

# ПРОБЛЕМА ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА В ЗАДАЧЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗОНДИРУЮЩИХ ОСТРИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СКАНИРУЮЩЕГО ТУННельНОГО МИКРОСКОПА

**А.В. Тюриков**

Институт механики УрО РАН  
г. Ижевск

В статье выполнено теоретическое исследование процесса изготовления зондирующих острий электрохимического сканирующего туннельного микроскопа методом электрохимического травления. В результате исследований получена система уравнений, которая полностью определяет процесс электрохимического травления заготовки иглы СТМ. Для решения системы предложен алгоритм.

**Ключевые слова:** Сканирующий туннельный микроскоп, зондирующее острие, электрохимическое травление, математическое моделирование.

Наноскопические исследования процессов и явлений, протекающих на поверхности металлов (например, коррозии и др.) в настоящее время приобретают особую актуальность. Существенное значение в таких исследованиях имеет электрохимическая сканирующая туннельная микроскопия, позволяющая наблюдать эти процессы на атомном уровне *in situ* и выявлять как причины, так и особые условия возникновения коррозии, приводящие впоследствии к макроскопическим изменениям свойств поверхности. Важным условием достижения атомного разрешения электрохимического сканирующего туннельного микроскопа (ЭСТМ) является качество измерительной иглы, определяющееся макроскопической геометрией острия и наличием на его конце атомарно острых нановыступов, позволяющих регистрировать туннельный ток с участков поверхности, имеющих субатомные размеры. Поэтому теоретические исследования процесса изготовления зондирующих острий (ЗО) ЭСТМ, обладающих необходимыми параметрами, являются важной частью ЭСТМ-эксперимента и имеют большое прикладное значение.

Вольфрамовые иглы, широко применяющиеся в настоящее время в сканирующей туннельной микроскопии, обычно изготавливают методом электрохимического или химического травления [1]. Применяется также и комбинирование этих методов [2]. Теоретические исследования процесса химического травления, обладающего существенным достоинством – отсутствием электрохимической полировки – производились в ИМ УрО РАН ранее [3]. Однако, отсутствие электрохимической полировки оборачивается, с другой сто-

роны, существенно более медленной скоростью изготовления ЗО. Поэтому формирование макроскопических параметров ЗО целесообразно производить с применением относительно быстрого электрохимического травления, переходя к стадии химического травления лишь на последнем этапе изготовления (химическое дотравливание). Вот почему при теоретическом моделировании процесса изготовления ЗО наиболее естественным является использование таких методов математической физики, которые позволяют описывать обе стадии изготовления острия.

В щелочной среде поверхность вольфрама покрыта оксидной пленкой  $WO_2$ . Поэтому анодное электрохимическое растворение вольфрама в щелочных растворах происходит с образованием в окрестности анода иона  $WO_4^{2-}$  согласно уравнения:

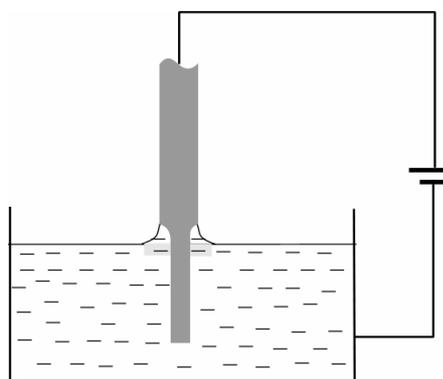
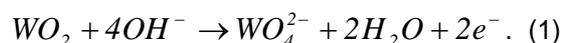


Рисунок 1 – Схема численного эксперимента для моделирования электрохимического травления заготовки ЗО

Образование на катоде пузырьков водорода происходит на достаточном удалении от анода (рисунок 1), являющегося объектом теоретического исследования (при этом их влияние на кинетику анодного растворения вольфрамовой заготовки иглы может быть признано пренебрежимо малым).

Описание массопереноса в растворе электролита затрагивает такие вопросы, как движение ионов, баланс вещества, электрический ток, электронейтральность, а также вопросы механики жидких сред. Электролитическая среда предполагается состоящей из неионизированного растворителя и электролита в виде ионов. Поток каждого из растворенных компонентов описывается выражением [4]:

$$\vec{N}_i = -z_i u_i F c_i \vec{\nabla} \Phi - D_i \vec{\nabla} c_i + c_i \vec{v}, \quad (2)$$

где  $z_i$  – заряд иона в единицах заряда протона;  $c_i$  и  $u_i$  – концентрация и подвижность  $i$ -го компонента раствора, соответственно;  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента.

В (2) первое слагаемое в правой части уравнения описывает миграционную составляющую потока, обусловленную наличием градиента потенциала  $\vec{\nabla} \Phi$ ; второе слагаемое связано с диффузией компонента в связи с наличием градиента его концентрации  $\vec{\nabla} c_i$ ; третье – представляет собой конвекционный член, связанный с движением раствора, как целого, со скоростью  $\vec{v}$ .

Условие материального баланса имеет вид:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \vec{N}_i + R_i, \quad (3)$$

где  $R_i$  – источник, обусловленный, например, притоком «свежего» электролита, находящийся на расстоянии от протекания основной реакции.

Скорости увеличения и уменьшения концентраций компонентов реакции описываются при помощи соотношений:

$$\left( \frac{dc_{WO_2}}{dt} \right) = - \left( \frac{dc_{WO_3}}{dt} \right) = - \frac{1}{2} \left( \frac{dc_{H_2O}}{dt} \right) = K(T) F_{OH^-}, \quad (4)$$

где  $K(T)$  – функция Аррениуса, зависящая от температуры у поверхности анода. Полные скорости, формируемые суммарными скоростями из (4), определяют скорость анодного растворения вольфрама (а точнее – его оксида  $WO_2$ ), и формируют граничные условия

для концентраций компонентов.

Определение граничных условий при помощи соотношений (4) включает в себя определение поля температуры, которая может существенно влиять на скорость химических реакций на поверхности анода. При условии отсутствия энерговыделения в объеме раствора уравнение энергии можно записать в следующем виде [4]:

$$\vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{v} \cdot H) = \vec{\nabla} \cdot \left( \frac{k}{c} \vec{\nabla} H \right), \quad (5)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $c$  – коэффициент теплопроводности;  $H$  – энтальпия;  $\vec{v}$  – конвективная скорость раствора. В случае, когда теплоемкость можно считать постоянной, зависимость  $H = cT$  позволяет получить уравнение для определения поля температур:

$$c \vec{\nabla} \cdot (\rho \cdot \vec{v} \cdot T) = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T), \quad (6)$$

При этом выделение тепла на границе анода вследствие протекания на ней химической реакции учитывается путем введения соответствующих граничных условий.

Раствор электролита электрически нейтрален, что описывается условием электронейтральности:

$$\sum_i z_i c_i = 0. \quad (7)$$

Такая электронейтральность наблюдается во всех растворах, за исключением тонкого двойного слоя (вблизи электродов и прочих границ раздела), толщина которого составляет порядка 10-100 А.

Конвективную скорость  $\vec{v}$  и ее компоненты возможно определить из уравнений механики жидких сред [2,5]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho U_i) + \text{div}(\rho \cdot \vec{v} U_i) = \text{div}(\mu \vec{\nabla} U_i), \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность электролита;  $\vec{v}$  – полная гидродинамическая скорость;  $U_i$  – ее  $i$ -я координата;  $\mu$  – динамическая вязкость. Кроме того, в ряде случаев конвекцией (обусловленной движением раствора как целого) можно пренебречь, что существенно упрощает решаемую задачу.

Подстановка выражения для потока (2) в уравнение материального баланса (3) позволяет получить уравнения для определения концентраций компонентов электролита [5]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_i = z_i F \vec{\nabla} \cdot (\mu_i c_i \vec{\nabla} \Phi) + \vec{\nabla} \cdot (D_i \vec{\nabla} c_i), \quad (9)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии  $i$ -го компонента. Из (9) видно, что для его решения не-

## ПРОБЛЕМА ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА В ЗАДАЧЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЗОНДИРУЮЩИХ ОСТРИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СКАНИРУЮЩЕГО ТУННельНОГО МИКРОСКОПА

обходимо определение поля потенциала  $\Phi$ , что в свою очередь требует решения уравнения Пуассона [4]:

$$\nabla \Phi = -\frac{F}{\varepsilon} \sum_i z_i c_i, \quad (10)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды. Следует отметить, что условие электронейтральности (7) (которое хорошо выполняется в объеме раствора) позволяет для определения поля потенциала использовать уравнение Лапласа

$$\nabla \Phi = 0 \quad (11)$$

для всего объема системы (за исключением тонкого диффузного слоя у границы раздела фаз, толщина которого пренебрежимо мала по сравнению с геометрическими параметрами макроскопического профиля ЗИ).

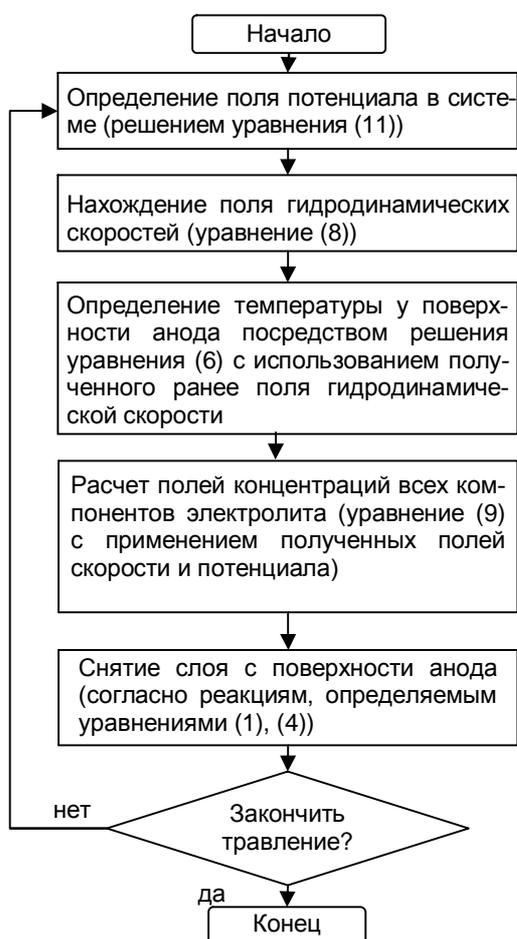


Рисунок 2 – Алгоритм решения задачи моделирования электрохимического травления ЗО ЭСТМ

При этом граничные условия на аноде можно дополнить использованием экспериментально полученных поверхностных пере-

напряжений, что позволит избежать решения уравнения (10) в пределах диффузного слоя.

Таким образом, система уравнений (6), (8), (9) и (11) в совокупности с корректно определенными граничными и начальными условиями является математической моделью, которая полностью определяет процесс электрохимического травления заготовки иглы СТМ. Для решения данной системы уравнений предложен алгоритм, представленный на рисунке 2.

Решение уравнения (8) для определения поля гидродинамических скоростей должно осуществляться при помощи самосогласованной итерационной процедуры, предполагающей начальное предположение для поля скоростей (на каждом последующем временном шаге таким приближением может быть поле скорости, вычисленное на предыдущем шаге).

Для реализации данного алгоритма необходимо построение адаптивной конечно-разностной сетки, которая, в отличие от моделей, разработанных в [2-3], должна быть трехмерной. Кроме этого, включение в рассмотрение задачи теплопроводности должно положительно сказаться на точности моделирования процесса электрохимического травления зондирующих острий электрохимического сканирующего туннельного микроскопа.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.М. Липанов, А.В. Тюриков, Е.Ю. Шелковников, Д.В.Гудцов Исследование области разрыва "шейки" заготовки зондирующей иглы СТМ при ее изготовлении методом электрохимического травления // Химическая физика и мезоскопия.- 2005.- Т7.- №2.- С.162-168
2. Липанов А.М., Тюриков А.В., Горохов М.М. Моделирование процесса химического травления зондирующих игл сканирующего туннельного микроскопа // Вестник ИжГТУ.- 2006.- №2.- С.3-8.
3. Тюриков А.В., Шелковников Е.Ю., Суворов А.С., Кизнерцев С.Р. Исследование процесса травления СТМ-зондов с использованием гидродинамических методов // Материалы докладов НТК «Приборостроение в XXI веке. Интеграция науки, образование и производства»: Ижевск, 2006. – С.269-276.
4. Ньюмен Дж. Электрохимические системы.- М.: Мир, 1977.- 464 с.
5. Патанкар С. Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Энергоиздат, 1984.- 151 с.

**Тюриков Александр Валерьевич** – к.ф.- м.н., старший научный сотрудник Института механики УрО РАН, тел.: (3412) 21-89-55, e-mail: iit@udman.ru