



Badanie warstw powierzchniowych z zastosowaniem mikroskopu sił atomowych

E. Kotas^a, M. Staszuk^b

^a Studentka Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
e-mail: estera.kotas@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
email: marcin.staszuk@polsl.pl

Streszczenie: W artykule przedstawiono podstawowe informacje dotyczące mikroskopii sił atomowych jako metody inżynierskiej, wykorzystywanej w pomiarach własności warstw powierzchniowych. Przedstawiono również wyniki badań topografii powierzchni powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej.

Abstract: Paper presents the basic information about atomic force microscopy as engineering method used in properties measurement of surface layers. Paper also includes of surface topography measurements of (Ti,Zr)N coating deposited by PVD method on a substrate of sialon tool ceramics.

Słowa kluczowe: mikroskopia sił atomowych, warstwy powierzchniowe, PVD

1. WSTĘP

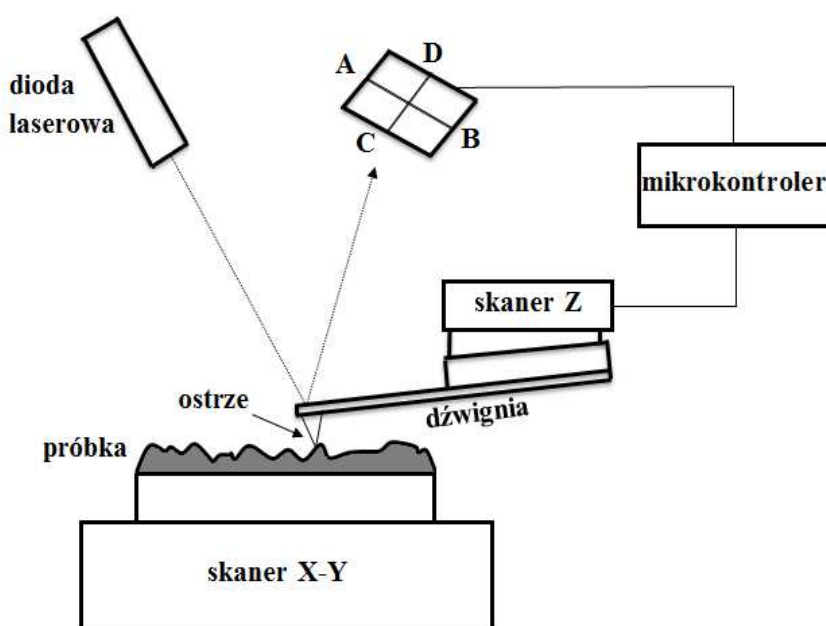
Własności warstw powierzchniowych odgrywają zasadniczą rolę w procesach tribologicznych jak również adhezyjnych, dlatego wskazany jest ich dokładny pomiar. W związku z rozwojem nanotechnologii zdefiniowanie struktury na poziomie milimetrów, a nawet mikrometrów nie jest wystarczające, ponieważ ciągły postęp stwarza konieczność obrazowania szczegółów o coraz mniejszych wymiarach i z większą dokładnością. Temu wymaganiu wychodzą naprzeciw rozwijające się w dynamicznym tempie metody skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) i mikroskopii sił atomowych (AFM) [1÷3].

Mikroskopia sił atomowych mierzy bardzo małe siły (mniejsze niż 1 nN) działające pomiędzy atomami końcówki ostrza, a atomami powierzchni preparatu. Są one mierzone poprzez rejestrację ruchu bardzo giętkiej dźwigni. W wyniku pomiaru uzyskuje się trójwymiarową topografię powierzchni, jak również jej własności np. twardość, siły adhezji czy przewodność elektryczna. Mikroskopia sił atomowych może być stosowana do badań

izolatorów, półprzewodników jak i przewodników, a także do fizycznej lub chemicznej modyfikacji powierzchni w skali nanometrycznej [4÷7].

1.1. Zasada działania AFM

Schemat działania AFM został przedstawiony na rysunku 1. Wiązka promieniowania wytworzona przez diodę lasera pada na górną powierzchnię dźwigni, a następnie zostaje od niej odbita, oświetlając tym samym czterosegmentową fotodiode, dzięki której uzyskać można informację dotyczącą odchylenia dźwigni od powierzchni równowagi. Wysokość ostrza nad powierzchnią próbki może być zmieniana za pomocą skanowanego przez mikrokontroler, piezoskanera Z. Siła pomiędzy ostrzem, a powierzchnią próbki mierzona jest przy użyciu mechanicznego skanera tak zwanej dźwigni. Do belki przytwierdzone jest ostrze, którego promień krzywizny końcówki jest porównywalny z odległościami międzyatomowymi. W momencie zbliżenia na niewielką odległość dźwignienki do powierzchni można zaobserwować jej odkształcenie będące wynikiem oddziaływań zachodzących pomiędzy ostrzem, a próbką [8].



Rysunek 1. Schemat układu doświadczonego mikroskopu sił atomowych [8]

Figure 1. Scheme of experimental setup of atomic force microscopy [8]

1.2. Tryby pracy mikroskopu

Istnieje wiele trybów obrazowania wykorzystywanych w mikroskopie sił atomowych, dostarczających szereg różnych informacji o powierzchni badanej próbki. Podstawowymi są: tryb kontaktowy (ang. *contact AFM*), tryb przerywanego kontaktu (ang. *intermittent contact AFM*) oraz bezkontaktowy (ang. *non-contact AFM*). W każdym z nich pomiędzy ostrzem, a powierzchnią próbki działają siły międzyatomowe [9÷12].

Tryb kontaktowy (CM)

Jest to tryb, w którym sonda przytwierdzona jest do dźwigni, której stała sprężystości jest niższa od efektywnej stałej sprężystości utrzymującej atomy próbki razem. Oddziaływujące na sondę siły kontaktowe są odpowiedzialne za wychylenie belki wprost proporcjonalnie do zmian topografii powierzchni badanej próbki, co korzystając z prawa Hooke'a można przedstawić za pomocą równania [13,14]:

$$F = kx \quad (1)$$

gdzie:

k – stała sprężystości materiału belki sondy,

x – ugięcie belki.

W trybie kontaktowym można wyróżnić jeszcze dwa inne oddziaływania działające na ostrze sondy. Pierwszym z nich jest oddziaływanie sił adhezyjnych. Siły te powodują szczepienie się sondy z powierzchnią. Drugim z nich jest oddziaływanie sił (F_c), które jest wywierane jedynie przez belkę sondy pomiarowej. Biorąc pod uwagę te dodatkowe dwa rodzaje oddziaływań, bilans sił działających na sondę można przedstawić za pomocą poniższego wzoru [13]:

$$F = F_c + F_{adh} - F_{VDW} \quad (2)$$

gdzie:

F_c – oddziaływanie sił,

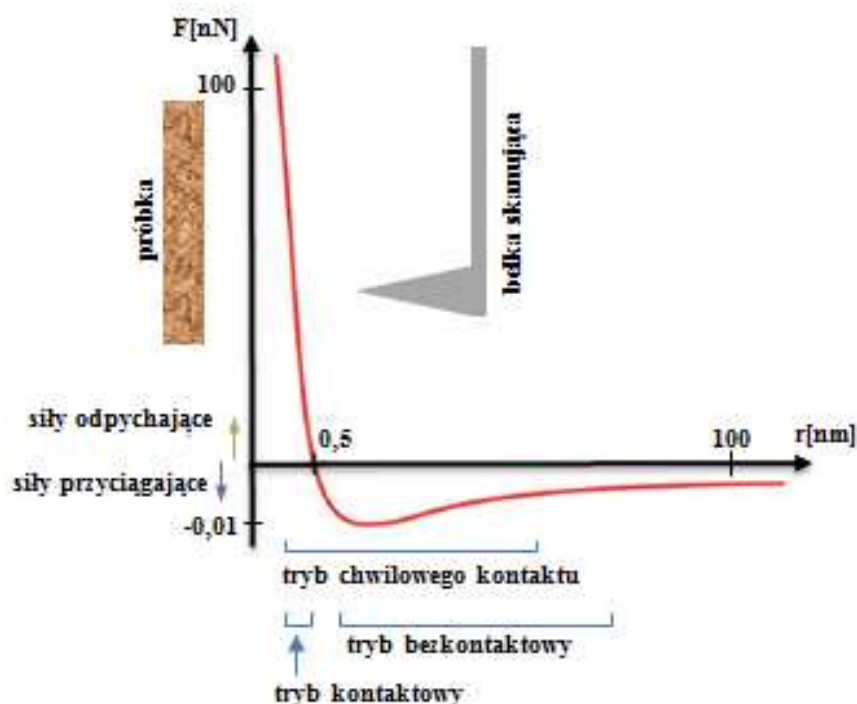
F_{adh} – oddziaływanie adhezyjne,

F_{VDW} – oddziaływanie van der Waalsa.

W celu dokładnego zrozumienia istoty zjawiska konieczna jest analiza wykresu przedstawionego na rysunku 2. Po prawej stronie krzywej można zaobserwować, że atomy znajdują się w znacznej odległości od siebie. Gdy zaczynają się zbliżać, początkowo delikatnie się przyciągają. Siły przyciągania rosną, aż do momentu, gdy atomy są tak blisko siebie, że ich chmury elektronowe zaczynają się wzajemnie elektrostatycznie odpychać. To odpychanie, które rośnie wraz ze zmniejszeniem odległości międzyatomowych sukcesywnie osłabia siły przyciągania pomiędzy atomami. Siły te wynoszą zero, gdy odległości pomiędzy atomami osiągają kilka angstromów. W momencie, gdy wypadkowe siły są dodatnie atomy pozostają w kontakcie stykając się ze sobą. Krzywa oddziaływań jest bardzo stroma, kiedy siły oddziaływań są odpychające. Wynika to z faktu, że mogą one równoważyć prawie wszystkie siły próbujące bardziej zagęścić atomy [15].

Tryb bezkontaktowy (NCM)

Jest to technika, w której dźwignia z sondą wibruje bardzo blisko powierzchni próbki. Odległości te wynoszą od dziesiątek do setek nanometrów i wynikają z przebiegu krzywej van der Waalsa przedstawionego na rysunku 2. Dźwigienka zostaje wprowadzona w drgania, na ogół wynoszące 100÷400 kHz, o amplitudzie wynoszącej od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Badanie opiera się na pomiarze zmian częstotliwości dźwigni lub amplitudy drgań [10,15].



Rysunek 2. Schemat przedstawiający zakresy odległości ostrze-powierzchnia oraz sił pomiędzy nimi, dla poszczególnych trybów [11]

Figure 2. Scheme showing the ranges of distance tip-surface and forces between them for each mode [11]

Tryb przerywanego kontaktu (ICM)

Jest to tryb podobny do trybu bezkontaktowego, jednak dźwignia znajduje się bliżej powierzchni. Sonda skanując powierzchnię próbki prawie jej dotyka. Tak jak w pozostałych trybach, amplituda drgań dźwignienki zmienia się w stosunku do zmian odległości sonda-próbka, a obraz powierzchni uzyskiwany jest przez monitorowanie tych zmian [15].

2. PRZEBIEG BADAŃ

Badania zostały wykonane na próbce ze sialonowej ceramiki narzędziowej, pokrytej powłoką PVD typu (Ti,Zr)N. W celu oczyszczenia badanej powierzchni wykorzystano myjkę ultradźwiękową, w której czyszczono próbkę za pomocą wody z detergentem przez dziesięć minut, w temperaturze 40°C, a następnie osuszono. Za pomocą tej samej procedury po raz kolejny oczyszczono próbkę w acetonie. Następnie próbka została wysuszona i poddana badaniom.

2.1. Metodyka badań

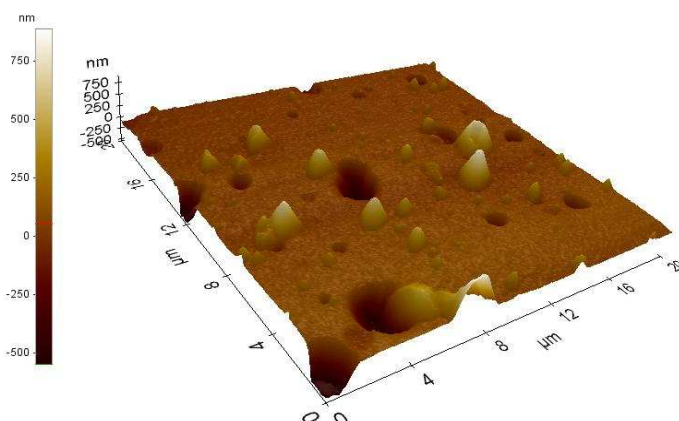
Badania struktury i topografii powierzchni badanego materiału zostały wykonane za pomocą mikroskopu sond skanujących (SPM) XE-100 firmy Park Systems. Pomiar został wykonany w trybie bezkontaktowym.

Wyniki uzyskane przez pomiary przeprowadzone na mikroskopie XE-100 zostały przedstawione w postaci graficznej. W celu interpretacji wyników pomiarów został wykorzystany program XEI, który jest narzędziem służącym do obróbki uzyskanych obrazów.

Dla celów porównawczych wykonano uzupełniające badania topografii powierzchni przy użyciu wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowego Supra 35 firmy ZEISS. Zastosowane napięcie przyspieszające wynosiło 20 kV, a w celu uzyskania obrazów mikrostruktury zastosowano detekcję elektronów wtórnych.

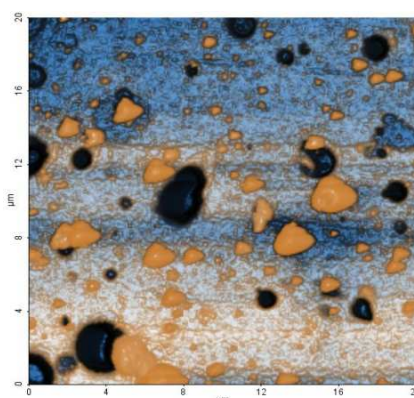
2.2. Omówienie wyników badań

Rysunek 3 obrazuje trójwymiarowy obraz topografii próbki. Można zaobserwować niehomogeniczną morfologię powierzchni z licznymi niejednorodnościami, kształtem przypominającymi krople.



Rysunek 3. Trójwymiarowy obraz topografii powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej

Figure 3. The three-dimensional image of the topography of surface coating (Ti,Zr)N deposited by PVD method on sialon tool ceramics substrate



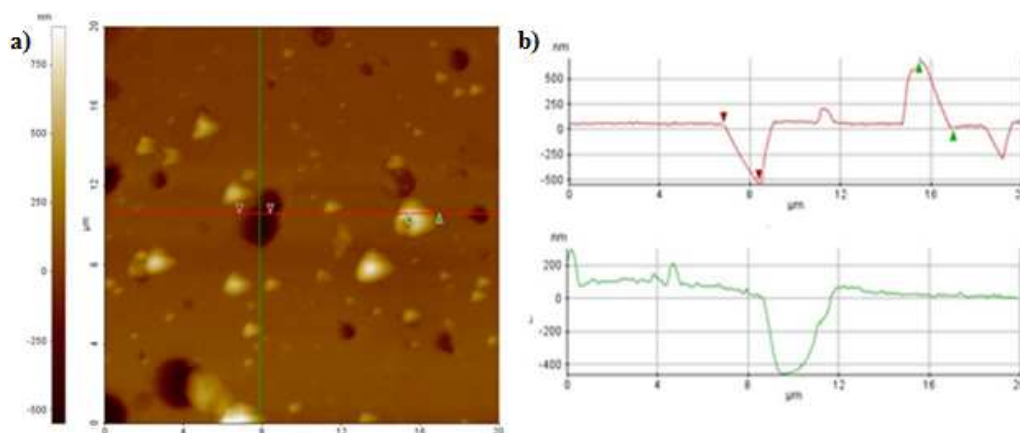
Rysunek 4. Mapa chropowatości powierzchni powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej

Figure 4. Map of a roughness of topography of surface coating (Ti,Zr)N deposited by PVD method on sialon tool ceramics substrate

Rysunek 4 przedstawia wyniki pomiarów topografii powierzchni próbki, wykonanych za pomocą mapy chropowatości, ze sialonowej ceramiki narzędziowej pokrytej powłoką PVD

typu (Ti,Zr)N. Wartości na osiach X i Y przedstawione są w mikrometrach, zaś chropowość w nanometrach. Na obrazie można zaobserwować różnorodne kolory, które są związane z występowaniem nierówności na powierzchni materiału. Kolor czarny odpowiada największemu wgłębieniu na próbce, znajdującym się w przedziale od 0 do -500 nm, zaś najjaśniejsze punkty charakteryzują miejsca najwyżej położone o wysokości występującej w przedziale 250÷750 nm. Powierzchnia geometryczna próbki wynosi $400 \mu\text{m}^2$. Jednak jest to niemiarodajna wartość, ponieważ nie uwzględnia ona nierówności powierzchni. Mikroskopia sił atomowych pozwala na dokładny pomiar pola powierzchni analizowanej próbki, która wynosi $420,19 \mu\text{m}^2$.

Rysunek 5b przedstawia profile poprzecznego przekroju topografii powierzchni, które zostały zaznaczone za pomocą czerwonej i zielonej linii na rysunku 5a. Tablica 1 przedstawia uzyskane parametry chropowości wzdłuż profilu przekroju poprzecznego próbki.



Rysunek 5. Profil przekroju poprzecznego powierzchni powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej

Figure 5. Profile of cross-section of the surface coating topography (Ti,Zr)N deposited by PVD method on sialon tool ceramics substrate

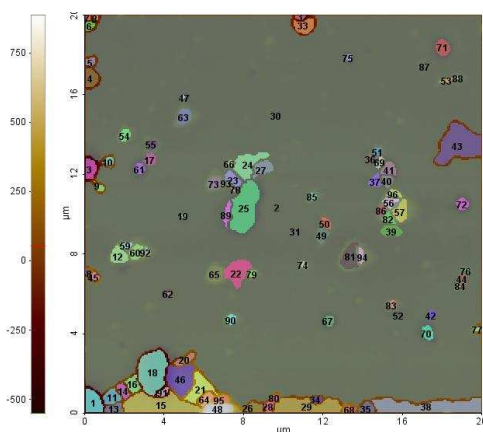
Tablica 1. Podstawowe parametry chropowości powierzchni wzdłuż profilu poprzecznego przekroju próbki

Table 1. The basic parameters of surface roughness along the cross section profile of the sample

Linia	Min, nm	Max, nm	Średnia, nm	R _q , nm	R _a , nm
Czerwona	-547,46	696,22	46,49	190,77	94,48
Zielona	-461,77	296,73	6,089	149,55	92,89

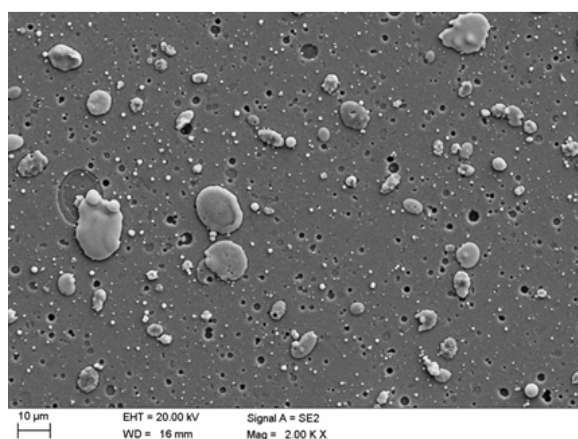
Topografia powierzchni powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej posiada około 100 znaczących niejednorodności o różnych kształtach i wymiarach (rys. 6). Ich powierzchnia mieści się w przedziale od setnych części mikrometra do jednostki mikrometrów, a największa z nich wynosi $3,296 \mu\text{m}^2$.

Rysunek 7 przedstawia obraz topografii powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej wykonanej w skaningowym mikroskopie elektronowym. Można zaobserwować wiele nieciągłości powierzchni, a także liczne wydzielania o nieregularnym kształcie i wielkościach znajdujących się w przedziale od 0,1 do $10 \mu\text{m}$. Niektóre z cząstek posiadają kształt zbliżony do kropli o spłaszczonym kształcie. Na obrazie można zaobserwować także aglomeraty powstałe w wyniku połączenia pojedynczych cząstek.



Rysunek 6. Topografia powierzchni powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej z wyszczególnionymi niejednorodnościami

Figure 6. Topography of surface coating (Ti,Zr)N deposited by PVD method on sialon tool ceramics substrate with specified heterogeneity



Rysunek 7. Obraz topografii powierzchni powłoki (Ti,Zr)N osadzonej metodą PVD na podłożu ze sialonowej ceramiki narzędziowej

Figure 7. Image of topography of surface coating (Ti,Zr)N deposited by PVD method on sialon tool ceramics substrate

3. PODSUMOWANIE

Pośród wielu narzędzi kojarzonych z nanotechnologią żadne nie jest tak dobrze rozpoznawalne oraz proste pod względem założeń budowy jak mikroskop sił atomowych. W ciągu ostatnich dwóch dekad mikroskop sił atomowych ewaluował z urządzenia wyspecjalistycznego, w sterowany za pomocą komputera mikroskop. W ciągu tego czasu liczba możliwych zastosowań tego urządzenia także znacznie wzrosła, a rozwój technik badawczych z nim związanych wciąż trwa. W rezultacie powstało urządzenie umożliwiające obrazowanie powierzchni w trzech wymiarach, ale również interaktywne narzędzie dające możliwość manipulacji i ingerencji w strukturę próbki na poziomie pojedynczych atomów [1÷3].

Na podstawie wykonanych badań topografii powierzchni zarówno za pomocą mikroskopii sił atomowych jak i skaningowej mikroskopii elektronicznej można stwierdzić, że próbki ze

sialonowej ceramiki narzędziowej, pokrytej powłoką PVD typu (Ti,Zr)N charakteryzującą się niehomogeniczną morfologią z widocznymi porami i nieciągłościami. Można także zaobserwować obecność mikrocząstek na powierzchni materiału w kształcie niejednorodnych, spłaszczonych kropeł, oraz utworzonych w wyniku ich połączenia aglomeratów. Taki kształt może świadczyć o wysokiej energii kinetycznej cząstek uderzających w stosunkowo zimne podłoże. Obecność defektów może być związana z przebiegiem procesu PVD, w wyniku którego następuje osadzanie kropeł na powierzchni próbki. Takie uwarunkowania powierzchni powodują wysoką wartość chropowatości, która wynosi około 90 nm.

LITERATURA

1. M. Kwacz, Z. Rymuza, Z. Kusznerewicz, Badanie właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej polimerowych elementów miniaturowego łożyska ślizgowego przy użyciu mikroskopu sił atomowych, *Polimery* 48/7-8 (2004) 551-557.
2. T. Kruk, Mikroskopia sił atomowych (AFM), LAB Laboratoria, Aparatura, Badania 18/1 (2013) 40-50.
3. S. Babicz, A. Zieliński, Simulation and measurements for substance identification by AFM, *Zeszyty Naukowe Wydziału Elektrotechniki i Automatyki Politechniki Gdańskiej* 30 (2011) 17-20.
4. P.E. West, *Introduction to Atomic Force Microscopy: Theory, practice, applications*, Paul West, Oxford, 2006.
5. P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, New York, 2010.
6. B. Bhushan, *Nanotribology and nanomechanics. An introduction*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2008.
7. Q. Tang, S.Q. Shi, L.M. Zhou, Nanofabrication with atomic force microscopy, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4/8 (2004) 948-963.
8. K. Sajewicz, *Oddziaływanie elektrostatyczne ostrza z powierzchnią w kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych*, Praca Doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, 2012.
9. W.R. Bowen, N. Hilal, *Atomic force microscopy in Process Engineering: An introduction to AFM for Improved Processes and Products*, Butterworth-Heinemann, Burlington, 2009.
10. P. West, N. Starostina, Atomic force microscopy, *Advanced Materials & Processes* 162/2 (2004) 35-37.
11. A. Sikora, *Rozwój i zastosowanie zaawansowanych technik mikroskopii sił atomowych w diagnostyce materiałów elektrotechnicznych. Wybrane zagadnienia*, Prace Instytutu Elektrotechniki 257 (2012) 1-186.
12. S. Babicz, The study of harmonic imaging by AFM, *Pomiary Automatyka Kontrola* 57/12 (2011) 1508-1510.
13. M. Bramowicz, S. Kłysz, *Zastosowanie Mikroskopii Sił Atomowych (AFM) w diagnostyce warstwy wierzchniej*, Prace Naukowe Instytutu Technicznego Wojsk Lotniczych 22 (2007) 159-166.
14. P.E. Marszałek, Chemiczna identyfikacja pojedynczych makromolekuł za pomocą mikroskopii sił atomowych, *Postępy Fizyki* 53D (2002) 176-179.
15. R. Howland, L. Benatar, *A practical guide to scanning probe microscopy*, DIANE Publishing Company, Darby, 1998.