

МЕТОДЫ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ В МИКРО- И НАНОМЕХАНИКЕ

Чижи́к С. А.¹, Сырое́жкин С. В.²

¹ Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси², Минск, Республика Беларусь

В работе представлены методы оценки локальных физико-механических свойств материалов в наномасштабе, реализованных на базе сканирующего зондового микроскопа: картографические поверхности с помощью изображений контраста; статическая и динамическая силовая спектроскопия, процедуры наноизнашивания, осциллирующая микротрибология.

Введение

Разработка микро- и наномеханических систем (МЭМС и НЭМС), создание материаловедческих наноструктур требуют оценки локальных механических свойств материалов в нанобъемах и тонких пленках. Физико-механические свойства материалов в сверхмалых объемах (наноразмерные кластеры, нанопокрyтия, нонокомпозиты) существенно отличаются от справочных значений, полученных при испытании материалов в макрообъемах. Так, например, прочностные характеристики углеродных нанотрубок почти на порядок превышают прочность стали при намного меньшей удельной плотности [1]. В связи с этим трудно переоценить роль экспериментальных методов нанодиагностики при оценке физико-механических свойств нано-структур.

Именно экспериментальные исследования, и в первую очередь открытие метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), позволившего «увидеть» расположение атомов, осуществлять манипуляции с ними, послужило толчком к развитию нанотехнологий. Контроль структуры и физических параметров, полученных наносборок, наноккомпозитов и наноразмерных изделий, нуждается в тонких методах исследований. Поскольку даже визуализировать объект в наномасштабе является чрезвычайно сложной задачей. Так, переход электроники на субмикронную элементную базу потребовал замены оптических методов контроля на электронную и зондовую микроскопию. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) базируется на принципах механики контактного и внеконтактного взаимодействия микроострия с исследуемым объектом.

В работе сделана попытка отобразить современный уровень развития экспериментальных методов наномеханики, базирующихся на сканирующей зондовой микроскопии, в том числе достижения ученых Беларуси на примерах проведенных исследований, а также обсудить задачи механики, направленные на расширение возможностей техники СЗМ и методов нанодиагностики на ее основе.

Не претендуя на общее описание метода сканирующей зондовой микроскопии, которое можно найти в многочисленных обзорах [2–5], в работе демонстрируются традиционные и некоторые новые подходы в комплексной характеристизации материалов и тенденции развития СЗМ методик, которые реализуются на отечественных приборах серии НАНОТОП и НАНОТЕСТЕР (ИТМО НАНБ, ОДО Микротестмашины).

Сканирующая зондовая микроскопия как метод контактной механики

Сканирующая зондовая микроскопия объединяет достаточно большой класс методов исследования поверхности и отдельных нанобъектов с помощью сканирующего механического острия (зонда). История СЗМ начиналась со сканирующей туннельной микроскопии, открытой в 1982 г. [6], и далее дополнялась различными видами атомно-силовой микроскопии (АСМ), возникшей в 1986 г. [7]. Эффективно дополняя современные подходы тонкого анализа материалов, сканирующая зондовая микроскопия открывает возможности, благодаря которым удалось по-новому «взглянуть» на возможность картографировать физико-механические свойства материалов с высокой степенью локализации измерений, вплоть до не-

скольких нанометров и даже долей нанометров как в вертикальном, так и в латеральном направлении. На рисунке 1 представлены соотношения разрешающих возможностей методов пространственной характеристики структуры и шероховатости поверхностей. Изогнутая микроконсоль зонда служит также упругим нагружающим элементом, способным реализовать сверхмалые силы в диапазоне наноньютонов при касании острием образца, и до миллиньютонов при его индентировании.

Микроконсоль одновременно является сенсором сил взаимодействия между острием и образцом. «Считывание» величины этих сил (изгиба консоли) производится с помощью лазерно-лучевой системы и специального фотоприемника (риунок 2). Существует возможность выбрать зонды АСМ в зависимости от решаемых задач, варьируя жесткость консоли (для коммерческих зондов в диапазоне 0,1 – 50 Н/м), радиус закругления острия, а также материал острия (Si, Si₂N₃, металлические и другие покрытия, алмаз), а также заменить острие некоторой наноструктурой (углеродная нанотрубка, фуллерен), микрошаром (сталь, сапфир, стекло) или коллоидом, например биологического характера (биоклетка, вирус и

др.). Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также Ван-дер-Ваальсовой.

На рисунке 3 схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом с указанием режимов работы АСМ, соответствующих определенным участкам на кривой взаимодействия «зонд-образец». Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притягиваться друг к другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем, что приблизительно составляет длину химической связи. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в контакт.

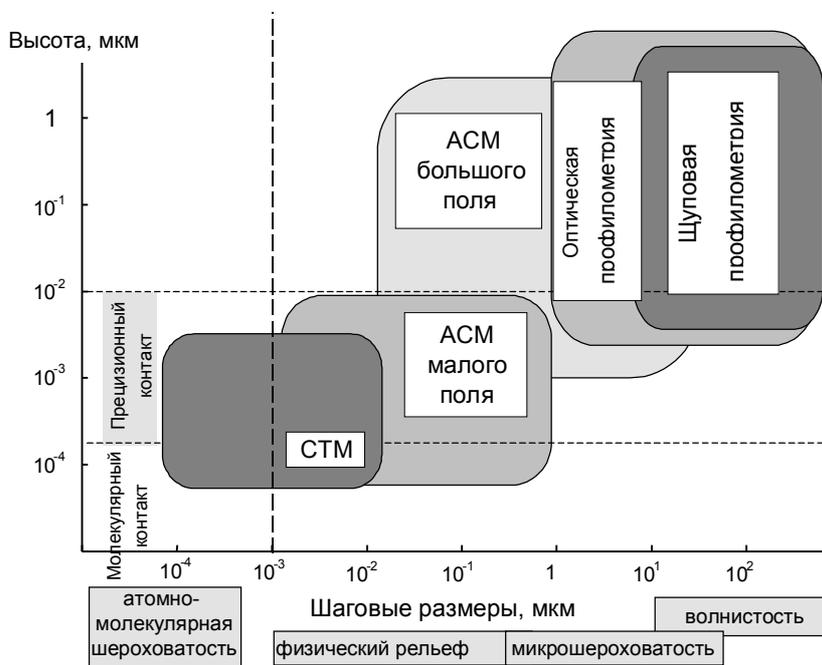


Рисунок 1 – Масштабные уровни геометрических отклонений поверхности, методы измерений и уровни механики контакта

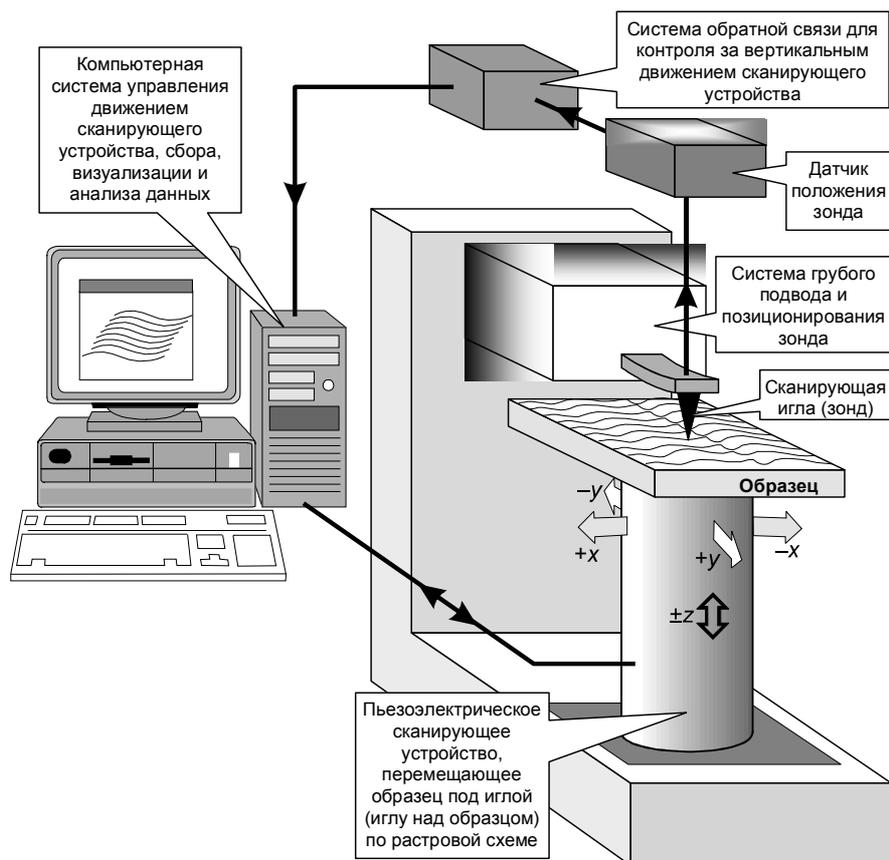


Рисунок 2 – Общая схема сканирующего зондового микроскопа [4]

С учетом того, что в основу измерительного принципа АСМ положена оценка сил контактного взаимодействия острие-образец, метод может быть эффективен в получении информации о локальных физико-механических свойствах образца в тонких поверхностных слоях или в объеме для нанообъектов. Причем усилия прилагаемые к острию «ощупывающего» микроскопа, в зависимости от жесткости консоли (0,1–100 Н/м) и степени сближения с исследуемой поверхностью, могут быть (1) минимальными, не деформирующими поверхностные слои материала, (2) осуществляющими упругие деформации, а также (3) неупругие разрушающие деформации.

Исходя из величины прилагаемых усилий характера применений существующих режимов АСМ в, можно их классифицировать следующим образом (рисунок 4). Статический (контактный) и динамический (полуконтактный) режимы сканирования дают изображения топографии поверхности и изображения контрастов. Изображения контрастов при соответствующей

интерпретации можно считать картой неоднородности физико-механических свойств (модуль упругости, вязкость, поверхностная энергия и др.).

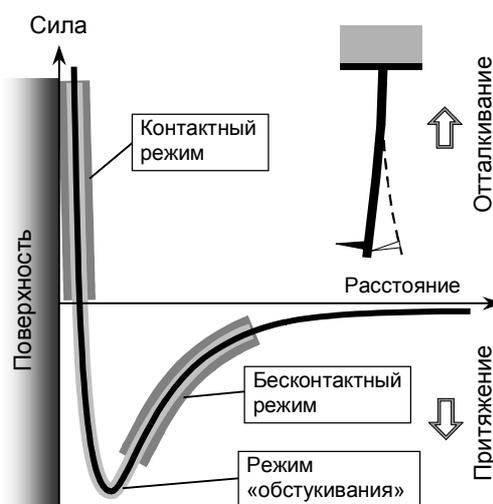


Рисунок 3 – Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом [4]

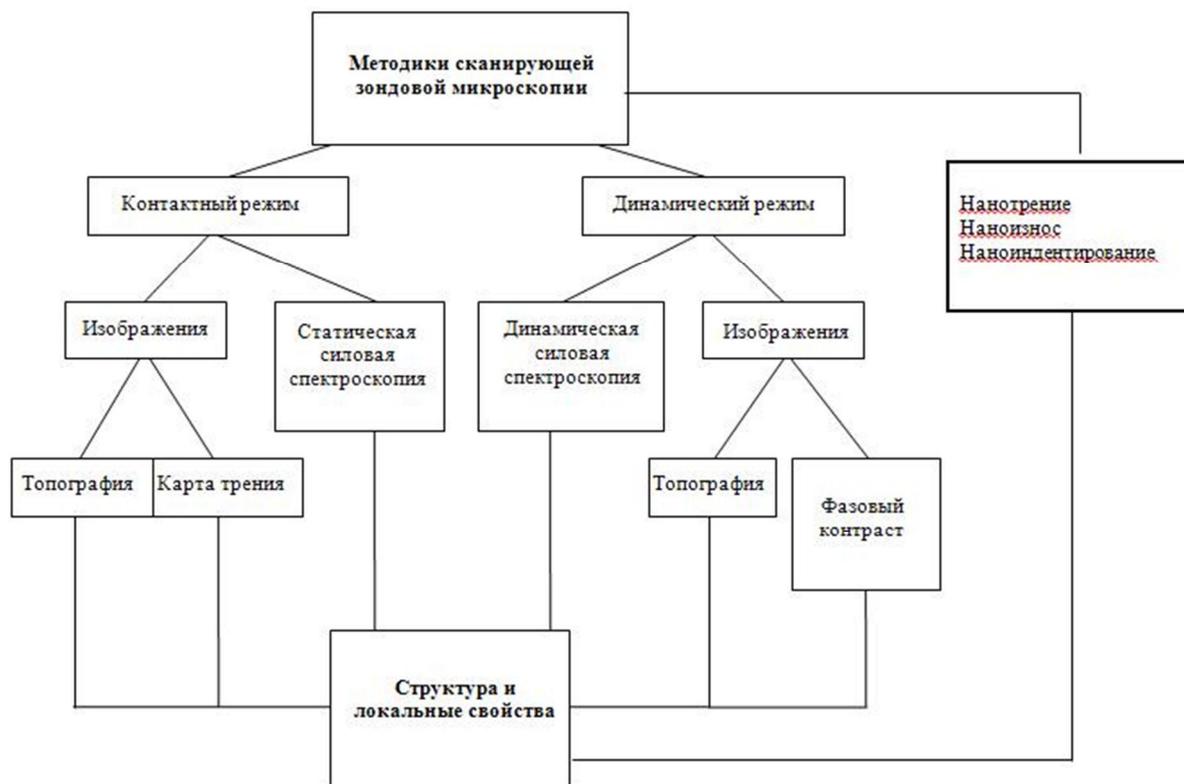


Рисунок 4 – Методики сканирующей зондовой микроскопии при упругом и неупругом воздействии зондом на исследуемый материал

Практически во всех коммерческих АСМ реализуется процедура силовой спектроскопии. При ее реализации статический или динамический (колеблющийся) зонд сближается с поверхностью образца в заранее выбранной точке в пределах участка сканирования. Регистрируемым параметром является силы действующей на острие в зависимостях от перемещения зонда. При реализации процедур силовой спектроскопии, как правило, осуществляется упругое деформирование поверхности образца острием зонда. Результатом применения силовой спектроскопии является оценка величины модуля упругости в зависимости от глубины деформирования поверхностного слоя, параметры вязкоупругости, адгезионные свойства материала.

Отдельным направлением в применении АСМ в механических исследованиях является осуществление острием разрушающего действия на образец: нанотрение, наноизнос, наноиндентирование.

Максимальный эффект от использования СЗМ обеспечивается при сочетании подходов

формирования мультиизображений (топография и изображения контрастов) и силовой спектроскопии.

Изображения контрастов в СЗМ

Наряду с первичными для СЗМ изображениями топографии практически все современные модели сканирующих зондовых микроскопов позволяют получить дополнительно изображения контрастов на том же исследуемом участке. В зависимости от используемого режима сканирования это различные карты поверхности. Например, изображение латеральных сил для контактного режима, изображение сдвига фазы для полуконтактного динамического режима, изображение магнитных сил в магнитно-силовом микроскопе и др. Разнообразие получаемых изображений велико и, по-видимому, далеко не исчерпано. Во многих случаях они позволяют получить даже более высокое разрешение в детализации структуры поверхности, чем пространственное изображение топографии.

При этом чаще всего изображения контраста дают информацию о неоднородности тех или иных свойств изучаемого объекта, которые не всегда связаны с микромеханической неоднородностью, как, например, в случае изображения магнитных сил. Однако для латеральных сил (рисунок 5) и для изображений сдвига фазы при динамическом “обстукивании” образца (рисунок 6) эти контрасты обусловлены в первую очередь различием локальных механических свойств поверхности. Установить однозначную функциональную связь между силой трения или сдвигом фазы и модулем упругости до настоящего времени не удается, несмотря на значительные усилия исследователей в этом направлении.

Силовая спектроскопия

Оцифровка изображений, отражающих микромеханическую неоднородность поверхности возможна с помощью дополнительных измерений, которые позволяют выполнить количественные оценки в областях с различными свойствами. Традиционно, такими являются измерения зависимости силы взаимодействия острия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними (статическая силовая микроскопия) [4, 8]. В качестве анализируемых экспериментальных кривых, являются так называемые кривые подвода/отвода зонда.

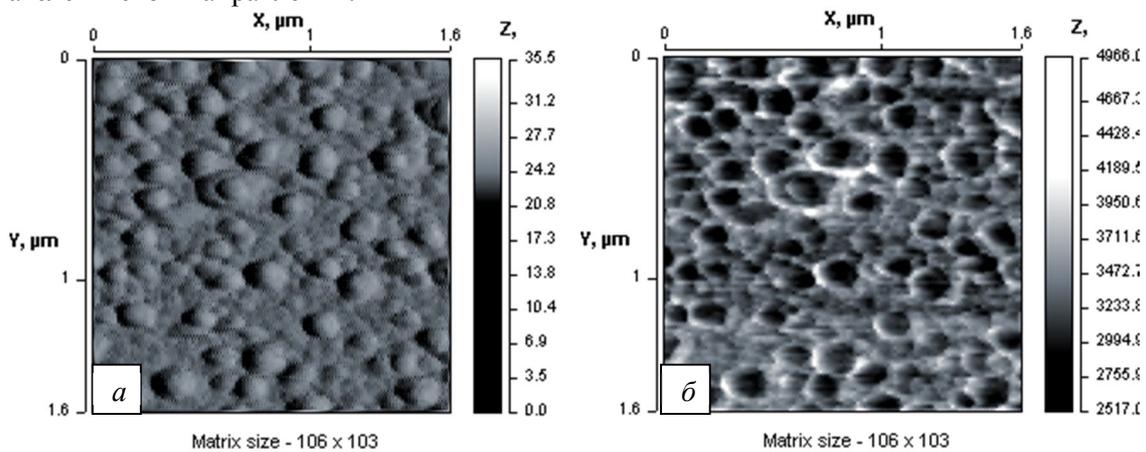


Рисунок 5 – СЗМ изображения поверхности пленки лавсана, полученные в режиме сканирования: а) топография, б) карта латеральных сил

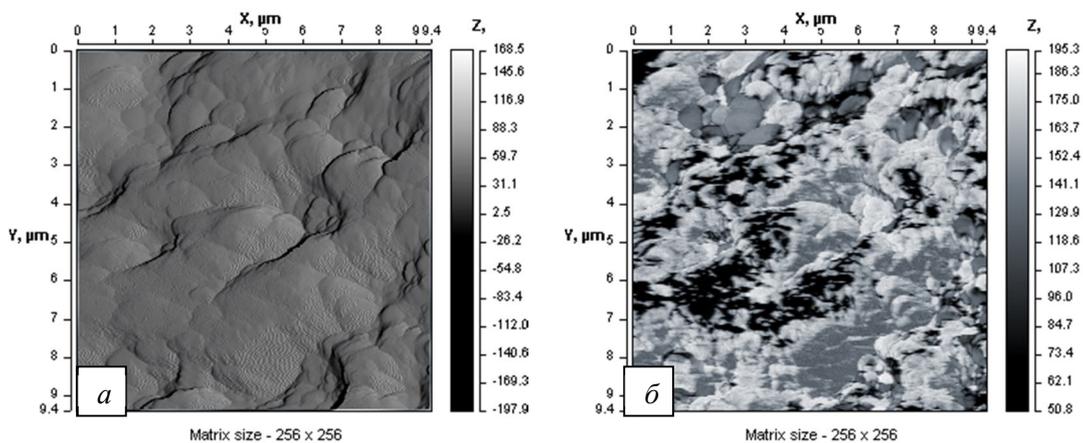


Рисунок 6 – СЗМ изображения поверхности трения TiN, полученные в полуконтактном режиме сканирования: а) топография, б) фаза

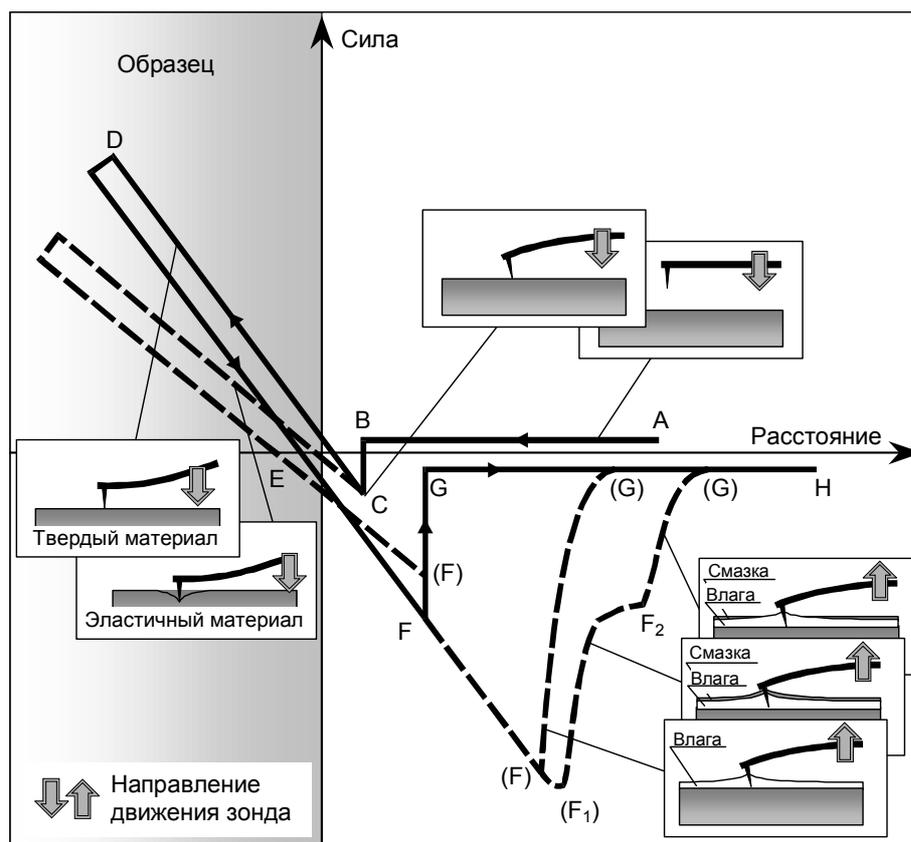


Рисунок 7 – Схематическое изображение кривых отвода/подвода. Объяснение в тексте

Кривая подвода/отвода представляет собой график зависимости отклонения измерительной консоли от удлинения сканирующего устройства. Ван-дер-Ваальсовы силы (рисунок 7) представляют только одну составляющую, воздействующую на отклонение консоли: на измерения будут дополнительно влиять электростатические силы, тонкий слой влаги, обычно присутствующий при работе АСМ на открытом воздухе, а также смазки и загрязнения.

Кривые подвода/отвода, получаемые в лаборатории, достаточно сложны и специфичны для каждого конкретного образца, однако для них можно выделить общие характерные участки, схематично изображенные на рисунке 7.

Участок А–В. В левой части кривой сканирующее устройство полностью отведено, и консоль не изгибается, поскольку острие не касается образца. При подводе зонда к поверхности консоль продолжает оставаться неизогнутой до тех пор, пока острие не приблизится к поверхности образца настолько, чтобы

на него начала действовать притягивающая Ван-дер-Ваальсова сила (т. В). На этом участке кривая не содержит никакой полезной информации.

Участок В–С. В точке В консоль внезапно изгибается по направлению к поверхности, и игла касается поверхности (т. С). Этот участок известен как «скачок к контакту». При работе в воздушной среде кроме притягивающей Ван-дер-Ваальсовой и электростатической сил на острие будет дополнительно воздействовать капиллярная составляющая со стороны адсорбированного слоя влаги, а также загрязнений или смазки. Изменение величины сил на участке В–С кривой может быть пересчитано в смещение острия иглы по закону Гука ($F = -\Delta x$), где k – жесткость консоли зонда, что позволяет оценить толщину адсорбированного на поверхности слоя Δx .

Участок С–D. Этот участок характеризует дальнейший подвод зонда к образцу, сопровождающийся прижатием острия иглы к поверхности и почти линейным изгибом измерительной консоли в направлении от поверх-

ности. По конфигурации участка $C-D$ можно судить о модуле упругости системы «зонд–поверхность». В случае если измерительная консоль намного мягче поверхности образца, как например, в случае неразрушающего сканирования, наклон кривой большей частью отражает величину константы упругости самой консоли. Однако когда жесткость консоли намного больше жесткости поверхности, наклон участка $C-D$ позволяет исследовать упругие свойства образца. Участок $C-D$ не обязательно должен быть прямой линией: изменения наклона в пределах этого сегмента кривой указывают на различие в реакции поверхности на различную прикладываемую силу. Это может происходить по причине перехода от упругой к пластической деформации, различия в поверхностных и объемных свойствах, а также изменения в составе образца по глубине.

Участок $D-E$. Точка D соответствует завершению фазы подвода и началу отвода зонда от поверхности. При отсутствии гистерезиса сканирующего устройства сегмент $D-E$ практически повторяет участок $C-D$ кривой, полученный при подводе. Если оба эти участка прямые и параллельны друг другу, то дополнительной информации (кроме отмеченной выше) они не содержат. В случае их непараллельности различие между ними дает возможность оценить либо пластическую, либо упругую деформацию образца (если скорость восстановления его геометрических размеров меньше скорости отвода зонда).

Участок $E-F$. Точка E соответствует нейтральному отклонению консоли. При дальнейшем отводе зонда от поверхности консоль начинает изгибаться в направлении к образцу, поскольку на острие воздействует притягивающая, или адгезионная сила. На конфигурацию участка $E-F$ влияет наличие на поверхности адсорбированных слоев. В случае работы в вакууме на острие иглы воздействуют Ван-дер-Ваальсова и, возможно, электростатическая силы. Если же снятие кривых происходит на воздухе, то к ним обычно добавляется достаточно мощная капиллярная сила со стороны слоя влаги, смазки или загрязнений. Толщина приповерхностного слоя влияет на длину участка $E-F$, а его наклон, отличающийся от наклона участка, соответствующего реакции жесткого образца, будет указывать на

поднятие адсорбированных слоев вслед за отводимым зондом.

Участок $F-G$. Когда упругая реакция консоли превосходит притягивающую силу со стороны поверхности и находящихся на ней слоев, зонд отрывается от образца. На кривой подвода/отвода этому соответствует точка F , известная под названием *точки отрыва*. Величина усилия в точке F равна максимальной общей адгезионной силе между зондом и образцом и представляет ключевую информацию при исследованиях адгезии. Если слой влаги дополнительно покрыт слоем смазки или загрязнений, то можно наблюдать не одну точку отрыва (рисунок 7, тт. F_1 и F_2). Положение точек F_1 и F_2 зависит от вязкости и толщины этих слоев. Переход между участками $E-F$ и $F-G$ не обязательно представляет собой резкий скачок. Если адсорбционный слой достаточно вязкий, то зонд может отходить от поверхности постепенно, а переход $E-F \rightarrow F-G$ будет иметь в этом случае скругленные очертания.

Следующим этапом оценок являются теоретическая интерпретация полученных изменений силы от расстояния и последующий расчет модуля упругости и/или поверхностной энергии на локальном участке поверхности [11]. Важнейшим условием достоверности оценок является точная калибровка измерительной системы, в частности измерение радиуса острия зонда и жесткости измерительной консоли. Менее изученной, однако не менее перспективной является динамическая силовая спектроскопия, когда с поверхностью образца сближается осциллирующий зонд и в качестве информативной зависимости регистрируются изменения динамических параметров зонда (амплитуда, частота, фаза) от расстояния между острием и поверхностью образца.

Данные зависимости могут характеризовать упругие, вязкоупругие и адгезионные свойства материала. Нами предпринята попытка использовать зависимость амплитуды осцилляций зонда от расстояния для оценки модуля упругости локальных областей поверхности, имеющих различный контраст на изображении сдвига фазы [10]. На рисунке 8 приведены результаты применения динамической силовой спектроскопии к характеристике неоднородной поверхности алмазоподобного покрытия (АПП) на подложке из кремния.

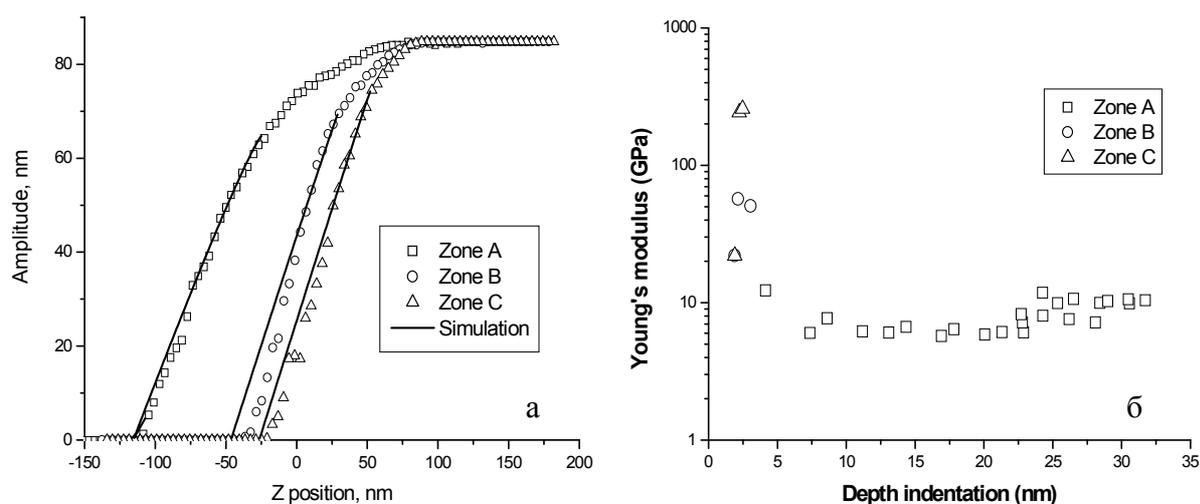


Рисунок 8 – Результаты динамической силовой спектроскопии для АПП. Зона А – неструктурированный углерод, В – кремний, С – АПП: а) экспериментальная зависимость амплитуда – расстояние, б) расчетная зависимость модуля упругости от глубины индентирования

Нанотомография. Микро- и нанотрибометрия

Метод измерения сил трения с помощью латерально-силовой микроскопии заключается в измерении латерального отклонения (кручения) консоли зонда АСМ при прямом и обратном скольжении острия по образцу ($dX1$ и $dX2$ соответственно). На основании этих данных рассчитывается сила трения $F_{fr} = 0,5k_t(dX1 + dX2)$, где k_t – коэффициент жесткости консоли на кручение. Метод позволяет также оценить величину предварительного смещения и коэффициент трения в режиме перехода от трения покоя к трению скольжения.

Нами разработан метод осциллирующей микро-, нанотрибометрии как дополнительной процедуры АСМ, который заключается в колебаниях микроиндентора на резонансной частоте латерально к поверхности образца (рисунок 9 а). При этом диссипация энергии в результате трения приводит к изменению динамических характеристик системы, которые регистрируются. Сила трения может быть рассчитана $F_{fr} = \pi k(A_o - A)/(4Q)$, где k – жесткость осциллирующей консоли, Q – параметр добротности системы индентор-образец, A_o – исходная амплитуда колебаний, A – рабочая амплитуда колебаний. С помощью данного подхода может быть реализован метод экспресс-испытаний материалов на многоцикловое

трение, т.к. частота колебаний индентора составляет 1 – 10 КГц.

На рисунке 9 б приведены результаты измерения коэффициента трения для различных типов материалов в условиях сухого трения и трения со смазкой, которые демонстрируют работоспособность метода. Дополнительно могут быть получены изображения, характеризующие изменения параметров динамической системы зонд-образец в процессе трения, которые позволяют оценить механизм трения в исследуемой системе.

Наноиндентирование, наноизнос, наносверление

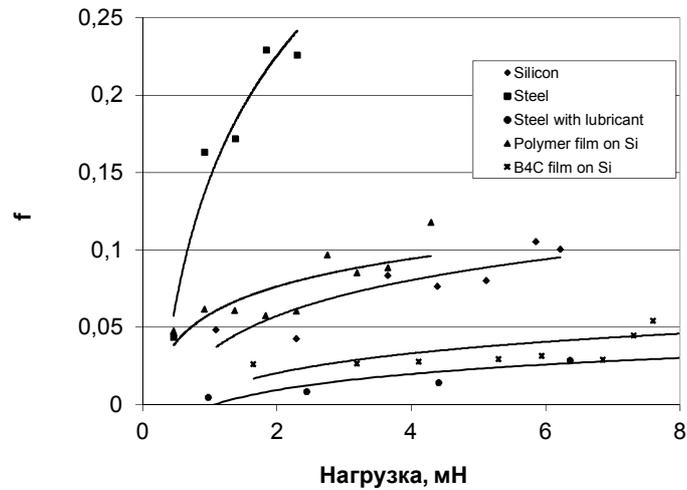
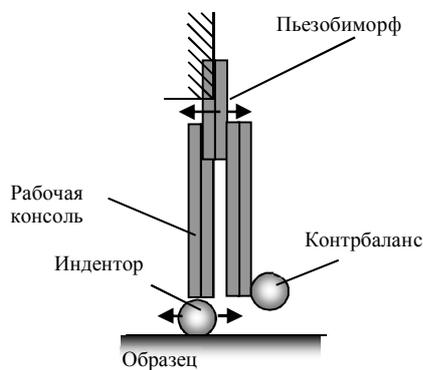
Разрушающие воздействия острием зонда АСМ на образец могут быть использованы при оценке твердости и износостойкости материалов в поверхностных слоях. В этих случаях обычно используется алмазное острие. Наноиндентирование материалов основано на АСМ процедуре статической силовой спектроскопии. При испытаниях на износостойкость оценивается толщина снимаемого материала при сканировании образца в зависимости от приложенной к зонду разрушающей нагрузки. Визуализация результата наноизнашивания производится при сканировании исследуемого участка поверхности тем же алмаз-

ным индентором. В качестве примера (рисунок 10 а) приведен результат характеристики твердого многослойного нитридного покрытия при увеличении силы воздействия от 0,1 (зона А) до 0,4 мН (зона D).

Процесс наносверления заключается во вращательном движении наноиндентора с одновременной регистрацией латеральной силы действующей на острие.

Радиус вращения можно регулировать, уменьшая вплоть до десятков нанометров с

приближением площади перекрытия площадки контакта индентора и зоны трения на образце к полной. Метод позволяет изучать явления локального изменения материала в результате трибохимических реакций на пятнах контакта. На примере (рисунок 10 б) показан эффект локального окисления кремния, предварительно защищенного органическим мономолекулярным слоем, при вращении острия по радиусу 100 нм.

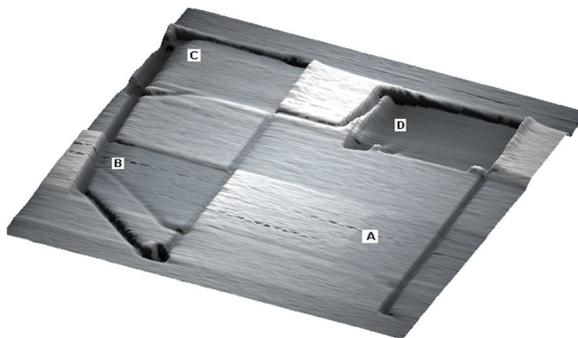


а)

б)

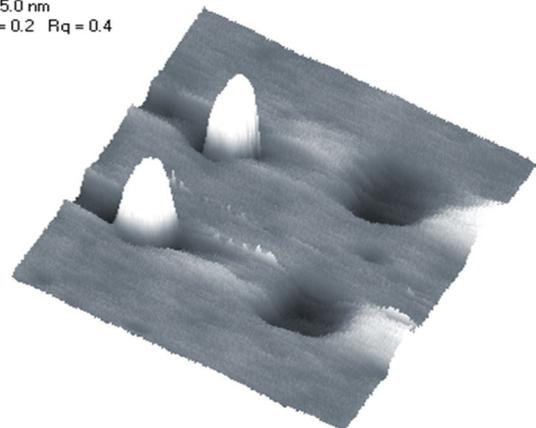
Рисунок 9 – Схема осциллирующего датчика (а) и результаты измерения методом осциллирующей микро- и нанотрибологии (б).

14500.0 x 14500.0 nm
A = 34.1 nm
Rq = 3.2 nm



а)

2.2 x 2.2 μm
A = 5.0 nm
Ra = 0.2 Rq = 0.4



б)

Рисунок 10 – Результаты АСМ испытаний материалов с помощью процедур наноизнашивания (а) и наносверления (б)

Заключение

1. Сегодня метод СЗМ не имеет равноценных альтернатив при комплексной характеристике наноструктурных материалов и оценке физико-механических свойств материалов в нанобъемах и в слоях нанометровой толщины.

2. Несмотря на интенсивное развитие СЗМ, возможности метода еще далеко не исчерпаны. Возникают новые режимы измерений, некоторые из них представлены в работе: динамическая силовая спектроскопия, осциллирующая трибометрия и др.

3. Количественная характеристика поверхностей с целью оценки локальных механических свойств с нанометровым разрешением является комплексной проблемой требующей совершенствования методов измерения и разработки более адекватных моделей статических и динамических взаимодействий в системе «острие – образец».

4. Измерения на нанометровом масштабном уровне с применением СЗМ при широком использовании многочисленных режимов пока не являются тривиальными и требуют реализации достаточно сложных функций калибровки, распознавания и исключения возможных артефактов в получаемых изображениях.

5. Метод СЗМ пока не может считаться вполне метрологическим, в особенности применительно к локально неоднородным материалам – наноккомпозитам.

Список цитируемых источников

1. *Елецкий, А. В.* Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их ос

нове / *А. В. Елецкий* // Успехи физических наук. 2007. – Т. 117. №3. – С. 233 – 274.

2. *Bhushan, B.* Applied Scanning Probe Methods / *B. Bhushan, H. Fuchs, S. Hosaka* // Springer, 2002. – 475 p.
3. *Миронов, В. Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии / *В. Л. Миронов*; Институт физики микроструктур РАН. – Нижний Новгород, 2004. – 110 с.
4. *Суслов, А. А.* Сканирующие зондовые микроскопы / *А. А. Суслов, С. А. Чижик* // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – №3 – С. 78–89.
5. *Чижик, С. А.* Комплексная характеристика материалов методом сканирующей зондовой микроскопии / *С. А. Чижик* // Тепло- и массоперенос-2003 Минск : Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. – 2003. – С. 226 – 232.
6. *Binnig, G.* Scanning tunneling microscopy / *G. Binnig, H. Rohrer* // Helvetica Physica Acta. – 1982. - №55 – P. 726.
7. *Binnig, G.* Atomic force microscopy / *G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber* // Phys. Rev. Lett. – 1986. - №56 (9). – P. 930.
8. *Burnham, N., Colton, R. J.* Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope / *N. Burnham, R. J. Colton* // J.Vac. Sci. Technol. – 1989. – A 7. – P. 2906 – 13.
9. *Chizhik, S. A.* Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy / *S. A. Chizhik [ets.]* // Langmuir. – 1998. – Vol. 14 – № 9. – P. 3012 – 3015.
10. *Ahn, H.S.* Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings / *H. S. Ahn* // Wear. – 2001. – №249. – P. 617–625.

Chizhik S. A., Siroezhlin S. V.

Scanning probe techniques in micro- and nanomechanics

Methods of materials local physics and mechanics properties estimation on the nanoscale are considered. The methods are realized on the base of AFM with surface mapping contrast, static and dynamics force spectroscopy and with the procedures of nanowear and oscillating microtribometry.

Поступила в редакцию 02.11.2010.