

композициям биоцидных свойств в них вводят специальные фунгицидные и антисептические реагенты. Учеными были созданы различные биозащитные порошковые композиции с использованием дисперсий низкоплавкого полиэтилен-те-рефтала, поливинилбутираля, поливинилхлорида и определенных биоцидных ингредиентов. Образцы этих композитов в виде таблеток и пленок подвергались детальному изучению на предмет выяснения их физико-механических, электрофизических, бактериостатических и бактерицидных свойств. Проведенные исследования позволяют рекомендовать разработанные составы в качестве защитного материала не только от биологической, но и химической коррозии. Оказались возможными и другие применения созданных полимерных композитов. Так, био-защитная порошковая композиция на основе низкоплавкого полиэтилентерефтала была использована авторами в виде покрытий на подшипниковых опорах металлообрабатывающих станков с целью поглощения шума и вибрации. Для напыления покрытий применялся созданный в ОИМ НАН Беларуси порошковый термораспылитель «TERCO-P». Оригинальная конструкция его распылительного узла, позволяющая плавно регулировать состав горючей смеси и форму факела, обеспечивает формирование защитных покрытий из полимерных порошков с размером частиц до 400 мкм и температурой плавления от 90 до 400 °С (В.И. Дубкова, Н.П. Крутько, В.Т. Комаревич,

Н.А. Белясова, М.А. Белоцерковский, А.В. Чекулаев).

ПОЛЬЗА ОТ СНЯТОЙ СТРУЖКИ

В Белорусском национальном техническом университете нашли применение стружечным отходам легированных инструментальных сталей, используя их для наплавки защитных покрытий на поверхность деталей машин и инструментов, что может являться эффективным методом повышения срока их эксплуатации. Стружечные отходы инструментальных сталей в условиях их химико-термической обработки подвергались насыщению углеродом, азотом и бором. Металлографический анализ обработанной таким способом стружки показал, что проникновение атомов углерода и азота происходит на всю ее толщину. В ее структуру входят карбидные, карбонитридные и нитридные включения размером 1–5 мкм, находящиеся в ее матрице, а на поверхности присутствуют боридные фазы. Сама наплавка стружечных отходов производилась авторами посредством электродуговой сварки с применением трубчатых электродов. Их испытания на абразивный износ показали, что они имеют в 1,48–1,70 раза большую износостойкость по сравнению с наплавленными покрытиями из широко применяемых в настоящее время электродов типа Т-590 и др. (А.В. Стефанович).

По материалам научных публикаций за 2009 г. подготовил Анатолий ПРИЩЕПОВ

МЕТОДЫ ЗОНДОВОГО АНАЛИЗА В МЕХАНИКЕ НАНОСТРУКТУР

С.А. Чижик

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси

Введение

Разработка микро- и наномеханических систем (МЭМС и НЭМС), создание материаловедческих наноструктур требуют оценки локальных

механических свойств материалов в нанобъемах и тонких пленках. Поведение материалов в сверхмалых объемах (наноразмерные кластеры, нанопокрyтия, нонокомпозиты) существенно отличается от привычного поведения 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 наноструктур.

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, нанокompозитов 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 замену 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 задачах экспериментальной наномеханики находят применение как методы континуальной механики, так и модели молекулярной динамики, учитывающие дискретность строения материалов. Экспериментальные исследования подтверждают, например, работоспособность моделей континуальной механики на наноуровне, например при интерпретации данных наноиндентирования материалов.

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 характеристике материалов и тенденции развития СЗМ методик, которые реализуются на отечественных приборах серии НАНОТОП и НАНОТЕСТЕР (ИТМО НАНБ, ИММС НАНБ, ОДО Микротестмашины).

Сканирующая зондовая микроскопия как метод контактной механики

Сканирующая зондовая микроскопия объединяет достаточно большой класс методов исследования поверхности и отдельных нанообъектов 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 нескольких нанометров и даже долей нанометров как в вертикальном, так и в латеральном направлении. На рис. 1 представлены соотношения разрешающих возможностей методов пространственной характеристики структуры и шероховатости поверхностей.

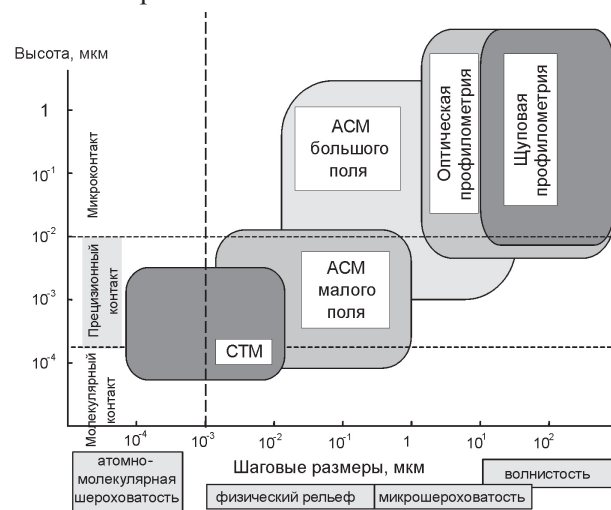


Рис. 1. Масштабные уровни геометрических отклонений поверхности, методы измерений и уровни механики контакта

Основным рабочим элементом (сенсором) в СЗМ является зонд, состоящий из микроконсоли, закрепленный конец которой может приводиться пьезоэлектрическим биморфным элементом в колебательные движения. На свободном конце консоли расположено пирамидальное или конусовидное микроострие с нанометровым радиусом закругления (1–20 нм). Острие зонда является «ощупывающим» элементом, который, взаимодействуя с образцом в контактном и/или

внеконтактном, полуконтактном режимах, воспринимает информацию о строении и свойствах приповерхностных слоев.

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 (рис. 2). 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. Существует возможность выбрать зонды АСМ в зависимости от решаемых задач, варьируя жесткость консоли (для коммерческих зондов в диапазоне 0,1–50,0 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.).

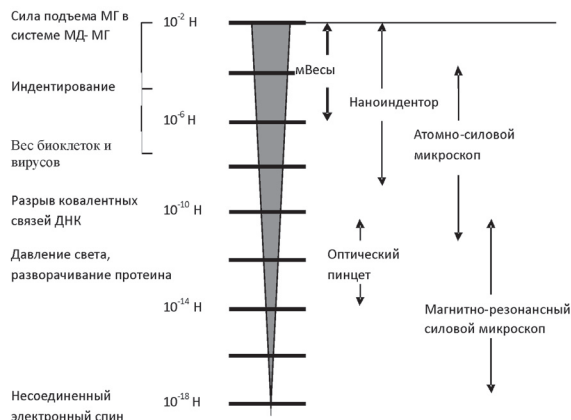


Рис. 2. Соотношения усилий, создаваемых при воздействии на поверхность зондом АСМ, при сравнении с другими методами, а также сверхмалыми природными и техническими усилиями

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» микрозонда в зависимости от жесткости консоли (0,1–100,0 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 можно их классифицировать следующим образом (рис. 3). 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.).

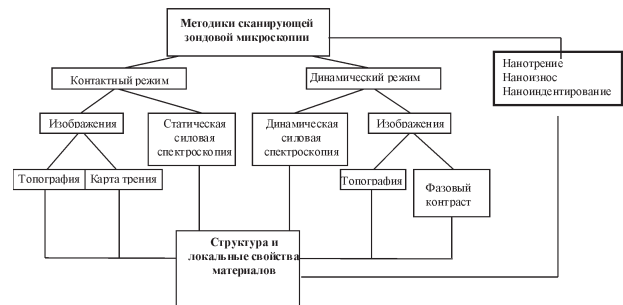


Рис. 3. Методики сканирующей зондовой микроскопии при упругом и неупругом взаимодействии зондом на исследуемый материал

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 сила, действующая на острие в зависимости 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, параметров вязкоупругости, адгезионных свойств 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 (рис. 4) и для изображений сдвига фазы при динамическом «обстукивании» образца (рис. 5) 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.

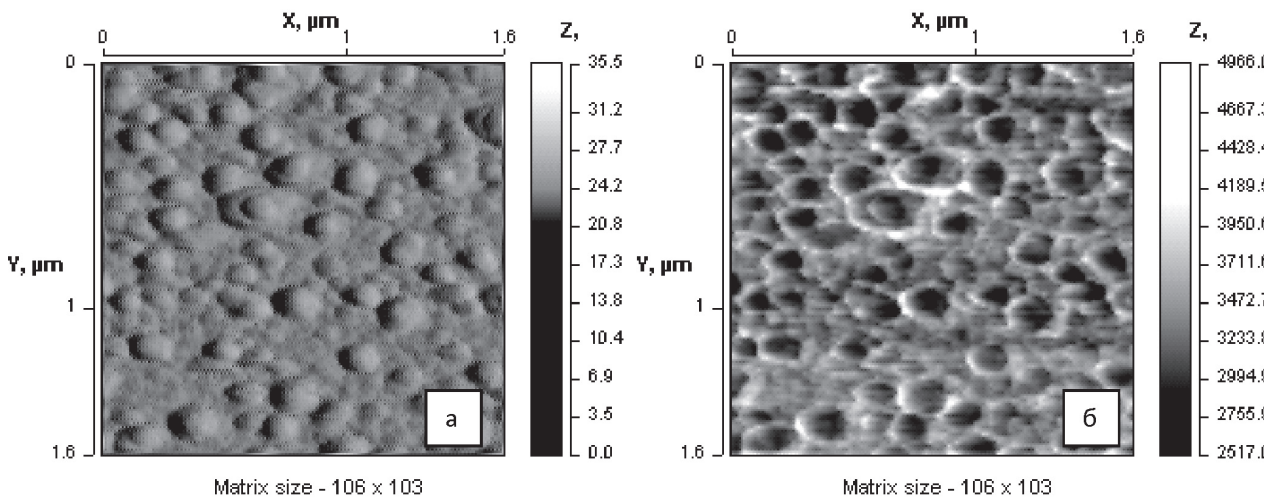


Рис. 4. СЗМ изображения поверхности пленки лавсана, полученные в режиме сканирования: а — топография; б — карта латеральных сил

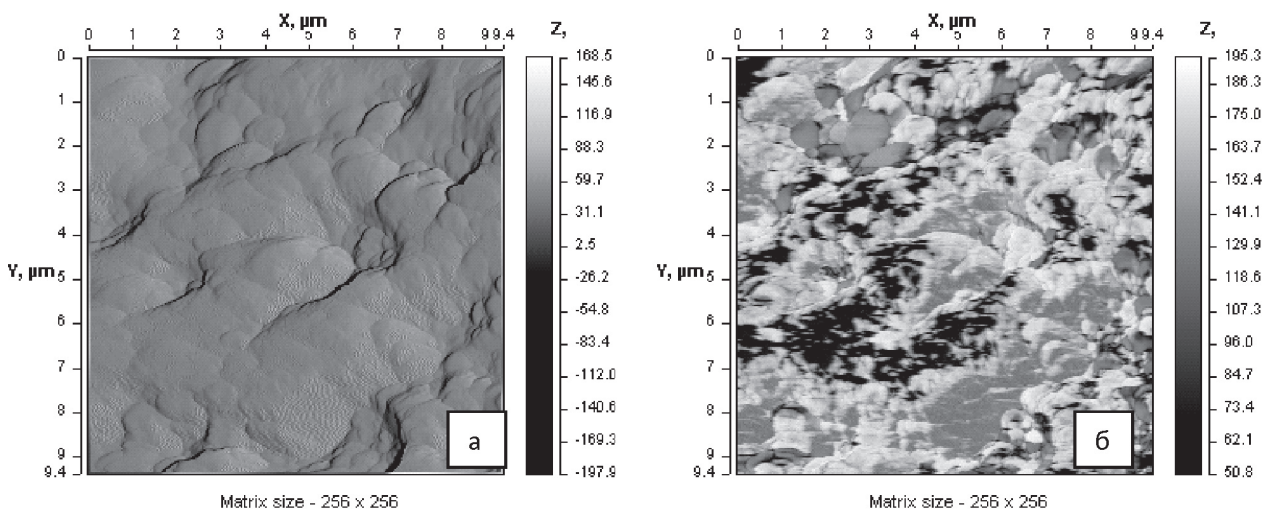
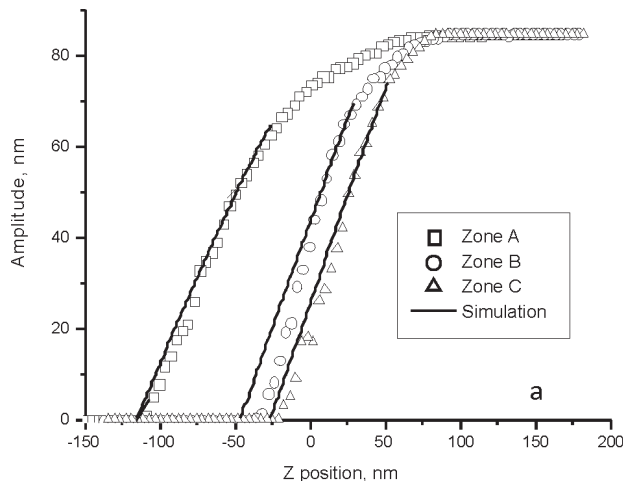


Рис. 5. СЗМ изображения поверхности трения TiN, полученные в полуконтактном режиме сканирования: а — топография, б — фаза

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 [8] (статическая силовая микроскопия). Следующим этапом оценок является теоретическая интерпретация полученных изменений силы от расстояния и последующий расчет модуля упругости [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 рис. 6 приведены результаты применения динамической силовой спектроскопии к характеристике неоднородной поверхности алмазоподобного покрытия (АПП) на подложке из кремния.

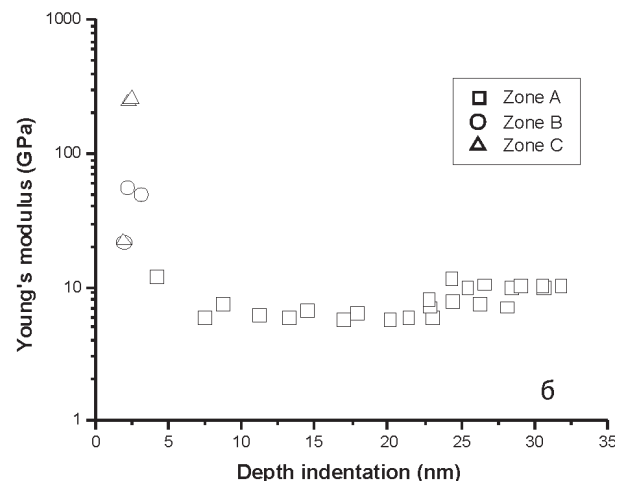


Рис. 6. Результаты динамической силовой спектроскопии для АПП:

Зона А — неструктурированный углерод; В — кремний; С — АПП:

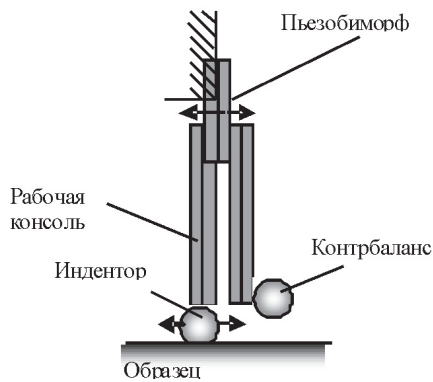
а — экспериментальная зависимость амплитуда – расстояние; б — расчетная зависимость модуля упругости от глубины индентирования

Микро- и нанотрибometрия

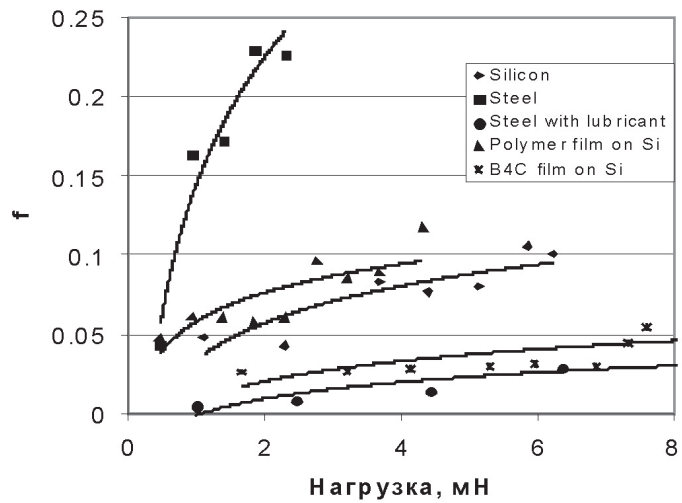
Метод измерения сил трения с помощью латерально-силовой микроскопии заключается в измерении латерального отклонения (кручения) консоли зонда АСМ при прямом и обратном скольжении острия по образцу (dX_1 и dX_2 , соответственно). На основании этих данных рассчитывается сила трения $F_{fr} = 0,5k_t(dX_1 + dX_2)$, 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-, нанотрибometрии как дополнительной

процедуры АСМ, который заключается в колебаниях микроиндентора на резонансной частоте латерально к поверхности образца (Рис. 7, а). При этом диссипация энергии в результате трения приводит к изменению динамических характеристик системы, которые регистрируются. Сила трения может быть рассчитана $F_{fr} = \pi k(A_0 - A)/(4Q)$, где k — жесткость осциллирующей консоли, Q — параметр добротности системы индентор – образец, A_0 — 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.



а



б

Рис. 7. Схема осциллирующего датчика (а) и результаты измерения методом осциллирующей микро-нотрибометрии (б)

На рис. 7, б приведены результаты измерения коэффициента трения для различных типов материалов в условиях сухого трения и трения со смазкой, которые демонстрируют работоспособность метода. Дополнительно может 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 алмазным индентором. В качестве примера (Рис. 8, 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 (Рис. 8, б) показан эффект локального окисления кремния, предварительно защищенного органическим мономолекулярным слоем, при вращении острия по радиусу 100 нм.

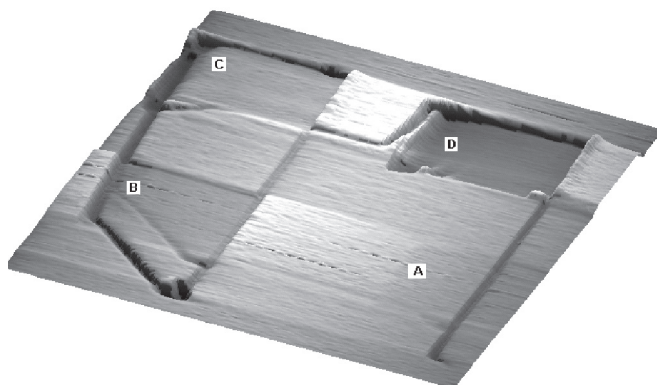
Заключение

Количественная характеристика поверхностей с целью оценки локальных механических свойств с нанометровым разрешением является комплексной проблемой как по методам ее решения, так и по приложениям при проектировании контактных систем, нанокompозитов, а также при интерпретации измерений неоднородных поверхностей в контактном и полуконтактном режимах сканирования.

Для более строгого решения поставленных задач потребуется разработка более адекватных моделей статических и динамических взаимодействий в системе острие – образец.

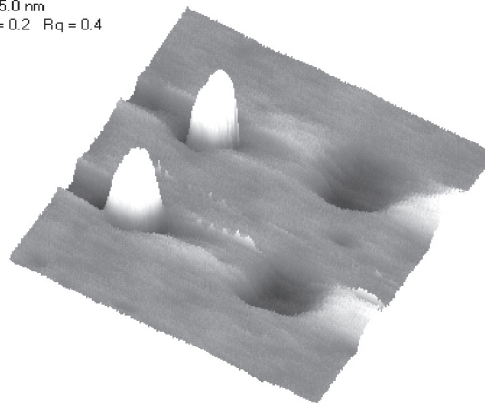
Следует отметить, что измерения на нанометровом масштабном уровне с использованием сканирующего зондового микроскопа с максимальным набором функций пока не являются тривиальными и требуют реализации достаточно сложных функций калибровки, распознавания и исключения возможных артефактов в изображениях.

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

Рис. 8. Результаты АСМ-испытаний материалов с помощью процедур наноизнашивания (а) и наносверления (б)

Несмотря на интенсивное развитие СЗМ, возможности метода еще далеко не исчерпаны. Во многих задачах наноматериаловедения метод

СЗМ не имеет равноценных альтернатив, хотя его пока нельзя считать вполне метрологическим, в особенности применительно к нанокompозитам.

Литература

1. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. — 2007. — Т. 117, № 3. — с. 233–274.
2. Bhushan, B. Applied Scanning Probe Methods Springer / B. Bhushan, H. Fuchs, S. Hosaka. — 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. Материалы, технологии, инструменты / А.А. Суслов, С.А. Чижик. — 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 55 (1982), 726.
7. Binnig, G. Atomic force microscopy G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. — Phys. Rev. Lett. 56 (9) (1986), 930–933.
8. Burnham, N. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope / N. Burnham, R.J. Colton. — J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 2906–13.
9. Micromechanical properties of elastic polymeric materials as probed by scanning force microscopy / S.A. Chizhik [et al]. — Langmuir, 1998. — Vol. 14, № 9. — P. 3012–3015.
10. Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings / H.-S. Ahn [et al]. — Wear 249 (2001) 617–625.