На правах рукописи



Масленников Игорь Игоревич

ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАБОТЫ СКАНИРУЮЩИХ НАНОТВЕРДОМЕРОВ

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2016

Работа выполнена на базовой кафедре Московского физико-технического института в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель:

Решетов Владимир Николаевич, кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Головин Юрий Иванович доктор физико-математических наук, профессор, директор центра Нанотехнологии и наноматериалы ТГУ имени Г.Р.Державина

Солдатенков Иван Алексеевич доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории трибологии Института проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова

Защита диссертации состоится « 6 » октября 2016 года в 15.30 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, ауд. А - 305

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте http://www.misis.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
проф. д.ф.-м.н. С.И. Мухин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Данная диссертационная работа посвящена разработке и теоретическому обоснованию ряда экспериментальных методов изучения физических свойств однородных и гетерогенных материалов с использованием подходов, свойственных сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и наноиндентированию. Речь идет о картографировании локальных значений модуля упругости, твердости и электропроводности исследуемых образцов с субмикронным пространственным разрешением в ходе сканирования формы их поверхности.

Основное внимание было уделено анализу физических процессов, происходящих в области контакта зондирующего острия с исследуемой поверхностью, и взаимосвязи данных микроскопических процессов с измеряемыми макроскопическими параметрами резонансного зонда, используемого для картографирования механических и электрических свойств исследуемых материалов в ходе сканирования и топографии.

При разработке физических моделей и их верификации в качестве рабочего инструмента использовались приборы семейства «НаноСкан». Именно на этих приборах проводилась экспериментальная проверка разработанных физических моделей. Практически все научные результаты, полученные в ходе исследования, были использованы при разработке нового поколения приборов семейства «НаноСкан» с расширенными функциональными возможностями в области СЗМ и наноиндентирования.

Полученные результаты применимы к широкому классу приборов, изучающих механические свойства твердых тел контактными способами, и связаны с разработкой новых экспериментальных методов изучения физических свойств материалов.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Актуальность представленной к защите диссертации обусловлена важностью задачи изучения механических свойств наноструктурированных материалов и тонких функциональных покрытий, используемых в современном машиностроении. На момент начала данной работы отсутствовал подробный физический анализ целого ряда процессов, происходящих в области контакта осциллирующего острия зонда сканирующего микроскопа с исследуемым материалом. В особенности эта задача была актуальна для приборов с пьезорезонансными зондами, в том числе для сканирующих нанотвердомеров семейства «НаноСкан».

Применяемый в таких приборах подход к конструированию зондов и автоколебательный режим возбуждения колебаний зонда не является доминирующим при разработке СЗМ, и он не был так подробно исследован, как классические СЗМ с кремниевыми кантилеверами.

Выбор в качестве модельной конструкции приборов «НаноСкан» не привел к ограничению общности полученных результатов, и большинство разработанных моделей применимы к любому прибору, способному измерять сдвиг резонансной частоты колебаний зонда, среднюю силу прижима, амплитуду колебаний зондирующего острия и силу электрического тока в процессе сканирования или индентирования. Было показано, что, имея такой набор измерительной информации, возможно измерение модуля упругости и приведенного значения твердости исследуемого материала (H/E^2) прямо в ходе сканирования поверхности образца. Интересным результатом является аналитическое описание взаимосвязи величины электрического тока, протекающего через область контакта осциллирующего токопроводящего острия зонда с поверхностью, и таких измеряемых величин, как сдвиг резонансной частоты и сила прижима с удельной электропроводностью образца в области контакта.

Проведенное исследование было основано на базовых принципах физики конденсированного состояния и направлено на повышение информативности данных, получаемых в ходе сканирования поверхности исследуемого образца. Оно позволило не только повысить функциональные возможности серийных образцов приборов «НаноСкан», но и привело к созданию ряда уникальных экспериментальных установок с предельно высокими метрологическими возможностями.

СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ ПРОБЛЕМЫ

Применительно к приборам семейства «НаноСкан» на момент начала разработки физических моделей работы прибора присутствовало достаточно много экспериментальных данных, демонстрирующих чувствительность прибора к механическим и электрическим свойствам исследуемой поверхности, и было понятно, что задача количественного измерения механических и электрических свойств в ходе сканирования разрешима. При этом большинство методик измерения носили полуэмпирический характер и требовали калибровки прибора на тестовых структурах с известными механическими и электрическими свойствами.

Основные теоретические подходы к решению поставленных задач были достаточно хорошо разработаны и соответствующие частные задачи из физики конденсированного состояния были решены применительно к СЗМ, методу инструментального индентирования и использованию пьезорезонансных датчиков. Основной задачей данного исследования было соединение подходов из различных областей физики в единую модель, позволяющую связать измеряемые характеристики резонансного зонда с механическими и электрическими характеристиками исследуемого материала.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Применительно к приборам семейства «НаноСкан» основной целью работы было выяснение путей совершенствования конструкции прибора, разработка новых методик измерения и теоретическое обоснование ряда ранее обнаруженных эмпирических закономерностей и используемых методик измерения.

С точки зрения научного приборостроения, основной целью работы было физическое обоснование возможности измерения таких характеристик твердых, токопроводящих и вязкоупругих конденсированных материалов, как твердость, модуль упругости, удельная электропроводность и просто топография поверхности в процессе их сканирования пьезорезонансным зондом, возбуждаемым автоколебательным способом.

Основной физической задачей, решаемой в ходе выполнения работы, было установление взаимосвязи между измеряемыми параметрами резонансного зонда и свойствами материала в области контакта осциллирующего алмазного острия зонда с поверхностью. В ходе выполнения диссертационной работы предстояло решить следующие частные научные задачи:

- проанализировать работу автогенераторной схемы возбуждения пьезорезонансного зонда и определить ее основные характеристики – чувствительность и быстродействие по амплитудному и частотному измерительным каналам;

- рассмотреть основные механизмы вязкоупругих, адгезионных и пластических потерь, возникающих при контакте алмазного острия осциллирующего зонда с исследуемой поверхностью в присутствии и отсутствии вязких жидких слоев на поверхности образца;

- получить аналитические соотношения, связывающие сдвиг резонансной частоты осциллирующего зонда при его частичном и полном контакте с поверхностью образца с механическими свойствами исследуемого материала;

- обосновать теоретически и подтвердить экспериментально возможность количественного измерения модуля упругости и твердости образца методом кривых подвода и в процессе сканирования его поверхности резонансным зондом;

- аргументировать необходимость одновременного измерения комплекса динамических и статических параметров зонда для количественной характеризации механических свойств исследуемого материала;

- определить критерии возможности неразрушающего сканирования материала с известными механическими свойствами пьезорезонансным зондом с алмазным индентором;

- дать аналитическое описание режима токовых измерений и ввести ряд функциональных зависимостей измеряемых величин, позволяющих количественно определять величину удельного сопротивления исследуемого материала;

- провести исследование ряда тестовых и экспериментальных материалов и структур с использованием разработанных физических моделей, новых методик измерения и подходов к обработке экспериментальных данных.

ПРЕДМЕТ И ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Предметом данного исследования были физические модели, описывающие взаимосвязь механических и электрических свойств исследуемой поверхности с колебательными и статическими параметрами резонансного зонда, используемого для сканирования и индентирования поверхности. Объектом исследования были приборы, совмещающие функцию сканирования поверхности с возможностью индентирования. Детальному анализу был подвергнут резонансный зонд с алмазным индентором. Были определены его основные характеристики, критически влияющие на возможность количественного измерения механических и электрических свойств гетерогенных материалов с нанометровым пространственным разрешением.

МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ БАЗА ИССЛЕДОВАНИЯ

Проводимые исследования основывались на широких возможностях Центра Коллективного Пользования ФГБНУ ТИСНУМ и приборной базе отдела «Исследования физико-механических свойств».

Базовой методологией был синтез разнообразных подходов в единое описание сложной физической системы. При этом использовались традиционные аналитические подходы, базирующиеся на уравнениях математической физики. Проведенное исследование основано на классическом рассмотрении всех протекающих процессов, без привлечения квантовой механики и методов молекулярной динамики. При расчетах все среды рассматривались как сплошные и описывались своими макроскопическими характеристиками.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ

Впервые была получена аналитическая модель, связывающая сдвиг резонансной частоты, амплитуды колебаний и силы прижима зонда с упругими характеристиками образца в случае контакта с поверхностью осциллирующего острия в форме усеченного конуса.

Была обоснована теоретически и подтверждена экспериментально возможность количественного измерения модуля упругости и твердости образца методом кривых подвода, а также в процессе сканирования его поверхности пьезорезонансным зондом, входящим в состав автогенераторного тракта. При этом в качестве измеряемых величин используются сдвиг резонансной частоты, амплитуда колебаний и сила прижима зонда к поверхности.

Впервые было дано аналитическое описание режима токовых измерений и введен ряд функциональных зависимостей измеряемых величин, позволяющих количественно определять величину удельного сопротивления исследуемого материала.

Были определены количественные критерии возможности неразрушающего сканирования материала с известными свойствами пьезорезонансным зондом с алмазным индентором.

Впервые были исследованы механические свойства ряда тестовых материалов и структур с использованием разработанных физических моделей и методик измерения.

Был проведен комплексный анализ работы СЗМ с резонансным зондом и рассмотрен ряд задач, находящихся на стыке различных разделов физики конденсированного состояния и смежных дисциплин: гидродинамики, акустики, электродинамики и теорий упругости, колебаний и пьезоэлектриков.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Физические модели, связывающие между собой упругие свойства области контакта с резонансной частотой зонда, амплитудой его колебаний и силой прижима в полуконтактном режиме взаимодействия острия зонда с поверхностью.
2. Физические модели, связывающие между собой упругие и пластические свойства области контакта с резонансной частотой зонда, амплитудой его колебаний и силой прижима в контактном режиме взаимодействия острия зонда с поверхностью.
3. Физические модели, связывающие между собой упругие, пластические и электрические свойства области контакта с резонансной частотой зонда, амплитудой колебаний, силой прижима и электрическим током в контактном и полуконтактном режиме взаимодействия острия зонда с поверхностью.
4. Теоретическое и экспериментальное подтверждение возможности картографирования модуля упругости в процессе сканирования поверхности пьезорезонансным зондом с датчиком силы.
5. Теоретическое и экспериментальное подтверждение возможности картографирования приведенного значения твердости (H/E^2) в процессе сканирования поверхности пьезорезонансным зондом с датчиком силы.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ

Основным результатом данной диссертационной работы является обоснование возможности количественного измерения механических и электрических свойств исследуемого материала с нанометровым пространственным разрешением при использовании резонансного

зонда в составе СЗМ или наноиндентора. Данный результат открывает возможности для дальнейшего развития научного приборостроения в области СЗМ и наноиндентирования.

Полученные данные о демпфировании колебаний резонансного зонда и сдвиге его собственной частоты при контакте наноразмерного острия с поверхностью исследуемого материала имеют значение для анализа ряда контактных явлений в различных устройствах при наличии вибрационных и акустических воздействий.

Важным практическим результатом проделанной работы является усовершенствование приборов семейства «НаноСкан» и существенное расширение их метрологических и функциональных возможностей в области измерения механических и электрических свойств материалов с субмикронным пространственным разрешением.

СООТВЕТСВИЕ ДИССЕРТАЦИИ ПАСПОРТУ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Представленная работа соответствует первой части 6 пункта паспорта специальности: «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств материалов». Кроме этого представленные результаты имеют непосредственное отношение ко 2 пункту паспорта, поскольку содержат «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем» и анализ их взаимосвязи с измеряемыми сканирующими нанотвердомерами физическими величинами.

ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Проделанная автором работа по анализу пьезорезонансных зондов была использована при разработке двух специализированных приборов, созданных на базе трехкоординатного гетеродинного интерферометра, сопряженного с СЗМ «НаноСкан», вошедших в состав Государственного эталона ГЭТ 113-2014 (ФГУП ВНИИМС) и Государственного первичного эталона твердости по шкалам Мартенса ГЭТ 211-2014 (ФГУП ВНИИФТРИ).

Результаты проделанного исследования были использованы при выполнении работ по «Государственному Заданию» в ФГБНУ ТИСНУМ и в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» (Соглашение о предоставлении субсидии от 22 июля 2014 года №14.577.21.0088, уникальный идентификатор проекта RFMEFI57714X0088).

ДОСТОВЕРНОСТЬ И ОБОСНОВАННОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основным методом верификации полученных теоретических результатов была экспериментальная проверка обнаруженных закономерностей на тестовых структурах и материалах. Практически все представленные в диссертации физические модели получили

экспериментальное подтверждение и стали основой соответствующих измерительных методик, поддерживаемых приборами семейства «НаноСкан».

Все значимые результаты и положения, выносимые на защиту, опубликованы в рецензируемых журналах и докладывались на международных конференциях. Часть предложенных подходов была использована при разработке специализированных измерительных СЗМ, вошедших в состав двух Государственных эталонов. Основные результаты использовались при выполнении целого ряда НИР и ПНИ в ФГБНУ ТИСНУМ.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Список конференций, на которых были представлены результаты диссертации:

1. Масленников И.И., Решетов Н.В. Механизм гидродинамического гашения резонансных колебаний зонда АСМ // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011. Аннотации докладов. 2010. С. 239
2. Баранова Е.О., Масленников И.И. Анализ динамического поведения пьезорезонансного зонда для СЗМ // IX Курчатовская молодежная школа. Сборник аннотаций. Москва, 2011.
3. Масленников И.И. Вязкие потери, возникающие в точке контакта острия зонда АСМ с поверхностью // Сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук». Москва – Долг.: МФТИ, 2011. С. 83–86.
4. Maslenikov I.I., Reshetov V.N. New Relations for Mechanical and Electrical Response During Materials Testing in Different SPM Modes // Nanomeasure 2012. Palo Alto, US, 2012.
5. Maslenikov I.I., Useinov A.S., Reshetov V.N. Application of Piezoresonance Probe for the Mapping of Nanostructured Materials Mechanical Properties // XII Int. Conference on Nanostructured Materials. Moscow, 2014. С. 852.
6. Масленников И.И., Русаков А.А. Измерения твердости и модуля упругости в процессе сканирования топографии поверхности // 57-ая научная конференция МФТИ с международным участием, посвященная 120-летию со дня рождения П.Л. Капицы. Москва - Долгопрудный - Жуковский, 2014. С. 109–110.

ПУБЛИКАЦИИ

Основные результаты работы, представленные в диссертации, опубликованы в 13 печатных источниках, из которых 7 являются реферируемыми журналами из списка ВАК, входящими в список Scopus или Web of Science, 6 работ вошли в материалы конференций.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

Все теоретические результаты, представленные в работе, получены автором лично. Значительная часть экспериментальных данных, подтверждающих аналитические выводы,

также получена автором. При этом автор принимал активное участие, как в постановке исследовательских задач, так и в выполнении анализа конкретных физических условий проведения экспериментов, измерении образцов и обработке полученных данных.

Во всех публикациях по теме диссертации автор проводил физический анализ и математическое моделирование экспериментальной процедуры и обрабатывал полученные данные. Работа проходила в плотном контакте с коллегами из отдела Исследования Физико-Механических свойств ФГБНУ ТИСНУМ, кафедры Лазерной физики НИЯУ МИФИ и кафедры Физики и химии наноструктур ГУ МФТИ, как в теоретическом, так и в практическом плане.

ВКЛАД СОАВТОРОВ В РАБОТУ

Усеинов А.С. участвовал в обсуждении результатов и постановке задач, написал программное обеспечение, управляющее прибором и обрабатывающее данные.

Гоголинский К.В. разработал электронную систему управления прибором, участвовал в обсуждении результатов и постановке задач.

Логинов Б.А. разработал контроллер ввода-вывода данных для «НаноСкан».

Кравчук К.С. проводил экспериментальные исследования разнообразных материалов с использованием разработанных методик.

Решетов Н. В. участвовал в анализе гидродинамических потерь возникающих в области контакта индентора с поверхностью.

Сошников А.И., Овсянников Д.И., Ганзий Д.А. разрабатывали модуль для измерения электрических свойств и проводили измерения токопроводящих образцов.

Прокудин С.В. и Баранова Е.О. принимали участие в отработке новых измерительных методик, верификации модельных представлений и проведении измерений.

Решетов В.Н. руководил научной работой автора диссертации, помогал в постановке задач, участвовал в обсуждении хода исследований и полученных результатов, отвечал на вопросы, связанные с особенностями работы приборов семейства «НаноСкан».

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА

Диссертационная работа состоит из Введения, 7 глав и Заключения. Общий объем диссертации 200 страниц. Работа включает 111 рисунков и 1 таблицу. Список литературы содержит 123 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во Введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели исследования и перечислены решаемые задачи, указана научная новизна и практическая

значимость работы, сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту, и рассмотрен личный вклад автора в проделанную работу, приведен список публикаций.

В первой главе содержится обзор моделей контактного взаимодействия зонда с поверхностью. В данном разделе представлены, прежде всего, соотношения, описывающие упругое взаимодействие, а также различные механизмы, обуславливающие потери, возникающие при контакте зонда с образцом: пластическая деформация, адгезионные и капиллярные силы, а также гидродинамические силы. Также описаны существующие модели, позволяющие связать сдвиг резонансной частоты зонда и силу прижима с механическими свойствами образца. Дано описание метода инструментального индентирования, позволяющего путем анализа диаграммы, отражающей зависимость углубления индентора от нагрузки, получить значение твердости (отношения нагрузки к площади остаточного отпечатка) и модуля упругости образца. Приведенные аналитические зависимости являются основой для разрабатываемых моделей работы сканирующих нанотвердомеров в различных режимах.

Во второй главе представлен обзор конструкций современных нанотвердомеров и доступные им методы измерения. Особое внимание уделено динамическим способам измерения твердости и модуля упругости, а также возможности картографирования механических свойств. Рассмотрены конструкции используемых в «НаноСкан» зондов и способы их включения в автогенераторный тракт. Особое внимание в данной главе уделено элементам конструкции приборов семейства «НаноСкан» поскольку именно на них опирались в данной работе при анализе разрабатываемых физических моделей и их экспериментальной проверке.

В третьей главе проведен анализ автогенераторного тракта и принципов измерения параметров колебаний резонансного зонда и решены три взаимосвязанные задачи:

- проанализированы характеристики камертонного пьезокерамического зонда и установлена взаимосвязь геометрических, механических и пьезоэлектрических свойств камертона с резонансной частотой и электрическими свойствами пьезорезонансного зонда;

- рассмотрено поведение тракта возбуждения автоколебаний и получены укороченные уравнения, позволяющие определять установившиеся значения амплитуды и частоты колебаний зонда. Показано, что частота автоколебаний мгновенно реагирует на изменение резонансных свойств зонда, вызванных контактом острия с поверхностью. Установлено, что скорость изменения амплитуды автоколебаний зависит от уровня возбуждения тракта автогенерации, добротности зонда и привнесенных потерь;

- получена система аналитических выражений, одно из которых связывает амплитуду автоколебаний с диссипативными силами, действующими на зонд со стороны поверхности

образца, а другое подтверждает известную ранее связь сдвига резонансной частоты автоколебаний с консервативными силами, действующими в области контакта.

Для типичных параметров автогенераторной цепи и пьезорезонансного зонда прибора «НаноСкан» рассчитана зависимость амплитуды колебаний от соотношения между энергией потерь за период и колебательной энергией зонда. Соответствующая зависимость, приведенная на рисунке 1, позволяет оценить взаимосвязь конкретного механизма потерь с величиной падения амплитуды автоколебаний.

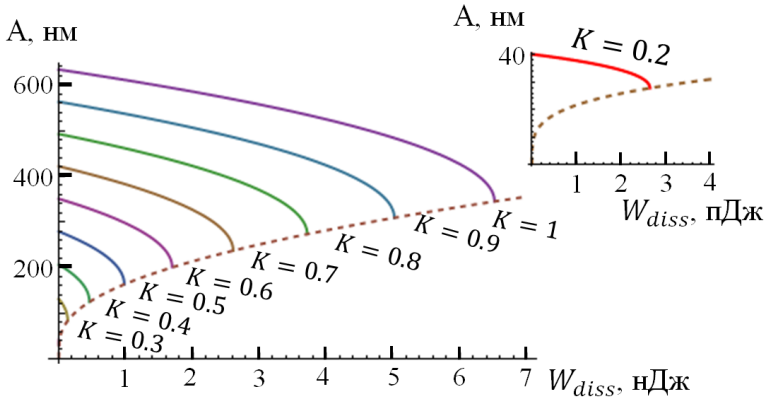
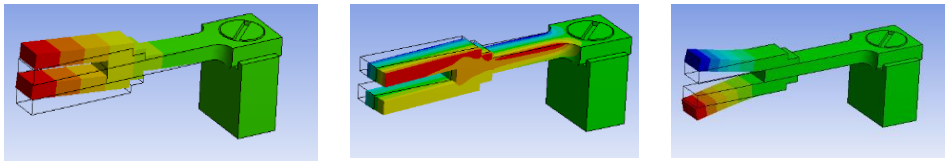


Рисунок1 –Зависимость уровня амплитуды колебаний от величины привнесенных потерь W_{diss}.

Также в третьей главе проведен численный анализ собственных колебаний пьезорезонансного зонда камертонно-балочной конструкции. На рисунке 2 приведены три первые моды колебаний такого зонда.



1945 Гц (1-ая мода) 3800 Гц (2-ая мода) 11325 Гц (3-ая мода)

Рисунок 2 – Три первые моды и частоты колебаний камертонного зонда.

Возбуждение автоколебаний происходит на третьей антисимметричной моде, изгиб при измерении силы прижима – на первой. Полученные результаты позволяют рассчитывать параметры зондов различной конструкции и анализировать используемые схемы автогенераторного возбуждения резонансного зонда.

Полученные физические результаты не зависят от того, какие способы возбуждения колебаний и контроля резонансной частоты и амплитуды колебаний зонда используются. В данной работе была аналитически проанализирована схема автогенератора с пьезокерамическим зондом. Были установлены основные взаимосвязи параметров зонда с

требованиями к электронному оборудованию. Показано, что данный режим возбуждения является эффективным и позволяет путем прямых измерений частоты и амплитуды электрических сигналов в тракте автогенератора контролировать требуемые параметры зонда.

Математически обосновано большее быстродействие канала регулирования положения зонда по частоте по сравнению с каналом регулирования по амплитуде колебаний. Таким образом, свойство приборов «НаноСкан» – более качественное сканирование в режиме поддержания постоянного сдвига резонансной частоты – получило физическое обоснование.

В четвертой главе предложены модели, позволяющие рассчитать изменение частоты резонансных колебаний зонда в процессе его подвода к поверхности. Были рассмотрены инденторы, обладающие различной кривизной кончика (рис. 2); проанализирована применимость упругой модели Герца для колебательного режима взаимодействия таких инденторов с поверхностью.

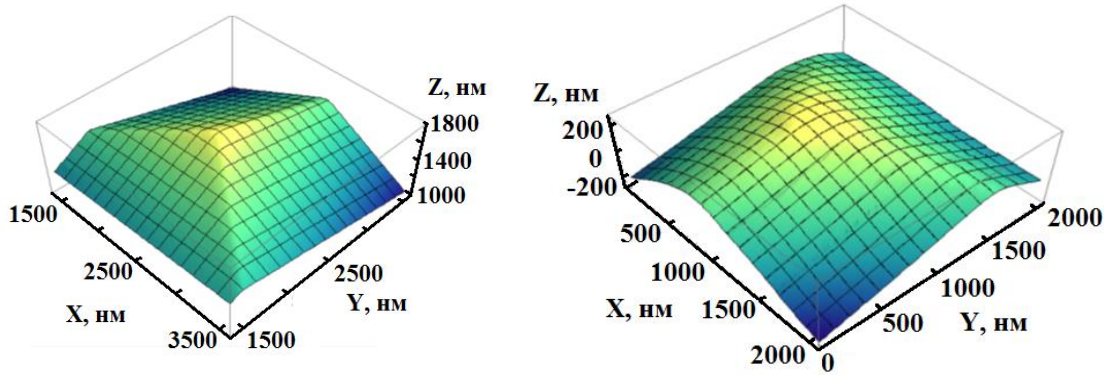


Рисунок 2. – Изображения алмазных инденторов с различными радиусами кривизны кончика.

Предложена новая модель острия индентора в форме «усеченного конуса», обладающая в отличие от модели Герца правильным асимптотическим поведением при различных глубинах погружения острия в поверхность в случае большого размера «отсеченного кончика». Для обеих моделей приведены выражения, описывающие зависимость силы и сдвига резонансной частоты от углубления в поверхность. Для зондов, имеющих различную форму острия, были получены экспериментальные зависимости, подтверждающие полученные аналитические формулы. Пример экспериментальных и расчетных кривых, полученных для модели в виде «усеченного конуса», приведен на рисунке 3.

Применимость предложенных моделей ограничена силами прижима зонда к образцу, при которых деформация является преимущественно упругой.

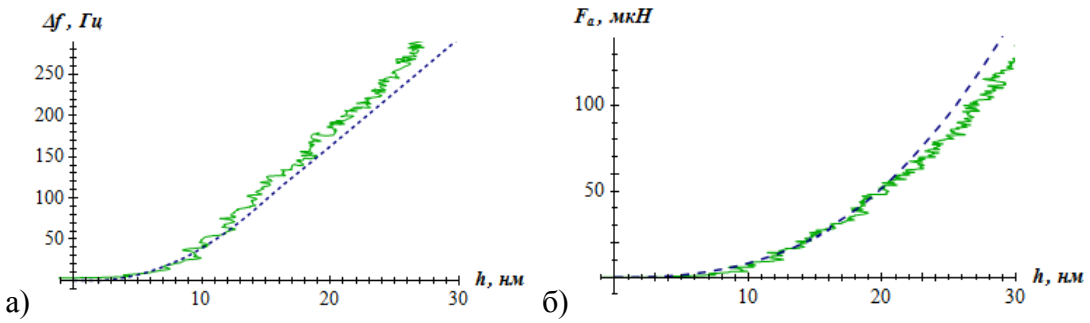


Рисунок 3 – Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические кривые (пунктир) сдвига резонансной частоты (а) и средней силы (б), полученные на слое Si тестовой структуры TGZ-2.

В случае пластической деформации проанализирована возможность измерения твердости H при известном приведенном модуле упругости E^*. Для регистрируемых прибором с резонансным зондом величин: средней за период колебаний силы F_a и сдвига резонансной частоты Δf – было получено соотношение, позволяющее проводить подобные измерения:

$$\frac{H}{E^{*2}} = \frac{F_a}{\pi}\left(\frac{1}{k_0}\frac{f_0}{\Delta f}\right)^2.$$

Параметр k_0 характеризует свойства используемого зонда и определяется один раз в процессе калибровки. Данная формула также была проверена экспериментально: результаты измерений на двух образцах приведены на рис. 4.

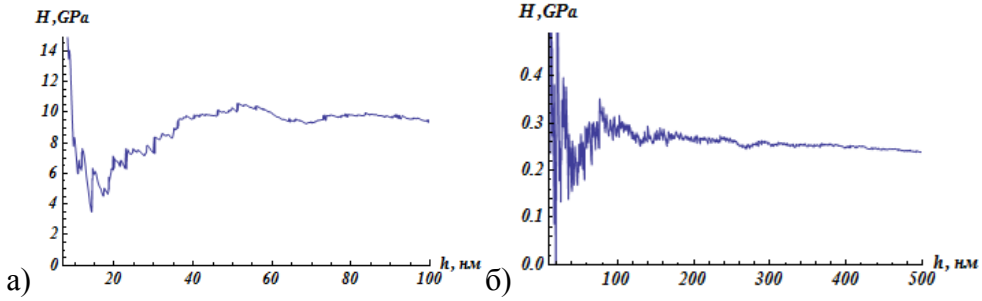


Рисунок 4 – Зависимости твердости от глубины: а) - зависимость для плавленого кварца ($E^* = 70$ ГПа), б) – зависимость для ПММА ($E^* = 4.5$ ГПа).

Дополнительно были объяснены эффекты, связанные с ростом измеренной твердости при малых глубинах и последующим ее падением, после которого рассчитываемое по модели значение твердости выходит на постоянную величину, соответствующую реальным механическим свойствам исследуемого материала.

В пятой главе рассмотрен электрический ток, протекающий через область контакта острия токопроводящего индентора с образцом под воздействием постоянного электрического напряжения, приложенного между образцом и индентором. Рассмотрены случаи как упругого,

так и пластического контакта, учтена конечная величина амплитуды колебаний зонда. Из полученных выражений следует, что при известном модуле упругости материала возможно измерение локального значения его удельного сопротивления исходя из сигналов сдвига резонансной частоты и протекающего тока, причем полученное соотношение имеет место как для случая упругой, так и для случая пластической деформации и не требует информации о форме кончика острия индентора: соответствующая величина определяется из отношения $\frac{\Delta f}{I_a}$, не зависящего в случае гомогенного материала от глубины внедрения острия в материал.

Кроме того, получено уравнение, позволяющее связать удельные сопротивления индентора и материала ρ_1 и ρ_2, средние за период колебаний ток и силу F_a, I_a, амплитуду A, частоту f и частоту свободных колебаний f_0, приведенную жесткость зонда k, а также напряжение U, углубление h и эффективный модуль упругости E^* в единую зависимость:

$$F_a = h\left(\frac{I_a}{U}\frac{\rho_1+\rho_2}{2}E^* + \frac{A^2}{h^2}\left(\frac{5}{6}k_0\left(1-\frac{f_0^2}{f^2}\right) - \frac{I_a}{U}\frac{\rho_1+\rho_2}{2}E^*\right)\right).$$

В шестой главе рассмотрены диссипативные силы, влияющие на амплитуду колебаний зонда. Были проанализированы четыре механизма механических потерь в области контакта – вязкое трение, капиллярные силы, вязкоупругие свойства материала и пластическая деформация материала. Оценки показали, что наиболее значимыми для гашения колебаний пьезорезонансного зонда, близкого по параметрам к используемым в приборах «НаноСкан», являются вязкие потери в слое приповерхностной жидкости, вязкоупругие свойства и пластическая деформация исследуемого материала. При этом вязкоупругие свойства большинства твердых и эластичных материалов, как правило, вносят пренебрежимо малый вклад в изменение добротности колебательной системы зонд + область контакта острия с поверхностью. Получены аналитические выражения, позволяющие оценить вклад данных механизмов в уменьшение добротности зонда и амплитуды его резонансных колебаний.

Для проверки влияния вязких сил был проведен модельный эксперимент с жидкостями различной вязкости и зондами, имеющими разный радиус кривизны острия. Получено удовлетворительное соответствие между экспериментальными данными и результатами аналитического расчета. В рамках используемого при решении уравнения Рейнольдса приближения зависимость теряемой в вязком слое за один период энергии от амплитуды колебаний и расстояния до поверхности задается выражением:

$$W_a = 6\,\mu\pi^2 A\,\omega\,R^2\left(\frac{z_0}{A} + \sqrt{\frac{z_0^2}{A^2}-1}\right),$$

где R - радиус кривизны кончика параболического зонда, A – амплитуда колебаний, z_0 – расстояние до поверхности, ω – частота колебаний, μ – вязкость жидкости. Любопытным фактом является конечность величины энергии, поглощаемой вязким слоем при мягком касании острия зонда с поверхностью ($z_0 = A$). Данный результат хорошо согласуется с известным фактом – низкой удерживающей способностью слоя смазки при отсутствии механизмов заноса вязкой жидкости в область контакта двух твердых тел.

Установлено, что одним из факторов, влияющих на амплитуду колебаний зонда, является наличие в тракте автогенератора полосно-пропускающего фильтра, уменьшающего петлевое усиление тракта при росте резонансной частоты зонда во время его контакта с поверхностью. Наблюдаемые экспериментально механические потери в области контакта осциллирующего острия с поверхностью на данный момент не используются в измерительных методиках для определения свойств вязких слоев жидкости и пластических свойств материалов. На данном этапе работ при определении модуля упругости и твердости исследуемого материала изменение амплитуды просто учитывается при обработке экспериментальных данных.

В седьмой главе обсуждается построение карт механических свойств поверхности во время сканирования. В начале главы проведена оценка допустимого сдвига частоты, позволяющего работать в режиме чисто упругой деформации. Данное ограничение можно представить в виде компактного выражения

$$\frac{\Delta f}{f_0} < \frac{\pi^4}{32\sqrt{2}} \frac{R^{\frac{5}{2}}}{k_0 A^{\frac{3}{2}}} \frac{H^4}{E^{*3}} F(v),$$

где, в дополнение к определенным выше параметрам, f_0 – резонансная частота свободных колебаний зонда, а $F(v)$ – функция, зависящая от коэффициента Пуассона материала. Для плавленого кварца ($v = 0.3$, $E^* = 70$ ГПа) F=0.12. Оценка допустимого сдвига по частоте для типичных инденторов и зондов приводит к равенству $^{\Delta f}/_{f_0} < 10^{-4}$.

Следуя представленной в четвертой главе модели, использующей приближение формы индентора в виде усеченного конуса, и, используя регистрируемые в процессе сканирования сигналы: среднюю силу, амплитуду и сдвиг резонансной частоты колебаний, было проведено картографирование локального значения приведенного модуля упругости. Пример такого рода измерений представлен на рисунке 5. Толщина слоя оксида кремния на данной тестовой структуре составляла всего 100 нм. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что большие значения модуля упругости соответствуют углублениям решетки.

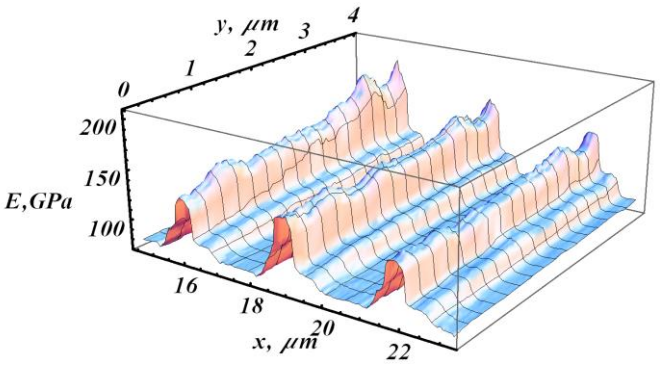
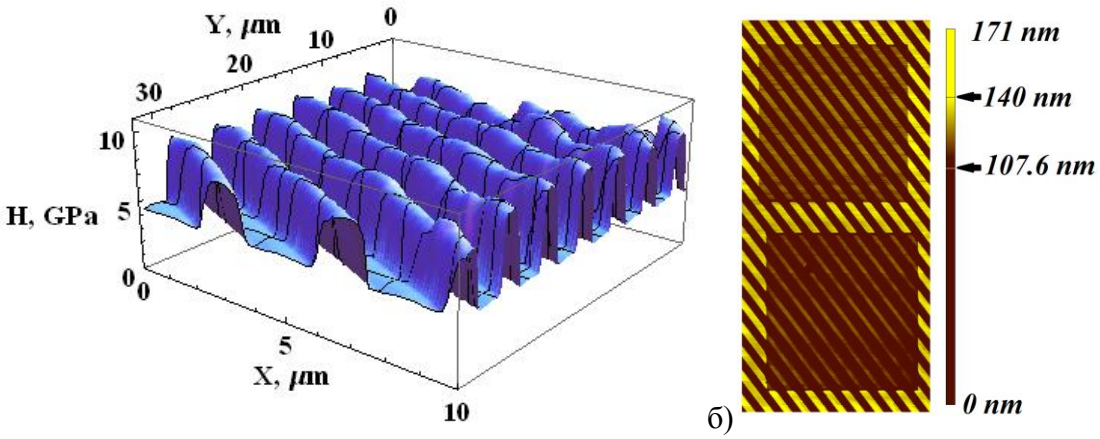


Рисунок 5 – Зависимость $E(x, y)$, полученная при сканировании решетки TGZ 2.

Таким образом, была продемонстрирована возможность картографирования модуля упругости в процессе сканирования поверхности пьезорезонансным зондом с датчиком среднего значения силы прижима для таких материалов как пластмассы, стекла и металлы. Для реализации такого рода измерений был изготовлен специальный зонд с низким значением жесткости ножки камертона и, как следствие, высоким разрешением по силе прижима.

Далее, используя полученную в четвертой главе формулу, связывающую измеряемые величины с твердостью при упруго-пластической деформации, была экспериментально подтверждена возможность картографирования приведенного значения твердости материла (H/E^2) в процессе сканирования. Пример такого рода измерения для структуры TGZ 2 представлен на рисунке 6 а). Снова следует обратить внимание на то обстоятельство, что большие значения твердости соответствуют углублениям решетки.

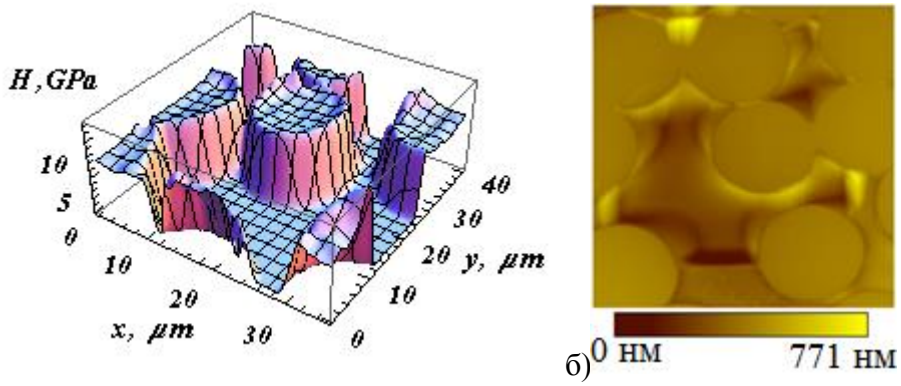


а) б)

Рисунок 7 – а) Зависимость $H(x, y)$, полученная при сканировании решетки TGZ 2, б) следы «разрушений», возникших в ходе измерения твердости (размер поля сканирования: 39.3 x 78.8 мкм).

Изображение на рисунке 6 б) получено путем обычного сканирования с минимальным сдвигом частоты порядка 5 Гц. В той области, где проводилось измерение приведенного значения твердости при сдвиге резонансной частоты зонда 200 Гц, перепад высот между областью измерения и исходной поверхностью составил 20 нм.

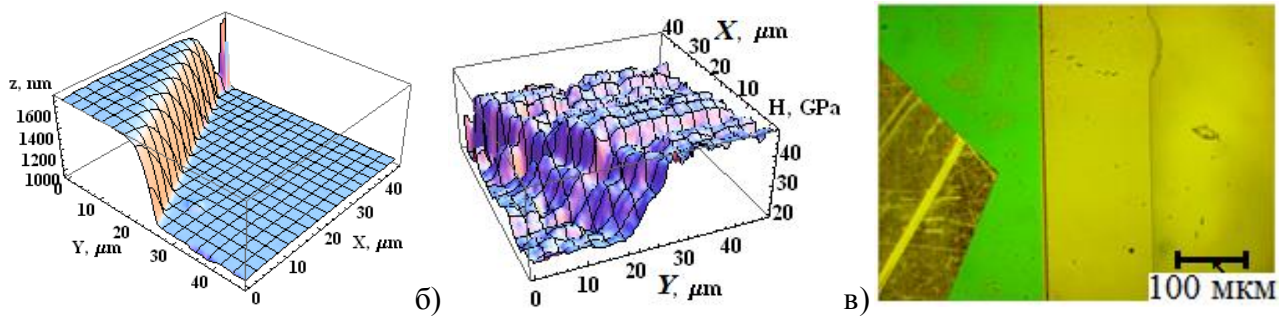
Пример такого рода измерений для пучка стеклянных волокон, вклеенных в эпоксидный компаунд, приведен на рисунке 7, при обработке данных использовались определенные заранее значения модуля упругости стекла и матрицы.



а) б)

Рисунок 7 – Твердость поверхности образца, состоящего из стекловолокна в эпоксидной матрице, полученная по результатам сканирования (а) и общий вид поверхности образца (б).

С использованием данного метода было проведено исследование эксперементального алмазного резонатора, изготовленного на основе многослойной структуры, содержащей алмазную подложку, пьезокерамический материал нитрид алюминия и два тонких электрода: молибденовый и алюминиевый. Изучалась граница между нитридом алюминия и алмазом с напыленным тонким слоем металла (см. рис. 8). Численные значения измеренной данным методом твердости тонкой пленки искажены влиянием алмазной подложки.



а) б) в)

Рисунок 8 – Форма поверхности (а), твердость образца (б), оптическое изображение экспериментального резонатора (в).

Представленные результаты указывают на перспективы дальнейшего развития приборов, использующих резонансные зонды. При этом важной является возможность получения информации о значении модуля упругости в ходе сканирования и последующее картографирование твердости на основе полученных данных о модуле упругости.

Следует отметить существенное различие между режимами сканирования при измерении модуля упругости и приведенного значения твердости. В первом случае контакт осциллирующего острия с поверхностью должен быть заведомо упругим, во втором – гарантированно пластически-упругим. Достигается такое переключение режимов путем увеличения рабочего сдвига частоты резонансного зонда при сканировании поверхности.

Данные, которые получаются в процессе сканирования поверхности и одновременного картографирования механических свойств, содержат информацию о положении зонда по всем трем координатам (в плоскости образца и по высоте), величине статической силы взаимодействия зонда с поверхностью, амплитуде колебаний и сдвиге резонансной частоты и силе протекающего через область контакта тока.

Частично обработка и визуализация этого многомерного массива данных происходит прямо во время сканирования, однако проведение полного объема вычислений необходимого для получения карт модуля упругости (E), приведенного значения твердости (H/E^2) или удельного сопротивления осуществляется в виде постобработки собранных данных с привлечением специализированного программного обеспечения, написанного при непосредственном участии автора данной диссертационной работы.

Используемые алгоритмы были сначала испытаны в программном продукте Wolfram Mathematica (большая часть иллюстраций по картографированию и измерению механических свойств материалов получена с применение данного ПО), и частично были реализованы в специализированном ПО NanoScan Viewer.

Можно отметить, что поведение любого измерительного прибора и, в частности, СЗМ определяется не только физическими процессами, происходящими в области измерений, но и схемотехническими решениями, примененными в электронной части прибора, которые определяют рамки доступных измерений и точность получаемых результатов.

Представленная физическая модель не рассматривает данную электронную часть прибора, но обосновывает принципиальную возможность измерения механических свойств материалов резонансным зондом. Важность проведенного рассмотрения обусловлена необходимостью понимания тех физических процессов, которые происходят в области контакта острия зонда с поверхностью, без чего невозможна грамотная разработка прибора, осуществляющего количественные измерения свойств исследуемого материла.

ВЫВОДЫ

Из проделанной работы следует, что методом кривых подвода, контролируя амплитуду колебаний, частотный сдвиг и статическую силу, можно проводить количественные измерения модуля упругости (E) и приведенного значения твердости (H/E^2) с пространственным разрешением не хуже 100 нм.

Приведенное аналитическое и экспериментальное подтверждение показывает возможность картографирования модуля упругости (E) и приведенного значения твердости (H/E^2) с субмикронным пространственным разрешением в процессе сканирования поверхности твердого материала пьезорезонансным зондом. Такая возможность продемонстрирована для материалов с модулем упругости более 5 ГПа и твердостью большей 0,2 ГПа.

Возможность неразрушающего сканирования поверхности резонансным зондом определяется произведением сдвига резонансной частоты на значение амплитуды колебаний в степени 3/2. Для устранения разрушения необходимо минимизировать данную величину.

Метод картографирования приведенной твердости (H/E^2) приводит к разрушению материала. Экспериментально показано, что для используемых пьезорезонансных зондов для материалов с твердостью 0.2 ГПа глубина деформируемого слоя не превышает 100 нм, а для материалов с твердостью 7 ГПа она меньше 2 нм.

Представленное аналитическое рассмотрение режима токовых измерений приводит к ряду функциональных зависимостей измеряемых величин, позволяющих количественно определять величину удельного сопротивления исследуемого материала, что подтверждается экспериментальными данными.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе выполнения диссертационной работы были решены следующие научные задачи:

- проанализирована работа автогенераторной схемы возбуждения пьезорезонансного зонда, получены укороченные уравнения, позволяющие определить установившиеся значения амплитуды и частоты колебаний зонда, определено быстродействие по частотному и амплитудному каналу регулирования;

- рассмотрены основные механизмы вязкоупругих, адгезионных и пластических механических потерь, возникающих при контакте алмазного острия осциллирующего зонда с исследуемой поверхностью в условиях присутствия и отсутствия вязких жидких слоев на поверхности образца;

- получены аналитические зависимости, устанавливающие взаимосвязь сдвига резонансной частоты зонда, статической силы прижима и амплитуды колебаний с упругими свойствами исследуемого материала для зондов, форму которых можно приблизить усеченным конусом;

- обоснована теоретически и подтверждена экспериментально возможность количественного измерения модуля упругости и отношения твердости к квадрату модуля упругости образца методом кривых подвода и в процессе сканирования его поверхности резонансным зондом;

- аргументирована необходимость одновременного измерения комплекса динамических и статических параметров зонда для количественной характеризации механических свойств исследуемого материала;

- дано аналитическое описание режима токовых измерений и введен ряд функциональных зависимостей измеряемых величин, позволяющих количественно определять величину удельного сопротивления исследуемого материала;

- определены количественные критерии возможности неразрушающего сканирования материала с известными механическими свойствами пьезорезонансным зондом с алмазным индентором;

- проведено исследование ряда тестовых и экспериментальных материалов и структур с использованием разработанных физических моделей, новых методик измерения и подходов к обработке экспериментальных данных.

Проделанная работа позволила лучше понять механизмы влияния физических явлений, происходящих в области контакта индентора с поверхностью исследуемого материала, на макроскопические характеристики чувствительного зонда. Она стала существенным шагом на пути создания полного описания работы сканирующего зондового микроскопа-нанотвердомера, использующего в качестве зонда резонансный датчик с автоколебательным режимом возбуждения колебаний и независимым контролем силы прижима, частоты и амплитуды колебаний алмазного индентора, установленного на зонде.

ПУБЛИКАЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ, ВХОДЯЩИЕ В СПИСОК ВАК РФ:

1. Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Loginov B.A., Useinov A.S. Mapping of Mechanical Properties of Nanostructured Materials using a Piezoresonance Probe // Instruments Exp. Tech. 2015. Vol. 58, № 3. P. 438–443.

2. Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Useinov A.S. Mapping the Elastic Modulus of a Surface with a NanoScan 3D // Instruments Exp. Tech. 2015. Vol. 58, № 5. P. 711–717.

3. Soshnikov A.I., Kravchuk K.S., Maslenikov I.I., Ovchinnikov D.V., Reshetov V. N. Measuring the local resistivity by the nanoindentation and force-spectroscopy methods // Instruments Exp. Tech. 2013. Vol. 56, № 2. P. 233–239.

4. Maslenikov I.I., Reshetov N. V. Resonance Oscillation Damping of a Scanning Microscope Probe by a Near Surface Viscous Liquid Layer // Acoust. Phys. 2016. T. 62, № 3. C. 392–397.

5. Gogolinskii K.V., Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Useinov A.S. A multipurpose probe sensor for scanning nanohardness testers // Instruments Exp. Tech. 2013. Vol. 56, № 5. P. 576–583.

6. Масленников И.И., Усеинов А.С. Исследование возможности использования силовой спектроскопии для определения механических свойств тонких покрытий // Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 5. С. 67–70.

7. Ганзий Д.А., Кравчук К.С., Масленников, И.И., Прокудин, С.В. Исследование локальных электрических свойств и фазовых переходов методом наноиндентирования // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 6. С. 59–62.

ПУБЛИКАЦИИ ПО БЛИЗКОЙ ТЕМАТИКЕ:

1. Gogolinskii K.V., Gubskii K.L., Kuznetsov A.P., Reshetov V.N., Maslenikov I.I., Golubev S.S., Lysenko V.G., Rumyantsev, S.I. Investigation of the metrological characteristics of a scanning probe measuring microscope using TGZ type calibration gratings // Meas. Tech. Springer, 2012. Vol. 55, № 4. P. 1–6.

2. Kuznetsov A.P., Kazieva T.V., Gubskiy K.L., Maslenikov I.I., Reshetov V.N. Heterodyne Interferometer for the Metrological Assurance of the Devices Measuring Physical Properties of Nanostructured Materials // Phys. Procedia. 2015. Vol. 72. P. 189–193.

3. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Масленников И.И. Индентирование. Измерение твердости и трещиностойкости покрытий // Наноиндустрия. 2013. № 7. С. 48–56.

4. Решетов В.Н., Усеинов А.С., Мелекесов Э.В, Масленников И.И. Устройство для измерения физико-механических свойств материалов: пат. 160682 Рос. Федерация. № 2015150228; заявл. 24.11.2015; опубл. 27.03.2016, Бюл. №9.

5. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Масленников И.И., Получение томограммы механических свойств методами наноиндентирования // Наноиндустрия. 2014. № 1. С. 34–39.

6. Усеинов А., Решетов В., Масленников И., Кравчук К. ISO - это просто! // Наноиндустрия. 2015. Т. 7. С. 52–61