

ИЗОБРАЖЕНИЯ ФАЗОВОГО КОНТРАСТА ДЛЯ ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МЕТОДОМ СИЛОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С. А. Чижик¹, Х.-С. Ан², И. Лузинов³, В.В. Горбунов^{1,3}, А. М. Дубравин¹, В.В.Цукрук³

¹ Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32А, 246050 г. Гомель, Беларусь.

² Корейский институт науки и технологий, г. Сеул, Республика Корея.

³ Государственный Университет штата Айова, г. Эймс, Айова, США.

В работе на примере сравнительного анализа результатов АСМ исследований существенно неоднородной поверхности трения TiN в режимах топографии, фазового контраста и силовой спектроскопии проведенных на приборах НАНОТОП-203 и NANOSCOPE (Dimension 3000) показана эффективность режима фазового контраста для выявления структуры и неоднородности микромеханических свойств твердых поверхностей, установлено что более устойчивые фазовые изображения могут быть получены для зондов с жесткой консолью (300–800 Н/м), и фазовый контраст обусловлен, в первую очередь, микронеоднородностью упругих свойств исследуемых поверхностей.

Введение

Использование новых режимов построения изображений при сканировании осциллирующим зондом в атомно-силовой микроскопии (АСМ) привело к значительному прогрессу в исследованиях поверхности. Одним из наиболее распространенных режимов АСМ стал «обстукивающий» (*tapping mode*) [1]. В режиме «обстукивания» минимизируется неупругая поверхностная деформация в результате уменьшения продолжительности времени контакта зонда с образцом. В каждом цикле колебаний острие зонда некоторое время находится в непосредственном контакте с поверхностью образца, в течение которого он испытывает действие сил межмолекулярного притяжения и отталкивания. Эта особенность может быть использована для получения информации о локальной микронеоднородности свойств поверхностных слоев образца. Одним из путей реализации данной возможности является построение изображения фазового контраста.

Ранее было показано, что величина сдвига фазы зависит от жесткости материала в точке сканирования [2]. Интерпретация изображения фазового контраста осложняется тем, что кроме сил упругого отталкивания вблизи образца на зонд действуют силы внеконтактной и контактной адгезии. Удельный вклад сил притяжения в диссипацию энергии осциллирующего зонда и, соответственно, в формирование фазового изображения зависит от вклада сил адгезии в уровень подавления амплитуды колебаний зонда в режиме сканирования. Причем исходный уровень энергии, которым обладает осциллирующий зонд тем выше, чем больше жесткость его консоли. Наше предположение заключается в том, что различить микронеоднородность твердых материалов можно лишь с использованием зондов с высоким значением жесткости консоли и вклад сил адгезии в формирование фазового изображения для такого зонда не является определяющим.

Экспериментальные измерения

Ранее нами была показана эффективность использования режима фазового контраста для характеристики поверхностей трения *TiN*, износостойкого материала обладающего высокой жесткостью (модуль Юнга – 300–400 ГПа) [3]. При этом использовался АСМ НАНОТОП-203 и сканирующий с помощью вольфрамовых зондов с жесткой консолью (300–800 Н/м). Появление значительной фазовой неоднородности на поверхностях после трения мы объясняли образованием трибослоев с меньшей жесткостью, которые формируются в результате трибопереноса материала контртела и трибохимических реакций.

Теоретического описание механизма формирования сдвига фазы для осциллирующего зонда с учетом комплекса разнородных факторов сложно, поэтому нами использовался экспериментальный

подход. В настоящей работе для уточнения вклада основных факторов в формирование фазового контраста (изменение модуля упругости или адгезии) были использованы возможности более совершенного АСМ NANOSCOPE (Dimension 3000).

Предварительной задачей было соотнесение результатов полученных на различных приборах. На рис. 1 приведены результаты сканирования исходной поверхности TiN (до трения). Изображения топографии содержат характерные морфологические элементы.

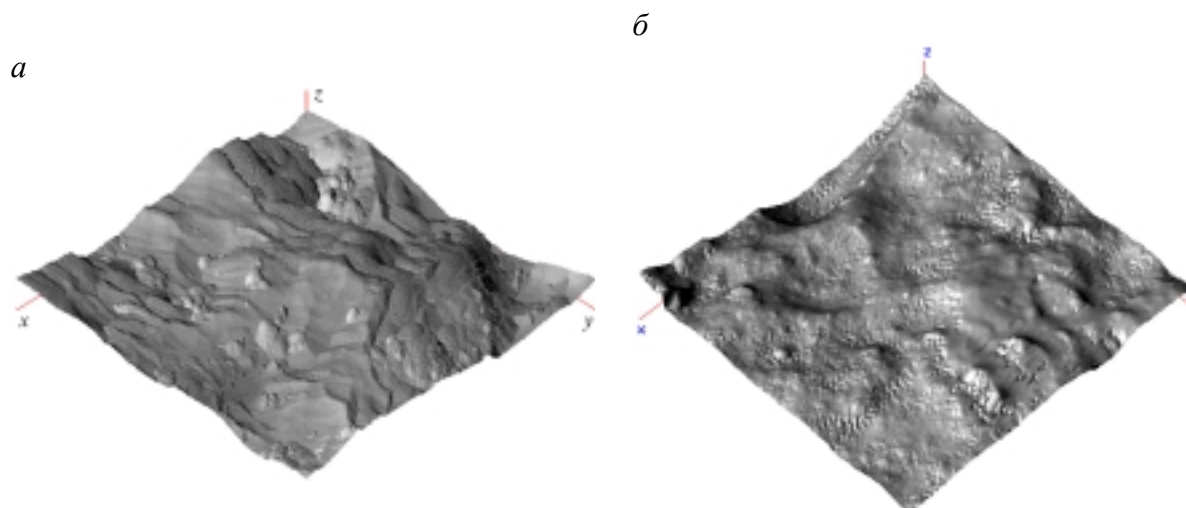


Рис. 1. Изображения топографии поверхности TiN полученные с помощью НАНОТОП-203 (размер скана – 9,7 мкм; максимальная высота – 438 нм) (а) и с помощью NANOSCOPE (Dimension 3000) (размер скана – 10 мкм; максимальная высота – 580 нм) (б)

Получение изображений устойчивого фазового контраста для исследуемого материала потребовало использования для NANOSCOPE коммерческих зондов с максимальной жесткостью консоли (микрозонды фирмы NT MDT с жесткость консоли 100 Н/м). Для более мягких консолей фазовый контраст на твердом материале проявлялся слабо.

Была подтверждена эффективность изображений фазового контраста для выявления наноструктуры материала (рис. 2), где границы зерен вызывают определенный сдвиг фазы осциллирующего зонда. В части случаев границы совпадают с элементами топографии и можно наблюдать значительную корреляцию между изображениями топографии и фазового контраста. Однако, наиболее мелкие элементы структуры не имеют топографического проявления и выявляются только на изображении фазы.

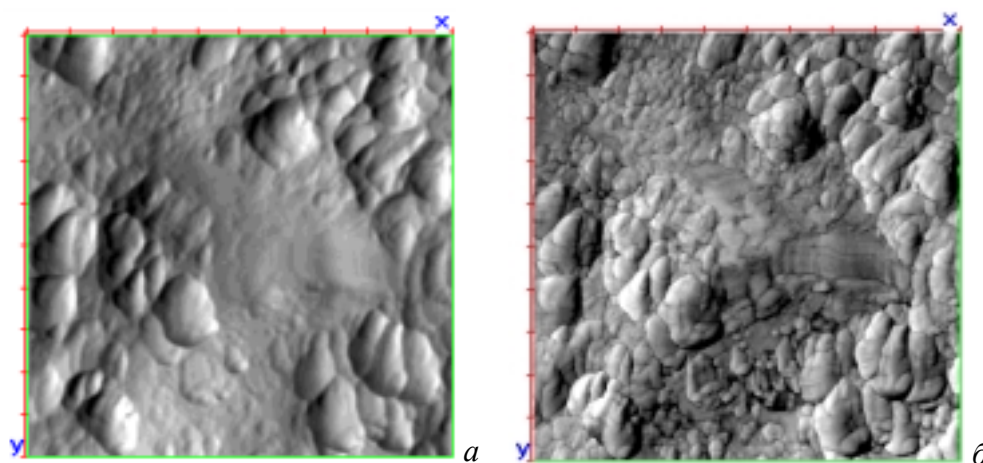


Рис. 2. Изображение топографии (а) и фазы (б) для исходной поверхности TiN , размер скана – 2,5 мкм; максимальная высота – 283 нм, максимальный сдвиг фазы – 58,6° (NANOSCOPE, Dimension 3000)

При исследовании поверхности TiN после трения процесс сканирования с помощью NANOSCOPE стал менее стабильным, что приводило к появлению срывов на изображениях. На рис. 3 сравниваются результаты АСМ анализа поверхности трения на обоих приборах. Приведены изображения топографии, фазы и смешанные изображения, которые являются их суммой и отражают особенности распределения неоднородностей материала по рельефу поверхности. Можно отметить определенные соответствия результатов, которые выражаются в совпадении средних размеров неоднородностей и характере их распределения.

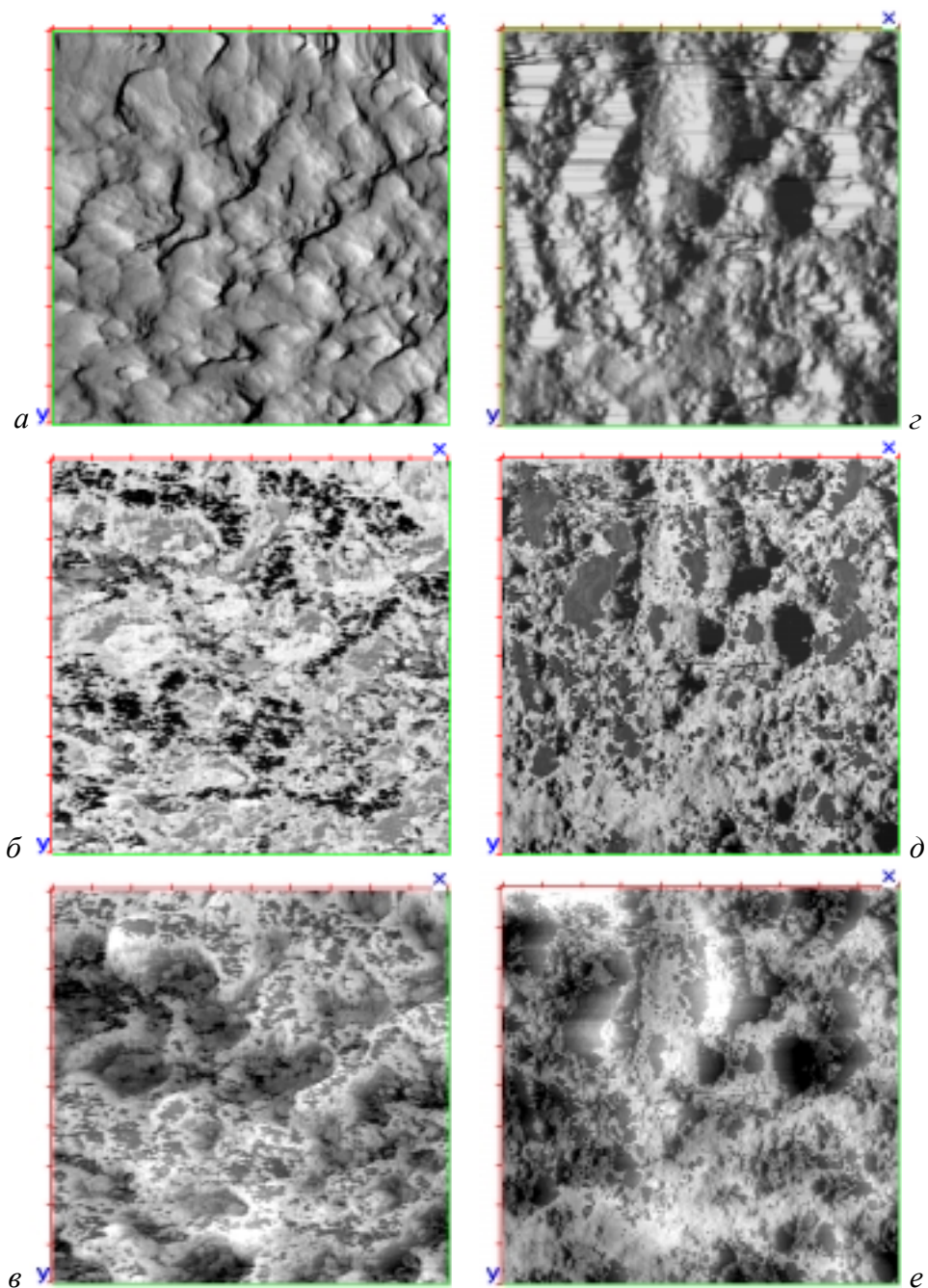


Рис. 3. Сравнительный анализ результатов АСМ-исследования поверхности трения TiN полученных с помощью НАНОТОП-203 (размер скана – 19 мкм; максимальная высота – 446 нм, максимальный сдвиг фазы – 146°)(*a, б, в*) и с помощью NANOSCOPE (размер скана – 20 мкм; максимальная высота – 620 нм, максимальны сдвиг фазы – 140°)(*z, д, е*): *a, z* – топография; *б, д* – фазовый контраст; *в, е* – смешанное изображение

Для участков снижения фазы представленных черным цветом (рис. 3 д) не достаточно отчетливо «прорабатывается» топография (рис. 3 г). Это можно объяснить сложностью настройки параметров сканирования, если в пределах одного скана встречаются участки поверхности с принципиально различающимися свойствами. Чем мягче консоль зонда, тем большие возмущения в процесс сканирования вносит такая неоднородность. Для результатов, полученных с помощью НАНОТОП, данный фактор сказывается в меньшей степени и в этом случае можно различить три уровня сдвига фазы (черный, серый, белый цвета на изображении фазы, см. рис. 3 б).

Анализ результатов

При интерпретации результатов сканирования использовались дополнительные возможности NANOSCOPE в получении набора кривых сила-расстояние, достаточно плотно покрывающих исследуемый участок поверхности, т.е. в построении изображений *Force Volume*. Обработка таких экспериментальных данных проводилась с помощью программного пакета *Force Volume Analysis* (разработчик В.В. Горбунов).

На рис. 4 представлены результаты измерения топографии и фазы для некоторого участка поверхности трения *TiN*.

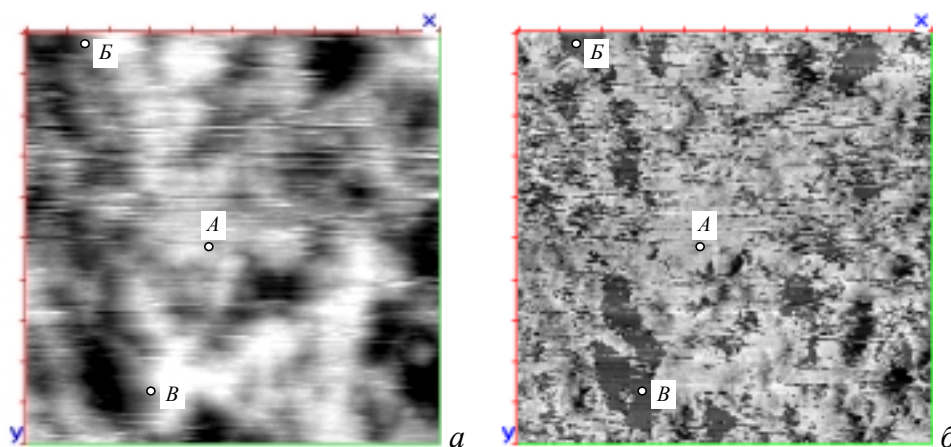
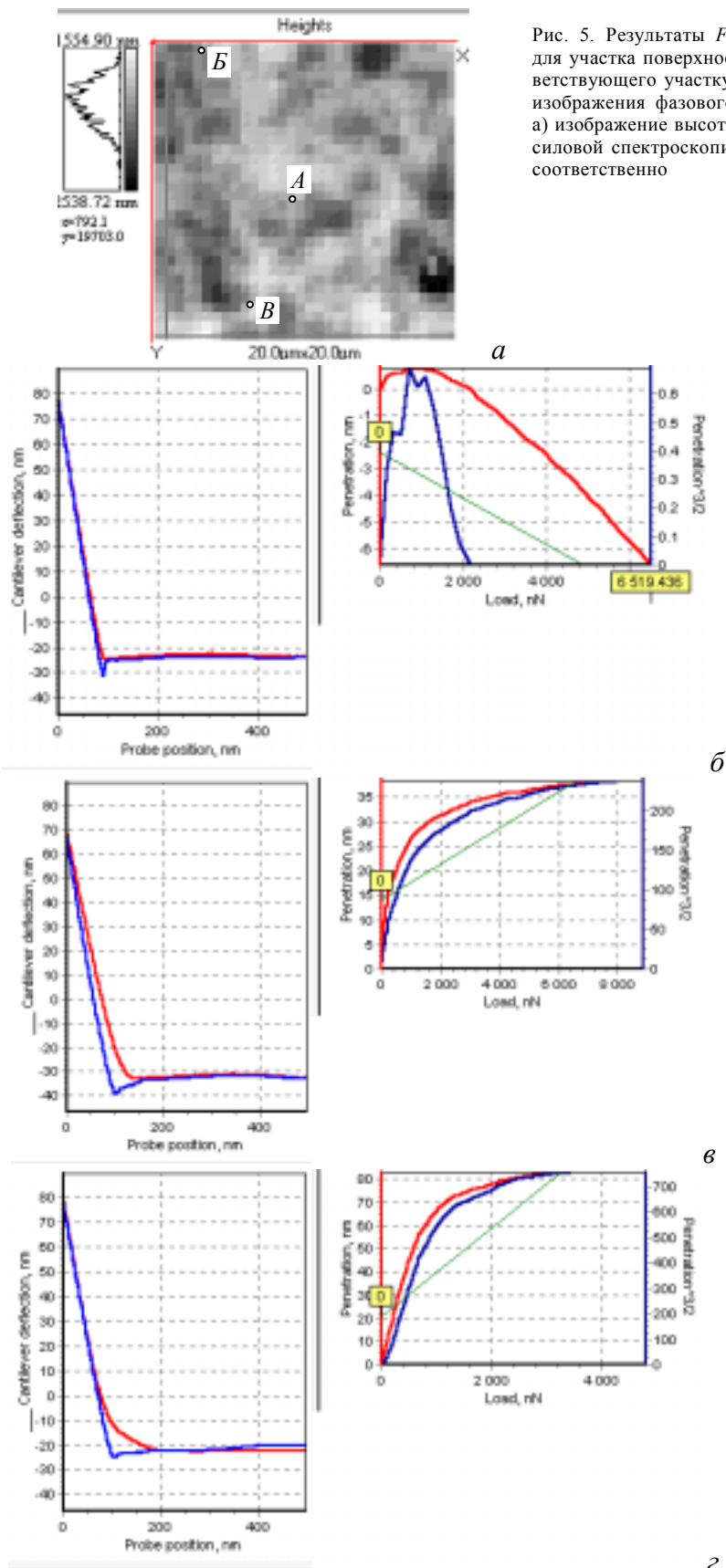


Рис. 4. Изображения топографии (а) и фазы (б) с отмеченными на них точками последующей силовой спектроскопии (А, Б, В). Размер скана – 20 мкм; максимальная высота – 997 нм, максимальный сдвиг фазы – 152°

Для того же участка было проведено измерение изображения *Force Volume* (рис. 5). Значительная трудоемкость получения таких изображений обусловила небольшое количество точек для силовой спектроскопии (для приведенного примера – 32x32). Тем не менее, на рис. 5 а наблюдается соответствие изображения высоты, полученного в процессе силовой спектроскопии в заданных точках поверхности, с изображением топографии, приведенном на рис. 4 а. Далее был проведен выборочный анализ кривых сила – расстояние для точек поверхности, соответствующих различным зонам на изображении фазового контраста. На рис. 5 б, в, г даны результаты измерения таких кривых (слева) для соответствующих точек поверхности и построенные на их основе зависимости глубины внедрения острия от приложенной к нему нагрузки (справа). Последние позволяют провести расчет модуля упругости материала в точке проведения силовой спектроскопии [4]. Для точки (А, рис. 5 б) не удастся провести такой расчет, поскольку жесткость *TiN* не позволяет его индентировать с помощью кремниевое острия, используемого в коммерческих зондах и консоль изгибается без внедрения острия в исследуемый материал. Для двух других точек (Б, рис. 5 в и В, рис. 5 г), рассчитанные значения модуля Юнга составили соответственно 4,75 ГПа и 0,62 ГПа, что намного меньше модуля Юнга *TiN*. Данные значения соответствуют свойствам жестких полимеров. Это подтверждает органическую природу трибослоев, которые могут образоваться из углерода содержащегося в окружающей среде. Важно отметить, что не зависимо от точки анализа, величина «адгезионной петли» на кривой сила – расстояние, построенной при удалении зонда от образца, примерно одинакова. Следовательно, адгезионные силы не могли оказать существенного влияния на формирование фазового контраста и его природа заключается в различии упругих свойств поверхности в зоне анализа.



2

Таким образом, сочетание информации о неоднородности поверхности, полученной на основании изображений фазового контраста с количественными оценками проведенными с помощью подходов силовой спектроскопии позволяют в значительной степени идентифицировать природу микромеханической неоднородности поверхностей. При данном анализе важен оптимальный подбор жесткости используемого зонда исходя из жесткости исследуемого материала и предполагаемых ее различий в точках неоднородности.

Литература

1. Zhong Q., Inniss D., Kjoller K. and Elings V.B. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy // *Surf. Sci. Lett.* 290 (1993) L688-92.
2. Magonov S.N., Elings V. and Whangbo M.-H., Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy // *Surf. Sci. Lett.* 375 (1997) L385.
3. Ан Х.-С., Чижик С.А., Дубравин А.М. Атомно-силовая микроскопия поверхности трения *TiN* // *Трение и износ.* 20, 6 (1999). 613-622.
4. Chizhik S.A., Huang Z., Gorbunov V.V., Myshkin N.K., Tsukruk V.V. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy // *Langmuir.* - 1998.- Vol.14, № 9. - P.3012-3015.