.V., Moshnikov V.A. Avtomatizirovannaya termozondovaya ustanovka dlya otsenki otkloneniya ot stekhiometrii sobstvennykh elektricheskikh aktivnykh defektov (kontsentratsii nositelej zaryada) khal'kogenidov elementov IV gruppy [Automated thermal probe installation for assessing the deviation from stoichiometry of intrinsic electrically active defects (concentration of charge carriers) of chalcogenides of Group IV elements], *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya* [Fundamental problems of radioengineering and device construction], 2018, vol. 18, no. 3, pp. 758-761. (In Russian).

13. Semenyuk A.V., Permiakov N.V., Moshnikov V.A. Ustanovka s zhidkim tochechnym kontaktom dlya provedeniya elektricheskikh izmerenij [Installation with liquid point contact for electrical measurements], *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya* [Fundamental problems of radioengineering and device construction], 2018, vol. 18, no. 3, pp. 604-607. (In Russian).

14. Bobkov A.A., Borodzyulya V.F., Lamkin I.A. et al. Study of effects occurring on formation of fractal microstructures in layers of polycarbonate, polymethyl methacrylate, indium tin oxide, and zinc oxide, *Glass Physics and Chemistry*, 2018, vol. 44, issue 5, pp. 480-485. DOI: 10.1134/S1087659618050048.

Short Communication

THE USE OF LIQUID PROBES BASED ON AN EUTECTIC SOLUTION FOR STUDYING THE CONDUCTING PROPERTIES OF THIN FILMS

N.V. Permiakov

Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», Saint Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.338

Abstract: The work is devoted to development of a modular four-probe setup using a liquid contact based on an indium-gallium eutectic solution (*EGaIn*), which can be used to create clamping liquid contacts that do not introduce mechanical deformation into the measured structures. It is proposed to use this setup for measuring the current-voltage characteristics of thin-film samples. A modular measurement scheme is assumed. Each probe is driven by four motors to position and expel a drop from the syringe to form the desired contact area size. Optical control is used to prepare the probes and measure the diameter of the formed contact areas. The parameters for the manufacture of liquid probes are selected, namely, the speed of extrusion and movement of the probe along the vertical axis to form a conical droplet. The installation is controlled in the LabView environment.

Keywords: *indium-gallium eutectic, electric probe, adjustable contact area size, thin films, current-voltage characteristic.*

Пермяков Никита Вадимович – к.т.н., доцент кафедры микро- и нанoeлектроники ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)»

Nikita V. Permiakov – Ph. D., Docent, Micro- and Nanoelectronics Department, Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

Поступила в редакцию/received: 06.09.2021; после рецензирования/revised: 07.10.2021; принята/accepted 10.10.2021.