

ПЕРМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

И. А. Морозов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА
АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ



Пермь 2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

И. А. Морозов

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕХАНИКИ

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки бакалавров
«Механика и математическое моделирование»,
«Физика», «Материаловедение и технологии материалов»*



Пермь 2020

УДК 53.086(075.8)

ББК 22.314я7

М801

Морозов И. А.

М801 Современные проблемы механики. Теория и практика атомно-силовой микроскопии [Электронный ресурс] : учебное пособие / И. А. Морозов ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2020. – 3,98 Мб ; 108 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/morozov-sovremennyye-problemy-mexaniki.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3555-9

В пособии изложены принципы и основные режимы атомно-силовых микроскопов, обладающих широкими возможностями исследования структурных и механических свойств материалов на микро- и наноуровнях. Особое внимание уделяется количественной обработке и анализу результатов. Издание предназначено для студентов, обучающихся по направлениям «Механика и математическое моделирование», «Физика», «Материаловедение и технологии материалов».

УДК 53.086(075.8)

ББК 22.314я7

*Издается по решению ученого совета
механико-математического факультета*

Пермского государственного национального исследовательского университета

Рецензенты: лаборатория микромеханики структурно-неоднородных сред ИМСС УрО РАН (зав. лабораторией, д-р физ.-мат. наук **А. Л. Свистков**);

зав. лабораторией биохимии развития микроорганизмов Института экологии и генетики микроорганизмов УрО РАН, канд. мед. наук **В. П. Коробов**

ISBN 978-5-7944-3555-9

© ПГНИУ, 2020

© Морозов И. А., 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ПРИНЦИП РАБОТЫ.....	4
Зонд	7
Построение изображения	17
2. УСТРОЙСТВО АСМ.....	21
Регистрация изгиба кантилевера	22
Система обратной связи	27
Сканеры XYZ	29
3. РЕЖИМЫ РАБОТЫ	30
Контактный режим	31
Полуконтактный режим	32
Бесконтактный режим	34
Силовой режим	35
Приближение зонда к поверхности	37
Статические взаимодействия зонда с поверхностью	39
Динамические взаимодействия зонда с поверхностью.....	44
Режим силовой модуляции.....	46
4. ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ	47
Обработка изображений	47
Выравнивание и сглаживание изображений.....	48
Фильтрация изображений.....	52
Восстановление истинного рельефа	57
Анализ высот рельефа	61
Сегментация рельефа и анализ отдельных участков	74
5. КАЛИБРОВКА ЗОНДА	86
Определение жесткости кантилевера.....	86
6. ШУМЫ И АРТЕФАКТЫ АСМ-ИЗМЕРЕНИЙ.....	93
Артефакты изображений	93
Артефакты механических испытаний	95
7. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ	99
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	100

1. ПРИНЦИП РАБОТЫ

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) относится к классу сканирующих зондовых микроскопов. Принцип его работы основан на регистрации взаимодействия зонда с поверхностью исследуемого материала. Упрощенная работы АСМ изображена на рис. 1.1.

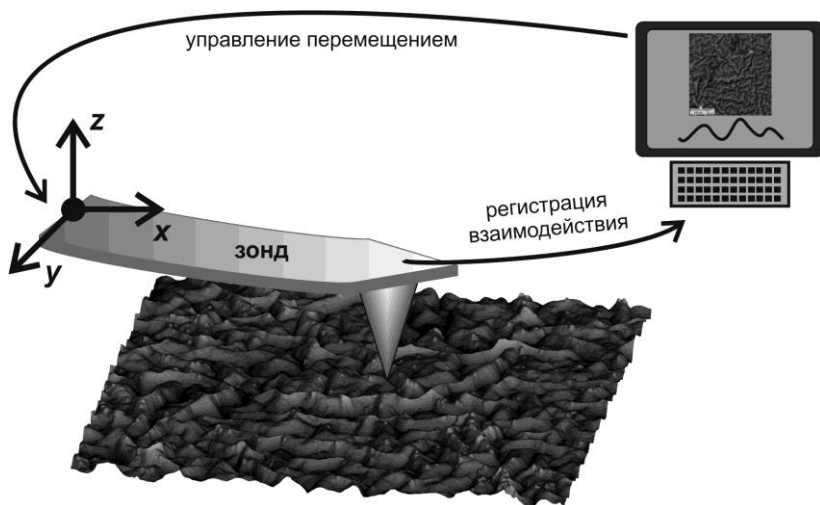


Рис. 1.1. Упрощенная схема сканирования рельефа поверхности

Зонд, состоящий из упругой балки и острия, направленного к образцу, движется вдоль исследуемой поверхности. Изгиб консоли повторяет неровности рельефа, регистрируется и передается в блок управления и компьютер; происходит обработка сигнала и дается команда о перемещении зонда в следующую точку поверхности. Таким образом, линия за линией, строится пространственное изображение поверхности образца.

Изобретение АСМ связано с развитием сканирующей туннельной микроскопии. В 1981 г. сотрудники компании IBM Г.К. Биннинг и Г. Рорер впервые представили современный прототип сканирующего туннельного микроскопа (СТМ).

В СТМ металлический зонд движется в горизонтальной плоскости на расстоянии несколько ангстрем от поверхности проводящего образца, помещенного во внешнее электрическое поле. При столь малых расстояниях между кончиком зонда и поверхностью возникает туннельный ток. Система обратной связи прибора поддерживает силу тока между кончиком зонда и образцом, а следовательно, и вертикальное расстояние между ними на заданном уровне. Так, линия за линией строится трехмерное изображение рельефа. Туннельная проводимость экспоненциально уменьшается с увеличением расстояния между поверхностями (в вакууме проводимость уменьшается в 10 раз при увеличении расстояния на 1 ангстрем [1]), этим достигается атомарное разрешение СТМ.

За изобретение СТМ Биннингу и Рореру в 1986 г. была присуждена Нобелевская премия по физике. В том же году Биннигом совместно с К. Куэйтотом и К. Гербером был представлен прототип атомно-силового микроскопа [2]. Через два года началось серийное коммерческое производство АСМ.

Первый АСМ [2] представлял собой профилометр высокого разрешения (рис. 1.2).

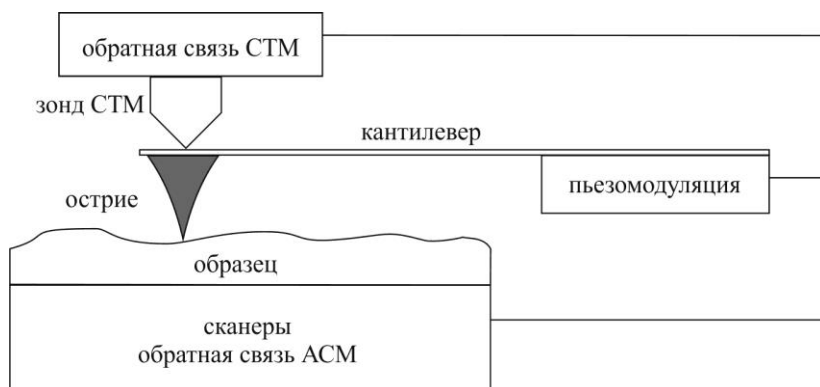


Рис. 1.2. Схема первого АСМ

Алмазное острие крепилось на упругой консоли – прямоугольной полоске золотой фольги размерами 0.8х0.25х0.025 мм. Изгиб консоли, вызванный неровностями рельефа образца, приводил к изменению туннельного тока между зондом СТМ. Системы обратной связи,

смещая образец относительно зонда при помощи сканеров XYZ, контролировали постоянство туннельного тока. По сути, прибор представлял собой СТМ, где между проводящим зондом и образцом установлен еще один зонд. Такой подход позволил изучать структуру не только проводников, но и диэлектриков.

Преимущества АСМ:

- Исследование практически любых твердых и мягких материалов. В отличие от сканирующей электронной микроскопии на поверхность диэлектриков не требуется наносить проводящее покрытие.
- Результаты не ограничиваются получением трехмерного изображения рельефа поверхности. Взаимодействие зонда с образцом открывает возможность исследования самых разнообразных свойств поверхности: локальные механические, электрические, магнитные и другие характеристики.
- Проведение экспериментов в обычных комнатных условиях. Возможны исследования в вакууме либо жидкой среде, при пониженной или повышенной температуре. В 2008 г. американское космическое агентство NASA отправило на Марс зонд, на борту которого в числе прочего оборудования находился АСМ для изучения микроструктуры марсианской пыли в полевых условиях (рис. 1.3) [3].

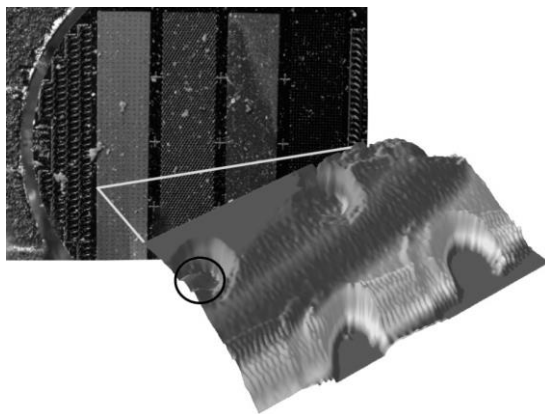


Рис. 1.3. Оптическая фотография подложки с марсианской пылью (слева сверху) и фрагмент АСМ-изображения [3]

Недостатки АСМ:

- Относительно низкая скорость получения изображения (минуты). Изменения поверхности рельефа при температурных колебаниях или релаксации могут привести к искажению результатов. Последнее поколение АСМ (например, *Bruker Fast-Scan*) лишено этого недостатка и позволяет получать изображения практически в реальном времени, однако из-за высокой стоимости пока не имеет широкого распространения.
- На результаты оказывает влияние геометрия острия. АСМ-рельеф всегда является сверткой истинной поверхности образца и рельефа поверхности зонда. Зачастую исследователи закрывают глаза на этот недостаток. Тем не менее существуют методы, позволяющие «вычистить» из полученного изображения геометрию острия, тем самым повысить достоверность результатов.
- Во время измерений образец должен быть неподвижен.
- Небольшие, по сравнению с электронной сканирующей или оптической микроскопией, размеры исследуемой области. Обычно максимальный размер в плоскости не превышает 100x100 мкм, а предельный перепад высот в исследуемой области составляет ~ 10 мкм.
- Сложность интерпретации результатов. Потеря контакта зонда с образцом или, наоборот, залипание к поверхности, наличие на острие инородных частичек, шумы, неправильная настройка – всё это сказывается на конечном результате.

Подробнее о строении современного АСМ изложено далее, а пока остановимся на устройстве зонда.

Зонд

Зонд (*probe*) атомно-силового микроскопа состоит из упругой балки (консоли) – кантилевера (*cantilever*), один из ее концов закреплен на массивном чипе, а на другом расположено острие-щуп (*tip*) (см. рис. 1.4), через который и происходит взаимодействие зонда с образцом. Кроме прямоугольной формы балки (рис. 1.4а) распространены также V-образные кантилеверы (рис. 1.4б). Иногда такие консоли называют «треугольными», но это не совсем корректно, так как с не-

давнего времени появились цельные кантилеверы треугольной формы, предназначенные для высокоскоростного сканирования.



Рис. 1.4. Зонд: *а* – прямоугольный кантилевер; *б* – V-образный кантилевер

Размеры чипов (рис. 1.5) унифицированы и подходят для использования во всех коммерческих марках АСМ; они составляют 1.6х3.4 мм, кантилевера – в десятки раз меньше.

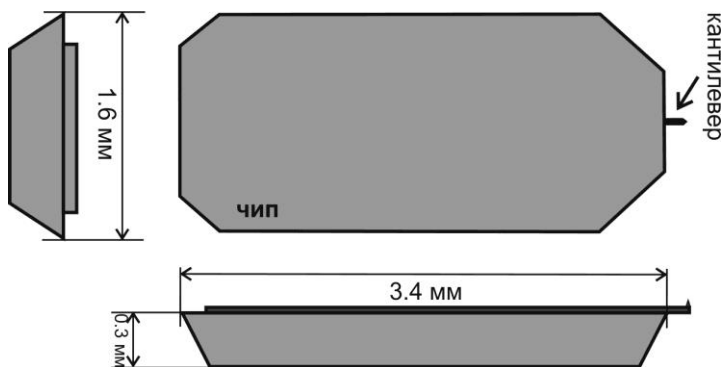


Рис. 1.5. Чип

Производители указывают средние и предельные значения параметров зондов. Для количественных механических и метрологических измерений необходимо уточнять характеристики выбранного зонда специальными методами. На одном чипе могут располагаться и несколько различных зондов (см. рис. 1.6), однако для работы выбирается один из них. При сканировании выбранным зондом оставшиеся неконтролируемо изнашиваются, и их дальнейшее использование нежелательно.

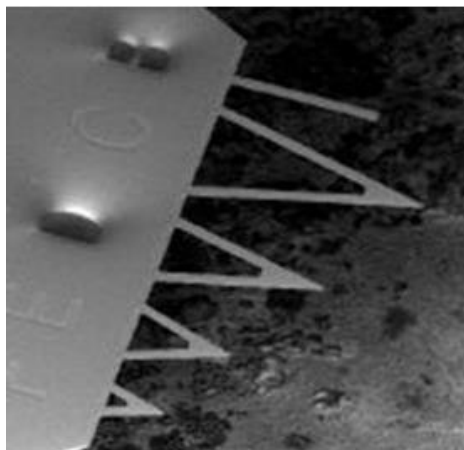


Рис. 1.6. Чип с несколькими кантилеверами

Существуют также лабораторные разработки АСМ, где используются одновременно два кантилевера [4]. Область применения таких приборов – исследование различных свойств одного и того же участка материала без необходимости смены зонда и повторного поиска нужной области.

Материал зондов. Обычно острие, кантилевер и чип, представляющие собой единое целое, изготавливаются методами фотолитографии и травления [5] из пластин монокристаллического кремния, диоксида (SiO_2) нитрида кремния (Si_3N_4) и других материалов. В зависимости от приложений на внутреннюю (*top side*, где расположено острие) и/или наружную (*back side*) сторону кантилевера, а также на острие может быть нанесено покрытие:

- отражающее (платина, золото, алюминий) для увеличения суммарного сигнала, идущего с зонда на фотодетектор; покрывается верхняя сторона кантилевера;
- электро- или магнитопроводящее (силицид, кобальт, алмазоподобный углерод и др.); наносится на нижнюю поверхность кантилевера и острие;
- фрикционное (алмазоподобный углерод (*DLC*), алмаз, нитрид кремния) для повышения сопротивления трению; наносится на нижнюю поверхность кантилевера и острие.

Специальные покрытия зондов для работы в жидкости препятствуют образованию пузырьков воздуха между основанием острия и кантилевером.

Толщина покрытий варьируется в зависимости от назначения; фрикционные толще, чем отражающие, но не превышают 100 нм. Возможны комбинации – на верхнюю сторону проводящего зонда (нижняя покрыта алмазоподобным углеродом) наносится слой золота. Модуль Юнга E и плотность ρ некоторых материалов зондов и покрытий [6, 7] представлены в таблице.

Таблица

Модуль Юнга и плотность некоторых материалов зондов и покрытий

Величина	Покрывтие							
	Si	SiO ₂	Si ₃ N ₄	DLC	Al	Au	Pt	W
E , 10^{11} Н/м ²	1.79	0.6	1.5	6.2	0.7	0.8	1.7	3.45
ρ , кг/м ³	2330	2200	3100	3500	2700	19300	24200	19300

Продолжительность хранения зондов ограничена, поскольку со временем покрытие осыпается. Не следует подвергать зонды длительному воздействию света и перепадам температур.

Геометрические характеристики зонда. Геометрия кантилевера определяется его формой (прямоугольная, либо V-образная (см. рис. 1.3), длиной L , шириной W и толщиной T балки (рис. 1.7).

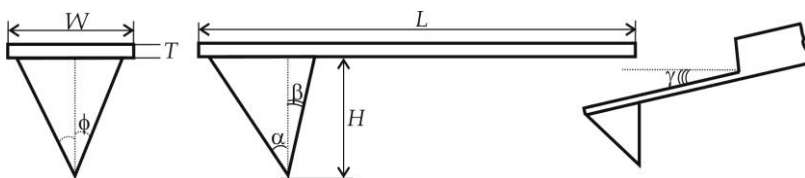


Рис. 1.7. Геометрия стандартного зонда

Острие обычных зондов имеет форму пирамиды высотой $H \sim 10 \dots 15$ мкм.

Боковой угол острия ϕ (рис. 1.7), ортогональный к оси кантилевера, является симметричным. В зависимости от углов вдоль направления кантилевера, наружного α и внутреннего β , выделяют два типа

зондов – стандартные и повернутые (*rotated*). В первом случае, $\alpha > \beta$ (рис. 1.7), во втором – $\alpha < \beta$ (рис. 1.8).

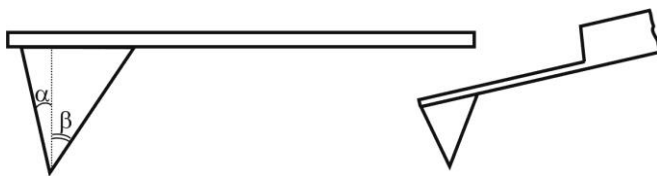


Рис. 1.8. Геометрия повернутого зонда

Выбор острия с тем или иным наклоном обусловлен особенностями конструкции держателя зондов (миниатюрное устройство для крепления чипа) конкретного АСМ. Нередко площадка крепления чипа имеет наклон $\sim 10^\circ$ к образцу (угол γ на рис. 1.7). Это увеличивает зазор между основанием кантилевера и образцом и снижает риск повреждения сканера при подводе зонда к образцу. Таким образом, в рабочем положении внутренняя сторона острия стандартного зонда (рис. 1.7) оказывается под углом $\sim 90^\circ$ к образцу, а повернутое острие принимает симметричное положение (рис. 1.8). Это накладывает свои особенности на получаемое изображение (подробнее об этом речь пойдет ниже).

Важным параметром, определяющим разрешающую способность АСМ, является форма и радиус закругления острия (обычно 6...10 нм). Существуют как ультраострые зонды, у которых острие заканчивается нанотрубкой с радиусом закругления 1 нм, так и тупые с закруглением в несколько сот нанометров.

В зависимости от приложений имеется большое количество специфических зондов, часть из них проиллюстрирована на рис. 1.9.

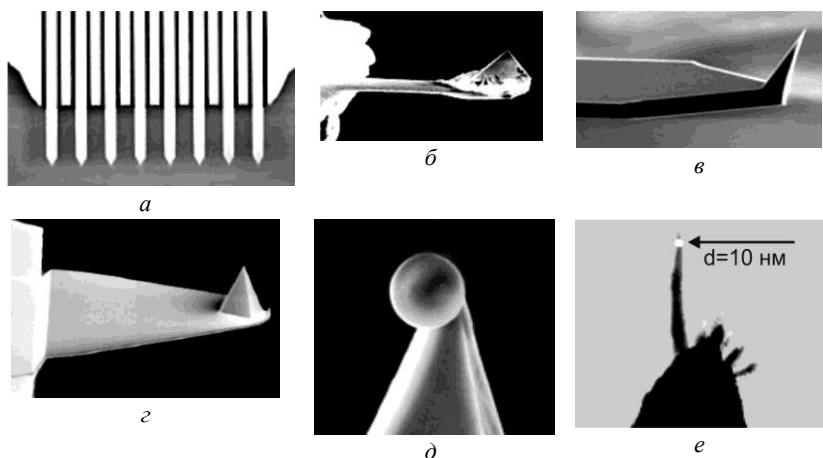


Рис. 1.9. Специфические зонды: *а* – балки без острия; *б* – алмазное острие на массивном стальном кантилере; *в* – острие выступает за кончик кантилера; *г* – кантилевер цельной треугольной формы; *д* – коллоидный зонд; *е* – ультраострые зонды

Балки без острия (рис. 1.9а) с калиброванной жесткостью используются для определения неизвестной жесткости других консолей. Кроме этого, на кантилеверы без острия в лабораторных условиях могут быть приклеены коллоидные сферы (см. далее – «коллоидные зонды»). Алмазное острие на массивном стальном кантилере (рис. 1.9б) применяется для наноиндентации, царапания, измерения жесткости особо твердых материалов. Зонды с острием, выступающим за кончик кантилевера (рис. 1.9в), позволяют наблюдать острие в оптическую систему микроскопа. Востребованы для наноманипуляций и случаев, когда необходимо точное позиционирование острия. Кантилевер цельной треугольной формы (рис. 1.9г) используется в линейке высокоскоростных АСМ. По сравнению с обычным АСМ скорость сканирования от 20 до 100 раз выше при сохранении высокого качества изображения. Коллоидные зонды (рис. 1.9д) – на конце зафиксирована сферическая калиброванная частица размерами в сотни нанометров. Используются при механических испытаниях мягких биотканей и полимеров, когда измерение обычным зондом может повредить поверхность образца, например, проколоть клеточную оболочку [8]. Острие ультраострых зондов (рис. 1.9е) заканчивается нанотрубкой диаметром 1...2 нм. Служит для определения поперечных размеров отдельных молекул.

Шероховатость образца ограничена длиной нанотрубки, обычно ~ 20 нм.

Материал и геометрия зонда определяют его **статические и динамические механические характеристики**.

По мере приближения зонда к поверхности образца между ними начинают возникать силы взаимодействия различной природы: капиллярные, магнитные, электростатические, межатомные. В отличие от туннельного микроскопа, в котором взаимодействие осуществляется через крайний атом острия и ближайший к нему атом проводящей поверхности, в АСМ взаимодействие происходит через некоторую область зонда и образца, содержащую множество атомов. В результате такого механического взаимодействия происходит изгиб кантилевера, который регистрируется прибором.

Силовой отклик изгиба консоли по нормали к поверхности (рис. 1.10) определяется законом Гука:

$$F_n = k_n \Delta_n,$$

где k_n – жесткость кантилевера в нормальном направлении; Δ_n – изменение изгиба балки. При трении зонда о поверхность возникает латеральная сила:

$$F_\theta = k_\theta \Delta_\theta,$$

где k_θ – жесткость кантилевера при кручении; Δ_θ – изменение угла закручивания балки.

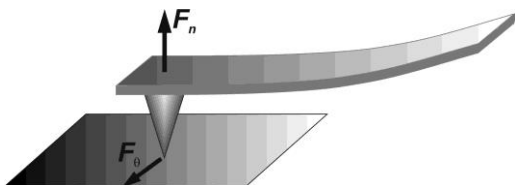


Рис. 1.10. Изгиб кантилевера в результате нажатия на поверхность и действия сил трения

В большинстве приложений достаточно знать жесткость кантилевера в нормальном направлении, которую называют просто «жесткостью» (*spring constant*) и обозначают k .

V-образные кантилеверы, по сравнению с прямоугольными (см. рис. 1.4б) аналогичной поперечной жесткости, более устойчивы к крутящим латеральным воздействиям. Преимущественная область использования таких зондов – силовые методики.

Для описания динамических характеристик зонда рассмотрим вынужденные колебания сосредоточенной массы m на пружине жесткостью k :

$$m\ddot{z} + n\dot{z} + kz = kP \cos \omega t ,$$

где n – коэффициент затухания; P , ω – амплитуда (в единицах длины) и угловая частота колебаний вынуждающей силы. Разделив на m , учитывая частоту собственных колебаний кантилевера $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ и вве-

дя параметр добротности системы $Q = \frac{\omega_0 m}{n}$, получим:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 P \cos \omega t . \quad (1.1)$$

Добротность показывает качество колебательной системы: во сколько раз энергия, запасенная в колебательной системе, больше потерь за один период колебаний. Добротность кантилевера в значительной степени зависит от среды: $\sim 10^4$ при работе в вакууме, 10^3 – для воздуха и $10 \dots 100$ – для жидкости.

Решением уравнения (1.1) является

$$z(t) = A \cos(\omega t - \phi),$$

которое определяет первую гармонику колебаний зонда. Получим амплитуду вынужденных колебаний и сдвиг фазы:

$$A(\omega) = \frac{\omega_0^2 P}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2 \omega^2 / Q^2}} , \quad \phi(\omega) = \arctg \frac{\omega_0 \omega}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} .$$

При совпадении частот собственных и вынужденных колебаний $A(\omega_0) = QP$. Максимум амплитуды колебаний достигается при частоте

$$\omega_r = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}. \text{ Из последнего выражения следует, что амплитудно-}$$

частотная характеристика (АЧХ) системы с диссипацией ($Q < \infty$) незначительно смещается в область низких частот. Схематично АЧХ для различных Q представлена на рис. 1.11. Из рисунка, в частности, видно, что чем выше добротность, тем уже и острее резонансный пик.

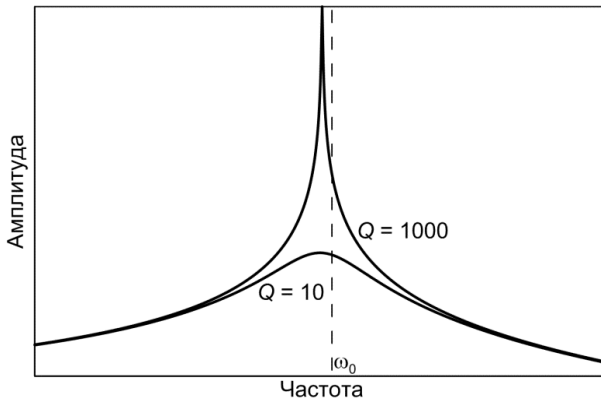


Рис. 1.11. Амплитудно-частотная характеристика системы с различной диссипацией

В более общем случае при непрерывном представлении зонда дифференциальное уравнение изгибных колебаний стержня с прямоугольным поперечным сечением имеет вид

$$EJ \frac{\partial^4}{\partial x^4} \left(z(x, t) + a_1 \frac{\partial z}{\partial t} \right) + \rho S \left(\frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + a_2 \frac{\partial z}{\partial t} \right) = f(x, t),$$

где $z(x, t)$ — вертикальное перемещение центральной линии; E , ρ — модуль Юнга и плотность материала; a_1 и a_2 отвечают за затухание колебаний: a_1 связан с вязким трением внешней среды, a_2 — коэффициент внутреннего трения, пропорциональный жесткости стержня; J — момент инерции сечения; S — площадь поперечного сечения. Массой

острия пренебрегаем. Решение данного уравнения зависит от граничных условий и подробно рассмотрено в курсе аналитической динамики [9]. В случае свободных колебаний уравнение сводится к виду

$$EJ \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} + \rho S \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} = 0.$$

Для балки, жестко закрепленной с одного конца, граничные условия имеют вид

$$z|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad - \text{ на закрепленном конце отсутствуют перемещения и повороты;}$$

$\left. \frac{\partial^2 z}{\partial^2 x} \right|_{x=L} = 0, \quad \left. \frac{\partial^3 z}{\partial^3 x} \right|_{x=L} = 0 \quad - \text{ на свободном конце отсутствуют моменты и сдвиговые усилия.}$

Решение данного уравнения представимо в виде $z(x, t) = u(x)\phi(t)$, где $u(x)$ определяет форму колебаний и состоит из бесконечного числа отдельных гармоник:

$$u_n(x) = (\cos k_n x - \operatorname{ch} k_n x) - \frac{\cos k_n L + \operatorname{ch} k_n L}{\sin k_n L + \operatorname{sh} k_n L} (\sin k_n x - \operatorname{sh} k_n x), \quad (1.2)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$; L – длина балки; k_n – волновые числа: $k_1 L = 1.875$, $k_2 L = 4.694$, $k_i L = (i - 1/2)\pi$ при $i > 2$.

Угловые резонансные частоты колебаний: $\omega_n = k_n^2 \sqrt{\frac{EJ}{\rho S}}$.

Решения для более сложных случаев (внешнее гармоническое возбуждение, колебания вблизи поверхности материала) рассмотрены в публикациях [10, 11]. Так, в работе Рабе [10] представлено экспериментальное исследование мод свободных поперечных колебаний балочных кантилеверов; результаты показали хорошее совпадение с решением (1.2).

На рис. 1.12 проиллюстрированы первые 4 моды колебаний кантилевера из оксида кремния (длина балки – 300 мкм, размеры попе-

речного сечения – 40х3 мкм). Для сравнения показаны резонансные частоты колебаний: $f_n = \omega_n / 2\pi$.

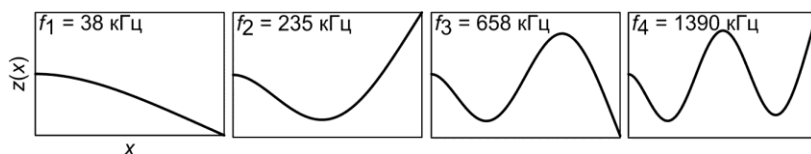


Рис. 1.12. Первые четыре моды колебаний кантилевера прямоугольного сечения

Несмотря на то что реальная форма кантилевера отлична от сосредоточенной массы на пружине, исследования показали, что вклад высших мод в колебания реальной балки с распределенной массой на 2–3 порядка меньше основной гармоник. Однако данное утверждение справедливо только для измерений на воздухе (вакууме) при $Q = 100 \dots 1000$. В жидкости, когда добротность системы падает, высшие моды начинают играть существенную роль [12].

Построение изображения

Построение изображения происходит построчно профиль за профилем. Каждую строку зонд проходит в прямом (*trace*) и обратном (*retrace*) направлениях, после чего осуществляется переход на следующую позицию (рис. 1.13). Удовлетворительное совпадение профилей прямого и обратного хода является необходимым (но недостаточным) критерием соответствия полученного изображения и поверхности образца.

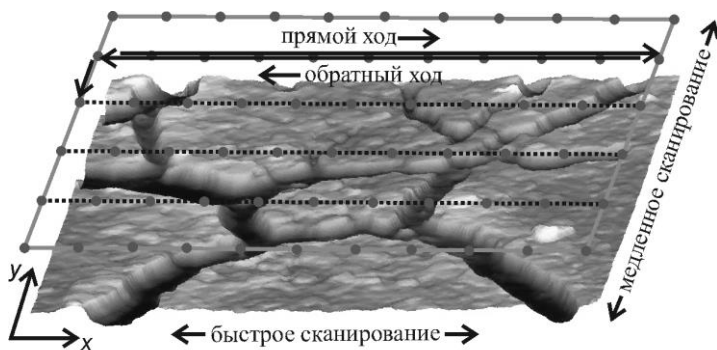


Рис. 1.13. Получение изображения в АСМ

Несмотря на то что движение зонда непрерывно, получающееся в результате изображение дискретно и состоит из $N \times M$ точек. Каждой точке соответствует измеренное значение, например высота. Областью сканирования обычно является квадратный участок, однако возможны варианты, когда N в 2, 4... раз меньше M . В дальнейшем изложении примем $M \equiv N$.

Получение данных в направлении прямого либо обратного хода происходит быстрее, чем в поперечном. В связи с этим первое направление получило название «направление быстрого сканирования» (*fast scan direction*); ортогональное к ней – «... медленного сканирования» (*slow ...*).

На самом деле в направлении быстрого сканирования зонд движется зигзагом: на каждом шаге происходит смещение зонда как по x , так и по y , а конец линии прямого хода совпадает с началом обратного. О параллельности можно судить лишь приблизительно, принимая во внимание достаточное количество линий медленного сканирования.

Общее время получения изображения равно M / v_N , где M – число линий в направлении медленного сканирования, а v_N – частота сканирования (величина, обратная времени одного прохода зонда в прямом и обратном направлениях).

На построение «медленного» профиля требуется большее время, и на изображение в этом направлении влияют медленные процессы изменения формы образца, например, температурный дрейф материала, релаксация полимера. В то же время «быстрый» профиль подвержен помехам, связанным с локальными неоднородностями поверхности.

сти (залипание острия в мягком материале, цепляние за резкие неровности), акустическим и другим шумам.

Разрешение изображения (расстояние между ближайшими точками) в плоскости x_y определяется отношением L / N , где L – размер области сканирования, кроме того, эта величина ограничена снизу радиусом кривизны острия. К примеру, при работе с зондом с радиусом острия 10 нм для изображения 3х3 мкм максимальное число точек на линию – 300; работа с большими значениями не даст дополнительной информации, а лишь увеличит время сканирования. Разрешение по оси высот ограничено шумами прибора (обычно < 0.1 нм).

Увеличение числа точек N обуславливает рост времени сканирования; а увеличение размеров области сканирования L способствует снижению скорости. В свою очередь, увеличение времени получения изображения приводит к усилению влияния температурного дрейфа. Поэтому сканирование больших областей в высоком разрешении зачастую не приводит к хорошим результатам.

Угол между направлением сканирования и продольной осью кантилевера (без учета угла наклона γ) называется углом сканирования (*scan angle*). Так, на рис. 1.14а, и 1.14б угол сканирования – 0° , в – 90° . Углы острия (см. α , β , ϕ на рис. 1.7, 1.8), направление сканирования (прямой/обратный ход, рис. 1.13), а также угол сканирования могут влиять на результат. На рис. 1.13 показана схема сканирования рельефа, содержащего крутые стенки и впадины. Использование стандартного зонда (см. рис. 1.7) при сканировании вдоль оси кантилевера (рис. 1.14а) даст различные результаты в прямом и обратном направлении.

Идеальный симметричный зонд (рис. 1.8) при тех же условиях должен показать один и тот же результат (рис. 1.14, б). Однако углы наклона острия α , β определяются производителем зондов, а крепления чипа γ – изготовителем АСМ. Поэтому в реальности симметричность результата зависит от правильного выбора зондов с нужными параметрами.

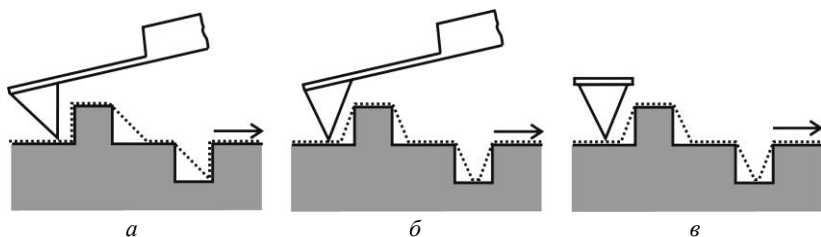


Рис. 1.14. Сканирование в направлении оси кантилевера: *а* – стандартный; *б* – повернутый зонд; *в* – сканирование в ортогональном направлении. Примечание: пунктиром показан результирующий профиль при движении зонда слева направо

Углы наклона острия можно измерить экспериментально, если произвести сканирование калибровочного образца с канавками прямоугольного поперечного сечения.

При сканировании вдоль оси кантилевера в контактном режиме, когда острие прижато к образцу, продольный изгиб балки в общем случае зависит от направления сканирования (рис. 1.15) [13], что вносит дополнительные трудности в интерпретацию конечного результата. Сканирование ортогонально оси кантилевера (рис. 1.14в) лишено этих неопределенностей и является предпочтительным.

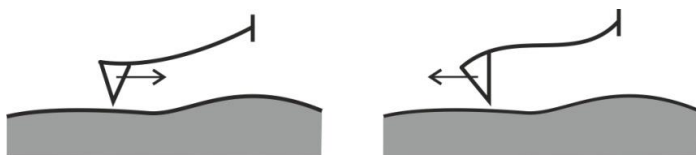


Рис. 1.15. Продольный изгиб кантилевера в результате трения при различном направлении движения

Острие зонда имеет определенные размеры и форму, и результат сканирования является сверткой истинного рельефа поверхности и геометрии зонда. Происходит уширение результирующего профиля рельефа. Подробнее об этом см. в главе «Обработка и анализ АСМ-изображений».

2. УСТРОЙСТВО АСМ

Устройство современного АСМ изображено на рис. 2.1. Кратко остановимся на основных компонентах. Луч лазера, отражаясь от верхней поверхности кончика кантилевера, попадает на фотодетектор. Отклонение кантилевера вызывает изменение сигнала фотодетектора. Это изменение передается системе обратной связи, которая поддерживает постоянным изгиб кантилевера за счет вертикального смещения основания. Сканеры XYZ выполняют смещение зонда в новую позицию.

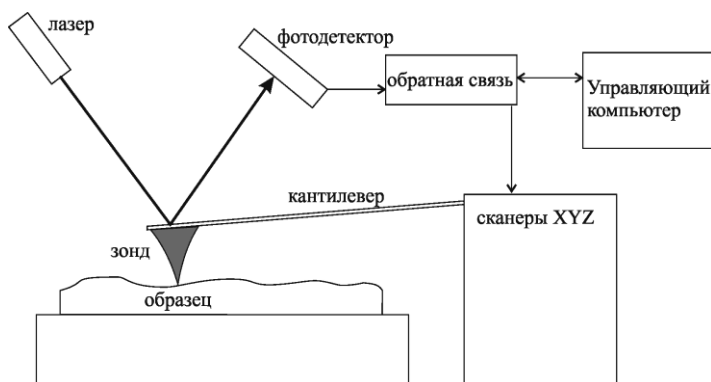


Рис. 2.1. Схема современного АСМ

В АСМ сканирование может производиться как зондом (образец неподвижен), так и образцом, площадка с которым перемещается под неподвижным зондом. В первом случае луч лазера должен следовать за кантилевером за счет корректирующих линз; сканирование образцом не требует дополнительных устройств. Кроме этого, движение зонда вдоль образца вызывает дополнительные вибрации кантилевера, что незначительно ухудшает разрешение в латеральной плоскости. Сканирование образцом лишено этих недостатков, однако накладывает существенные ограничения на вес и размеры образца. Во всем остальном эти режимы эквивалентны. Для определенности будем считать, что сканирование происходит зондом, а образец неподвижен.

Регистрация изгиба кантилевера

За историю существования АСМ были разработаны различные способы регистрации изгиба консольного датчика. Первоначально для регистрации отклонения кантилевера Биннингом использовался туннельный микроскоп [2]. В дальнейшем был предложен ряд других методов.

Интерферометрический метод [14] – на расстоянии не более 4 мкм от наружной стороны кантилевера помещают оптоволокно, в которое подается лазерный луч. Интенсивность интерференции луча, отраженного от торца волокна и от поверхности кантилевера, зависит от расстояния между ними, т.е. от изгиба консоли. Данный метод позволяет достигать вертикального разрешения в воздушной среде вплоть до 0.001 нм. Его использование затруднено необходимостью точного позиционирования оптоволокна, а абсолютное смещение кантилевера (изгиб балки) ограничено длиной волны.

Дифракционный метод [15] – свободный конец т.н. межпальцевого кантилевера представляет собой встречно-штыревую дифракционную решетку (рис. 2.2).

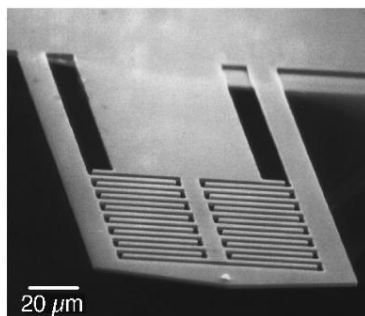


Рис. 2.2. Межпальцевой кантилевер [15]

Один набор штырей соединен с внешней частью кантилевера, которая изгибается под нагрузкой. Второй набор расположен на внутренней неподвижной балке. Луч лазера, попадая на такой кантилевер, отражается и образует дифракционную картину максимумов многих порядков. Интенсивность максимума того или иного порядка зависит

от изгиба внешней части кантилевера по отношению к внутренней неподвижной. Максимальное вертикальное разрешение – 0.00078 нм.

Емкостной метод – кантилевер является одной из пластин плоского конденсатора [16, 17], емкость которого обратно пропорциональна зазору между пластинами. Данный способ показал хорошую чувствительность при измерении рельефа (0.003 нм) и силовых взаимодействий. При таком способе измерения наличия лазера, системы его позиционирования и регистрации не требуется. Максимальный изгиб кантилевера ограничен начальным зазором между пластинами – порядка 1 мкм, что мало по сравнению с другими методами (оптический – 10...12 мкм). Кроме этого, емкостная схема не работает в электролитах (например, вода, водные растворы).

Пьезорезистивный метод – в кантилевер интегрирован миниатюрный датчик на основе легированного кремния, меняющего свое электросопротивление при деформации [18]. Как и в случае емкостной схемы, наличия лазера и сопутствующих компонентов не требуется. Позиционирование лазера на кантилевере может быть затруднительно при проведении экспериментов при низкой температуре или в условиях высокого вакуума. В связи с этим именно пьезорезистивная схема была реализована в АСМ, работавшем на Марсе [19]. Максимальное вертикальное разрешение – 0.01 нм. Недостатком данного метода является то, что интегрированный в кантилевер датчик увеличивает жесткость сенсора, т.е. чувствительность регистрации силовых взаимодействий ниже, чем у рассмотренного ниже оптического способа регистрации сигнала.

В настоящее время общепринятой среди коммерческих АСМ является оптическая схема регистрации изгиба кантилевера при помощи лазерного луча и фотодетектора (см. рис. 2.3) [20], обладающая в среднем максимальным вертикальным разрешением «всего» 0.01 нм. Жесткость кантилевера может варьироваться в широком диапазоне, обеспечивая хорошую чувствительность силовых взаимодействий. Данная схема проста в реализации и настройке, способна работать как в воздушной, так и жидкой среде, кантилеверы не требуют дополнительных модификаций; кроме того, регистрируется не только нормальный изгиб, но и латеральное подкручивание кантилевера.

Луч лазера отражается от поверхности кантилевера и попадает на фотодетектор. Вертикальное смещение Δz луча на фотодетекторе связано с отклонением кантилевера Δz :

$$\Delta s = 2f \frac{\Delta z}{L}, \quad (2.1)$$

где f – расстояние от точки отражения луча на кантилере до фотодетектора, L – длина кантилевера. За счет того что $f \gg L$, происходит многократное увеличение Δs по сравнению с Δz . Так, при $f = 5$ см и $L = 100$ мкм Δs в 1000 раз больше Δz , т.е. нанометровым отклонениям кантилевера соответствуют микронные смещения пятна на фотодетекторе.

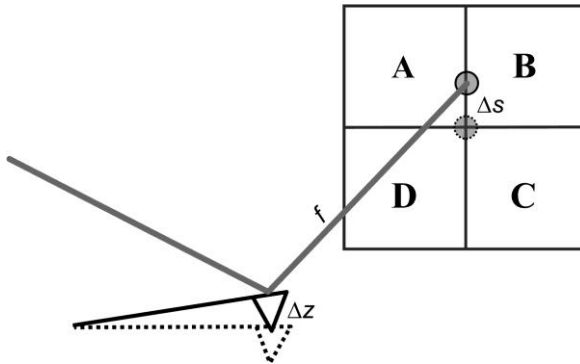


Рис. 2.3. Схема фотодетектора

Обычно в АСМ используется гелий-неоновый лазер, имеющий длину волны 632.8 нм, расположенную в красной части видимого спектра. Фотодетектор состоит из четырех секций, а отклонение кантилевера выражается в единицах изменения фототока. Полагая, что начальный фототок до подвода зонда к образцу был равен нулю, изгибу балки в направлении нормали к поверхности соответствует изменение фототока:

$$\Delta I_z = (I_A + I_B) - (I_C + I_D),$$

а изгиб под действием латеральных сил регистрируется как

$$\Delta I_{xy} = (I_A + I_D) - (I_B + I_C).$$

Отношение $\Delta z / \Delta s$ (см. (2.1)) называется чувствительностью (*deflection sensitivity*) и является важным параметром при проведении количественных метрологических (геометрия рельефа) либо механических испытаний (жесткость, адгезионные свойства поверхности). Как следует из (2.1), чем длиннее кантилевер, тем выше его чувствительность. Кроме того, чувствительность зависит от размера пятна w , его положения относительно кончика кантилевера A (рис. 2.4), среды проведения исследований, жесткости и геометрии кантилевера.

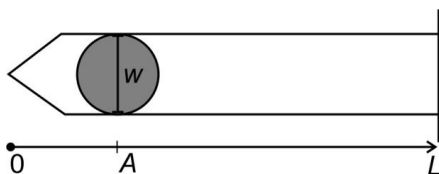


Рис. 2.4. Положение лазерного пятна относительно кончика кантилевера

Давление лазерного луча само по себе может вызывать изгиб кантилевера. Оптимальная позиция пятна лазерного луча A_{opt} , в которой чувствительность балочного кантилевера максимальна, определяется из решения уравнения [21]:

$$\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{L}{w} e^{-2A^2/w^2} = 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{2A/w}\right).$$

Данное выражение было получено из решения (1.2) для случая закрепленной с одного конца балки под действием сосредоточенной нормальной нагрузки (сила давления лазерного луча). При $L/w > 10 \operatorname{erf}() \approx$

$$1 \text{ и } A_{opt} = w \sqrt{\frac{1}{2} \ln \left(\frac{2\sqrt{2}L}{3\sqrt{\pi}w} \right)}.$$

На рис. 2.5 приведены зависимости оптимального положения луча от длины балки и размеров пятна. Как видно, узкий луч лазера ($w < 30$ мкм) практически не влияет на положение A_{opt} для кантилеверов в рассмотренном диапазоне длин.

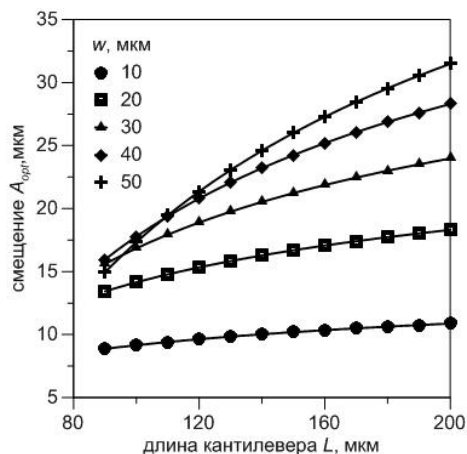


Рис. 2.5. Положение A_{opt} для некоторых кантилеверов

Неправильное позиционирование лазера на кантилевере, на значительном расстоянии от кончика, может привести к искажению результатов измерения морфологии и механических свойств поверхности. В работе [22] проведено измерение морфологии рельефа и механических взаимодействий в зависимости от положения пятна лазера. Авторы использовали кантилеверы марки NSC36 (*MikroMash*, Эстония): $L \approx 130$ мкм, $w \approx 20$ мкм, $A_{opt} \approx 16$ мкм, жесткость $k = 0.6$ Н/м. Результаты сканирования калибровочного образца *TGX01* (шахматная структура возвышенностей высотой 150 нм, рис. 2.6а) в жидкости показали разброс профилей рельефа в пределах 10 нм от положения пятна лазера А (рис. 2.6б), а также различия результатов силовых измерений (рис. 2.6в). Те же эксперименты с калибровочным образцом меньшей шероховатости (*TGZ01*, высоты – 18 нм) не показали разброса порядка 1 нм.

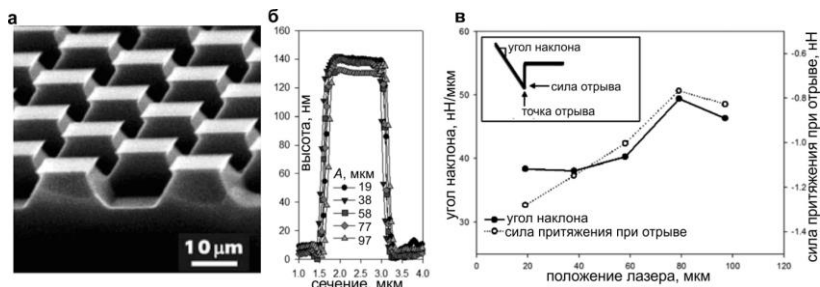


Рис. 2.6: *a* – микроструктура решетки TGX01; *б* – профиль возвышенности решетки на АСМ-изображении в зависимости от положения лазера *A* [22]; *в* – изменение угла наклона и силы притяжения при отрыве от положения лазера [22]

Наиболее чувствительной к положению лазера оказалась сила адгезии (рис. 2.6, в) – при изменении *A* с 20 до 40 мкм ее значение увеличилось на 25% для данного зонда. Вместе с тем существенное влияние позиции лазера на высоту и угол наклона силовой кривой при отрыве наступает при смещении пятна на расстояние $> L / 2$ от кончика.

Система обратной связи

При работе с включенной обратной связью (режим постоянной силы) система обратной связи (*Feedback*) поддерживает постоянный изгиб кантилевера. Изменение изгиба балки при контакте зонда с поверхностью компенсируется вертикальным смещением *Z* основания кантилевера таким образом, чтобы сила взаимодействия сохранялась постоянной. Величина этого смещения и определяет высоту рельефа поверхности в данной точке. При работе в колебательном режиме постоянной поддерживается амплитуда осцилляций зонда.

Значение постоянной силы (*Setpoint*) устанавливается пользователем из условий минимального воздействия зонда на образец при удовлетворительном воспроизведении особенностей рельефа.

Постоянство взаимодействия всегда поддерживается с некоторой погрешностью – ошибкой обратной связи Z_{err} – разностью между истинной и вычисленной на основе (2.2) высотой рельефа. Работа системы обратной связи состоит в следующем:

1. Происходит смещение пьезосканера в следующую позицию сканирования в плоскости xu и на величину Z по высоте, которая зависит от ошибок $\{Z_{err}\}$ в предыдущих позициях сканирования, а также управляющих коэффициентов:

$$Z = P \cdot Z_{err} + I \cdot \int Z_{err} dt + D \cdot \frac{\partial Z_{err}}{\partial t} \quad (2.2)$$

где P, I, D – коэффициенты (*Gains*) пропорциональной, интегральной и дифференциальной составляющих ошибки.

2. Определяется отклонение сигнала на фотодетекторе Δs (см. рис. 2.3) от заданного равновесного положения, вычисляется ошибка обратной связи на данном шаге: $Z_{err}^i = \Delta s - Setpoint$.

3. Z_{err}^i добавляется в имеющийся набор $\{Z_{err}\}$. Определяется высота рельефа в следующей позиции, т.е. переход на пункт 1.

Соответствие рельефа, который видит пользователь на экране монитора, реальной микроструктуре поверхности зависит от правильного выбора параметров обратной связи. Интегральная составляющая отвечает за корректную отрисовку массивных особенностей рельефа – резких, высоких выступов или впадин; пропорциональная и интегральная – за более мелкие, высокочастотные особенности рельефа. В зависимости от АСМ/вида эксперимента некоторые из параметров *PID* могут отсутствовать в настройках. Их значения также зависят от морфологии поверхности, скорости сканирования и величины *Setpoint*.

Общие рекомендации по настройке *PID* следующие:

1. Увеличивать интегральный коэффициент до тех пор, пока система не перейдет в режим автоколебаний, т.е. в сигналах, соответствующих профилю рельефа и Z_{err} , появится высокочастотный шум.

2. Уменьшить I до исчезновения автоколебаний в среднем на 30%.

3. Повторить ту же последовательность действий для оставшихся коэффициентов.

При работе с выключенной обратной связью (режим постоянной высоты) зазор между основанием кантилевера и поверхностью не изменяется. При контакте зонда и образца происходит изгиб кантилевера. Режим постоянной высоты следует использовать в случаях, когда

требуется очень высокая скорость сканирования либо при исследовании атомарно-гладких поверхностей с атомарным разрешением.

В большинстве приложений режим постоянной силы является предпочтительным, так как в данном случае контролируется сила взаимодействия зонд–образец, что уменьшает смятие образца и повреждение острия зонда.

Сканеры XYZ

Для прецизионного смещения зонда используют специальные устройства – сканеры (пьезодвигатели) на основе пьезокерамики – класс материалов, способных деформироваться под действием внешнего электрического поля. И наоборот – деформация пьезоэлемента, например, в зажигалке, вызывает искру.

В настоящее время в АСМ широко используются трубчатые сканеры с четырьмя электродами, расположенными по бокам трубки ($\pm X$, $\pm Y$), и одним внутри или снизу (Z) – рис. 2.7.

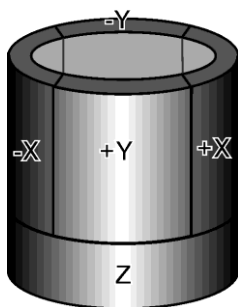


Рис. 2.7. Трубчатый сканер

При подаче напряжения на боковые электроды происходит изгиб трубки, т.е. движение сканера в горизонтальной плоскости. Электрод Z отвечает за вертикальное смещение.

3. РЕЖИМЫ РАБОТЫ

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие зонда с поверхностью материала. Качественно зависимость усилия, действующего на зонд, от расстояния до поверхности показана на рис. 3.1. Природа этих усилий носит различный характер. Обычно основной вклад вносят силы межмолекулярного (межатомного) взаимодействия (силы Ван-Дер-Ваальса), электростатические силы, капиллярные взаимодействия и т.д.

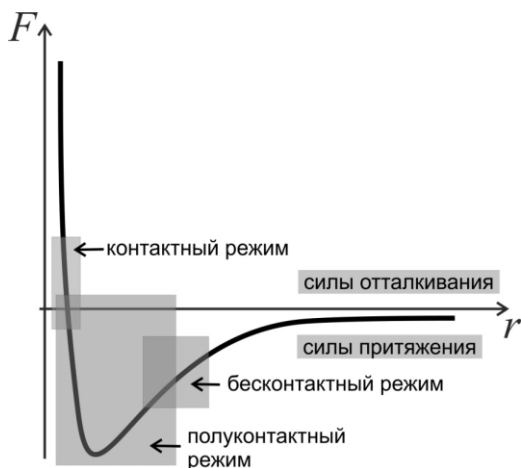


Рис. 3.1. Усилие, действующее на зонд

В зависимости от расстояния r до поверхности образца на зонд действуют силы отталкивания (малое расстояние, $r < 1$ нм) либо притяжения. Этим же расстоянием определяются три основных режима работы: контактный (в области сил отталкивания), полуконтактный (силы отталкивания-притяжения) и бесконтактный (силы притяжения). Все эти режимы позволяют получать рельеф поверхности образца. Кроме этого, при работе в контактном или полуконтактном режимах возможно получение дополнительных характеристик материала (механические свойства, электропроводность и т.д.). Подробно эти возможности рассмотрим в разделе «Силовые взаимодействия». Далее остановимся на особенностях сканирования в данных режимах.

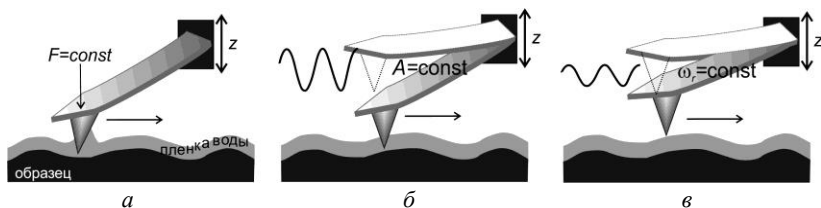


Рис. 3.2. Сканирование в режимах: *а* – контактным; *б* – полуконтактным; *в* – бесконтактным

Контактный режим

В контактном режиме зонд прижат к поверхности материала. Двигаясь вдоль поверхности, высота z основания кантилевера (при включенной обратной связи) повторяет неровности рельефа таким образом, чтобы прижимное усилие F (изгиб кантилевера) сохранялось постоянным. При выключенной обратной связи высота основания кантилевера не меняется, а неровности рельефа регистрируются путем изменения изгиба кантилевера. Именно этим режимом работы обладал первый АСМ, представленный в 1986 г. Биннингом и Рорером [2].

К преимуществам данного режима относят высокую скорость сканирования, а также более простое, по сравнению с полуконтактным режимом, исследование поверхностей с резкими неоднородностями и большими перепадами высот. Недостатки – быстрый износ острия зонда, большие нагрузки на поверхность образца, т.е. возможность исследования только твердых материалов. На мягкой поверхности, например полимера, зонд будет залипать и оставлять царапины, повреждая при этом образец и искажая изображение. Латеральные силы трения также могут искажать изображение и снижают горизонтальное разрешение.

При исследовании на воздухе поверхность материалов обычно покрывает слой адсорбированной из атмосферы воды толщиной до нескольких нанометров (аналогичной пленкой покрыт и зонд). При сканировании в контактном режиме данная пленка затрудняет движение зонда (см. рис. 3.2а), снижая качество изображения.

В настоящее время контактный режим используется обычно как сопутствующий для получения рельефа при исследовании свойств поверхности, для которых необходим постоянный контакт зонда и об-

разца: сила трения между зондом и образцом, электрические или магнитные характеристики материала.

При работе в контактном режиме используют зонды с длинными и мягкими ($k < 1$ Н/м) кантилеверами с низкой частотой собственных колебаний (< 100 кГц).

Полуконтактный режим

Полуконтактный режим сканирования, являющийся наиболее популярным, впервые был предложен в 1993 г. Жонгом с соавторами [23]. В полуконтактном режиме зонд под действием пьезомодулятора совершает вынужденные гармонические колебания вблизи поверхности образца: $z(t) = A\cos(\omega t - \phi)$, где A , ϕ – амплитуда и сдвиг фазы колебаний; ω – угловая частота вынуждающей силы. Более подробно о динамических характеристиках зонда см. гл. 1. Частота колебаний близка к резонансной частоте, амплитуда свободных колебаний – порядка 50...100 нм.

Вблизи образца силы взаимодействия зонд–поверхность изменяют амплитуду свободных колебаний: увеличивают (силы притяжения) или уменьшают (силы отталкивания). При включенной обратной связи основание кантилевера смещается таким образом, чтобы амплитуда колебаний зонда была постоянной (рис. 3.2б).

В полуконтактном режиме происходит прерывистый контакт зонда с поверхностью. В нижней точке амплитуды острие совершает кратковременное постукивание по материалу. В связи с этим в англоязычной литературе данный режим встречается под названием *tapping mode* (режим постукивания, торговая марка компании *Digital Instruments*).

Единственным недостатком полуконтактного режима можно считать более низкую, по сравнению с контактным режимом, скорость сканирования. В остальном данный режим применим для исследования как твердых, так и мягких образцов. Кроме этого, трение зонда о поверхность, адгезия, капиллярные взаимодействия, электростатические силы и т.п. не оказывают существенного влияния на зонд и не искажают изображения.

Различные по составу участки рельефа вызывают изменение сдвига фазы $\Delta\phi$ колебаний (рис. 3.3).

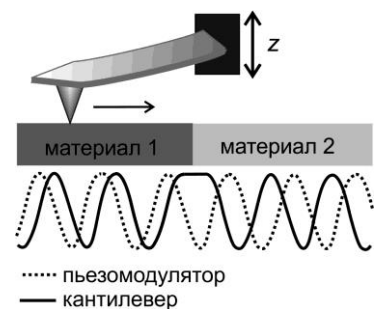


Рис. 3.3. Изменение фазы колебаний

Качественно, мягкие материалы дают более низкую разность фаз по сравнению с жесткими [24] (подробности в разделе «Силовые взаимодействия»). На рис. 3.4 представлена картина рельефа и сдвига фаз поверхности, наполненной тефуглеродом резины.

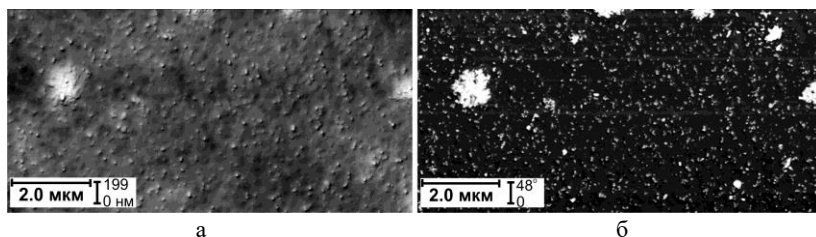


Рис. 3.4. Поверхность наполненной резины: а – рельеф; б – фазовый контраст

Жесткие включения наполнителя разных размеров четко видны на фазовом контрасте (рис. 3.4б) как светлые участки. Мягкий полимер представляет собой темное поле.

При работе в полуконтактном режиме применяют зонды с относительно коротким и жестким кантилевером, обладающие высокой, по сравнению с контактными зондами, резонансной частотой колебаний > 100 кГц.

Бесконтактный режим

Бесконтактный режим впервые был предложен в 1987 г. Мартином и др. [25]. Как и в полуконтактном режиме, зонд совершает гармонические колебания (рис. 3.2в), но сканирование происходит на некотором удалении от поверхности со значительно меньшей амплитудой – порядка 1 нанометра [25] или менее (0.16 нм при исследовании атомарной структуры слюды, погруженной в жидкость [26]). Силы притяжения вызывают изменение амплитуды и частоты колебаний. Сканирование в данном режиме возможно либо с постоянной амплитудой (амплитудная модуляция), либо с постоянной частотой (частотная модуляция). В последнем случае система обратной связи управляет основанием кантилевера таким образом, чтобы частота колебаний зонда ω_z была постоянной (резонансной).

Диапазон возможного варьирования амплитуды колебаний в бесконтактном режиме ΔA_n существенно уже, чем для полуконтактного режима – ΔA_t (см. рис. 3.5). Этот режим применяется для исследования очень мягких материалов, когда даже кратковременное нажатие острия на образец недопустимо. Так, в работе [27] показано, что исследование молекул ДНК в жидкости в полуконтактном режиме приводит к смятию молекул; в то время как бесконтактный режим позволяет получить их истинную геометрию.



Рис. 3.5. Рабочий режим изменения амплитуды в полуконтактном и бесконтактном режимах

Использование бесконтактного сканирования на воздухе затруднено, так как малый амплитудный диапазон и нанослой жидкости,

покрывающий материалы зонда и образца, способствуют неконтролируемому притяжению зонда к поверхности, что вызывает искажение изображения и снижение разрешения. В то же время в условиях вакуума совместно с ультратонкими зондами бесконтактный режим позволяет получать изображения с атомарным разрешением.

Бесконтактный режим частотной модуляции является предпочтительным. В этом случае при исследовании в жидкости возможно достижение истинного атомарного [26] или молекулярного [28] разрешения.

Как и в полуконтактном режиме, в бесконтактном режиме используют жесткие зонды для предотвращения залипания зонда к поверхности. В работе [29] показано применение в бесконтактном режиме зондов с жесткостью кантилевера в 700 Н/м для исследования молекулярных структур (амплитуда колебаний составляла 2 нм).

Силовой режим

В АСМ можно выделить два основных режима механических взаимодействий зонда с образцом: статический и динамический.

В статическом режиме кантилевер приближается к образцу, происходит контакт с поверхностью, затем кантилевер отводится. Вся информация о взаимодействиях зонда с образцом содержится в изменении вертикального отклонения d свободного конца кантилевера при движении z закрепленного основания кантилевера к поверхности материала и в обратном направлении (рис. 3.6).

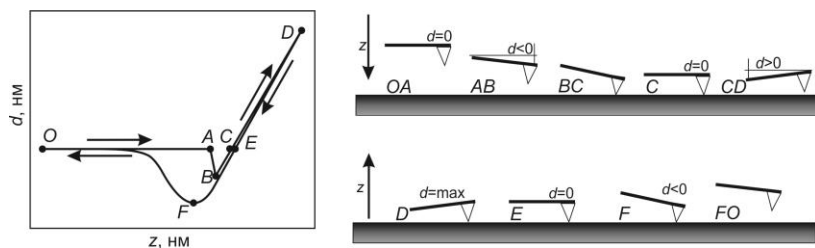


Рис. 3.6. Зависимость отклонения зонда от вертикального перемещения основания кантилевера

Приближение зонда – прямой ход ($OABCD$) включает следующие этапы: 1) отрезок OA – движение зонда вдали от поверхности материала: $d \approx 0$; 2) на некотором расстоянии над поверхностью зонд начинает притягиваться к материалу – отрезок AB . Притяжение может быть вызвано совокупностью действия сил Ван-дер-Ваальса, электромагнитных и капиллярных взаимодействий зонда с образцом (в комнатных условиях любая поверхность всегда покрыта адсорбированным слоем воды толщиной 2–4 нм); 3) в т. B происходит касание зонда поверхности. Если материал достаточно мягкий, а кантилевер – жесткий, то B соответствует началу вдавливания (индентации) зонда в образец; 4) на отрезке BC зонд упирается в образец, а закрепленный конец кантилевера продолжает движение вниз, т.е. идет выравнивание изгиба балки; 5) участок CD соответствует дальнейшему нажиму зонда на образец. Изгиб балки увеличивается вплоть до максимального значения d_{max} (т. D). После чего основание кантилевера начинает двигаться в противоположном направлении – обратный ход ($DEFO$), вызывая уменьшение изгиба балки.

На обратном ходе следует обратить внимание на отрезок EF – зонд удерживается у поверхности материала за счет адгезионных взаимодействий. В т. F сила адгезии достигает своего максимального значения, после чего зонд отрывается от поверхности образца. При совпадении участков CD и DE прямого и обратного хода взаимодействие зонда с образцом является упругим. В противном случае результаты также отражают влияние вязких и/или пластических свойств материала.

Усилие нажима зонда на образец определяется как $F = kd$, где k – изгибная жесткость кантилевера. В общем случае каждый шаг перемещения основания кантилевера Δz влечет за собой изменение изгиба балки Δd и глубины внедрения зонда $\Delta \delta$ в материал: $\Delta z = \Delta d + \Delta \delta$. С учетом этого можно получить глубину индентации δ .

В статическом режиме имеется возможность исследования трения зонда о поверхность материала: зонд прижимается к поверхности и движется в направлении, ортогональном оси кантилевера. Данный вид экспериментов является достаточно редким.

В динамическом (полуконтактном, колебательном) режиме кантилевер осциллирует вблизи поверхности образца. Изменение амплитуды и фазы колебаний при кратковременном прерывистом контакте

зонда с поверхностью кроме данных о рельефе, содержит информацию о механических свойствах образца.

Существует также смешанный режим, т.н. силовая модуляция, когда получение силовых кривых происходит с частотой ~ 1 кГц, а их обработка осуществляется «статическими» методами анализа. Преимуществом таких режимов является высокая скорость работы, а следовательно, возможность механического картирования целых областей.

Для статического и динамического режимов существуют различные аналитические и численные модели движения кантилевера с учетом и без учета взаимодействия зонд – поверхность образца. Кантилевер при этом моделируется в виде сосредоточенной массы на пружине или как сплошная балка.

Приближение зонда к поверхности

По мере приближения зонда к поверхности на него начинают действовать силы адгезионного притяжения, основной вклад в которые вносят силы межмолекулярного (межатомного) притяжения (силы Ван-Дер-Ваальса) F_{vdw} , и, если измерения происходят на воздухе, капиллярные силы F_{cap} . Сила притяжения

$$F = F_{vdw} + F_{cap}.$$

В работе [30] методами инфракрасной спектроскопии было показано, что при относительной влажности $< 30\%$ при комнатной температуре на поверхности оксида кремния из атмосферы формируется слой, имеющий структуру льда. Толщина такого жесткого слоя не превышает трех молекул воды. То есть в данном случае $F \equiv F_{vdw}$. При относительной влажности от 30 до 60% начинает появляться жидкая структура воды, а слой льда насыщается. Толщина адсорбированного слоя увеличивается только на один молекулярный слой. При влажности выше 60% слой жидкой воды растет и покрывает слой льда.

Капиллярная сила складывается из силы капиллярного давления и силы поверхностного натяжения [31]:

$$F_{cap} = \pi\gamma R \left(-\sin\phi + \frac{\cos(\theta_1 + \phi) + \cos\theta_2}{a/R + 1 - \cos\phi} \sin^2\phi \right) + 2\pi\gamma R \sin\phi \sin(\theta_1 + \phi),$$

где γ – энергия поверхностного натяжения жидкости; R – радиус сферического острого зонда; θ_1 , θ_2 – контактные углы зонда и подложки соответственно; ϕ – угол раскрытия мениска (см. рис. 3.7).

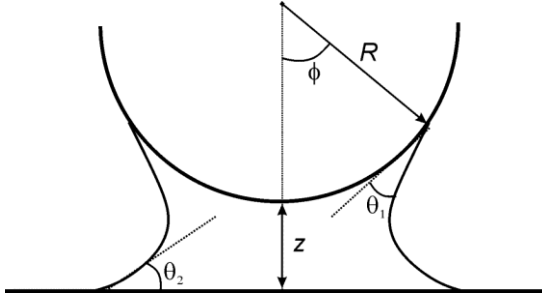


Рис. 3.7. Иллюстрация к определению капиллярных сил

Сила Ван-Дер-Ваалса между сферой и поверхностью (без учета жидкого слоя) [32]

$$F_{vdw} = -\frac{H}{6} \left(\frac{R-z}{z^2} + \frac{3R+z}{(z+2R)^2} \right), \quad (3.1)$$

где H – константа Гамакера, определяющая взаимодействие атомов двух тел; z – расстояние от кончика зонда до поверхности (см. рис. 3.7). Сила Ван-Дер-Ваальса во влажной атмосфере имеет вид [31]

$$F_{vdw} = F_{vdw}^{water} \left(1 - \frac{1}{(1 + R(1 - \cos\phi/d_0))^2} \right) + F_{vdw}^{air} \left(1 - \frac{1}{(1 + R(1 - \cos\phi/d_0))^2} \right),$$

где d_0 – межатомное расстояние (~ 0.25 нм); F_{vdw}^{water} и F_{vdw}^{air} – силы Ван-Дер-Ваальса (3.1) между зондом и поверхностью в воде и в воздухе соответственно (отличаются константами Гамакера). Так, согласно [33] для зонда из нитрида кремния (Si_3N_4) и подложки из оксида кремния (SiO_2) получим: $H_{water} = 1.9 \cdot 10^{-19}$ Дж, $H_{air} = 10.38 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Статические взаимодействия зонда с поверхностью

После касания зонда поверхности начинается контактное взаимодействие двух тел. Если образец достаточно мягкий, а кантилевер – жесткий, то под нажимом зонда материал будет деформироваться. Существует много моделей, описывающих упругую деформацию образца при контакте двух тел. Как правило, в литературе описывают три основные модели контактного взаимодействия: Герца, Дерягина–Мюллера–Топорова (ДМТ) и Джонсона–Кендалла–Робертса (ДжКР). Причиной популярности перечисленных моделей является простота их применения, а также удовлетворительное совпадение теории и эксперимента. Кроме этих моделей существуют и другие, которые являются модификацией этих трех или представляют собой алгоритмы перехода от одной модели к другой.

В 1882 г. Х. Герц [34] установил связь между контактным радиусом a и нагрузкой F , приложенной к сферическому индентеру R (см. рис. 3.8а):

$$a_{\text{Герц}}^3 = \frac{3RF}{4E^*},$$

где E^* – приведенный модуль упругости $1/E^* = (1-\nu_p^2)/E_p + (1-\nu_s^2)/E_s$, где ν , E – коэффициент Пуассона и модуль Юнга зонда (p) и образца (s). Глубина индентации: $\delta = a_{\text{Герц}}^2 / R$. Полагая, что $E_s \equiv E \gg E_p$, получим зависимость $F(\delta)$:

$$F = \frac{4E\sqrt{R}}{3(1-\nu^2)} \delta^{3/2}. \quad (3.2)$$

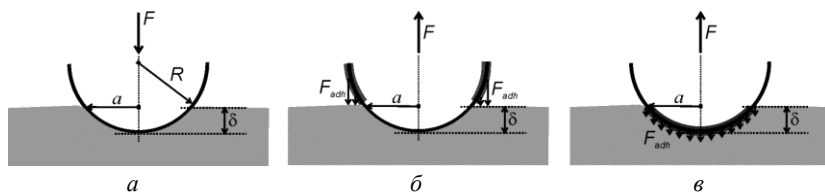


Рис. 3.8. Модели индентации: а – Герц; б – ДМТ; в – ДжКР

Аппроксимировав прямой ход экспериментальной кривой $F(\delta)$ выражением (3.2), можно найти неизвестную величину модуля упругости материала. Применимость (3.2) ограничена размерами острия зонда – при глубине индентации $\delta > 2R$ точность аппроксимации сферой падает [35] и (3.1) дает некорректные результаты. С другой стороны, малая индентация $\delta < 20$ нм часто нестабильна, что может привести к существенному разбросу результатов, в особенности если речь идет о мягких полимерных материалах [35]. В связи с этим на практике также применяются модели, предложенные Снеддоном [36]. В общем случае Снеддон определил усилие F по внедрению твердого тела вращения гладкой функции: $F = \alpha \delta^n$, где α и n – константы. В частности, для конуса: $F = 2E\delta^2 \tan \alpha / (\pi(1 - \nu^2))$;

для гиперболоида:
$$F = \frac{Ea_{\text{Герц}}^3}{R(1 - \nu^2)} \left(\xi^2 + \frac{\xi}{2} (1 - \xi^2) \left(\frac{\pi}{2} + \arctan \left(\frac{1}{2\xi} - \frac{\xi}{2} \right) \right) \right),$$

$$\xi = (R \cot \alpha) / a_{\text{Герц}}$$

и $\delta = \frac{a_{\text{Герц}}^2}{2R} \xi \left(\frac{\pi}{2} + \arctan \left(\frac{1}{2\xi} - \frac{\xi}{2} \right) \right),$

где α – угол между высотой и образующей конуса либо гиперболоида; R – радиус сферы, вписанной в вершину гиперболоида.

Характерные размеры области контакта должны быть малы по сравнению с размерами каждого из контактирующих тел и по сравнению с радиусами кривизны их поверхностей. Это условие необходимо для того, чтобы поверхности вне области контакта, но вблизи нее можно было считать близкими к плоской поверхности полупространства, и чтобы деформации в области контакта были достаточно малы для применения линейной теории упругости. Согласно теории Герца поверхности контактирующих тел предполагаются гладкими. Следовательно, в контактной области могут действовать только нормальные давления.

Модель Герца не учитывает адгезионных взаимодействий. Однако с переходом на микро- или наноразмерный уровень влияние сил на границе раздела материалов возрастает. В этом случае силы адгезии уже нельзя не учитывать. В 1932 г. Р. Брэдли [37] установил выраже-

ние для адгезии между двумя жесткими сферами R_1 и R_2 , находящимися в контакте (контактный радиус $a = 0$):

$$F_{adh} = -2\pi\gamma R, \quad (3.3)$$

где γ – работа адгезии (энергия адгезии на единицу площади), $R = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$. Считается, что внешняя сила направлена в сторону разделения двух сфер, а сила адгезии препятствует нарушению контакта.

В 1975 г. Дерягин, Мюллер и Топоров [38] сложили (3.3) и (3.2) и получили модель контактного взаимодействия с учетом адгезионных взаимодействий, действующих вне контактного радиуса (см. рис. 3.8б):

$$F = \frac{4E\sqrt{R}}{3(1-\nu^2)} \delta^{3/2} - 2\pi\gamma R.$$

При использовании ДМТ-модели размер площади контакта может быть занижен по сравнению с реальным, так как

$$a_{DMT}^3 = \frac{3R(F - F_{adh})}{4E^*}.$$

Из последнего выражения следует, что радиус контакта при нулевой нагрузке $a_{0(DMT)}^3 = \frac{3\pi\gamma R^2}{2E^*}$.

Для нахождения модуля упругости на основе модели ДМТ и АСМ-эксперимента используется кривая обратного хода, а сила адгезии F_{adh} соответствует наименьшему (максимальному по модулю) усилию при разгрузке.

Отметим, что при нулевой индентации материала, например, при надавливании достаточно мягкого зонда на твердую поверхность, $F \equiv F_{adh}$. В этом случае появляется возможность вычислить поверхностную энергию материала, используя дополнительные методы и модели [39].

Джонсон, Кендалл и Робертс представили свою теорию контактного упругого взаимодействия [40] с учетом адгезии. Радиус кон-

тактной площадки при вдавливании жесткой сферы в мягкую упругую полуплоскость вычисляется как

$$a_{JKR}^3 = \frac{3R \left(F + 3\pi R \gamma + \sqrt{6\pi R \gamma F + (3\pi R \gamma)^2} \right)}{4E^*}, \quad (3.4)$$

где γ – энергия адгезии на единицу площади. Адгезионные взаимодействия в модели ДжКР действуют только в области контакта (в ДМТ – только вне контакта). Как и в ДМТ-модели, в ДжКР рассматривается процесс разделения индентера и материала, т.е. сила F в (3.4) – усилие, действующее на зонд при обратном ходе. Глубина инdentации

$$\delta = \frac{a_{JKR}^2}{R} - 2\sqrt{\frac{a_{JKR}\pi\gamma}{2E^*}} = \frac{a_{JKR}^2}{R} \left(1 - \frac{2}{3} \left(\frac{a_{(0)JKR}}{a_{JKR}} \right)^{3/2} \right), \quad (3.5)$$

где $a_{(0)JKR}$ – радиус контакта при $F = 0$. Модель Герца является частным случаем модели ДжКР при отсутствии адгезионных сил.

Выражения (3.4) и (3.5) содержат три неизвестных: a , E^* , γ . Для того чтобы из (3.4) и (3.5) определить модуль упругости материала из эксперимента, необходимо использовать особые точки АСМ-кривой [41], показанные на рис. 3.9. За точку начала инdentации $u = 0$ считаем момент прилипания зонда к материалу.

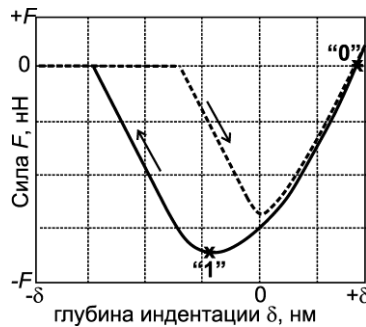


Рис. 3.9. Силовая кривая АСМ с особыми точками (описание в тексте): сплошная линия – удаление зонда от поверхности; пунктирная линия – приближение зонда к поверхности

В точке «0» $F = 0$. В этом случае $a_{0(JKR)}^3 = \frac{9\pi R^2 \gamma}{2E^*}$. Выразим δ че-

рез a и a_0 :
$$\delta = \frac{a_{JKR}^2}{R} \left(1 - \frac{2}{3} \left(\frac{a_{0(JKR)}}{a_{JKR}} \right)^{3/2} \right).$$

В точке «1» на зонд действует максимальная отрицательная нагрузка. Отсюда из выражения (3.4) следует $6\pi R \gamma F_1 + (3\pi R \gamma)^2 \geq 0$, таким образом, $\gamma = -\frac{2F_1}{3\pi R}$ и $a_{1(JKR)}^3 = a_{0(JKR)}^3 / 4$. Модуль упругости матери-

ала можно получить, комбинируя эти точки: $\delta_0 = \left(\frac{F_1}{\sqrt{3RE^*}} \right)^{2/3}$ и

$$\delta_1 = - \left(\frac{F_1}{4\sqrt{3RE^*}} \right)^{2/3} :$$

$$E^* = \frac{F_1}{\sqrt{3R(\delta_0 - \delta_1)^3}} \left(1 + \left(\frac{1}{16} \right)^{1/3} \right)^{3/2}.$$

Классическая ДжКР-модель для сферы, представленная ранее выражениями (3.4) и (3.5), использует параболическую аппроксимацию сечения сферы и применима в тех случаях, когда $a < R$. Для мягких материалов данное условие выполняется далеко не всегда. Более точное решение можно получить, перейдя к гиперболическому индентеру [41] или использовав точные решения для сферы, предложенные Маугисом [42]:

$$\delta = \frac{a}{2} \ln \frac{R+a}{R-a} - \sqrt{\frac{2\pi a \gamma}{E^*}} \text{ и } F = (2aE^*) \left(\frac{R+a^2}{4a} \ln \frac{R+a}{R-a} - \frac{R}{2} - \sqrt{\frac{2\pi a \gamma}{E^*}} \right).$$

Применимость той или иной теории может быть оценена при помощи параметра, предложенного в 1977 г. Д. Табором [43]:

$$\mu = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{R \gamma^2}{(E^*)^2} \right)^{1/3},$$

где ε – расстояние между атомами поверхностей двух взаимодействующих сфер ($\varepsilon = 0.3 - 0.5$ нм [44]). Если $\mu \gg 1$, то предлагается применять модель ДжКР, если $\mu \ll 1$ – ДМТ.

Позднее было показано, что теории ДжКР и ДМТ представляют собой два противоположных экстремума одной общей модели [45] упругой индентации, получившей название модели Маугиса–Дагдейла (МД).

Применение МД подразумевает решение семи нелинейных параметрических уравнений, что представляется не совсем тривиальной задачей при обработке АСМ-измерений. В 1999 г. Р. Карпик и др. [46] предложили более простые выражения, аппроксимирующие теорию МД, пригодные для быстрой обработки экспериментальных результатов. Позднее подобные выражения были представлены другой группой авторов [47]. Погрешность аппроксимации – менее 1%.

Динамические взаимодействия зонда с поверхностью

Уравнение вынужденных гармонических колебаний массы на пружине были рассмотрены ранее в гл. 1. Первая гармоника колебаний зонда имеет вид $z(t) = A \cos(\omega t - \phi)$. Амплитуда и фаза вынужденных колебаний:

$$A(\omega) = \frac{\omega_0^2 P}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega_0^2 \omega^2 / Q^2}} \quad \text{и} \quad \phi(\omega) = \arctg \frac{m \omega_0 \omega}{Q(k - m \omega^2)}.$$

Близость поверхности образца изменяет свойства колебательной системы. В первом приближении можно считать, что силовые взаимодействия зонд–образец увеличивают жесткость кантилевера на величину k_1 [48]:

$$\phi(\omega) = \arctg \frac{m \omega_0 \omega}{Q(k + k_1 - m \omega^2)}.$$

Сдвиг фазы в результате взаимодействия с поверхностью $\Delta\phi = \pi/2 - \phi(\omega_0) \approx Q k_1 / k$. Последнее выражение справедливо только при $k_1 \ll k$. Предполагая, что упругая деформация поверхности может быть описана в рамках модели Герца о внедрении сферы в плоскость, добавочную жесткость можно записать [48] $k_1 = \kappa \langle a \rangle E^*$, где κ – константа от 1.9 до 2.4; $\langle a \rangle$ – средний радиус контакта при колебательном режиме. Таким образом, сдвиг фазы при взаимодействии с поверхностью зависит от модуля упругости образца:

$$\Delta\phi = \kappa \langle a \rangle E^* Q/k. \quad (3.6)$$

На сдвиг фазы влияют динамические характеристики зонда и вынуждающей силы. Кроме этого, выражение (3.6) не учитывает влияния адгезионных взаимодействий, поэтому его применение для количественного определения модуля упругости затруднительно. В целом, можно говорить о том, что мягкие материалы дают более высокую разность фаз по сравнению с жесткими – в первом случае зонд проникает в материал на бóльшую величину и радиус контакта выше.

При контакте зонда с поверхностью в силу вязкоупругих и адгезионных свойств материала происходит диссипация энергии [49]:

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0 A}{Q} \left(\sin \phi - \frac{\omega A}{\omega_0 A_0} \right),$$

где ω – частота внешних колебаний, A_0 , ω_0 – амплитуда и резонансная частота кантилевера вне контакта с поверхностью соответственно; A – амплитуда колебаний при контакте.

В случае статических взаимодействий энергия диссипации вычисляется как площадь между кривыми прямого и обратного хода зонда. Если исследуемый материал обладает только упругими свойствами, т.е. обратный ход зонда может быть точно аппроксимирован моделями ДМТ или ДжКР, то вся энергия диссипации имеет адгезионную природу. Иначе, площадь между экспериментальной и модельной кривыми даст вязкую составляющую энергии. Применение данного подхода продемонстрировано в работе [50]. Другие авторы [51] для разделения E_{dis} на составляющие предлагают использовать численное моделирование.

Исследование вязкоупругих свойств материала методами АСМ в широком диапазоне частот нагружения было выполнено японскими учеными [52] в 2013 г. Для этого АСМ был дооснащен пьезоэлектрическим генератором колебаний и специальной программой управления. Диапазон частот колебаний варьировался от 1 до 20 кГц при амплитуде ~ 5 нм (глубина индентации при этом составила ~ 60 нм). Запуск колебательного процесса происходил только при контакте зонда с материалом. Используя модель ДжКР для определения площади контакта зонда с материалом, авторы вычислили упругую и вязкую составляющие комплексного модуля бутадиен-стирольных и изопреновых вулканизатов, показав удовлетворительное совпадение с макроскопическими испытаниями на динамическом механическом анализаторе (ДМА).

Несмотря на то что реальный зонд АСМ отличен от сосредоточенной массы на пружине, исследования показали, что вклад высших мод в колебания реальной балки с распределенной массой на 2-3 порядка меньше такового основной гармоникой. Однако данное утверждение справедливо только для измерений на воздухе (вакууме) при $Q = 100 \dots 1000$. В жидкости, когда добротность системы падает, высшие моды колебаний начинают играть существенную роль.

Режим силовой модуляции

Режим силовой модуляции объединяет в себе силовой и динамический режимы. В этом случае пьезодрайвер совершает колебания вблизи поверхности с частотой ~ 1 кГц. В каждой точке рельефа происходит наноиндентация поверхности [53]. Высокая скорость индентации дает возможность получать карты структурно-механических свойств поверхности с таким же разрешением, что и рельеф: кроме высоты в каждой точке снимается кривая силового взаимодействия, по которой можно определить силу адгезии зонд-материал, глубину индентации, жесткость материала (на основе той или иной модели взаимодействия).

На рис. 3.10 представлены карты свойств поверхности полиэтилена, наполненного игольчатым нанопополнителем – палыгорскитом, полученные в режиме силовой модуляции.

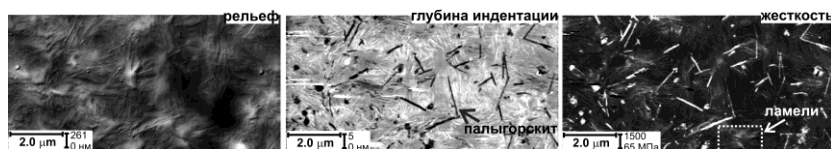


Рис. 3.10. Карта рельефа, глубины индентации и жесткости полиэтилена, наполненного игольчатым нанопополнителем – палыгорскитом. Структура иголок наполнителя, толщина которых составляет 20...30 нм, отчетливо видна на карте глубины индентации (темные участки – малая индентация) и жесткости (светлые участки – высокая жесткость). Окружающий полимер имеет относительно низкую жесткость ~ 80 МПа и представлен на карте жесткости темным фоном.

4. ОБРАБОТКА И АНАЛИЗ АСМ-ИЗОБРАЖЕНИЙ

Методы обработки и анализа АСМ-изображений тесно связаны с обширной областью знаний, связанной с обработкой и анализом цифровых изображений, статистикой, математической морфологией, Фурье-анализом, топологией, стереологией и т.д. Каждому из этих аспектов посвящена не одна монография [54–56]. В данной главе рассмотрим лишь очень небольшую часть существующих методов и подходов.

Обработка изображений

АСМ-изображение при простом отображении «вид сверху» представляет собой достаточно размытую картину (рис. 4.1а). В то же время изображение может быть представлено в виде поверхности (рис. 4.1б). Часто высота объектов оказывается много меньше латеральных размеров, и пространственное представление, при сохранении пропорций, выглядит плоским (на рис. 4.1 размер вдоль x в 26 раз больше перепада высот). Поэтому для улучшения восприятия может потребоваться вытягивание по z , которое улучшит визуализацию, однако исказит пропорции.

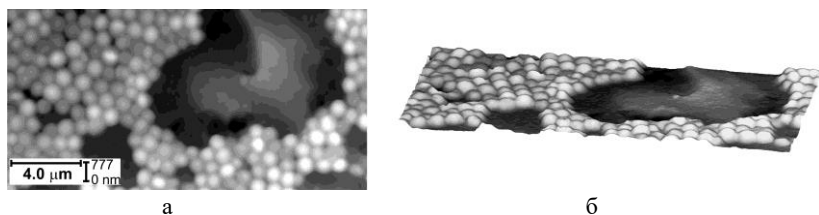


Рис. 4.1. Пленка бактерий на подложке. АСМ-изображение:
а – вид сверху; б – пространственный рельеф

Действенным приемом представления АСМ-изображения без изменения самих данных является управление источником света – если поместить над изображением «лампу», то тень от неровностей ре-

льефа придаст изображению объем. На рис. 4.2 показано предыдущее изображение при освещении сверху и с левого боку.

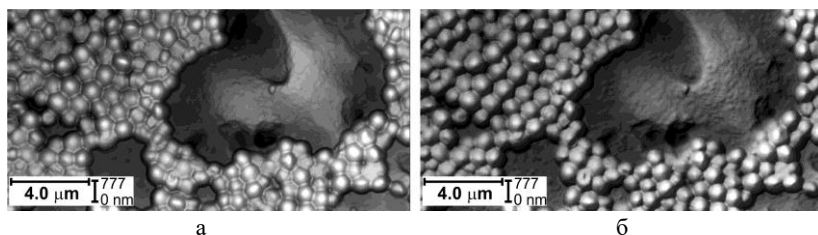


Рис. 4.2. Освещение изображения на рис. 4.1: *а* – сверху; *б* – сбоку

Рельеф при боковом освещении (рис. 4.2б), по сравнению с исходным (рис. 4.1а), выглядит более объемным, однако у неровностей появляются тени справа. Далее, если не оговорено иное, будут представлены изображения при боковом освещении.

Выравнивание и сглаживание изображений

Зачастую поверхность образца наклонена по отношению к горизонтальной плоскости или имеет изгибы, не имеющие отношения к особенностям изучаемого рельефа. В результате этого на АСМ-изображении появляется большой перепад высот, на фоне которого малые детали рельефа практически не видны (рис. 4.3).

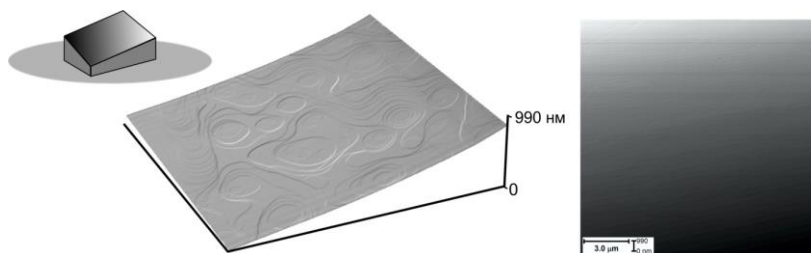


Рис. 4.3. Результат сканирования наклоненного образца и АСМ-изображение (поверхность шпатовой соли) – вид сверху

Для устранения наклона из исходного рельефа $z(x,y)$ производится выравнивание путем вычитания поверхности $f(x,y)$:

$$z^*(x, y) = z(x, y) - f(x, y). \quad (4.1)$$

Поверхность $f(x, y)$ имеет вид полинома: $f(x, y) = \sum_{i=0}^n (a_i x^i + b_i y^i + c_i x^i y^i)$,

где a_i, b_i, c_i – коэффициенты, определяемые из условия наилучшего совпадения $z(x, y)$ и $f(x, y)$: $\sum_i \sum_m (z(x_i, y_i) - f(x_i, y_i))^2 \rightarrow \min$. Данная

операция получила название *Plane Fit*.

При степени полинома $n = 0$ происходит сдвиг z на константу, $n = 1$ соответствует плоскости, $n = 2$ – параболоиду и т.д. Чем больше n , тем более плоским становится результат. Использование высоких степеней может привести к потере значимой информации либо к искажению истинной картины рельефа (например, вычитание из изначально плоского рельефа поверхности второго или третьего порядка приведет к появлению лишних волн). Обычно из исходного рельефа достаточно произвести вычитание плоскости, реже – поверхности второго или третьего порядка.

На рис. 4.4 показана выровненная поверхность, изображенная на рис. 4.3. В результате устранения наклона поверхности перепад высот снизился с 990 до 6 нм.

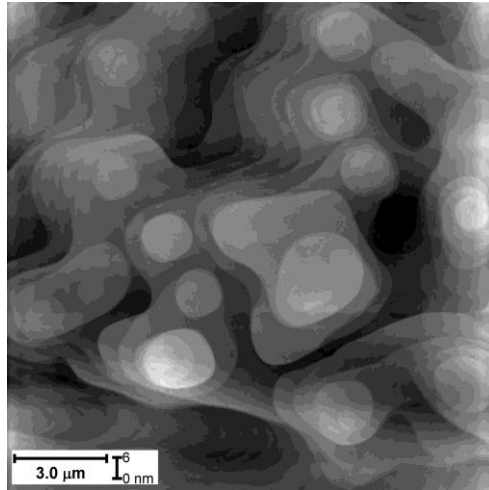


Рис. 4.4. Результат выравнивания поверхности на рис. 4.3

Иногда в результате ошибок сканирования профили рельефа, параллельные оси медленного сканирования (ось x на рис. 4.5), оказываются расположенными друг относительно друга на разных высотах. В этом случае выравнивание поверхностью не дает положительного результата.

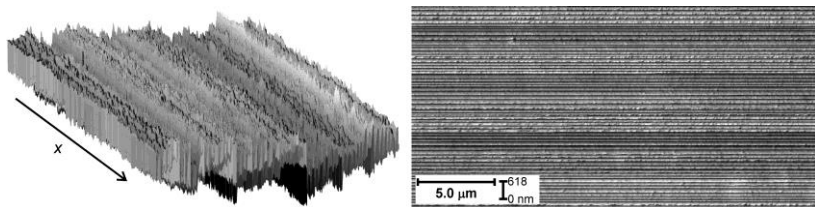


Рис. 4.5. Смещение профилей сканирования на АСМ-изображении (поверхность наполненной резины) и результат выравнивания плоскостью

Для устранения данных артефактов из каждого вертикального или горизонтального профиля рельефа l_j производится сглаживание вычитанием полиномов g_j . Для направления вдоль оси x :

$$l_j^*(x) = l_j(x) - g_j(x), \quad (4.2)$$

где $g_j(x) = \sum_{i=0}^n (a_{ij} + b_{ij}x^i)$. Коэффициенты a_{ij} , b_{ij} находятся методом наименьших квадратов для каждой линии профиля l_j . Данная операция получила название *Flattening*. Аналогичные манипуляции могут быть произведены и в направлении оси y . Обычно для достижения удовлетворительного результата достаточно сделать вычитание прямых: $g(x) = a + bx$.

На рис. 4.6 показан результат сглаживания изображения на рис. 4.5. Рельеф принял практически привычные очертания (наноразмерные включения наполнителя в полимерном связующем). Отдельные оставшиеся штрихи-царапины могут быть удалены при помощи дальнейшей обработки – фильтрации.

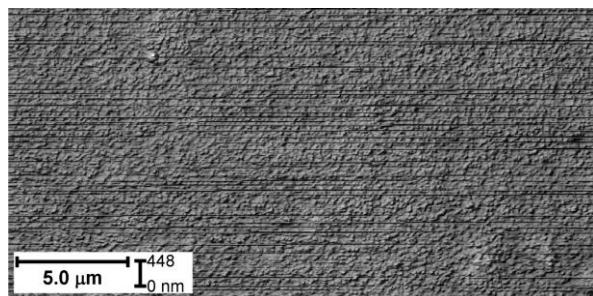


Рис. 4.6. Результат сглаживания АСМ-изображения на рис. 4.5

Если на поверхности имеются отдельно стоящие крупные неровности на общем плоском фоне, то применение сглаживания в форме (4.2) даст появление «теней» вдоль направления сглаживания (см. рис. 4.7а). Для корректной обработки такого рельефа применяют условное сглаживание. При вычислении коэффициентов полиномов g_j используются только высоты $l_j(x)$, лежащие в определенном интервале, который соответствует плоским участкам, см. в рассмотренном примере (рис. 4.7б): $[0; 0.2\max(l_j(x))]$.

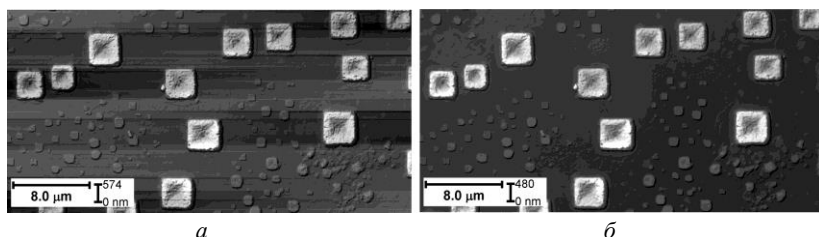


Рис. 4.7. АСМ-изображение поверхности минерала сильвин розовый:
а – применение безусловного сглаживания; б – условное сглаживание

Следует понимать, что сглаживание может существенно исказить рельеф. Например, если на поверхности материала были продольные возвышенности или канавки, то сглаживание сделает рельеф плоским.

Фильтрация изображений

Прилипание зонда к поверхности, шумы, вибрация, резкие перепады высот – всё это вызывает помехи при сканировании и приводит к появлению на АСМ-изображениях дефектов – резкие пики, штрихи, пилообразный профиль. С тем или иным успехом данные артефакты могут быть устранены при помощи фильтрации.

Одним из эффективных способов снижения уровня высокочастотных шумов является медианная фильтрация. По изображению z , от точки к точке, движется окно размером $n \times n$ (обычно 3×3). Данные изображения z , попавшие в окно, сортируются в отдельном массиве по возрастанию. В точку нового изображения I_1 , соответствующую центральному элементу окна, помещается число, стоящее в середине отсортированного массива. После этого окно сдвигается к следующей точке изображения I и алгоритм повторяется.

Отметим, что отфильтрованные значения заносятся в новое изображение z^* , данные же старого I , по которому движется окно, не изменяются. Таким образом, резкие всплески всегда оказываются у границ отсортированного массива и в обработанное изображение не попадают. Иллюстрация к работе фильтра показана на рис. 4.8а. Результат обработки изображения на рис. 4.6 представлен на рис. 4.8б.

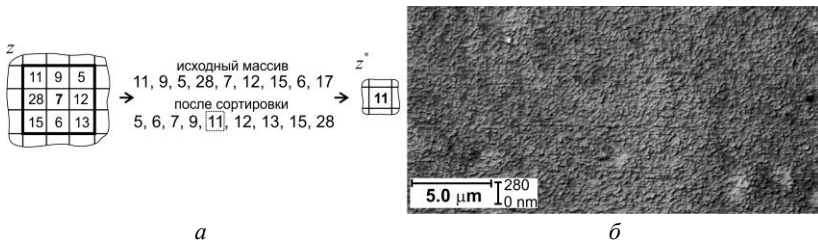


Рис. 4.8. Иллюстрация к алгоритму медианной фильтрации (а) и результат обработки (б) изображения на рис. 4.6

Обработку АСМ-изображений, как и любых других изображений, можно проводить при помощи матричной свертки:

$$z_{ij}^* = \frac{1}{s_h} \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^m h_{lk} z_{i-k+1, j-l+1}, \quad (4.3)$$

где h – матрица или вектор, называемые ядром свертки; s_h – сумма элементов h , т.е. каждый элемент матрицы z^* является суммой произведений исходной матрицы и ядра свертки: $z_{ij}^* = (h_{1,1}z_{i,j} + h_{1,2}z_{i,j-1} + h_{1,3}z_{i,j-2} + \dots) / s_h$. Последнее выражение наглядно демонстрирует, что перед выполнением операции (4.3) h должно быть отражено по вертикали и горизонтали. Впрочем, большинство ядер являются симметричными, не требующими отражения. Для фильтрации элементов вдоль границ, когда $i-k+1$ или $j-l+1$ выходят за пределы изображения, z должна быть доопределена, например, копированием или интерполяцией соответствующих граничных элементов.

Применение некоторых фильтров размером 3×3 представлено на рис. 4.9. Исходное изображение показано на рис. 4.76.

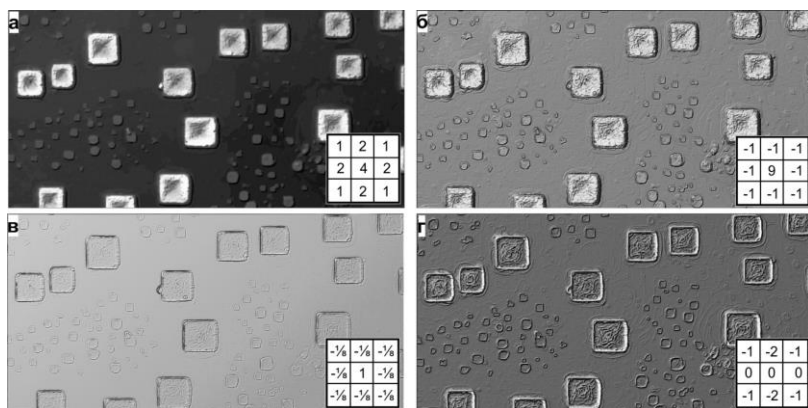


Рис. 4.9. Применение фильтрации: а – Гауссово размытие; б – повышение резкости; в – выделение граней лапласианом; г – выделение граней фильтром Собеля

На рис. 4.9а изображено размытие фильтром Гаусса – элементы ядра свертки вычисляются на основе пространственной функции Гаусса (нормального распределения): $G(x, y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\sigma^2}}$, где σ – стандартное отклонение. Центральный элемент ядра имеет максимальное значение. Остальные элементы, равноудаленные от центра, имеют одинаковые значения, убывающие с увеличением расстояния. Можно

считать, что при удалении от центра 3σ : $G(x,y) = 0$. Отсюда можно получить размер ядра свертки, который связан с отклонением: $n = 6\sigma - 1$.

Применение фильтра, повышающего резкость изображения, показано на рис. 4.8б. Данный фильтр подчеркивает грани рельефа, делая их более резкими.

Фильтр, показанный на рис. 4.9в вычисляет вторую производную (лапласиан) от исходного изображения. Таким образом, плоские участки приглушаются, а грани становятся более выраженными. Другим фильтром, также выделяющим грани, является фильтр Собеля (рис. 4.9г). Результатом является градиент z^* высот исходного изображения. Каждый элемент новой матрицы вычисляется как

$z_{ij}^* = \sqrt{z_{x,ij}^2 + z_{y,ij}^2}$, где матрицы z_x и z_y вычисляются сверткой z , соответственно в горизонтальном или вертикальном направлениях ядрами: h_x и h_y . Значения ядра h_y показаны на рис. 4.9г; h_x получается транспонированием: $h_x = h_y^T$. Направление градиента можно получить, вычислив величину: $\theta_{ij}^* = \arctg \frac{z_{y,ij}}{z_{x,ij}}$.

Фильтры, связанные с вычислением производных, усиливают неровности рельефа. Поэтому, чтобы снизить влияние шумов, выделению граней обычно предшествует медианный фильтр или Гауссово размытие.

Кроме перечисленных существует большое количество других фильтров, описание которых можно найти в литературе по обработке изображений.

Преобразование Фурье позволяет разложить исходную функцию на гармонические (сумму синусов и косинусов) составляющие с разными частотами. Для дискретного преобразования двумерной функции z размерами $M \times N$ используется следующее выражение:

$$Z_{uv} = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^N z_{pq} e^{-i2\pi(pu/M + qv/N)}, \quad u = 1 \dots M, \quad v = 1 \dots N,$$

где i – мнимая единица; по формуле Эйлера $e^{i\alpha} = \cos\alpha + i\sin\alpha$. Таким образом, предыдущее выражение может быть также записано в виде

$$Z_{uv} = \sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^N z_{pq} (\cos[2\pi(p \cdot u / M + q \cdot v / N)] - i \sin[2\pi(p \cdot u / M + q \cdot v / N)]).$$

Область значений u, v называют частотной областью, а элементы Z_{uv} – частотными компонентами. Преобразование Фурье, подобно призме, разлагает исходную функцию на различные частотные составляющие. Обратное преобразование Фурье имеет вид

$$z_{pq} = \frac{1}{MN} \sum_{u=1}^M \sum_{v=1}^N Z_{uv} e^{i2\pi(pu/M + qv/N)}.$$

Результатом Фурье-преобразования является функция комплексного переменного, модуль которой называется спектром. На рис. 4.10а показано АСМ-изображение поверхности неоднородного углеродного покрытия и его спектр (рис. 4.10б).

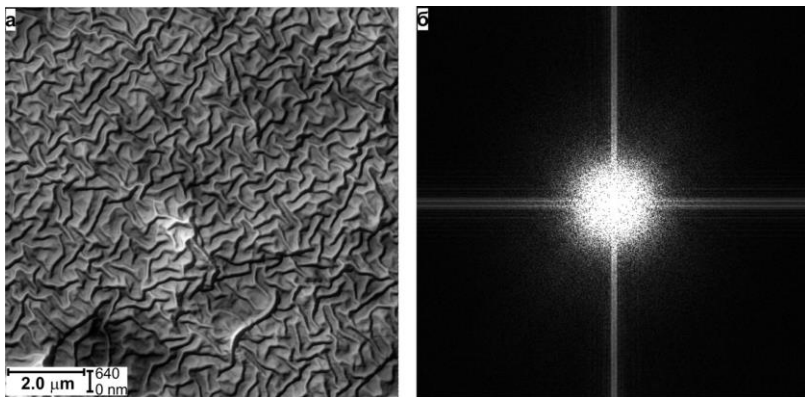


Рис. 4.10. АСМ-изображение (а) и Фурье-спектр (б) неоднородного углеродного покрытия

Совершив некоторые манипуляции в спектральной области, а затем сделав обратное преобразование, можно получить новое изображение, существенно отличающееся от старого. Частоты Фурье-преобразования прямо связаны с вариацией высот АСМ-изображения. Если расположить начало координат (u, v) в центре спектральной области (рис. 9б), то низкие частоты, соответствующие наиболее слабо

меняющимся высотам, будут расположены вблизи центра. По мере удаления от начала координат высокие частоты будут соответствовать резким изменениям высоты – грани, шумы. В первом случае в спектре остается только центральная область, во втором – наоборот, всё, кроме центра. Обработка заключается в переходе к новой функции Z_1 путем поэлементного перемножения исходной Z и фильтра H тех же размеров, что и Z : $Z_{1uv} = Z_{uv} \cdot H_{uv}$.

Простейшими видами обработки являются фильтры низких (*lowpass*) и высоких (*highpass*) частот. В первом приближении фильтр низких частот L представляет собой матрицу, заполненную нулями всюду, кроме центральной круговой или квадратной области, где расположены единицы (4.4). Другим вариантом является экспоненциальное убывание L (4.5). Для круговой области можно записать:

$$L_{uv} = \begin{cases} 1, & u^2 + v^2 \leq R^2 \\ 0, & u^2 + v^2 > R^2 \end{cases} \quad (4.4); \quad L_{uv} = \begin{cases} e^{-(u^2+v^2)/4R^2}, & u^2 + v^2 \leq R^2 \\ 0, & u^2 + v^2 > R^2 \end{cases}. \quad (4.5)$$

Фильтр высоких частот вычисляется как $1-L$. Фильтры высоких и низких частот являются аналогами рассмотренных ранее выделения грани и Гауссова размытия (см. рис. 4.9а, в), а H – ядром свертки.

На рис. 4.11 и 4.12 представлены результаты применения фильтров низких (рис. 4.11а) и высоких (рис. 4.12а) частот и спектры обработанных изображений. Соответствующие фильтры показаны вставками на рис. 4.11а и 4.12а.

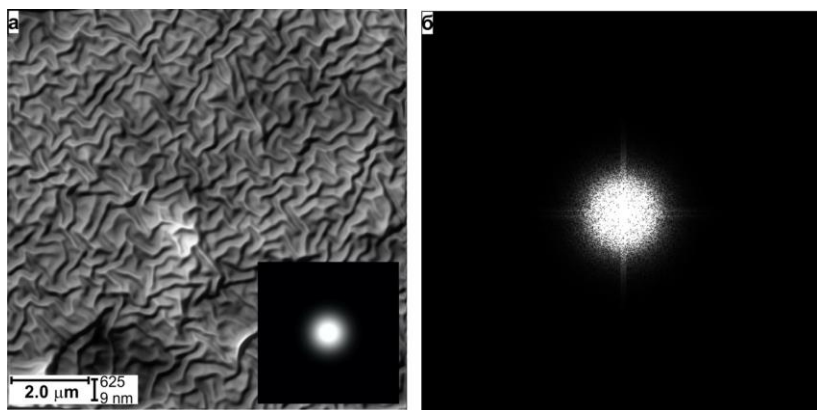


Рис. 4.11. Результат применения фильтра низких частот:
a – изображение; *б* – его спектр

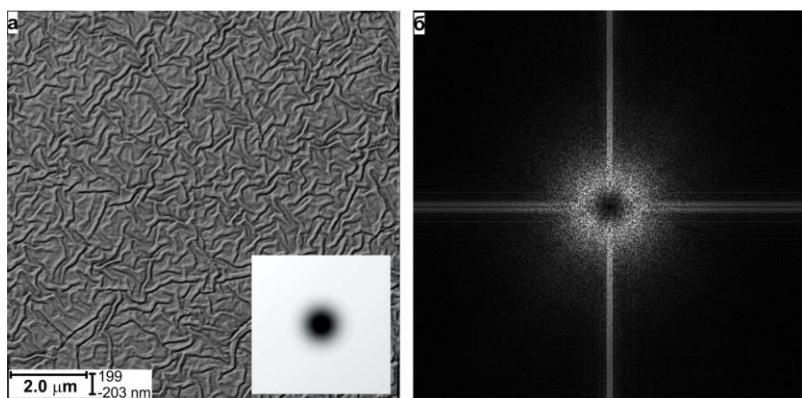


Рис. 4.12. Результат применения фильтра высоких частот:
a – изображение; *б* – его спектр

Восстановление истинного рельефа

Острие зонда АСМ имеет определенную геометрию. При сканировании контакт зонда с поверхностью может произойти не вершиной острия зонда, а его боковой поверхностью. Происходит изменение изгиба кантилевера, прибор регистрирует z -смещение сканера и переходит на следующую позицию. Координата рельефа z в данной точке

(x,y) оказывается завышенной, а результирующий профиль утолщен. Таким образом, получаемый в процессе сканирования рельеф содержит в себе истинный рельеф и форму зонда. Данный факт может быть формализован при помощи выражения математической морфологии – операции наращивания:

$$I = S \oplus P, \quad (4.6)$$

где I – результат сканирования; S – истинный рельеф; P – форма зонда. Схематично касания зондом некоторого профиля рельефа представлены на рис. 4.13, а; наблюдаемый результат – на рис. 4.13, б (пунктиром отмечен истинный профиль). Как показывают эксперименты с калибровочными образцами, отличия наблюдаемой после сканирования геометрии рельефа от истинных размеров могут достигать 25% в латеральной плоскости [57].

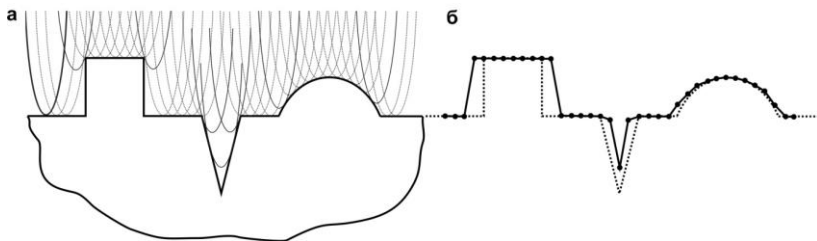


Рис. 4.13. АСМ-сканирование: а – прохождение зондом профиля рельефа; б – наблюдаемый результат

Если форма зонда известна, то истинный рельеф S может быть (частично) восстановлен при помощи математической морфологии [58]:

$$S = I \ominus P, \quad (4.7)$$

где I – полученное изображение; P – структурный элемент (в данном случае – форма зонда); \ominus – операция эрозии. В случае массива нулей и единиц эрозия заключается в обходе структурным элементом всех точек массива. Если в некоторой позиции каждая единичная точка структурного элемента совпадает с каждой единичной точкой массива,

то происходит логическое сложение центральных точек элемента и массива и результат помещается в выходной массив. В результате эрозии все объекты, меньшие P , стираются, большие объекты уменьшаются.

В случае рельефа поверхности структурный элемент приближается к сканированной поверхности в тех же точках x_u , но с обратной стороны (рис. 4.14а). Восстановленной точкой профиля в данной позиции (пустые маркеры на рис. 4.14а) будет относительная высота первого касания поверхности зонда с рельефом. Восстановленный профиль представлен на рис. 4.14б.

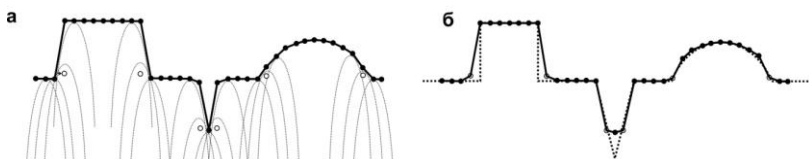


Рис. 4.14. Изображено: а – восстановление профиля рельефа; б – результат

Для восстановления рельефа поверхности необходимо знать геометрию зонда. В первом приближении можно использовать информацию, указываемую производителем, для аппроксимации геометрии зонда гиперboloидом или усеченным конусом, завершающимся полусферой.

Прямым методом получения информации о форме зонда является сканирующая электронная микроскопия. К сожалению, данный способ доступен далеко не всегда, кроме того, «плоское» СЭМ-изображение не дает полной информации о пространственной геометрии зонда. В связи с этим разработаны методы, позволяющие оценить состояние (степень износа острия) и геометрию зонда при помощи образцов с определенной структурой рельефа.

Одним из направлений является сканирование рельефа, чья структура точно известна. Так, Быковым с соавт. из компании НТ-МДТ [59] была предложена тестовая периодическая кремниевая решетка, состоящая из острых пиков высотой 0.3 – 0.7 мкм, расположенных с шагом 3 мкм; радиус острия пика ≤ 10 нм. Результатом сканирования одного такого пика является зеркально отраженное изображение зонда, а радиус острия на изображении является суммой радиусов пика и зонда. На рис. 4.15а представлено АСМ-изображение пиков калиб-

ровочной решетки *TGT1*, профиль одного из пиков показан на рис. 4.15б.

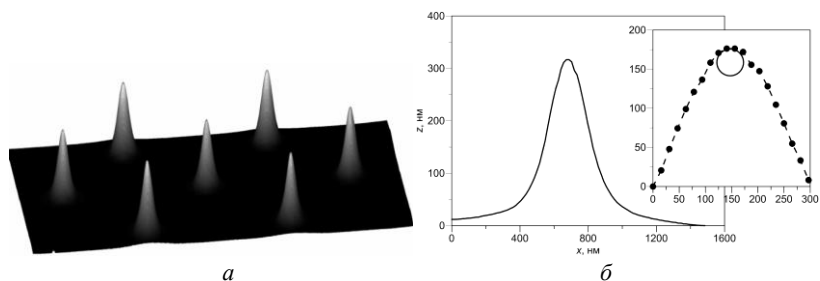


Рис. 4.15. АСМ-изображение: *a* – калибровочная решетка *TGT1*; *б* – профиль одного из пиков

Радиус окружности, вписанной в острие пика на рис. 4.15б, составил ~ 25 нм. Полагая, что истинный радиус пика – 10 нм, получим радиус острия зонда – 15 нм (указанный производителем радиус острия зонда – 6 нм). Данный пример демонстрирует неоднозначность точного определения размеров зонда: колебания истинных размеров калибровочных пиков существенно влияют на результат.

Существуют и другие тестовые структуры для определения формы зонда: прямоугольные выступы заданной ширины (10, 20, 60 нм) и зазора (20, 60 нм) высотой 20 нм [60], дырки с острыми краями [61], пленка пористого алюминия [62] – ячеистая структура с толщиной стенок < 5 нм; также могут применяться нанотрубки, коллоидные сферы и т.п.

Чем острее грани структуры, тем более точной будет информация о геометрии острия. Идеальной структурой для получения формы зонда является конус с малым углом при вершине. Каждая из решеток имеет свои преимущества: точность изготовления, острота пиков (стенок), полнота охвата геометрии зонда, простота восстановления геометрии.

Зная геометрию структурного элемента, форму зонда можно восстановить, используя операцию эрозии (4.7): в данном случае P – форма структурного элемента, S – искомая форма зонда.

Форма зонда может быть определена и без информации о калибровочном образце. Для этого подойдет любой жесткий материал с шероховатой поверхностью, содержащей острые грани или пики. В

этом случае используется метод слепого восстановления [63]. Согласно выражению (4.6) каждая точка АСМ-изображения содержит информацию об истинном рельефе и зонде, а возвышенности полученного рельефа S являются уширенной формой зонда. Идея слепого восстановления показана на рис. 4.16 на примере трех возвышенностей рельефа – геометрией зонда является область пересечения линий, ограничивающих возвышенности 1, 2, 3.



Рис. 4.16. Слепое восстановление формы зонда по трем возвышенностям рельефа

Данный метод чувствителен к шумам на АСМ-изображении, в частности, к резким всплескам высот. Поэтому перед применением слепого восстановления рекомендуется использование медианного фильтра.

Общим недостатком определения геометрии зонда на основе калибровочных образцов является вероятность того, что зонд может затупиться при сканировании жесткой поверхности. Отметим, что шаг сканирования должен быть меньше предполагаемого острия зонда.

Анализ высот рельефа

Одной из самых простых величин, дающих количественное представление о структуре рельефа, его неровностях, является шероховатость. Существует несколько мер шероховатости: наиболее распространенными являются средняя арифметическая шероховатость R_a и средняя квадратическая шероховатость R_{rms} :

$$R_a = \frac{1}{N \cdot M} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |z_{ij}|, \quad R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N \cdot M} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (z_{ij} - \langle z \rangle)^2},$$

где N, M – количество точек АСМ-изображения; z_{ij} – высота в данной точке; $\langle z \rangle = \frac{1}{N \cdot M} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M z_{ij}$ – средняя высота.

Для исследования шероховатости макроскопических областей на уровне микрон и миллиметров существуют ГОСТы и международные стандарты, регламентирующие порядок измерений. В случае АСМ при исследовании на микронном и субмикронном уровнях при разрешении в несколько нанометров таких стандартов не существует, и результаты измерений могут существенно зависеть от размеров рассматриваемой области. Определим шероховатость, принимая во внимание размер рассматриваемой области АСМ-изображения:

$$R_{rms}(s) = \sqrt{\frac{1}{n_s^2} \sum_{i=1}^{n_s} \sum_{j=1}^{n_s} (z_{ij} - \langle z \rangle_s)^2}, \quad (4.8)$$

где s – размер области АСМ-изображения $n_s \times n_s$ точек; z_{ij} – высоты, попавшие в данную область; $\langle z \rangle_s$ – средняя высота данной области. Таким образом, из АСМ-изображений выбираются области размером $s \times s$, в каждой из которых вычисляется $R_{rms}(s)$, а общая шероховатость области размером s есть среднее локальных шероховатостей: $\langle R_{rms} \rangle$.

На основе выражения (4.8) вычислим шероховатость полиуретановой пленки до и после обработки плазменной ионной имплантацией. Для вычисления шероховатости с каждого образца было получено по 5 изображений 30×30 мкм (1280×1280 точек в плоскости xu). Изображения поверхностей до и после обработки показаны на рис. 4.17а, б. На поверхности необработанного материала видны технологические царапины; в результате обработки на поверхности полимера образуется структура складок.

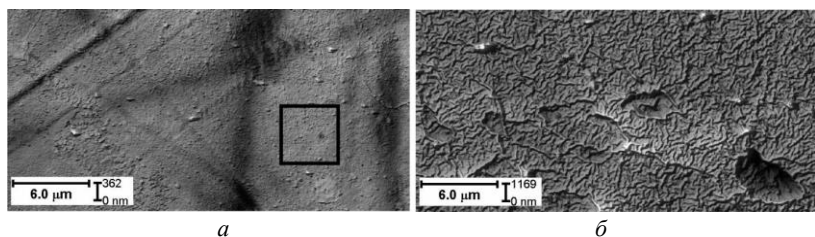


Рис. 4.17. АСМ-изображения полиуретана:
а – до ионно-плазменной обработки; *б* – после

При работе с такими представительными поверхностями (30x30 мкм) в область рассмотрения могут попадать участки, по сути не связанные с влиянием обработки на структуру покрытия, как то царапины, ямки и т.п. Поэтому дополнительно была рассчитана шероховатость для АСМ-изображений выбранных ровных участков поверхности размерами 5x5 мкм (512x512 точек) по 10 изображений для каждого материала. Один из таких участков показан рамкой на рис. 4.17а. Результаты вычисления шероховатости представлены на рис. 4.18.

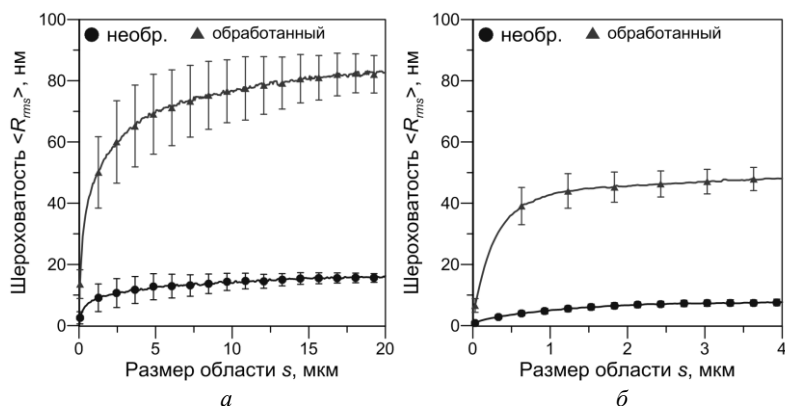


Рис. 4.18. Шероховатость поверхностей в зависимости от размеров области для АСМ-изображений: *а* – 30x30 мкм; *б* – 5x5 мкм

Из графиков на рис. 4.18 видно, что шероховатость асимптотически возрастает до некоторой величины. Количественно же результаты, полученные на представительных областях (рис. 4.18а), примерно в 2 раза превышают полученные на малых ровных участках (рис. 4.19б).

Это указывает на существенное влияние на шероховатость факторов, напрямую не связанных с обработкой поверхности: условия изготовления (отпечатки пресс-формы), транспортировки (следы от держателя или пинцета) и т.п.

При анализе высот также используются коэффициенты асимметрии и эксцесса. **Коэффициент асимметрии** γ_1 поверхности относительно среднего уровня равен:

$$\gamma_1 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (z_{ij} - \bar{z})^3}{N \cdot M \cdot R_{RMS}^3}.$$

Рельеф, в котором преобладают впадины, характеризуется как $\gamma_1 < 0$. Доминирование возвышенностей дает положительный коэффициент асимметрии.

Эксцесс γ_2 – мера остроты пиков поверхности выше и ниже среднего уровня:

$$\gamma_2 = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (z_{ij} - H_0)^4}{N \cdot M \cdot R_{RMS}^4} - 3.$$

Поверхность с большим количеством острых пиков характеризуется $\gamma_2 > 0$. Если в рельефе преобладают покатые бугорки, то $\gamma_2 < 0$. Для рельефа со случайным распределением высот $\gamma_2 = 0$. Чем выше по модулю значение эксцесса, тем большее число повторяющихся элементов содержит рельеф.

Рельеф поверхности может быть разбит на плоские пространственные элементы. **Распределение углов наклона** нормалей этих плоскостей в сферической системе координат служит источником информации о свойствах рельефа. Так, угол между нормалью к треугольнику и вертикальной осью (угол θ в сферической системе координат) отражает крутизну данной области рельефа – малые значения θ соответствуют участкам, близким к горизонтальным.

Дополнительные сведения о текстуре рельефа могут быть получены из анализа **кривой опорной поверхности** (*Bearing area curve*)

ВАС; также встречается под названием кривой Эббота – Файрстоуна (*Abbot – Firestone*). На некотором расстоянии от вершины рельефа проводится секущая плоскость (в случае отдельного профиля – линия) и определяется отношение площади материала, попавшего в сечение к общей площади (длине) сечения. Для профиля, показанного на рис. 4.19а: $BAC(z) = \Sigma L_i / L_x$. Типичный вид кривой показан на рис. 4.19б.

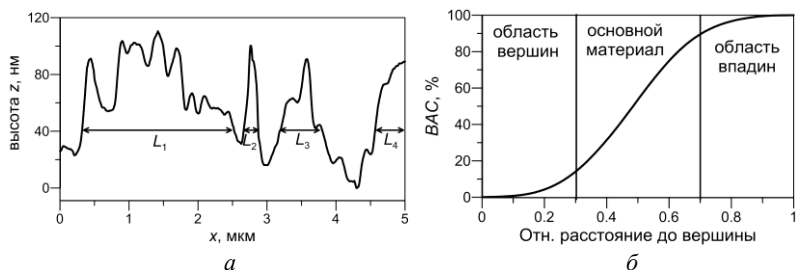


Рис. 4.19. Кривая опорной поверхности: а – профиль рельефа;
б – кривая опорной поверхности

В зависимости от расстояния до высоты выделяют три области кривой: вершины, впадины и основной материал. Значения по оси ординат отражают вклад этих областей в общий рельеф. Подробный анализ и интерпретацию кривых Эббота – Файрстоуна можно найти в литературе [64–66]. Обычно данные кривые используются при сравнении однотипных обработанных поверхностей, например, различные виды шлифовки одного и того же металла.

Дальнейшее рассмотрение характеристик рельефа продолжим на примере исследования зубной эмали до и после отбеливания. Для того чтобы исследовать одну и ту же область поверхности, на эмаль методом индентации были нанесены царапины (рис. 4.20).

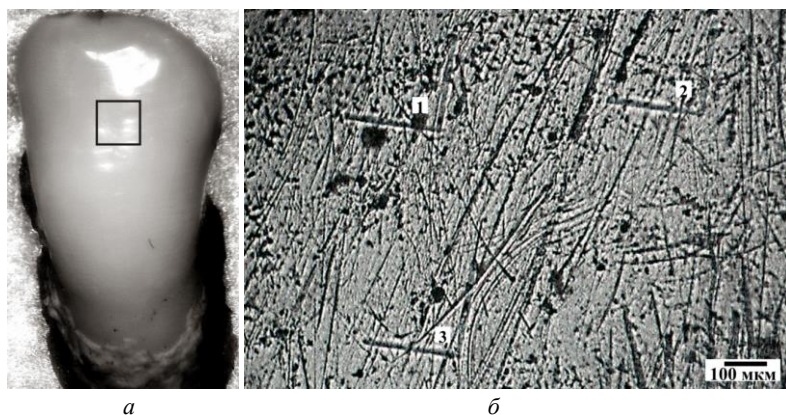


Рис. 4.20. Исследуемый зуб: *а* – область нанесения меток;
б – микрофотография поверхности эмали с тремя метками

После получения АСМ-изображений с неотбеленного зуба эмаль была отбелена еще пять раз. Наличие на поверхности меток позволило исследовать те же самые участки эмали до и после отбеливания (рис. 4.21).

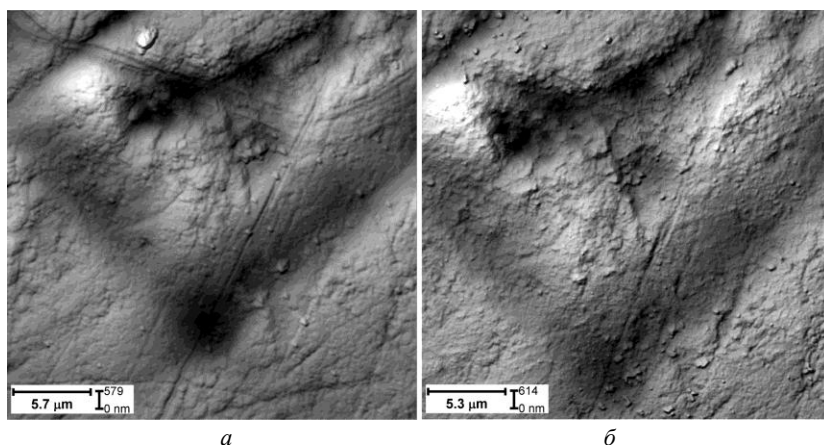


Рис. 4.21. АСМ-изображения участка зубной эмали с нанесенной \vee -меткой:
а – до отбеливания; *б* – после отбеливания

При анализе трехмерного микрорельефа поверхности важную роль играет физически оправданный выбор точки отчета – нулевой

высоты z_0 . В этом случае всё, что выше некоторого значения, будет считаться возвышенностью, ниже – низменностью. Простой выбор в качестве z_0 среднего арифметического высот рельефа может привести к неверным результатам. Так, если относительно гладкую поверхность пересекает глубокая трещина, то среднее значение высоты будет лежать ниже физически очевидного нулевого уровня, совпадающего с доминирующим плоским рельефом.

Частотные гистограммы высот изображений на рис. 4.21 показаны на рис. 4.22.

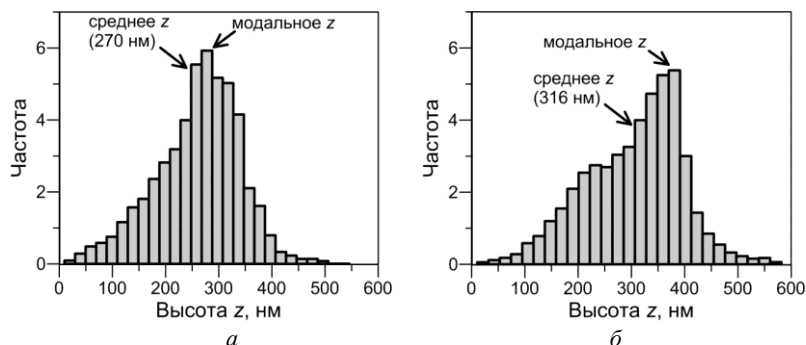


Рис. 4.22. Гистограммы распределения высот рельефа зуба (рис. 4.21):
a – до обработки; *б* – после обработки

По сравнению с неотбеленной поверхностью доля высот слева от максимума (модальное z) для обработанного зуба (рис. 4.22б) возросла, т.е. глубина впадин увеличилась. Приняв за нулевой уровень именно максимум распределения, а не среднее z , построим исходные изображения с указанием линий уровня и высот, т.е. так называемую карту зубной эмали (рис. 4.23).

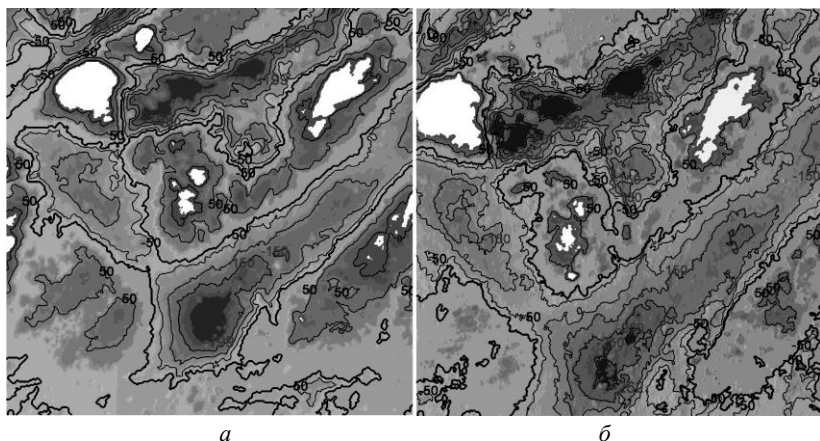


Рис. 4.23. Картография зубной эмали 30х30 мкм:
а – до отбеливания; *б* – после отбеливания

Возвышенные участки соответствуют более светлым оттенкам, низменности – темным. Нулевой уровень подчеркнут жирной черной линией, относительно него с шагом ± 50 нм отложены тонкие линии уровня. Экстремальные высоты отмечены маркерами, рядом с которыми приведено численное значение высоты (в нм). Некоторые линии уровня также снабжены подписями высот в нм.

Такой подход, названный картографическим [67], на подготовительном этапе анализа позволяет судить о структуре рельефа. В частности, в результате отбеливания «береговая линия» стала более изрезанной, впадины углубились, а возвышенности местами стерлись. Отбеливание сняло некоторый слой эмали. Если предположить, что эрозия поверхности идет по нормали, то величину стертого слоя эмали можно определить по ширине «береговой линии» характерных участков. Так, измерения показали, что пятикратное отбеливание истончило эмаль исследуемой области зуба на 2.4 мкм.

Для установления зависимостей между высотами рельефа могут использоваться корреляционные функции. **Функция корреляции высота-высота** $h(\Delta r)$ отражает масштаб и степень корреляции шероховатости поверхности. Для случая вдоль некоторой оси r :

$$h(\Delta r) = \langle (z(r) - z(r + \Delta r))^2 \rangle,$$

где Δr – расстояние между точками. Операция в фигурных скобках означает среднее арифметическое. Существует также функция автокорреляции, вычисляемая через произведение высот: $g(\Delta r) = \langle (z(r) \cdot z(r + \Delta r)) \rangle$.

На рис. 4.24 представлены графики двумерной функции корреляции (вид сверху) высота-высота для неотбеленной и отбеленной эмалей, изображения которой представлены на рис. 4.21.

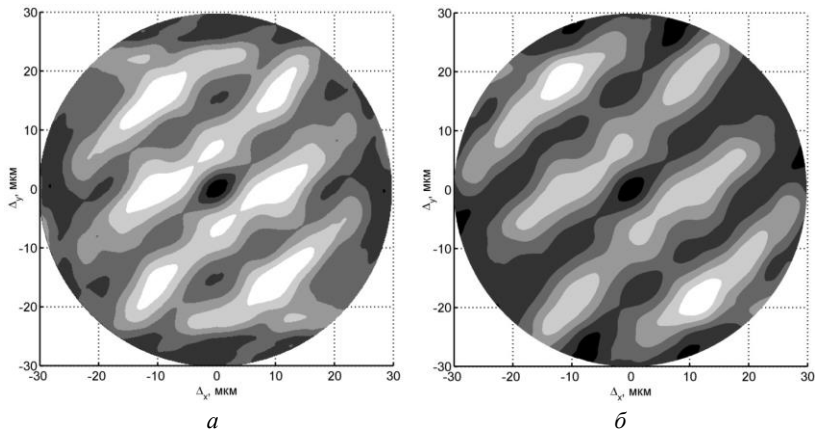


Рис. 4.24. Функция корреляции высота-высота структуры:
 a – неотбеленная эмаль; b – отбеленная эмаль

Темные области на рис. 4.24 соответствуют слабой корреляции высот; светлые – сильной. В процессе отбеливания корреляция высот поверхности эмали стала менее выраженной. В то же время усилилась осевая анизотропия топологических свойств рельефа.

На некотором масштабе функция корреляции $h(\Delta r)$ является самоподобной, т.е. имеется степенная зависимость $h(\Delta r)$. Для двумерного случая можно записать следующее выражение:

$$h = a \cdot \Delta r^{2H},$$

где $\Delta r = \sqrt{\Delta_x^2 + \Delta_y^2}$ (см. рис. 4.24); a – константа. Величину H называют **показателем Херста** – мера мультимасштабного (фрактального) самоподобия шероховатости [68, 69].

Понятие фрактальности было введено в 1975 г. французским ученым Бенуа Мандельбротом [70]. Как оказалось, многие составные части структур окружающего нас мира самоподобны объекту целиком, т.е. имеют общую природу: например, ветви дерева подобны всему дереву. Если таковая связь имеется, то такие структуры называют фрактальными, а величину, связывающую характеристики объекта и являющуюся неизменной, – фрактальной размерностью. Фрактальная размерность поверхности связана с показателем Херста: $D_2 = 3 - H$.

Для случайных процессов, например, для белого шума, $H = 0.5$. При $H > 0.5$ в последовательности поддерживается наблюдаемая тенденция (свойство персистентности): последующее приращение измеряемой величины, с большой вероятностью, будет следовать за предыдущим приращением, а уменьшение – за уменьшением. При $H < 0.5$ наблюдается обратная тенденция (свойство антиперсистентности): рост наблюдаемой величины, вероятно, сменится на убывание и наоборот. Зависимости $h(\Delta r)$ в двойных логарифмических координатах, а также аппроксимирующие их прямые показаны на рис. 4.25.

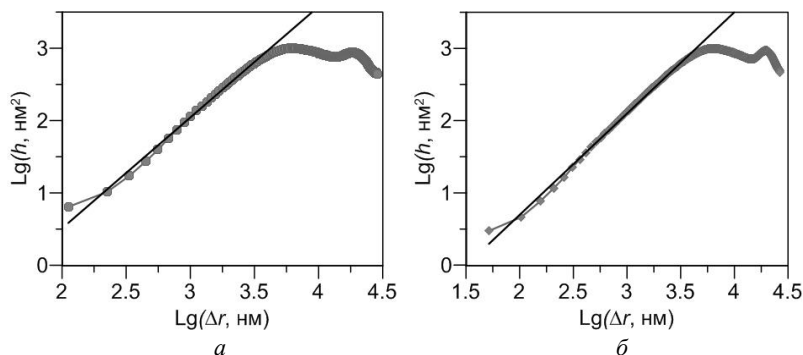


Рис. 4.25. Функция корреляции высота-высота в зависимости от расстояния между точками: a – неотбеленная эмаль; b – отбеленная эмаль

Полученные зависимости $h(\Delta r)$ хорошо аппроксимируются прямыми в двойных логарифмических координатах на масштабе от $10^{2.5}$ до $10^{3.5}$ нм (неотбеленная эмаль, рис. 4.25а) и от 10^2 до $10^{3.7}$ нм (отбе-

ленная эмаль, рис. 4.25б), т.е. структура поверхности на данных масштабах самоподобна. Угловые коэффициенты прямых на рис. 4.25 равны $2H$. Показатель Херста для неотбеленной эмали составил 0.767; для отбеленной – 0.701. Смещение этой величины к 0.5 указывает, что рельеф стал более хаотичен. Значения фрактальных размерностей D_2 составили 2.233 и 2.299 для необработанной и обработанной эмалей.

Анализировать самоподобие структуры можно также в терминах нормированного размаха R_s :

$$R_s = a(\Delta r)^H,$$

где $R_s = (\max\{z\} - \min\{z\})/\sigma_z$; σ_z – среднеквадратичное отклонение. Практически на изображении выбирают квадратные области размером Δr , в которых вычисляют σ_z и R_s . Полученные R_s осредняют и используют в дальнейшем при вычислении H . Далее Δr увеличивают и повторяют вычисления.

Скорость расчетов увеличивается, если вместо квадратной области использовать вертикальные или горизонтальные профили рельефа. В этом случае, однако, следует помнить о том, что свойства поверхности в различных направлениях могут различаться. Так, в работе Понсона и др. [71] показано, что поверхности сколов кремния и алюминия имеют ортотропию (с точки зрения функции корреляции) по отношению к направлению хода трещины.

Мультифрактальные свойства. Предположим, что и без того неровный рельеф покрыт сеткой некоторых дефектов и трещин. Шероховатость такой поверхности будет образована как шероховатостью самого рельефа, так и привнесенных в него изменений. Данная структура несет в себе скейлинговые (самоподобные на некотором масштабе) свойства, но уже мультифрактальные. Для характеристики таких объектов вводят обобщенные фрактальные размерности D_q и функцию мультифрактального спектра f [72].

Пусть рельеф разбит на $N(\varepsilon)$ квадратных ячеек со стороной ε ; $r_i(\varepsilon) = \sum_{kl} z_{kl}$ – накопленная флуктуация высоты относительно нулевого уровня в i -й ячейке. Введем обобщенную статистическую сумму:

$$Z(q, \varepsilon) = \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon),$$

где $p_i(\varepsilon) = r_i(\varepsilon) / \sum_{i=1}^N r_i(\varepsilon)$; показатель степени $-q \in (-\infty; +\infty)$. При больших положительных значениях q наибольший вклад в статистическую сумму вносят флуктуации высоты на большом масштабе рассмотрения; при $q < 0$ доминирующую роль играют отклонения высоты при малом размере ячейки. Таким образом,

$$Z(q, \varepsilon) \sim \varepsilon^{\tau(q)}.$$

Зная $\tau(q)$, обобщенные фрактальные размерности вычисляют следующим образом:

$$D_q = \tau / (q - 1).$$

Функция мультифрактального спектра имеет вид

$$f(\alpha(q)) = q\alpha - \tau,$$

где $\alpha = \frac{d\tau}{dq}$. Исходный мультифрактал можно представить как набор

монофракталов, каждый из которых характеризуется своей обобщенной фрактальной размерностью и относительным вкладом в общий спектр фрактальных размерностей (рис. 4.26).

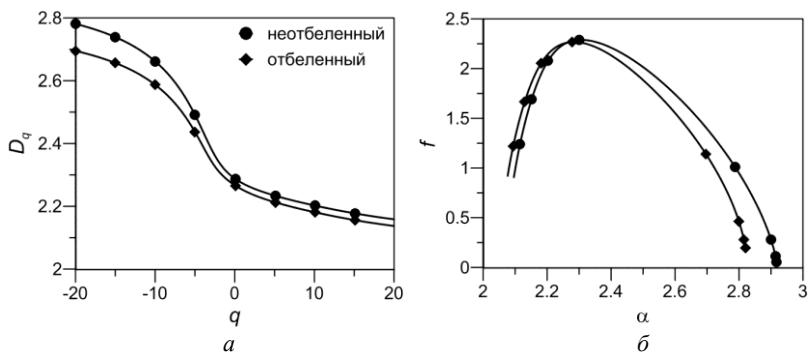


Рис. 4.26. Изображены графики: a – обобщенная фрактальная размерность; b – мультифрактальный спектр

Полученные результаты в первую очередь свидетельствуют о том, что структура зубной эмали является мультифрактальной: $D_q \neq \text{const}$, т.е. если поверхность является монофракталом, то $D_q(q)$ даст прямую линию.

Размерность поверхности фрактала-носителя, которую можно трактовать как характеристику «идеальной» поверхности эмали без дефектов и царапин: $D_0 \approx 2.3$ (близко к ранее полученным на основе показателя Херста D_2). Отбеливание вызвало изменения структуры эмали в области малых значений $p_i(\varepsilon)$: при $q < 0$ имеем различный набор D_q . Постепенно с увеличением q зависимости $D_q(q)$ сближаются. Это означает, что отбеливание вызвало существенные изменения в структуре эмали только на малом масштабе рассмотрения. Крупномасштабные фрактальные структуры остались практически без изменения. Можно провести аналогию с деревом – отбеливание, как садовник, подстригло маленькие веточки, не задев ствола и толстых ветвей. О таком «косметическом» выравнивании говорит и вид функции мультифрактального спектра (рис. 4.26б). Для $\alpha > 2.3$ кривая отбеленного зуба идет ниже неотбеленного, т.е. доля монофракталов, связанных с флуктуацией высоты на малом масштабе рассмотрения, уменьшается тем сильнее, чем меньше размер ячейки ε .

Важно отметить, что перед анализом мультифрактальности необходимо убедиться в наличии «простых» фрактальных свойств у исследуемой поверхности.

Сегментация рельефа и анализ отдельных участков

Часто возникает ситуация, когда необходимо получить информацию об отдельных участках рельефа: включения наполнителя в композите, кристаллические образования, трещины и т.п. В этих случаях необходимо выделить интересующие объекты, т.е. произвести сегментацию поверхности.

Одним из наиболее простых методов разделения поверхности является метод водораздела – поверхность «заливается водой» до определенного уровня z_0 . Далее все, что находится выше (или ниже) z_0 , отбрасывается и рассматривается только оставшаяся часть – островки (рис. 4.27). Выбор z_0 зависит от конкретной ситуации. Это может быть средняя либо модальная высота. Можно также разбить весь диапазон высот z на интервалы и для каждого интервала вычислить зависимости количества объектов $N(z)$, на которые распадается рельеф. За нулевой уровень в этом случае использовать высоту, при которой $N(z)$ максимально. Кроме $N(z)$ можно анализировать среднюю площадь объектов, их долю в общей области и т.п.

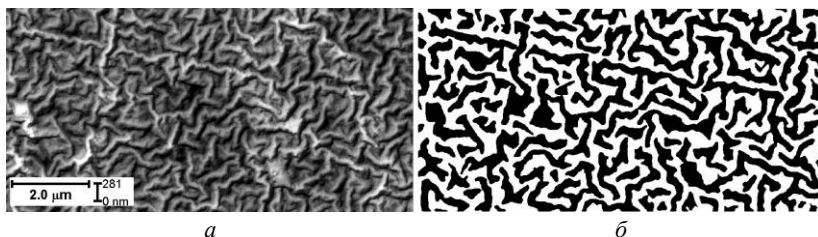


Рис. 4.27. Сегментация АСМ-изображения складчатой поверхности методом водораздела: *а* – исходный рельеф; *б* – силуэты выделенных объектов

Методы водораздела применяют для сегментации поверхностей, имеющих гладкий базовый уровень, т.е. без наклонов, впадин и возвышенностей (если последние не являются объектом анализа).

В тех случаях, когда рельеф неровный, возможно применение градиентных методов. Над изображением совершаются те или иные операции (обычно численное дифференцирование) для выделения резких перепадов высот – граней объектов. Примерами таких операций являются лапласиан либо фильтр Собеля (см. рис. 4.9в-г).

Для сегментации рельефа композита с зернистым наполнителем (например, резины, наполненной техническим углеродом – включениями размерами ~ 100 нм) можно предложить анализ линий уровня вокруг локальных максимумов рельефа, т.е. предполагаемых границ сегментов. Формально каждый сегмент является объемом, ограниченным сверху неровной поверхностью – куполом, а снизу плоским основанием – многоугольником (рис. 4.28а).

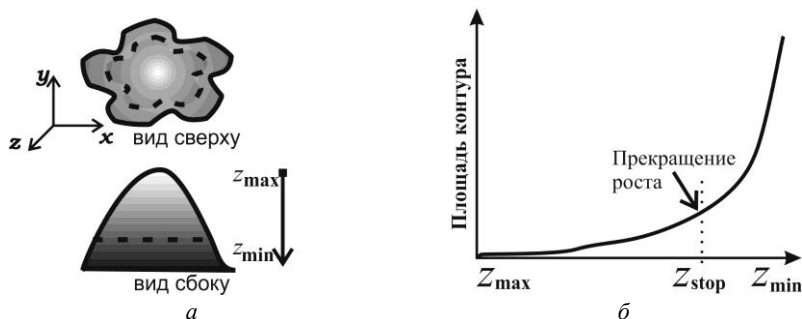


Рис. 4.28. Сегмент поверхности (а) и критерий прекращения роста (б) (штриховая линия на (а) – границы предыдущей итерации)

При смещении границ сегмента вниз площадь его основания A увеличивается (рис. 4.28б). В какой-то момент контур начинает охватывать территорию, ему не принадлежащую. Это отражается в резком возрастании площади по сравнению с предыдущей итерацией: $A_k > \xi_A A_{k-1}$, где ξ_A – константа > 1 . Данное условие является критерием остановки роста сегмента. Последовательный анализ линий уровня вокруг локальных максимумов продолжается до тех пор, пока не будет прекращен рост всех сегментов.

После того как рельеф сегментирован, необходимо проанализировать свойства получившихся объектов, каждый из которых является некоторой трехмерной поверхностью. Далее речь пойдет об исследовании проекций сегментов на горизонтальную плоскость. Полученные результаты могут быть легко обобщены и на трехмерный случай.

Существует несколько способов определения размера d фигуры. Может вычисляться как удвоенное среднее расстояние между геометрическим центром (центроида) фигуры и точками ее контура:

$d_1 = 2 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i$ (см. рис. 4.29) либо через размер описанного вокруг фигуры прямоугольника (или эллипса): $d_2 = (a + b) / 2$. Очевидно, что $d_1 \neq d_2$, поэтому при характеристике размеров следует всегда указывать, как была получена данная величина.

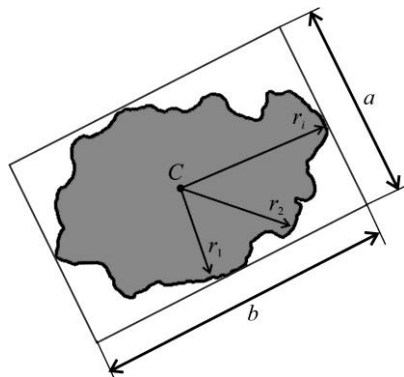


Рис. 4.29. Иллюстрация к определению размеров объекта

Если фигура достаточно симметричная и компактная, а центроида гарантированно лежит внутри контура, то размеры можно вычислять, используя d_1 . Для вытянутых и извилистых форм лучше пользоваться d_2 . Отношение b / a определяет степень вытянутости фигуры, т.е. аспектное соотношение.

Для оценки **компактности** фигуры существует ряд критериев [73], один из которых имеет вид $c = 2\sqrt{\pi A} / P$ (A , P – площадь и периметр фигуры). Это выражение показывает, насколько фигура отличается от круга. Чем меньше c , тем менее компактна форма (для круга $c \equiv 1$).

Разные по форме фигуры могут иметь одинаковую c . Для детального изучения формы может потребоваться анализ дополнительных параметров, например описанного вокруг фигуры многоугольника, показанного пунктиром на рис 4.30а. Введем **степень вогнутости фигуры**: $\gamma = A_c / A$, где A , A_c – площадь фигуры и описанного многоугольника соответственно. Для выпуклых фигур $A_c = A$ и $\gamma = 1$, чем более «вогнута» фигура, тем меньше γ .

Для того, чтобы оценить «шероховатость» контура фигуры, его **угловатость**, необходимо выбрать на контуре некоторое начало отсчета (т.О на рис. 4.30б) и, двигаясь по контуру, вычислять расстояния r_i до центра фигуры в зависимости от пройденной длины s контура [74]. Кроме s может также использоваться изменение полярного угла от 0 до 2π . Количество экстремумов на графике $r(s)$ связано с количеством углов фигуры. Для круга $r(s)$ – горизонтальная прямая, для четырехугольника – пилообразная кривая с четырьмя экстремумами.

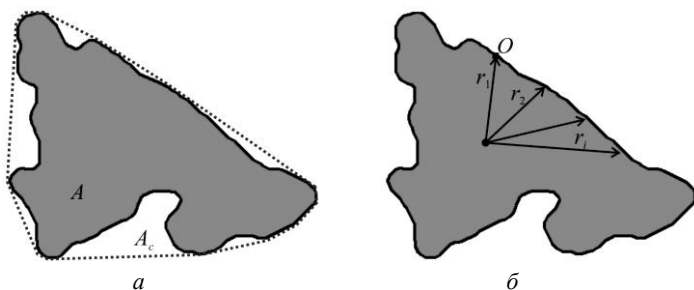


Рис. 4.30. Определение степени вогнутости (а) и угловатости (б) фигуры

Введем величину относительной угловатости: $\alpha = \frac{n_a + 1}{n_c + 1}$, где n_a ,

n_c – количество максимумов кривых $r(s)$ для исходной фигуры и описанного вокруг нее многоугольника. Примеры $r(s)$ для некоторой фигуры показаны на рис. 4.31а, б.

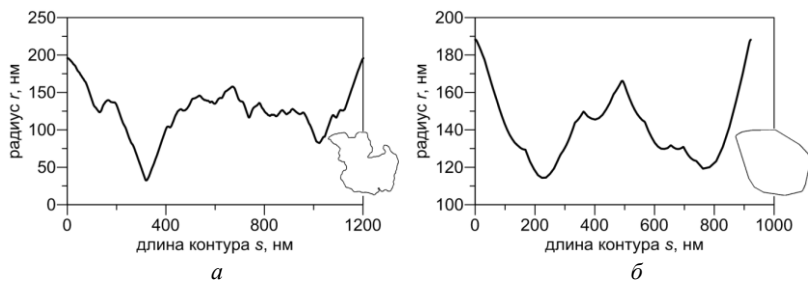


Рис. 4.31. Зависимости радиуса от положения на контуре: а – для некоторой фигуры; б – для описанного вокруг нее многоугольника (соответствующие контуры показаны в правых углах)

На рис. 4.32 показаны микрочастицы резинового гранулята, имеющие относительно ровные либо рваные края. Приведены параметры γ и α . В данном случае было установлено, что γ и α имеют функциональную зависимость от размеров частиц. Отметим, что можно двигаться дальше, извлекая полезную информацию из анализа производных dr/ds .

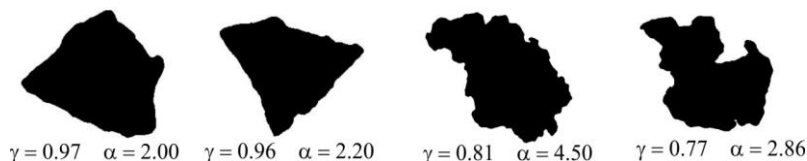


Рис. 4.32. Силуэты микрочастиц резинового гранулята с указанными параметрами α и γ

Периметры P_i и площади A_i сегментов могут быть связаны фрактальной зависимостью: $P_i = \mu_2 A_i^{D_p/2}$, где μ_2 – константа; D_p – **фрактальная размерность периметра**. Проверкой наличия фрактальной зависимости является хорошая аппроксимация набора значений (A_i, P_i) прямой в двойных логарифмических координатах: $\lg(P) = \lg\mu_2 + D_p/2 \cdot \lg A$. Если подобная зависимость существует, то говорят о самоподобии исследуемых объектов – схожести их свойств на рассматриваемом диапазоне размеров.

Если априори известно, что в материале присутствуют агрегаты, состоящие из сферических частиц, то, получив из АСМ-измерений характеристику D_p плоских силуэтов агрегатов, можно определить фрактальную размерность D_3 пространственной структуры [75]: $D_3 = -1.5D_p + 4.4$. Фрактальная размерность D_3 связывает количество частиц N и размер R пространственной структуры: $N = \mu_3 (R/R_p)^{D_3}$, где μ_3 – константа; R_p – размер сферической частицы.

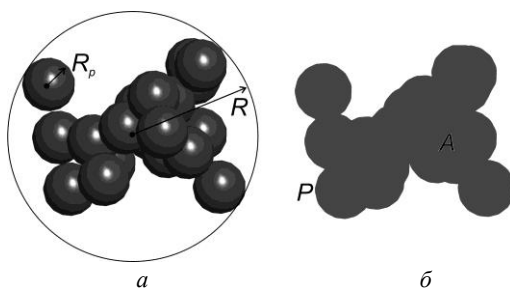


Рис. 4.33. Трехмерный агрегат частиц (а) и его силуэт (б)

Используя D_3 , можно реконструировать пространственную форму агрегатов наполнителя. Кроме того, обладая информацией о взаиморасположении включений, можно построить модель структуры композита в целом.

Для оценки взаиморасположения включений существует ряд критериев, одним из которых является **функция радиального распределения** $G(r)$. Она показывает, как изменяется плотность частиц в зависимости от расстояния r до выбранной частицы: $G(r) = \rho(r) / \rho_{all}$, где $\rho(r)$ – плотность частиц в кольцевой области от r до $r+dr$, окружающей данную частицу (см. рис. 4.34); ρ_{all} – плотность частиц во всей рассматриваемой области (например, на всем изображении); $\rho(r) = n(r) / S(r)$, где $n(r)$ – количество включений, центры которых попали в кольцо площадью $S(r)$.

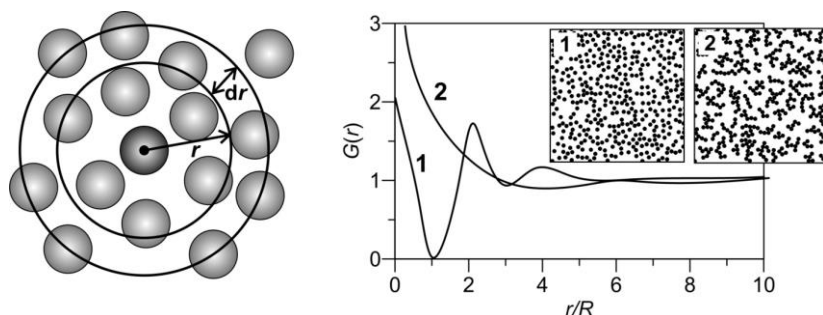


Рис. 4.34. Функция радиального распределения

Существует большое количество исследований [76–78], посвященных влиянию размеров включений, доли включений, их взаиморасположе-

ния на вид функции $G(r)$. При случайном расположении частиц $G(r)$ (график 1 на рис. 4.34) имеет несколько затухающих пиков; для кластерного расположения (случай 2 на рис. 4.34) $G(r)$ – убывающая кривая.

Использование радиальных критериев для анализа экспериментальных изображений затруднено ввиду ограниченного окна обзора: при анализе распределения вокруг одной центральной частицы максимальный радиус сферы не должен превышать половины стороны изображения. В этом случае, для сбора статистики о распределении частиц в реальных материалах с небольшой (~ 0.3 объемных долей) концентрацией наполнителя и структурными неоднородностями необходимо получать значительное количество изображений для анализа либо увеличивать размеры сканируемого изображения при сохранении постоянного разрешения, что не всегда целесообразно. Поэтому при анализе изображений удобно анализировать не круговые, а квадратные области. В этом случае всё изображение разбивается на квадратные участки заданного размера, в которых и вычисляются определенные характеристики. Примером такого подхода к анализу распределения включений является **индекс Моришиты** I_δ [79]:

$$I_\delta(q) = q \frac{\sum_{i=1}^q n_i(n_i - 1)}{N(N - 1)}.$$

В данном случае изображение разбивается на q квадратов (4, 9, 16...), включения заменяются точками, совпадающими с их центром, и вычисляется n_i – число точек в i -м квадрате; $N = \sum_{i=1}^q n_i$ – общее число включений. Типовые кривые $I_\delta(q)$ показаны на рис. 4.35.

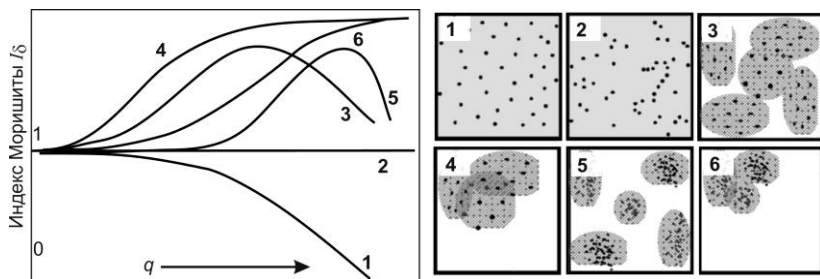


Рис. 4.35. Индекс Моришита: 1 – равномерное случайное распределение; 2 – случайное распределение Пуассона; 3...6 – различные случаи агломерации

Для оценки характера распределения может использоваться и расстояние между частицами. Величина, получившая название **индекса Эберхарда** [80], имеет вид

$$A = m \sum_{i=1}^m d_i^2 / \left(\sum_{i=1}^m d_i \right)^2 :$$

на изображении выбирается m случайных позиций O_i и определяется кратчайшее расстояние d_i от O_i до ближайшей частицы. В работе [80] приводятся контрольные значения A для кластерного или случайного распределения при различных m и уровнях статистической значимости α . Так, для $m = 1000$ и $\alpha = 0.005$ случайному распределению соответствует $A = 1.2426$, кластерному – $A = 1.3059$.

Дополнительную информацию о характере взаимодействия частиц можно получить из **индекса отталкивания Оно** [81]. Он оценивает критическое расстояние, на котором частицы могут взаимодействовать друг с другом под действием сил притяжения либо отталкивания. Индекс Оно определяется как отношение распределения Пуассона, построенного при взятом из эксперимента среднем, к наблюдаемому распределению ближайших расстояний между частицами.

Существующие критерии оценки взаиморасположения частиц на плоскости либо в пространстве, такие как функция радиального распределения, индекс Моришита и т.п., могут дать некоторое представление о взаиморасположении наполнителя в материале, но слабо учитывают размеры включений. Представим, что квадратная область заполнена непересекающимися кругами (аналог наполнителя). Изме-

няя размеры (некоторых) кругов при сохранении координат их центров, варьируем концентрацию наполнителя в отдельных участках области. Вычисленные же функции распределения для различных случаев будут одними и теми же, т.к. при расчете они используют только центры включений.

Для учета размерных эффектов случайным образом выберем из сегментированного изображения m квадратных областей размером s и для каждого из них вычислим долю занятой площади:

$$\phi_i^*(s) = A_i(s) / s^2,$$

где A_i – площадь, занятая сегментами в i -м квадрате размера s . Введем **показатель неоднородности**

$$J(s) = \frac{\min(\langle \phi_i^*(s) \rangle) + \max(\langle \phi_i^*(s) \rangle)}{2\langle \phi_i^*(s) \rangle},$$

где ϕ_{\max}^* – доля занятой площади при максимальном размере окна s .

При малых s в окно попадают области как с высоким, так и низким содержанием сегментов. С увеличением s $\min \phi_i^*(s) \rightarrow \max \phi_i^*(s) \rightarrow \langle \phi_i^*(s) \rangle$ и $J(s) \rightarrow 1$. Размер $s \equiv s^*$, при котором $J(s^*) \approx 1$, считаем критическим размером, начиная с которого распределение сегментов (т.е. наполнителя в материале) однородно. Величину s^* назовем размером неоднородности. То есть в любой из выбранных областей размером $\geq s^*$ доля сегментов (наполнителя), в среднем, одна и та же. И наоборот: области размером $< s^*$ могут содержать как высокую, так и низкую концентрацию наполнителя.

Очевидно, что чем меньше s^* , т.е. однороднее распределен наполнитель, тем лучшими будут эксплуатационные характеристики материала. Например, в случае наполненной резины более однородное распределение наполнителя ведет к увеличению сопротивления износу при трении о жесткую поверхность.

При приближении s к размеру стороны изображения L достоверность определения s^* снижается: $J(L) \equiv 1$. Граница достоверного определения s^* : $0.5L$. Так как с каждого материала обычно получают

несколько изображений поверхности, то для повышения точности $J(s)$ вычисляется в случайно выбранном окне $s \times s$ случайно взятого изображения.

Однородность наполнителя может быть также оценена при помощи коэффициента вариации

$$V(s) = \frac{std(\phi_i^*(s))}{\langle \phi_i^*(s) \rangle},$$

где $std()$ – среднее квадратичное отклонение. Кривые $V(s)$ представляют собой асимптотически убывающие функции, сравнительный вид которых позволяет оценить однородность концентрации наполнителя.

На рисунке далее представлены АСМ-изображения наполненной резины с временем перемешивания наполнителя и полимера 330 с (рис. 4.36а) и 250 с (рис. 4.36б).

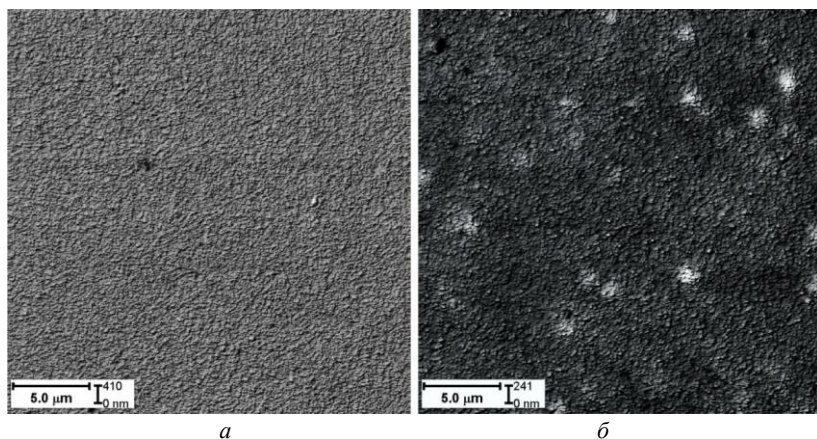


Рис. 4.36. АСМ-изображения наполненной резины с временем смешивания:
а – 330 с; б – 250 с

Неровности рельефа (рис. 4.36) соответствуют агрегатам наполнителя. В материале с меньшим временем смешивания видны также крупные включения – агломераты непромешанного наполнителя (светлые пятна на рис. 4.36б). Результат сегментации изображений на рис. 4.36 представлен на рис. 4.37.

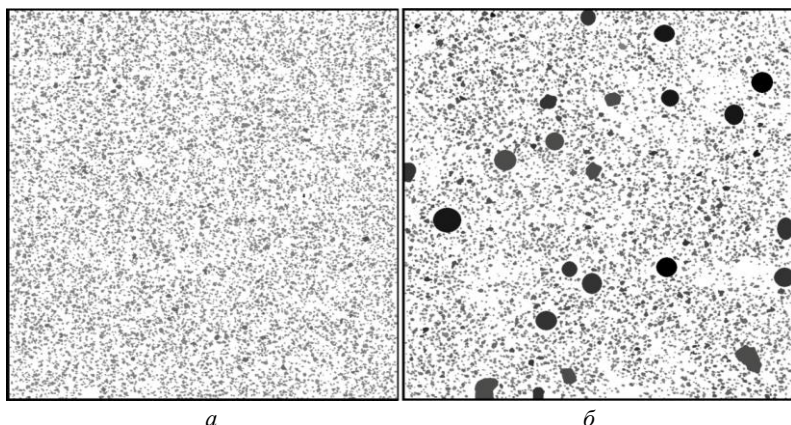


Рис. 4.37. Результат сегментации изображений на рис. 4.36

Выделенные сегменты соответствуют агрегатам либо агломератам наполнителя. Показатель неоднородности $J(s)$ и коэффициент вариации $V(s)$ для сегментированных изображений данных материалов показан на рис. 4.38.

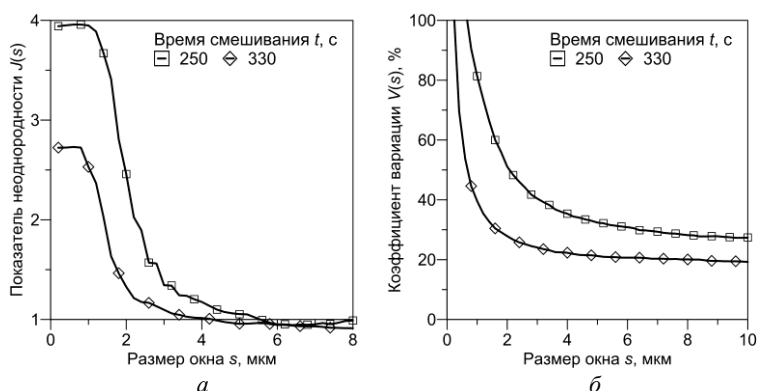


Рис. 4.38. Показатель неоднородности (а) и коэффициент вариации (б) для изображений материалов, показанных на рис. 4.37

Допустим, что однородная структура достигается при $J(s) = 1$, тогда получим, что критический размер s^* неоднородного распределения наполнителя в материалах составляет 4 и 6 мкм для времени смешива-

ния 330 и 250 с соответственно. То есть при $s > s^*$ распределение наполнителя можно считать однородным. Коэффициент вариации для данных материалов (рис. 4.38б) также коррелирует с временем смешивания.

Кроме изложенных характеристик в литературе можно найти и множество других параметров, характеризующих форму и распределение объектов (координационное число – число ближайших соседей, многоугольник Вороного, распределение расстояний между объектами и т.д.). Эффективность их применения зависит от приложения.

5. КАЛИБРОВКА ЗОНДА

Геометрия острия зонда (обычно радиус закругления R) и жесткость k кантилевера являются важными параметрами, без знания которых невозможна расшифровка силовых кривых. Производители зондов указывают номинальные R и k , однако истинные значения для конкретного зонда могут существенно различаться, в особенности, если речь идет о жесткости.

Любое АСМ-изображение является сверткой истинного рельефа поверхности и геометрии острия зонда. Поэтому для проведения точных метрологических экспериментов по измерению размеров необходима информация о форме кончика зонда.

Форма острия может быть получена либо из исследования поверхности калибровочных образцов, размеры особенностей рельефа которых четко определены, или применением метода слепой оценки к изображению поверхности любого жесткого материала. Подробно об этом см. в разделе «Обработка и анализ изображений».

Определение жесткости кантилевера

Изгиб кантилевера, который регистрируется отклонением пятна лазера на фотодетекторе, измеряется в единицах напряжения (вольтах). Перед началом количественных механических испытаний необходимо откалибровать чувствительность прибора – установить, скольким нанометрам изгиба кантилевера соответствует изменение показаний в вольтах.

Для калибровки необходимо получить кривую силовых взаимодействий зонда с жестким образцом, глубина индентации которого данным зондом равна нулю. В этом случае зонд не деформирует образец, и перемещение основания кантилевера z (в нанометрах) соответствует изменению изгиба (в вольтах). Чувствительность s определяется наклоном кривой $d(z)$ на участке $d > 0$ (рис. 5.1):

$$s = \Delta z / \Delta d.$$

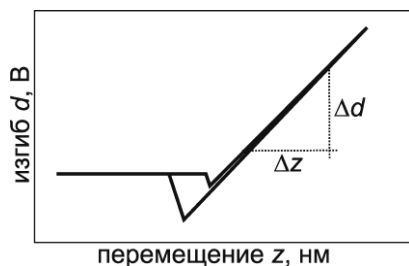


Рис. 5.1. Иллюстрация к определению чувствительности зонда

Для определения механических свойств материала необходимо знать жесткость k зонда. Выделяют три группы методов определения жесткости кантилевера: 1) геометрические (размерные) методы. Вычисление жесткости базируется на известной геометрии и свойствах материала кантилевера; 2) статические силовые методы основаны на нагружении зонда постоянной силой или массой; 3) динамические силовые методы. Жесткость определяется путем анализа свободных или вынужденных колебаний кантилевера.

Геометрические (dimensional) методы. Для прямоугольного кантилевера малое вертикальное отклонение d конца кантилевера может быть записано в виде

$$z = \frac{L^3 F_z}{3EI},$$

где L – длина кантилевера; $F_z = kd$ – приложенная сила; E – модуль Юнга материала зонда (свойства основных материалов зондов представлены в таблице главы «Принцип работы»); I – момент инерции поперечного сечения относительно оси, проходящей через центр тяжести параллельно основаниям (рис. 5.2).

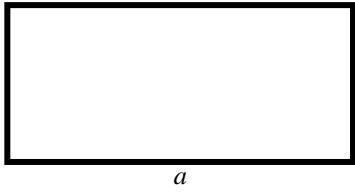
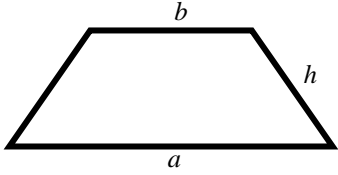
	$I = \frac{ah^3}{12}$
	$I = \frac{h^3(a^2 + 4ab + b^2)}{36(a + b)}$

Рис. 5.2. Моменты инерции для прямоугольного и трапецевидного сечений

Отсюда

$$k = \frac{3EI}{L^3}. \quad (5.1)$$

Расчет данным способом не учитывает изгиба в поперечном сечении кантилевера. Выражение (5.1) справедливо для $L \gg a$. На практике достаточно $L > 3a$ [82]. Следует учитывать, что наличие отражающего покрытия на кантилевере влияет на его упругий модуль.

В (5.1) присутствует толщина кантилевера h , точно измерить которую можно при помощи электронной микроскопии, что не всегда выполнимо. Следующий метод [83] позволяет определить жесткость кантилевера, зная его размеры в плоскости, резонансную частоту колебаний, а также плотность материала зонда. Для прямоугольного кантилевера в вакууме резонансная частота может быть записана в виде

$$\nu_v = \frac{a_1^2}{2\pi\sqrt{12}} \sqrt{\frac{Eh^2}{L^4\rho}}, \quad (5.2)$$

где $a_1 = 1.8751$ – константа; ρ – плотность кантилевера. Подставляя (5.1) в (5.2) получаем

$$k = \frac{16a}{a_1^6 \sqrt{E}} (Lv_v \pi \sqrt{3\rho})^3. \quad (5.3)$$

Следует отметить, что выражение (5.3) справедливо для резонансных частот в вакууме. При измерении в воздушной среде частота снижается с 0.6 до 2% для прямоугольных кантилеверов. Погрешность зависит от геометрии и материала зонда.

Размерные методы определения жесткости прямоугольного кантилевера просты в применении (для V-образных кантилеверов таких простых решений не существует). Однако точное определение свойств материала зонда затруднено. Кроме этого, на поверхности большинства кантилеверов имеется покрытие, толщина которого неизвестна. Таким образом, и без того в приближенное определение плотности материала зонда вносится еще большая погрешность.

Статические силовые методы. Данная группа методов основана на приложении известной силы (или массы) к кантилеверу и измерении его отклонения от положения равновесия.

Под действием прикрепленной массы m зонд изгибается на величину d . Тогда жесткость находится из выражения

$$k = mg / d ,$$

где g – ускорение свободного падения. В качестве массы используют калибровочные сферы микронных размеров.

Другим методом является силовое взаимодействие исследуемого кантилевера с эталонным, жесткость которого известна (рис. 5.3). Эталонные кантилеверы изготавливают с точно контролируемыми параметрами специально для калибровки обычных зондов.

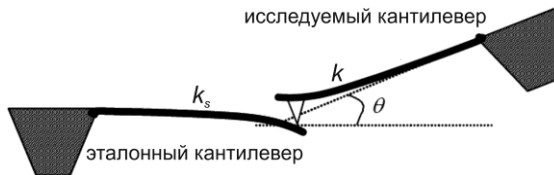


Рис. 5.3. Определение жесткости с использованием эталонного кантилевера

С силовой кривой взаимодействия исследуемого кантилевера с эталонным снимается чувствительность s_c и вычисляется жесткость:

$$k = k_s \frac{s - s_c}{s_c \cos \theta},$$

где k_s – жесткость эталонного кантилевера; s – чувствительность исследуемого зонда по отношению к твердой поверхности. Чтобы отклонение эталонного кантилевера не доминировало при вычислении k , необходимо выполнение условия: $0.3k_s < k < 3k_s$.

Группа **динамических силовых методов** основана на измерении жесткости кантилевера при помощи его резонансных характеристик.

Кливленд с соавт. предложили метод, основанный на изменении резонансной частоты колебаний при добавлении на кантилевер добавочной массы M [84]. Впоследствии этот подход получил название «метод Кливленда». Резонансная частота первой колебательной моды может быть записана как

$$\nu^2 = \frac{k}{4\pi^2(M + m^*)},$$

где m^* – эффективная масса кантилевера; $m^* = \frac{33}{140}m$ (m – масса кантилевера прямоугольного сечения). Отсюда

$$M = \frac{k}{(2\pi\nu)^2} - m^*. \quad (5.4)$$

Зависимость $M\left(\frac{1}{\nu^2}\right)$ дает прямую линию, ее угол наклона и определяет жесткость кантилевера k .

В случае осцилляции без добавочной массы выражение (5.4) принимает вид

$$m^* = \frac{k}{(2\pi\nu_0)^2}. \quad (5.5)$$

Подставляя (5.5) в (5.4), получаем выражение для k при некоторой добавочной массе M и соответствующей ей частоте ν :

$$k = \frac{M4\pi^2}{\nu_0^2 - \nu^2} (\nu\nu_0)^2.$$

На практике в качестве масс используют калиброванные сферы (вольфрам, золото) радиусом 7–50 мкм, помещая их при помощи микропипетки либо просто опуская кантилевер на поверхность, содержащую частицу, до их взаимного контакта. Как правило, сфера прилипает к внутренней стороне кантилевера и держится там достаточное время без применения клея. Резонансные колебания с достаточной амплитудой позволяют сбросить частицу.

Существенное влияние на результаты оказывает позиционирование массы относительно конца балки. В этом случае вводят поправку при вычислении k :

$$k = k^* \left(\frac{L - \Delta L}{L} \right)^3,$$

где k^* – измеренная жесткость; ΔL – расстояние от кончика кантилевера до места крепления сферы. Еще одним узким местом данного метода служит измерение массы частицы. Обычно частицы полагают сферическими, измеряя их диаметр в оптический микроскоп, а затем, зная плотность вещества, переходят к массе. Однако частицы не являются идеальными сферами. Для повышения точности используют средний геометрический диаметр $d = \sqrt{d_1 d_2}$, где d_1 , d_2 – ортогональные размеры частицы; либо для точного определения геометрии частицы используют электронный микроскоп, что превращает процесс вычисления жесткости кантилевера в довольно трудоемкую процедуру.

Данный метод интересен, поскольку позволяет использовать АСМ как весы, при помощи выражения (4) измеряя неизвестную массу M частицы на заранее откалиброванном кантилевере.

Согласно методу, предложенному Садером [85], жесткость кантилевера, осциллирующего в жидкости или газе с частотой ν и добротностью Q , может быть вычислена как

$$k = 0.1906\rho(a2\pi\nu)^2 LQ\Gamma_i(\text{Re}), \quad (5.6)$$

где число Рейнольдса: $\text{Re} = \frac{2\pi\rho_1\nu a^2}{4\eta_1}$; ρ_1 – плотность жидкости или

газа; η_1 – динамическая вязкость среды; Γ_i – мнимая часть гидродинамической функции [85]. Вычисление жесткости по выражению (6) сопряжено с привлечением сложного математического аппарата. Для облегчения расчетов Садером было разработано Java-приложение, доступное в Интернете [86].

Следующий метод, предложенный Хюттером и Бекхефером [87], основан на связи свободного теплового колебания кантилевера с его энергией:

$$k < d^2 > = k_B T,$$

где $< d^2 >$ – квадрат среднего перемещения кончика кантилевера; k_B – постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – абсолютная температура окружающей среды.

Для определения $< d >$ необходимо найти спектральную плотность мощности амплитуды тепловых колебаний кантилевера. Площадь под пиком, соответствующим первой колебательной частоте, даст искомую амплитуду колебаний.

6. ШУМЫ И АРТЕФАКТЫ АСМ-ИЗМЕРЕНИЙ

Артефакты изображений

В повседневной практике наиболее часто встречаются артефакты, связанные с неправильной настройкой обратной связи, режимом работы, выбором зонда или особенностями его острия.

На рис. 6.1 представлены сканирование калибровочного образца с канавками и результат сканирования (направление сканирования – вдоль оси x , т.е. ортогонально канавкам).

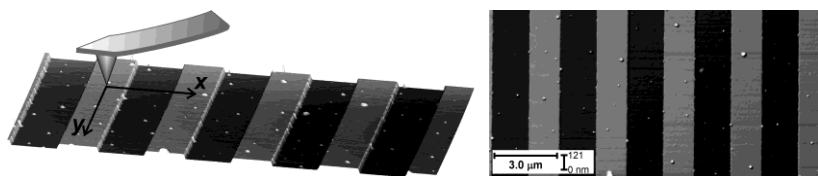


Рис. 6.1. Сканирование калибровочного образца с канавками

При оптимальном выборе скорости сканирования и настроек обратной связи прямой и обратный ходы совпадают (рис. 6.2а).

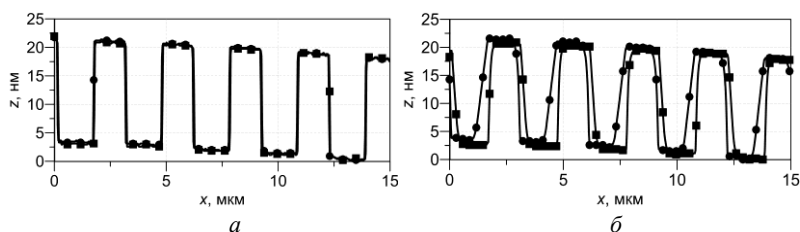


Рис. 6.2. Прямой и обратный ходы: *а* – оптимальный выбор настроек;
б – неверный выбор настроек

При несовпадении профилей сканирования прямого и обратного направлений (рис. 6.2б) на изображении рельефа (и фазового контраста при сканировании в полуконтактном режиме) появляются «тени» в

направлении сканирования (рис. 6.3а) – зонд не успевает корректно обойти неровности рельефа. В этом случае необходимо понизить скорость сканирования и/или увеличить параметры обратной связи.

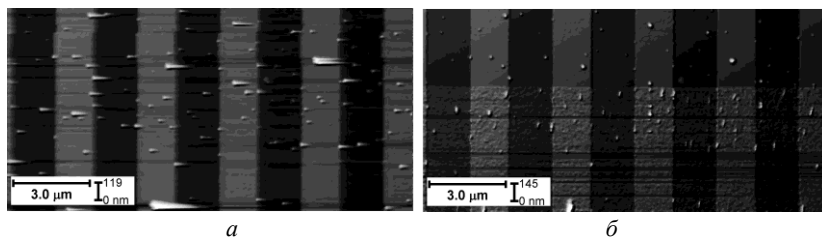


Рис. 6.3. Сканирование калибровочного образца:
а – результат низких параметров обратной связи; б – высоких

При слишком высоких параметрах обратной связи каждая мелкая шероховатость воспринимается прибором как существенная неровность и на изображении появляются шумы и резкие всплески высот (рис. 6.3б).

Если изображение выглядит нечетким (рис. 6.4а), а прямой и обратный ходы не совпадают, то это указывает на то, что при приближении зонда к поверхности произошло ложное срабатывание близости поверхности. На самом же деле сканирование проходит вне контакта с образцом. В этом случае необходимо изменить настройки прибора и/или использовать более жесткий зонд. Истинный рельеф поверхности показан на рис. 6.4б (изображение более четкое, различимы мелкие детали рельефа).

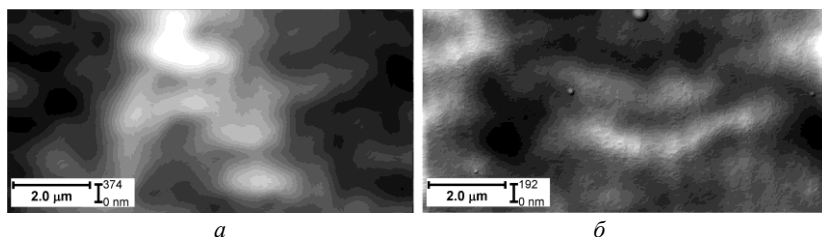


Рис. 6.4. Поверхность полиэтилена: а – сканирование без контакта зонда с образцом; б – истинный рельеф

Если поверхность образца существенно неровная и/или содержит области, недоступные острию зонда, то на изображении появля-

ются гладкие участки. Контакт острия с поверхностью в этих местах отсутствует (рис. 6.5).

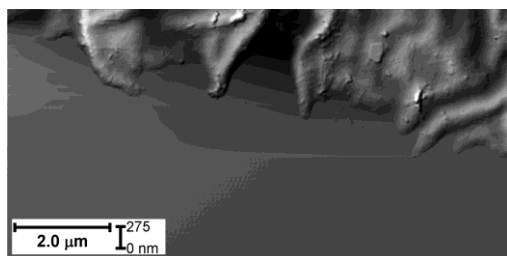


Рис. 6.5. Потеря контакта зонда с поверхностью

Появление на АСМ-изображении однотипных следов-отпечатков (рис. 6.6) свидетельствует о дефектах зонда: двойная вершина, тупое острие, прилипшие к острию зонда микрочастицы и т.п.

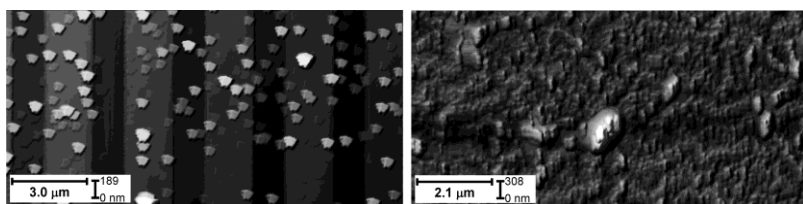


Рис. 6.6. АСМ-изображения, полученные зондом с испорченным острием

Более точно установить характер повреждения зонда можно при помощи калибровочных образцов, рельеф которых известен.

Артефакты механических испытаний

Неупругие взаимодействия зонд–образец, а также неровности рельефа искажают результаты механических испытаний при интерпретации с использованием моделей контакта сферы (или другого тела) с плоской поверхностью.

Поверхность в зоне индентации должна быть как можно более плоской (ортогональной к ходу зонда по оси z) и менее шероховатой. В противном случае нарушается гипотеза, заложенная в модели, согласно которой область контакта является сплошным кругом. При ин-

дентации наклонных поверхностей возможно проскальзывание зонда; шероховатых – смятие либо хрупкое разрушение рыхлой структуры поверхности. Это ведет к завышению глубины индентирования и, следовательно, к занижению модуля.

Шероховатость рельефа существенно влияет на точность измерения адгезии методами АСМ [88]. Рядом авторов [89–91] были предложены корректирующие зависимости.

Адгезия зонда к поверхности подвержена влиянию шероховатости рельефа и локального наклона поверхности. На рис. 6.7, а показан рельеф поверхности полиуретана с напыленным слоем углеродного покрытия. В результате неоднородного теплового расширения-сжатия на поверхности материала образовалась складчатая структура. Сопутствующие исследования установили однородность покрытия. Тем не менее на гистограмме распределения силы адгезии зонда к материалу (вставка на рис. 6.7б) наблюдаются два пика – в окрестности 1 и 4 нН. Далее установим причину их появления.

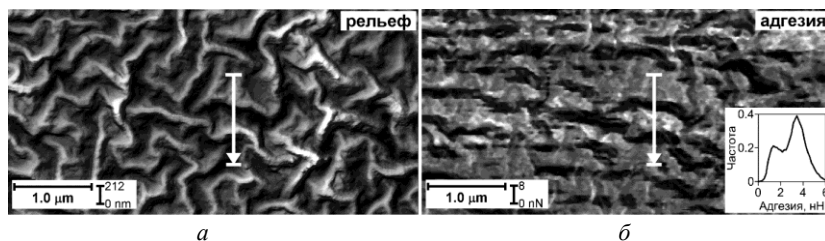


Рис. 6.7. АСМ-изображение однородной складчатой поверхности:
а – рельеф; б – карта адгезии

На рис. 6.8 показан профиль рельефа и соответствующая ему адгезия зонда к материалу. Как видно, профиль адгезии качественно, с некоторым смещением, повторяет неровности рельефа.

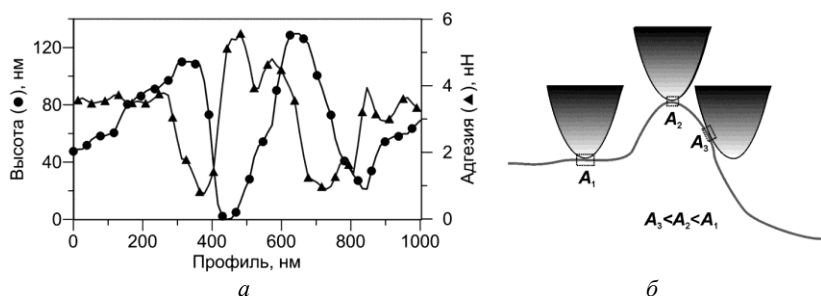


Рис. 6.8. Изображено: *а* – профиль рельефа и соответствующая ему адгезия; *б* – иллюстрация адгезии зонда в различных точках поверхности

При плавном изменении высоты (начальный участок профиля до 300 нм на рис. 6.8, а) адгезия между зондом и образцом постоянна. При резких изменениях высоты площадь контакта острия зонда с поверхностью уменьшается, и адгезия падает (см. рис. 6.8б). Смещение профиля адгезии относительно максимумов высоты, по всей видимости, связано как раз с тем, что в острых вершинах рельефа происходит касанием кончика зонда вершины рельефа, т.е. площадь контакта зонда с поверхностью незначительна. Кроме этого определенную роль играют направление сканирования и несимметричность геометрии зонда.

Распределение углов наклона нормалей к поверхности (θ в сферической системе координат) показано на рис. 6.9. Малые значения θ соответствуют участкам, близким к горизонтальным. Светлые участки соответствуют большим θ , т.е. резким перепадам высот.

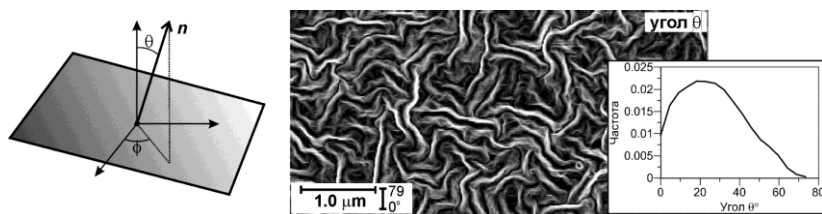


Рис. 6.9. Распределение углов наклона нормалей к поверхности

Средние значения адгезии в зависимости от вертикального угла наклона данной области показаны на рис. 6.10.

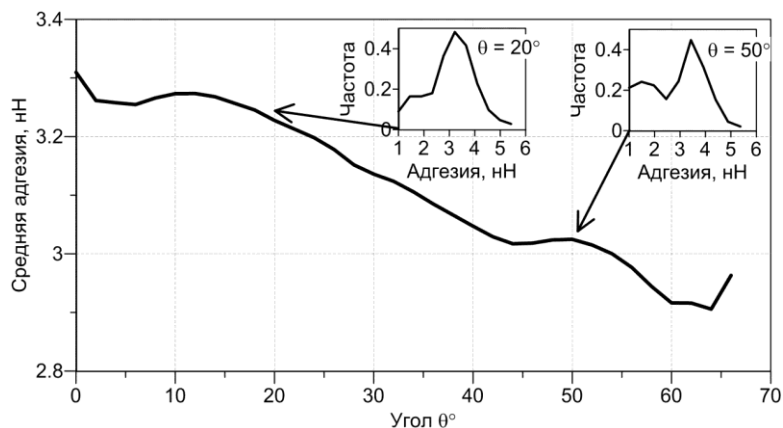


Рис. 6.10. Средняя адгезия зонда к поверхности в зависимости от вертикального угла наклона (вставками показаны распределения адгезии при углах 20 и 50°)

Как видно, при локальном наклоне $< 20^\circ$ средняя адгезия изменяется слабо. С увеличением крутизны рельефа средняя адгезия уменьшается, а на графике распределения (см. вставки на рис. 6.10) появляется выраженный второй пик в области малых значений. Приведенные результаты указывают на то, что результаты измерений адгезионных взаимодействий между зондом и поверхностью в областях резких перепадов высот неоднозначны и их количественный анализ затруднен.

7. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. В чем принципиальное отличие оптической от зондовой сканирующей микроскопии?
2. Какие виды зондовой микроскопии вы знаете?
3. Перечислите основные компоненты атомно-силового микроскопа?
4. В чем преимущества и недостатки туннельной микроскопии?
5. Перечислите основные режимы работы атомно-силового микроскопа.
6. Какую информацию, кроме рельефа поверхности, способен получать атомно-силовой микроскоп?
7. Каким образом происходит сканирование поверхности в полуконтактном режиме?
8. Назовите основные параметры зонда, их влияние на результаты?
9. Какими простейшими моделями можно описать полуконтактный режим работы зонда?
10. Перечислите модели упругого механического взаимодействия зонда с образцом.
11. В чем преимущество модели ДжКР перед моделью Герца?
12. Каковы границы применимости упругих моделей индентации?
13. Является ли получаемое в результате изображение истинным рельефом поверхности?
14. Назовите способы калибровки геометрии острия зонда и жесткости кантилевера.
15. Каким образом особенности рельефа поверхности влияют на измерения физико-механических параметров поверхности?
16. Перечислите базовые статистические характеристики рельефа поверхности?
17. В чем сущность спектральных методов обработки поверхности?
18. Какими способами можно избавиться от влияния макроскопического наклона образца на структуру рельефа?
19. Что означает свойство фрактальности рельефа поверхности?
20. Какую дополнительную информацию можно получить сегментацией рельефа?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Биннинг Г. Рорер Г. Сканирующая зондовая микроскопия – от рождения к юности // Успехи физических наук. 1988. Т. 154, № 2. С. 261–278.
2. Binning G., Quate C.F., Gerber Ch. Atomic Force Microscope // Physical review letters. 1986. Vol. 56, № 9. P. 930–933.
3. URL: http://www.nasa.gov / mission_pages / phoenix / images / press / AFM_prt.htm (дата обращения: 21.05.2020).
4. Tsunemi E., Kobayashi K., Oyabu N., Hirose M., Takenaka Y. Development of multi-environment dual-probe atomic force microscopy system using optical beam deflection sensors with vertically incident laser beams // Review of scientific instruments. 2013. Vol. 84. P. 083701-1–7.
5. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Н. Новгород: РАН Институт физики микроструктур, 2004. 110 с.
6. Sarid D., Iams D.A., Ingle J.T., Weissenberger V., Ploetz J. Performance of a scanning force microscope using a laser diode // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1990. Vol. 8. № 1. P. 378–483.
7. Salvadori M.C., Fritz M.C., Carraro C., Maboudian R., Monteiro O.R., Brown I.G. Characterization of AFM cantilevers coated with diamond-like carbon // Diamond and Related Materials. 2001. Vol. 10, № 2. P. 2190–2194.
8. Няпшаев И.А., Анкудинов А.В., Стовяга А.В., Трофимова Е.Ю., Еропкин М.Ю. Диагностика живых клеток в атомно-силовом микроскопе, используя субмикронный сферический зонд калиброванного радиуса кривизны // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, № 10. С. 109–116.
9. Бидерман В.Л. Теория механических колебаний: учебник для вузов. М: Высшая школа, 1980. 408 с.
10. Rabe U., Janser K., Arnold W. Vibrations of free and surface-coupled atomic force cantilevers: theory and experiment // Review of Scientific Instruments. 1996. Vol. 67, № 9. P. 3281–3293.
11. Stark R.W., Heckl W.M. Fourier transformed atomic force microscopy: tapping mode atomic force microscopy beyond the Hookian approximation // Surface Science. 2000. Vol. 457. P. 219 – 228.

12. *Rodrigues T.R., Garcia R.* Tip motion in amplitude modulation «tapping-mode» atomic-force microscopy: Comparison between continuous and point-mass models // *Applied physics letters*. 2002. Vol. 80, № 9. P. 1646–1648.
13. *Ruan J., Bhushan B.* Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: Part I – General principles and new measurement techniques // *ASME J. Tribol.* 1994. Vol. 116. P. 378–388.
14. *Rugar D., Mamin H.J., Guethner P.* Improved fiberoptic interferometer for atomic force microscopy // *Applied physics letters*. 1989. Vol. 55. P. 2588–2590.
15. *Yaralioglu G.G., Atalar A., Manalis S.R., Quate C.F.* Analysis and design of an interdigital cantilever as a displacement sensor // *Journal of applied physics*. 1998. Vol. 83. P. 7405–7415.
16. *Neubauer G., Cohen S.R., McClelland G.M., Horne D., Mate C.M.* Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor // *Review of Scientific Instruments*. 1990. Vol. 61. P. 2296–2308.
17. *Blanc N., Brugger J., de Rooij N.F.* Scanning force microscopy in the dynamic mode using microfabricated capacitive sensors // *Journal of Vacuum Science & Technology. Part B*. 1996. Vol. 14, № 2. P. 901–905.
18. *Harley J.A.* Advances in piezoresistive probes for atomic force microscopy. A dissertation submitted to the department of mechanical engineering and the committee on graduate studies of Stanford university. 2000. P. 1–145.
19. URL: http://www.famars.unibas.ch/afm_prin.htm (дата обращения: 21.05.2020).
20. *Meyer G., Amer N. M.* Novel optical approach to atomic force microscopy // *Applied physics letters*. 1988. Vol. 53, № 12. P. 1045–1047.
21. *Pal S., Ghosh A.K.* Optimal actuation of micro-cantilevers by laser radiation pressure // *Electronic letters*. 2006. Vol. 42, № 10. P. 580–581.
22. *Kim Y., Yang Y.I., Choi I., Yi J.* Effect of laser beam focusing point on AFM measurements // *Korean J. Chem. Eng.* 2009. Vol. 26, № 2. P. 496–499.
23. *Zhong Q., Inniss D., Kjoller K., Elings V.B.* Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force mi-

- croscopy // Surface science. 1993. Vol. 290, № 1–2. P. L688–L692.
24. *Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H.* Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy // Surface science letters. 1997. Vol. 375. P. 385–391.
 25. *Martin Y., Williams C.C., Wickramasinghe H.K.* Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale // Journal of applied physics. 1987. Vol. 61. P. 4723–4729.
 26. *Fukuma T., Kobayashi K., Matsushige K., Yamada H.* True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 87, № 3. P. 034101-1–3.
 27. *Yang C.-W., Hwang I.-S., Chen Y.F., Chang C.S., Tsai D.P.* Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy // Nanotechnology. 2007. Vol. 18. P. 084009-1–8.
 28. *Fukuma T., Kobayashi K., Matsushige K., Yamada H.* True molecular resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86, № 19. P. 193108-1–3.
 29. *Hosokawa Y., Ichii T., Kobayashi K., Matsushige K., Yamada H.* Small amplitude frequency Modulation Atomic force Microscopy of lead Phthalocyanine molecules Using Cantilever with Very High Spring Constant // Japanese Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 47, № 7s2. P. 6125–6127.
 30. *Asay D.B., Kim S.H.* Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature // The journal of physical chemistry part B. 2005. Vol. 109, № 35. P. 16760–16763.
 31. *Xiao X., Qian L.* Investigation of Humidity-Dependent Capillary Force // Langmuir. 2000. Vol. 16, № 21. P. 8153–8158.
 32. *Yang L., Tu Y., Tan H.* Influence of atomic force microscope (AFM) probe shape on adhesion force measured in humidity environment // Applied mathematics and mechanics (English edition). 2014. Vol. 35, № 5. P. 567–574.
 33. *Senden T.J., Drummond C.J.* Surface chemistry and tip-sample interactions in atomic force microscopy // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1995. Vol. 94, № 1. P. 29–51.

34. Herz H. Ueber die Berührung fester elastischer Körper // Journal für die reine und angewandte Mathematik. 1982. Vol. 1882, № 92. P. 156–171.
35. Tsukruk V.V., Huang Z., Chizhik S.A., Gorbunov V.V. Probing of micro mechanical properties of compliant polymeric materials // Journal of material science. 1998. Vol. 33. P. 4905–4909.
36. Sneddon I.N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile // International Journal of Engineering Science. 1965. Vol. 3, № 1. P. 47–57.
37. Bradley R.S. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7. 1932. Vol. 13, № 86. P. 853–862.
38. Derjaguin B.V., Muller V.M., Toporov Yu.P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles // Journal of Colloid and Interface Science. 1975. Vol. 53, № 2. P. 314–326.
39. Medendorp C.A. Atomic force microscopy method development for surface energy analysis. Doctoral dissertation, University of Kentucky, USA, 2011. 185 p.
40. Johnson K.L., Kendall K., Roberts A.D. Surface energy and contact of elastic solids // Proc. Roy. Soc. Lond. 1971. Vol. 324. P. 301–313.
41. Sun Y., Akhremitchev B., Walker G.C. Using the adhesive interaction between Atomic force microscopy tips and polymer surfaces to measure the elastic modulus of compliant samples // Langmuir. 2004. Vol. 20. P. 5837–5845.
42. Maugis D. Extension of the Johnson-Kendall-Roberts Theory of the Elastic Contact of Spheres to Large Contact Radii // Langmuir. 1995. Vol. 11, № 2. P. 679–682.
43. Tabor D. Surface forces and surface interactions // Journal of Colloid and Interface Science. 1977. Vol. 58, № 1. P. 2–13.
44. Yu N., Polycarpou A.A. Adhesive contact based on the Lennard-Jones potential: A correction to the value of the equilibrium distance as used in the potential // Journal of Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 278, № 2. P. 428–435.

45. *Maugis D.* Adhesion of Spheres: The JKR – DMT transition using a Dugdale model // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1992. Vol. 150, № 1. P. 243–269.
46. *Carpick R.W., Ogletree D.F., Salmeron M.* A general equation for fitting contact area and friction vs load measurements // *Journal of Colloid and Interface Science.* 1999. Vol. 211. P. 395–400.
47. *Pietrement O., Troyon M.* General equations describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2000. Vol. 226, № 1. P. 166–171.
48. *Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H.* Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy // *Surface science letters.* 1997. Vol. 375. P. 385–391.
49. *Cleveland J. P., Anczykowski B., Schmid A. E., Elings V. B.* Energy dissipation in tapping-mode atomic force microscopy // *Applied physics letters.* 1998. Vol. 72, № 20. P. 2613–2615.
50. *Wang D., Liang X.-B., Liu Y.-H., Fujinami S., Nishi T., Nakajima K.* Characterization of surface viscoelasticity and energy dissipation in a polymer film by atomic force microscopy // *Macromolecules.* 2011. Vol. 44, № 21. P. 8693–8697.
51. *Santos S., Gadelrab K.R., Silvernail A., Armstrong P., Stefancich M., Chiesa M.* Energy dissipation distributions and dissipative atomic processes in amplitude modulation atomic force microscopy // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23, № 12. P. 125401–125413.
52. *Igarashi T., Fujinami S., Nishi T., Asao N., Nakajima K.* Nanorheological mapping of rubbers by atomic force microscopy // *Macromolecules.* 2013. Vol. 46, № 5. P. 1916–1922.
53. *Pittenger B., Erina N., Su C.* Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM // *Application Note Veeco Instruments Inc.* 2012. Vol. 128. P. 1–12.
54. *У. Прэтт.* Цифровая обработка изображений. М.: Мир, 1982. Кн. 1. 312 с.
55. *Гонсалес Р., Вудс Р.* Цифровая обработка изображений. М.: Техносфера, 2005. 1072 с.
56. *Гонсалес Р., Вудс Р., Эддинс С.* Цифровая обработка изображений в среде MATLAB. М.: Техносфера, 2006. 616 с.
57. *Wilson D.L., Kump K.S., Eppel S.J., Marchmont R.E.* Morphological restoration of atomic force images // *Langmuir.* 1995. Vol. 11. P. 265–272.

58. *Villarubia J.S.* Algorithms for scanned probe microscope image simulation, surface reconstruction and tip estimation // Journal of research of the national institute of standards and technology. 1997. Vol. 102, № 4. P. 425–454.
59. *Bykov V., Golovanov A., Shevyakov V.* Test structure for SPM tip shape deconvolution // Applied physics A. 1998. Vol. 66. P. 499–502.
60. *Itoh H., Fujimoto T., Ichimura S.* Tip characterizer for atomic force microscopy // Review of scientific instruments. 2006. Vol. 77. P. 103704(1–4).
61. *Machleidt T., Franke K.-H., Romanus H., Cimalla V., Niebelschütz M., Spieß L., Ambacher O.* Using defined structures on very thin foils for characterizing AFM tips // Ultramicroscopy. 2007. Vol. 107, № 10–11. P. 1086–1090.
62. *Xu M., Fujita D., Onishi K.* Reconstruction of atomic force microscopy image by using nanofabricated tip characterizer toward the actual sample surface topography // Review of scientific instruments. 2009. Vol. 80. P. 043703-1–6.
63. *Dongmo L.S., Villarrubia J.S., Jones S.N., Renegar T.B., Postek M.T., Song J.F.* Experimental test of blind tip reconstruction for scanning probe microscopy // Ultramicroscopy. 2000. Vol. 85. P. 141–153.
64. *Tomescu L., Ripa M., Georgescu C.* Analysing Abbot curves for composites with polymeric matrix and fibers // Tribology in industry. 2001. Vol. 23, № 3–4. P. 65–71.
65. *Ripa M., Tomescu L., Hapenciuc M., Crudu I.* Tribological characterisation of surface topography using Abbott-Firestone curve // ROTRIB-03. National tribology conference. 2003. P. 209–212.
66. *Stewart M.* A new approach to the use of bearing area curve // International honig technologies and applications. Michigan, 1990. P. FC90-229-1–11.
67. *Морозов И.А., Беляев А.Ю., Изюмов Р.И., Ерофеева Е.С., Гилева О.С.* Экспериментальное исследование микроструктуры поверхности эмали человеческих зубов // Материаловедение. 2012. № 7. С. 50–55.
68. *Герасименко Н.Н., Апрелов С.А.* Фрактальные методы анализа степени упорядоченности наноструктур // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 1–2. С. 136–139.

69. Калуш Ю.А., Логинов В.М. Показатель Херста и его скрытые свойства // Сибирский журнал индустриальной математики. 2002. Т. 5, № 4(12). С. 29–37.
70. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002. 656 с.
71. Ponson L., Bonamy D., Bouchaud E. Two-dimensional scaling properties of experimental fracture surfaces // Physical review letters. 2006. Vol. 96. P. 035506-1–4.
72. Божокин С. В., Паршин Д. А. Фракталы и мультифракталы. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», 2001. 128 с.
73. Bogaert J., Rousseau R., Van Hecke P., Impens I. Alternative area-perimeter ratios for measurement of 2D shape compactness of habitats // Appl. Math. Comp. 2000. Vol. 111, № 1. P. 71–85.
74. Verspui M.A., van der Velden P., de With G., Slikkerveer P.J. Angularity determination of abrasive powders // Wear. 1996. Vol. 199, № 1. P. 122–126.
75. Ehrl L., Soon M., Lattuada M. Generation and geometrical analysis of dense clusters with variable fractal dimension // The journal of physical chemistry. B. 2009. Vol. 113, № 31. P. 10587–10599.
76. Bezrukov A., Stoyan D., Bargiel M. Spatial statistics for simulated packings of spheres // Image analysis and stereology. 2001. Vol. 20. P. 203–206.
77. Bezrukov A., Bargiel M., Stoyan D. Statistical analysis of simulated random packings of spheres // Particle & Particle Systems Characterization. 2002. Vol. 19, № 2. P. 111–118.
78. Karnezis P.A., Durrant G. Cantor B. Characterization of Reinforcement Distribution in Cast Al-Alloy/SiC_p Composites // Materials characterization. 1998. Vol. 40. P. 97–109.
79. Karasek L., Sumita M. Review: characterization of dispersion state of filler and polymer-filler interactions in rubber carbon-black composites // Journal of materials science. 1996. Vol. 31. P. 281–289.
80. Hines G.S., Hines R.J. O'Hara. The Eberhardt statistic and detection of nonrandomness of spatial point distribution // Biometrika. 1979. Vol. 66. P. 73–79.
81. Sakaguchi M., Suzaki T., Shigenaka Y. Statistical analysis of spatial patterns of heliozoan *Actinophrys sol* // Protoplasma. 1997. Vol. 196. P.117–122.

82. Sader J.E., Chon J.W.M., Mulvaney P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers // Review of scientific instruments. 1999. Vol. 70, № 10. P. 3967–3969.
83. Clifford C.A., Seah M.P. The determination of atomic force microscope cantilever spring constants via dimensional methods for nanomechanical analysis // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 1666–1680.
84. Cleveland J.P., Manne S. Bocek D., Hansma P.K. A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy // Review of Scientific Instruments. 1993. Vol. 64. P. 403–405.
85. Sader J.E. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope // Journal of applied physics. 1998. Vol. 84, № 1. P. 64–76.
86. URL: <http://www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/calibration.html> (дата обращения: 21.05.2020).
87. Hutter J.L., Bechhoefer J. Calibration of atomic-force microscopic tips // Review of scientific instruments. 1993. Vol. 64, № 7. P. 1868–1873.
88. Iida K., Otsuka A., Danjo K., Sunada H. Measurement of the adhesive force between particles and a substrate by means of impact separation method. Effect of surface roughness and type of material of the substrate // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. 1993. Vol. 41, № 9. P. 1621–1625.
89. Rabinovich Y.I., Adler J.J., Ata A., Singh R.K., Moudgil B.M. Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces I. Role of Asperity Geometry. // Journal of Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 232. P. 10–16.
90. Rabinovich Y.I., Adler J.J., Ata A., Singh R.K., Moudgil B.M. Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces II. Measurement and Comparison with Theory // Journal of Colloid and Interface Science. 2000. Vol. 232. P. 17–24.
91. Liu D.-L., Martin J., Burnham N.A. Optimal roughness for minimal adhesion // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 91. P. 043107.

Учебное издание

Морозов Илья Александрович

**Современные проблемы механики.
Теория и практика атомно-силовой микроскопии**

Учебное пособие

Редактор *Л. А. Богданова*

Корректор *Л. А. Семицветова*

Компьютерная верстка: *И. А. Морозов*

Объем данных 3,98 Мб

Подписано к использованию 22.10.2020

Размещено в открытом доступе

на сайте www.psu.ru

в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр

Пермского государственного

национального исследовательского университета

614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15