

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Круглов А.В.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

(Описание лабораторной работы)

Мероприятие 2.2. Развитие сетевой интеграции с ведущими университетами страны, научно-исследовательскими институтами Российской академии наук, предприятиями-партнерами, создание новых форм взаимодействия

Учебные дисциплины: «Сканирующая зондовая микроскопия»

Специальности, направления: «Физика», «Нанотехнология», «Нанотехнология в электронике», «Микроэлектроника и полупроводниковые приборы», «Электроника и наноэлектроника»

УДК 53.086, 538.9

ББК 22.3с

К-84

К-84 Круглов А.В.. **Атомно-силовая микроскопия нано- и микрокристаллических металлов и сплавов:** *Описание лабораторной работы.* – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского госуниверситета, 2010. – 20 с.

В последние десятилетия достигнуты большие успехи в получении и исследовании нового класса металлических материалов – металлов с нано- и микрокристаллической (НМК) структурой. Эти материалы обладают особыми физико-механическими свойствами. С практической точки зрения представляет интерес существенное повышение прочностных свойств НМК металлов, которое не сопровождается обычным для традиционного упрочнения падением пластичности.

Основным фактором, приводящим к значительным изменениям физических свойств НМК металлов, по сравнению с обычными материалами является малый размер зерна, и, как следствие, – большая протяженность неравновесных границ зерен. В обычных металлах при среднем размере зерна 10 мкм общая доля границ зерен составляет около 0,01% объема материала, в нанокристаллических металлах она достигает 5-10%. Большинство данных о структуре НМК металлов в последнее время получают методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в частности методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Данная лабораторная работа входит в Учебно-методический комплекс работ по сканирующей зондовой микроскопии, проводящихся в лаборатории СЗМ Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур».

Описание лабораторной работы представляет собой изложение проблемы исследования структуры НМК металлов методом АСМ. Приводится описание механических свойств нано- и микрокристаллических металлов и сплавов, методов выявления структуры НМК металлов для СЗМ исследований, а также методики АСМ измерений и численной характеристики полученных изображений.

Описание лабораторной работы предназначено для студентов, обучающихся по специальности 210601 - нанотехнология в электронике, бакалавров и магистров, обучающихся по направлению подготовки 210600 - нанотехнология, аспирантам, слушающим курсы по сканирующей зондовой микроскопии и проводящим самостоятельные исследования.

УДК 53.086, 538.9

ББК 22.3с

© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2010

Введение

В последнее десятилетие появилось большое количество исследований, посвященных изучению структуры и свойств нано- и микрокристаллических (НМК) металлов и сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации (ИПД) методом равноканального углового (РКУ) прессования. Средний размер кристаллита в таких материалах составляет от нескольких десятков нанометров до 1 мкм.

НМК состояние материала приводит к уникальным механическим и другим физическим свойствам и открывает путь к созданию новых и модификации традиционных металлов и сплавов. С практической точки зрения представляется весьма интересным повышение прочностных свойств НМК металлов. Обычно, при размерах зерен менее 100 нанометров предел текучести повышается в три-четыре раза по сравнению с типичными значениями. Этот эффект связан с упрочняющим действием границ зерен и во многом может быть описан соотношением Холла-Петча. Однако в ряде случаев в НМК металлах соотношение Холла-Петча не выполняется и зависимость предела текучести от размера зерна оказывается более сложной.

Важно так же отметить, что существенное повышение прочности НМК металлов и сплавов не сопровождается обычным для традиционного упрочнения падением пластичности. Во многих случаях, путем оптимальной обработки, можно создать НМК материал, обладающий и повышенной прочностью и повышенной пластичностью. При определенных условиях в этих материалах наблюдается весьма высокая пластичность и деформация до разрушения при растяжении может достигать сотен и тысяч процентов (явление сверхпластичности).

Большинство данных о структуре НМК металлов были получены методами электронной микроскопии (ЭМ), рентгено-структурного анализа (РСА) и, в последнее время, методами сканирующей зондовой микроскопии, в частности атомно-силовой микроскопии. Все эти методы имеют свои достоинства и недостатки. ПЭМ исследования представляют сложную задачу, так как при изготовлении очень тонкого образца и в процессе взаимодействия металла с электронным пучком его неравновесная структура может сильно измениться. Метод РСА для определения размера кристаллита позволяет получать надежные результаты в области от 1 до 100 нм, но дает усредненные по объему проникновения пучка результаты и не позволяет обнаружить в структуре отдельных крупных зерен в случае, если структура неоднородна.

Метод сканирующей зондовой микроскопии, подобно механическому профилометру, основан на использовании механического зонда для получения увеличенного изображения поверхности. Этим методом можно получать трехмерное изображение (проводить измерения

как в плоскости образца, так и по высоте) на воздухе, в жидкости и в вакууме с разрешением вплоть до атомного. В тоже время, применительно к исследованию НМК металлов имеется ряд условий эффективного применения метода СЗМ.

Для получения информации о размерах зерен НМК металлов методом АСМ важным является методика выявления зеренной структуры образца. В настоящее время основными методиками являются химическое и электролитическое травление, причем для каждого конкретного образца требуется проводить подбор оптимальных условий травления (состав травителя, температура, время и др.).

Вторым немаловажным фактором является эффект конволюции, проявляющийся в том, что получаемое АСМ изображение всегда представляет собой свертку реальной топографии поверхности и формы АСМ зонда. Этот эффект особенно значим когда размеры поверхностных особенностей (размеры зерен) примерно совпадают с радиусом зонда (составляющим от 5 до 50 нм).

Цели работы:

1. Изучение влияния размеров зерен НМК металлов и сплавов на их механические свойства;
2. Изучение методик выявления структуры НМК металлов для последующих АСМ исследований их структуры;
3. Получение СЗМ изображения НМК металлов (Cu, Al или др.) в исходном нанокристаллическом состоянии и после рекристаллизации;
4. Обработка и численная характеристика полученных АСМ изображений с целью определения размеров зерен НМК металлов.

Отчет по работе должен содержать общие сведения об объекте исследования, методике подготовки образцов и методе АСМ исследования. В практической части необходимо отразить полученные навыки обработки и анализа экспериментальных результатов.

Влияние размера зерна на механические свойства нано- и микрокристаллических металлов и сплавов

В последнее десятилетие использование методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлов и сплавов с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой в субмикрокристаллическом (размер зерен $d \sim 100$ -1000 нм) или нанокристаллическом ($d < 100$ нм) диапазонах стал одним из наиболее актуальных направлений материаловедения.

Как известно, любая пластическая деформация может оказывать существенное влияние на структуру и свойства материалов. Например, при традиционных методах пластической деформации (прокатка, волочение, прессование, ковка, кручение и т.д.) крупнокристаллических металлов и сплавов происходят измельчение микроструктуры и формирование ячеек, субзерен и фрагментов, что может приводить к определенному повышению их прочностных характеристик. Однако материалы, подвергнутые деформации этими традиционными методами, обычно обладают пониженной пластичностью, которая является одной из фундаментальных характеристик, необходимых для разработки новых конструкционных материалов.

Равноканальное угловое прессование.

РКУ прессование наряду с кручением под высоким давлением относится к методам ИПД, впервые использованным для получения НМК металлов и сплавов. Исторически метод РКУ прессования для получения больших деформаций был разработан В.М. Сегалом и сотрудниками еще в 1970-х годах. В последнее десятилетие этот метод получил дальнейшее развитие.

При реализации РКУ прессования заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке под давлением P через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися под углом $2\Phi=90^\circ$ - 150° (рис. 1). Наиболее часто используется угол $2\Phi=90^\circ$, когда достигается самый высокий уровень интенсивности деформаций. При необходимости, в случае труднодеформируемых материалов, деформация осуществляется при повышенных температурах или при увеличенных углах пересечения каналов.

Методом РКУ прессования сильное измельчение микроструктуры может быть достигнуто относительно легко уже после одного или нескольких проходов как в чистых металлах, так и в сплавах. Однако обеспечение формирования однородных УМЗ структур с большеугловыми границами зерен методом РКУ прессования требует заметно большего числа проходов (как правило, 8 и более).

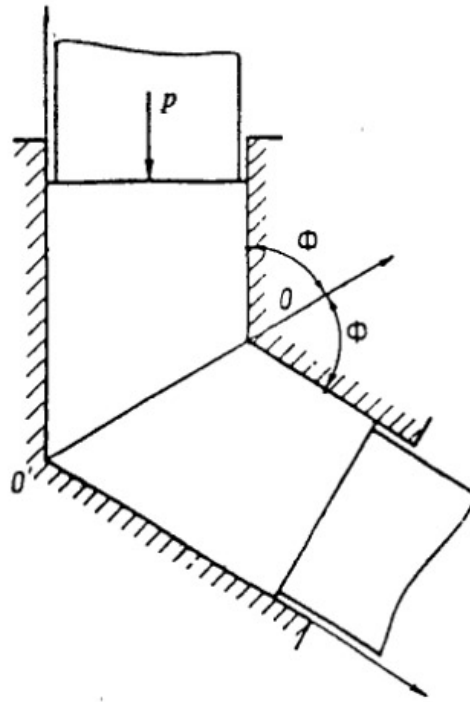


Рис.1 Схема РКУ прессования.

Структура ультрамелкозернистых металлов после РКУ прессования.

Основной особенностью структуры УМЗ металлов (рис. 2), полученных методами ИПД, являются неравновесные границы зерен – это границы с большеугловыми разориентировками, имеющие высокую плотность внесенных дислокаций и, как результат, дальнодействующие напряжения. Другим источником напряжений служат тройные стыки зерен, содержащие нескомпенсированные дисклинации. О неравновесности свидетельствуют диффузный контраст границ и изгибные контуры экстинкции в зернах, наблюдаемые на электронно-микроскопических изображениях. Ширина межзеренных границ в нанокристаллических материалах составляет, по разным оценкам, от 0,5 до 5 нм. Плотность дислокаций внутри зерен существенно меньше, чем на границах. Дислокации и дисклинации создают дальнодействующие поля напряжений и являются причиной избыточной энергии границ зерен.

Отжиг УМЗ материалов приводит к эволюции их структуры, которую условно можно разделить на два этапа. На первом в результате отжига при температуре, составляющей примерно 0.3 от температуры плавления, происходят релаксация напряжений, переход границ зерен из неравновесного в более равновесное состояние и незначительный рост зерен. Дальнейшее повышение температуры отжига или увеличение его длительности вызывает собирательную рекристаллизацию, т.е. укрупнение зерен до размеров 20-100 мкм, характерных для обычных крупнокристаллических металлов.

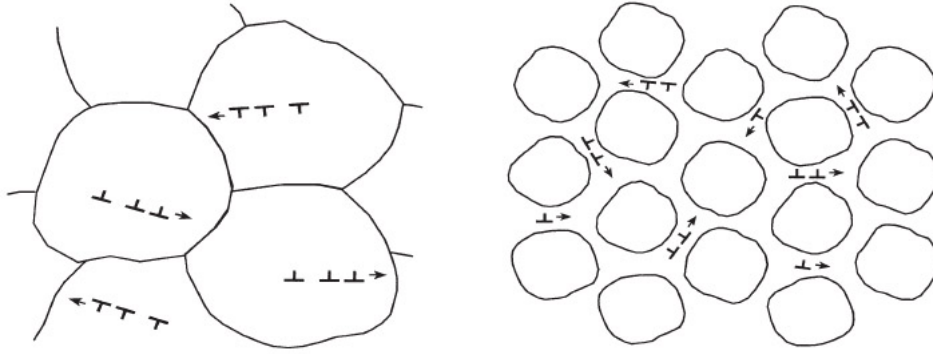


Рис. 2. Структура крупнокристаллических (слева) и ультрамелкозернистых металлов.

Механические свойства ультрамелкозернистых металлов.

Среди необычных свойств нанокристаллических и ультрамелкозернистых металлов в первую очередь следует отметить высокую твердость. Твердость характеризует сопротивление материала упругой и пластической деформации и в значительной мере определяется пределом текучести σ_T . Размер зерен оказывает существенное влияние на него. Этот эффект хорошо изучен в металлах и сплавах с размером зерен d более 1 мкм и носит название закона Холла-Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + k \cdot d^{-1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – внутреннее напряжение, препятствующее движению дислокаций со стороны кристаллической решетки и дефектов решетки, k – коэффициент Холла-Петча, характеризующий вклад в упрочнение со стороны зерен. Из уравнения (1) следует, что уменьшение размера зерен до ультрамелкозернистого состояния должно приводить к заметному изменению механических свойств, в частности к упрочнению материала при уменьшении d .

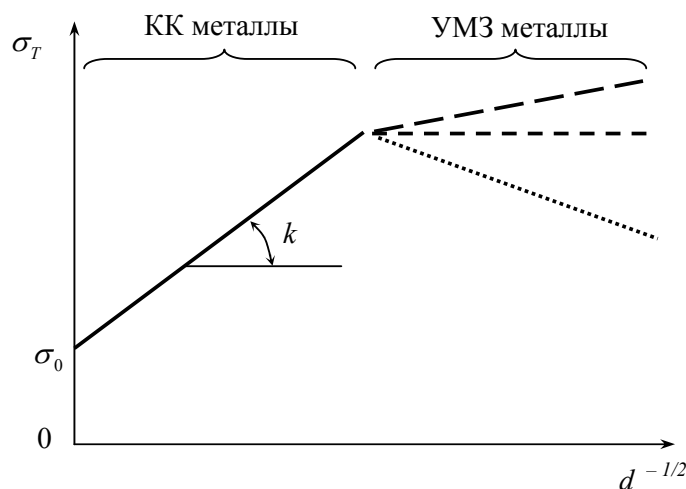


Рис. 3. Зависимости Холла-Печта для крупнокристаллических (КК) и ультрамелкозернистых (УМЗ) металлов.

Однако на практике в УМЗ металлах, полученных методами ИПД, имеющиеся данные весьма противоречивы (рис. 3). В ряде работ обнаружена классическая линейная зависимость

$\sigma_T(d^{-1/2})$; отмечены факты отсутствия зависимости σ_T от размера зерна, а также наличие интервала размеров зерен, где наблюдается уменьшение предела текучести с уменьшением размера зерна (так называемый эффект «обратного» или «аномального» Холла-Петча). Таким образом, к настоящему времени накоплен большой объем экспериментальных данных, которые не удастся интерпретировать в рамках традиционных представлений о постоянстве параметра k в соотношении (1). В частности, в ряде экспериментальных работ обнаружена существенная зависимость коэффициента k от степени и скорости предварительной деформации, температуры и времени предварительного дорекристаллизационного отжига и т.д.

Необычное механическое поведение в металлах, подвергнутых ИПД, свидетельствует о принципиальных изменениях механизма деформации после того, как в них произошло формирование УМЗ структуры. Как известно, перемещение дислокации и двойникование являются основными механизмами деформации для крупнокристаллических металлов. В ультрамелкозернистых металлах происходит затруднение зарождения и перемещения дислокаций, что приводит к увеличению прочности. В то же время, наличие ультрамелких зерен может способствовать другим деформационным механизмам, например, таким, как зернограничное проскальзывание и вращение зерен, и, следовательно, повышать пластичность. Во многих случаях, путем оптимальной обработки, можно создать УМЗ материал, обладающий и повышенной прочностью и повышенной пластичностью.

Практический интерес представляет явление высокоскоростной и низкотемпературной сверхпластичности, наблюдаемое в НМК материалах при повышенных температурах (порядка 0.4 от температуры плавления) и определенных скоростях деформации. В этих условиях в НМК материалах наблюдается весьма высокая пластичность и деформация до разрушения при растяжении достигает сотен и тысяч процентов.

Таким образом, существует возможность принципиального изменения свойств металлов и сплавов при формировании в них ультрамелкозернистых структур, что позволяет реализовать сочетание высокой прочности и пластичности. Исследования таких материалов имеют весьма важное как фундаментальное, так и практическое значение. С фундаментальной точки зрения, эти исследования интересны для выяснения новых механизмов деформации. С практической стороны, создание наноматериалов с высокой прочностью и пластичностью при комнатных температурах важно с точки зрения использования этих материалов в качестве материалов для деталей машин, миниатюрных и особо точных деталей проборов и элементов ответственных конструкций.

Методика выявления структуры нано- и микрокристаллических металлов и сплавов

Для получения информации о структуре НМК металлов (средний размер зерна, углы в профиле границ зерен, углы в тройных стыках зерен) методом сканирующей зондовой микроскопии важнейшим является выявление зеренной структуры образца (рис. 4). Методики подготовки НМК металлов для АСМ исследований берут свое начало от методик подготовки поверхности обычных крупнокристаллических образцов для оптической металлографии. В настоящее время основными способами подготовки являются химическое и электролитическое травление. Однако в случае нанокристаллических и УМЗ материалов условия травления существенно изменяются, причем для каждого конкретного образца требуется проводить подбор оптимальных условий (состав травителя, температура, время и др.).

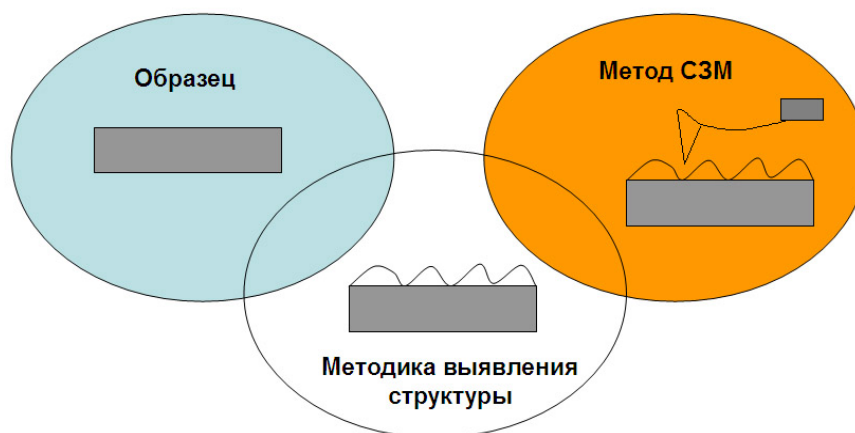


Рис. 4. Взаимосвязь образца и метода исследования осуществляется через правильную подготовку УМЗ металла к СЗМ исследованию.

Целью выявления зеренной структуры металлов является выделение межзеренных границ. Как правило, профиль границы на стыке двух зерен имеет один из вариантов, представленных на рис. 5. Межзеренная граница может представлять собой углубление или ступеньку между двумя зернами, а так же выступать относительно поверхности зерен. Конкретный вариант профиля (рис. 6) зависит от типа и условий травления, а так же от кристаллографических ориентаций примыкающих зерен.

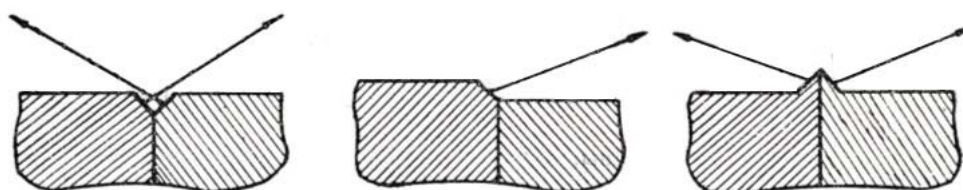


Рис. 5. Возможные профили межзеренной границы.

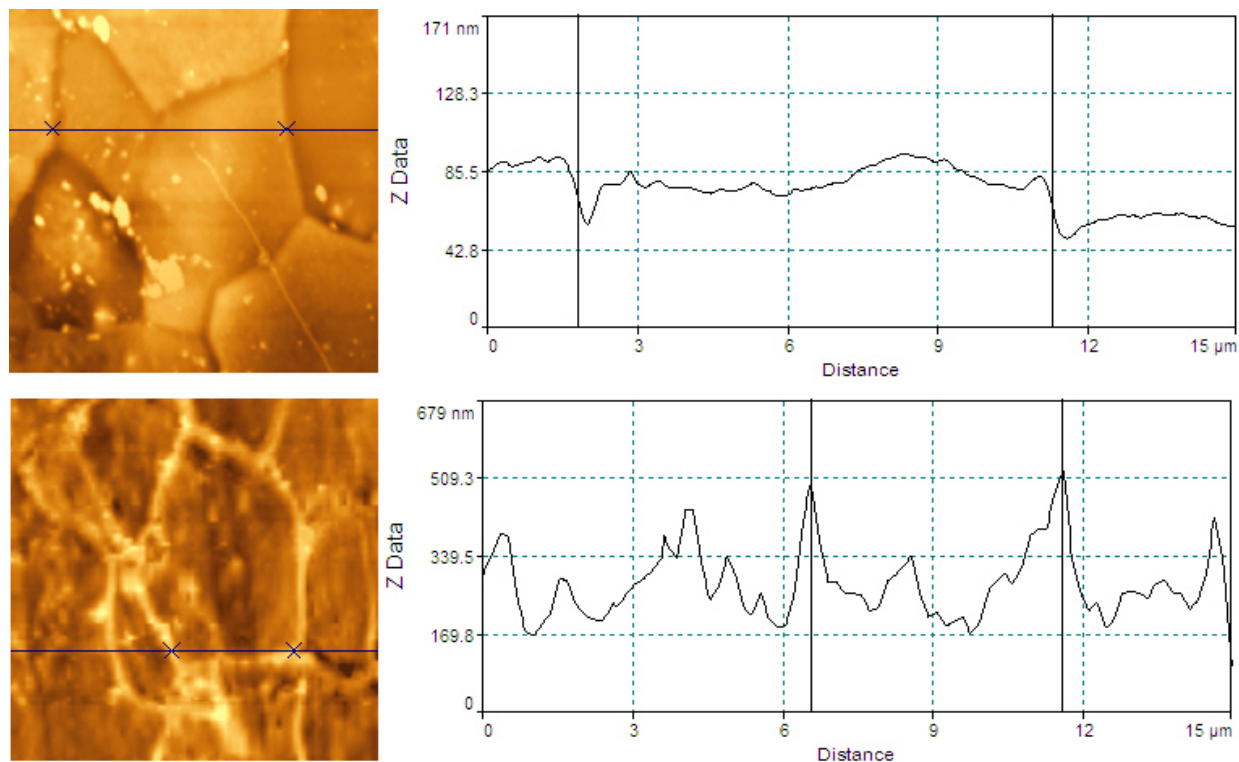


Рис. 6. Топография поверхности Al сплава и профиль линии через границу зерен: граница в виде ступеньки (вверху) и в виде выступа (внизу) относительно тела зерна.

Селективное химическое травление.

Под химическим травлением понимают способ удаления поверхностного слоя материала под действием специально подбираемых химических реактивов. В зависимости от морфологии получаемой после травления поверхности химическое травление может быть выравнивающим (полирующим, шлифующим) или избирательным (селективным). При выравнивающем травлении происходит сглаживание рельефа поверхности, уменьшение ее шероховатости, при селективном травлении – увеличение неоднородности поверхности, выявление дефектов структуры, границ двойников и зерен, растравливание трещин и царапин.

Выявление тонкой структуры кристаллитов, размера зерен и межзеренных границ в металлах проводится после предварительной механической подготовки поверхности образцов (шлифования и алмазного полирования) для выравнивания поверхности, а также иногда после выравнивающего химического травления. После этого для каждого конкретного материала подбираются химические реактивы, обладающие селективным действием к выявлению межзеренных границ. Селективное воздействие (большая скорость травления границ зерна по сравнению с телом зерна) обусловлено неравновесностью границ зерен, обладающих избыточной энергией.

В таблице 1 приведены варианты травителей для выявления зеренной структуры некоторых металлов и сплавов.

Таблица 1. Варианты травителей для селективного химического травления некоторых металлов и сплавов.

Материал	Состав реактива	Условия травления
Медь	$\text{HNO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_2$ (2:1:1)	
Бронза	$\text{FeCl}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:1)	
Алюминий и его сплавы	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCl}$ (5-20:1) + $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}$ (5-10:1)	3-10 сек., травить сначала в первом растворе, затем во втором
Никель	$\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$ (1:1)	1 час
Никелевые сплавы	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (1:3:6)	10-15 мин.

Электролитическое травление.

При электролитическом способе травления (рис. 7) образец помещают в качестве анода (анодное травление) или катода (катодное травление) в электролитическую ванну. Катодом служат нерастворимые в электролите материалы, главным образом свинец и иногда железо.

Травление происходит путем быстрого электролитического растворения, поэтому помимо правильного подбора электролита требуется точное установление режима травления (плотности анодного тока), в противном случае может произойти чрезмерное растворение металла. Процесс ведут обычно при комнатной температуре; длительность процесса подбирается опытным путем и лежит в пределах от нескольких секунд до нескольких минут.

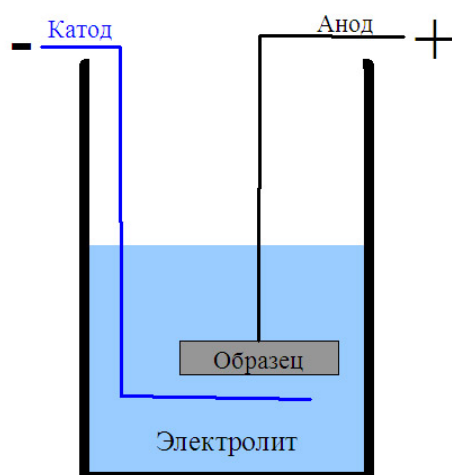


Рис. 7. Схема электролитического травления.

Атомно-силовая микроскопия нано- и микрокристаллических металлов и сплавов

Метод атомно-силовой микроскопии, подобно механическому профилометру, основан на использовании механического зонда для получения изображения поверхности. Традиционным датчиком силового взаимодействия является кремниевая микробалка, консоль или кантилевер (от англ. cantilever) с оптической схемой регистрации величины изгиба

кантилевера, возникающего вследствие силового взаимодействия между образцом и зондом, расположенным на конце кантилевера (рис. 8).

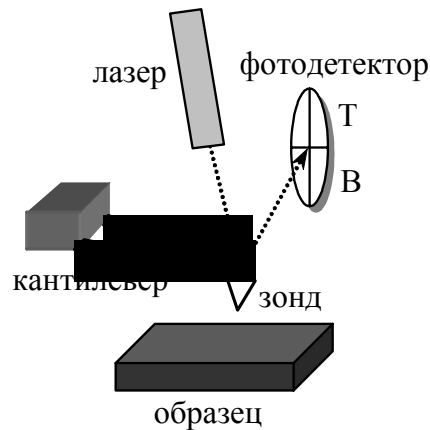


Рис. 8. Схема силового сенсора.

Различают контактный, неконтактный и прерывисто-контактный («полуконтактный») способы проведения силовой микроскопии. Использование контактного способа предполагает, что зонд упирается в образец. При изгибе кантилевера под действием контактных сил отраженный от него луч лазера смещается относительно центра квадрантного фотодетектора. Таким образом, отклонение кантилевера может быть определено по относительному изменению освещенности верхней и нижней половинок фотодетектора.

При использовании неконтактного способа зонд удален от поверхности и находится в области действия дальнодействующих притягивающих сил. Силы притяжения и их градиенты слабее отталкивающих контактных сил. Поэтому для их детектирования обычно используется модуляционная методика. Для этого с помощью пьезовибратора кантилевер раскачивается по вертикали на резонансной частоте. Вдали от поверхности амплитуда колебаний кантилевера имеет максимальную величину. По мере приближения к поверхности вследствие действия градиента сил притяжения резонансная частота колебаний кантилевера изменяется, при этом уменьшается амплитуда его колебаний. Эта амплитуда регистрируется с помощью оптической системы по относительному изменению переменной освещенности верхней и нижней половинок фотодетектора.

При «полуконтактном» способе измерений также применяется модуляционная методика измерения силового взаимодействия. В «полуконтактном» режиме зонд частично касается поверхности, находясь попеременно как в области притяжения, так и в области отталкивания.

Для исследования структуры НМК металлов и сплавов методом атомно-силовой микроскопии может быть использован любой режим работы АСМ – контактный, неконтактный или полуконтактный. Контактный способ измерений наиболее удобен с точки зрения детектирования силового взаимодействия, т.к. величины сил отталкивания в области контакта могут значительно превышать величины сил притяжения. Однако при его

использовании существует опасность быстрого износа или даже поломки зонда. При бесконтактном способе измерений разрушение зонда менее вероятно, однако малы и измеряемые сигналы. Поэтому наиболее часто для визуализации различных свойств поверхности в силовой микроскопии используется «полуконтактный» способ детектирования взаимодействия. При этом вследствие кратковременности контакта воздействие зонда на поверхность минимально, а измеряемые сигналы достаточны для их надежного детектирования. Дополнительным преимуществом «полуконтактного» способа является отсутствие сдвиговой составляющей силы воздействия на исследуемую поверхность, что существенно уменьшает искажения получаемых изображений.

Определение размеров зерен из результатов АСМ измерений

Основной задачей исследования структуры металлов и сплавов методом АСМ является выявление зеренной структуры, обработка и анализ изображений, включающие определение следующих параметров:

1. Размеры зерен
2. Углы в профиле границ зерен
3. Размеры частиц второй фазы
4. Углы в тройных стыках зерен
5. Построение гистограмм распределения указанных параметров и определение средних размеров.

Как правило, определение всех перечисленных величин представляется довольно сложным. Частицы второй фазы могут не выявляться путем селективного травления одновременно с межзеренными границами. Угол в профиле границ на стыке двух зерен является величиной, сильно зависящей от условий травления и, следовательно, не является независимой характеристикой образца.

Для достоверного определения величины среднего размера зерна, выбор размера скана необходимо производить таким образом, чтобы на изображении было видно порядка 20-50 зерен (рис. 9). При исследовании образцов, подвергнутых предварительной механической деформации, необходимо учитывать, что размеры зерен вдоль оси деформирования и поперек ей могут отличаться, поэтому проводить измерения размеров зерен необходимо отдельно вдоль осей X и Y (для этого образец в приборе при измерении должен быть ориентирован вдоль этих осей).

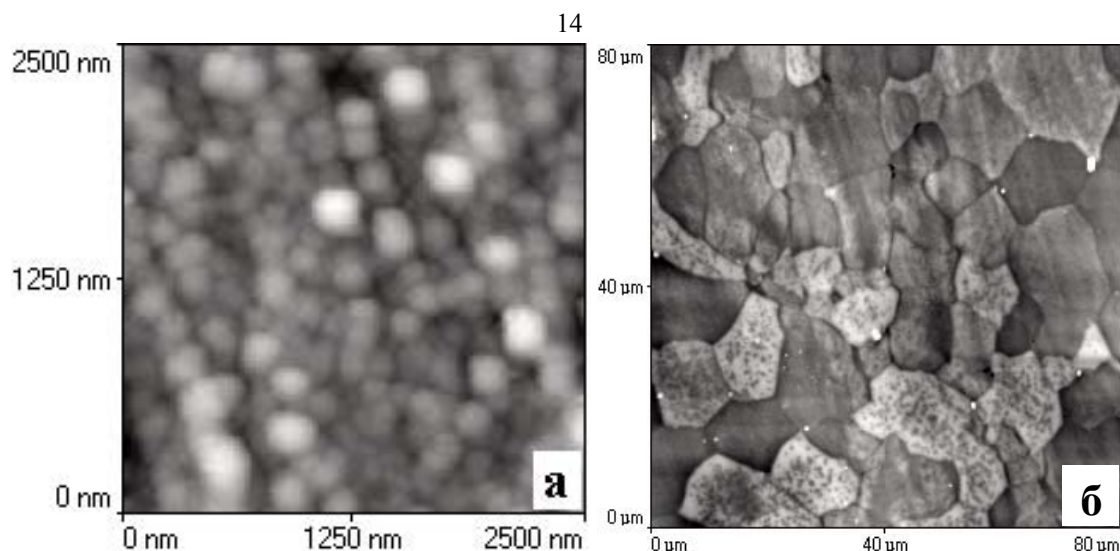


Рис. 9. АСМ изображение УМЗ бронзы (а) и отожженного при 450°С алюминиевого сплава (б).

Для определения размеров зерен может быть предложен следующий алгоритм:

1. Распечатайте изображение поверхности, по которому необходимо осуществить измерение размеров зерен, на листе бумаги. Иногда удобно использование двумерного яркостного изображения, в некоторых случаях для подчеркивания отдельных границ зерен можно использовать моделирование условий подсветки поверхности точечным источником (подсвеченное изображение).
2. Прочертите карандашом границы всех полностью видимых на изображении зерен, пронумеруйте их (рис. 10).

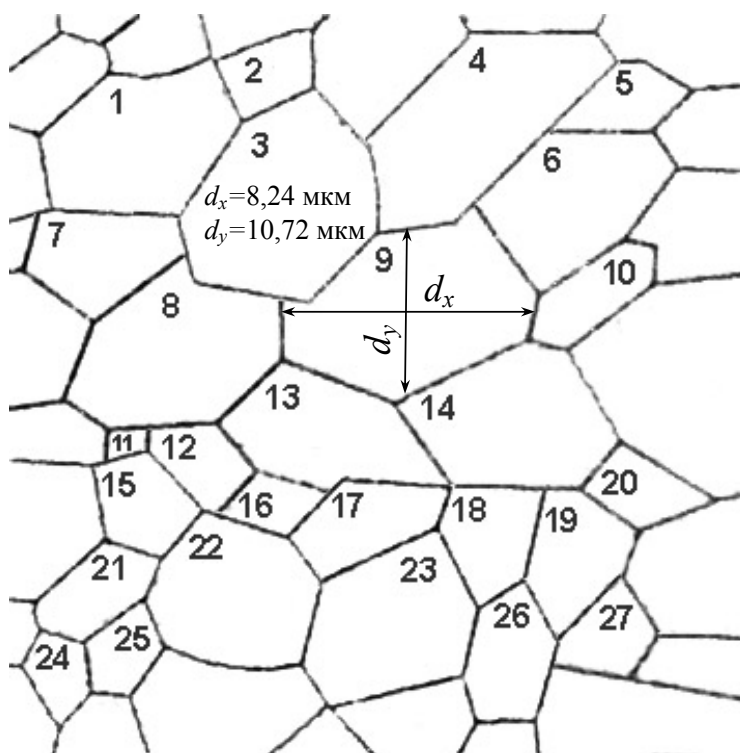


Рис. 10. Схематическое изображение зеренной структуры.

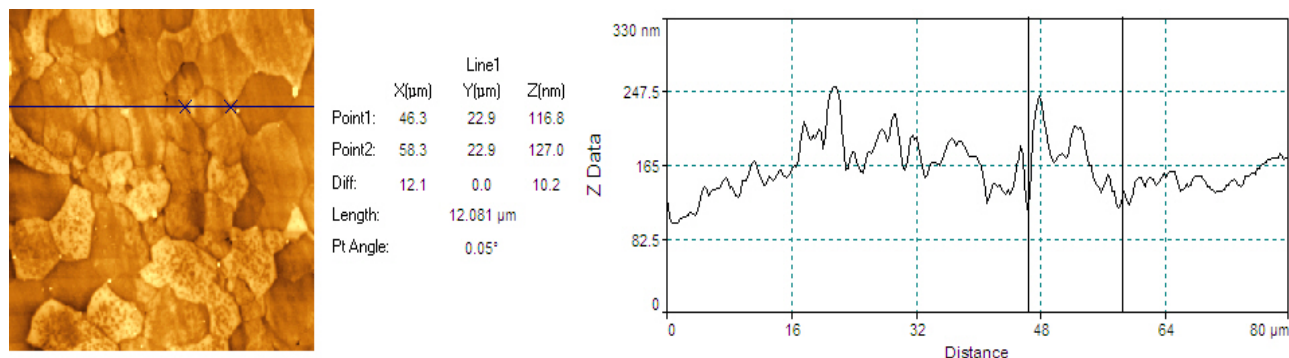
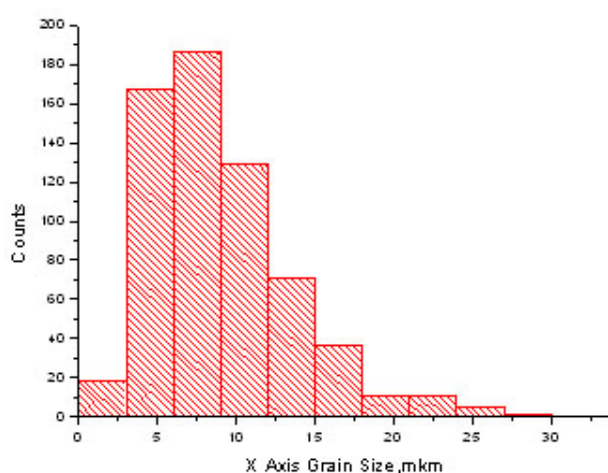


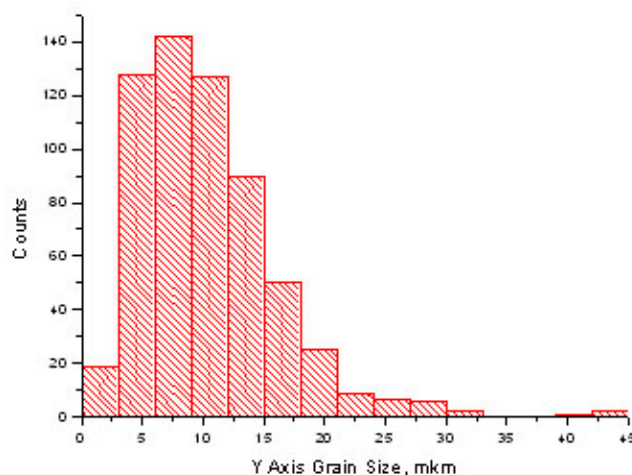
Рис. 11. Использование функции измерения линии (Line Measure) программы SPMLab для определения размеров зерна.

3. Измерьте размер каждого зерна как максимальную длину одного зерна от границы до границы по горизонтали или вертикали (см. рис. 10) используя функцию измерения линии (Line Measure) программы SPMLab (рис. 11).
4. Запишите размеры всех измеренных зерен на распечатанном на листе бумаги изображении поверхности (см. рис. 10).
5. Занесите результаты измерения размеров зерен в программу для численного анализа данных, например Origin^{*}.
6. Постройте гистограмму распределения размеров зерен (рис. 12), определите среднее значение размера зерна и стандартное отклонение.



Histogram and Probabilities for X Axis:

Mean	SD	Max	Min
8,96568	4,73221	33,23	1,75



Histogram and Probabilities for Y Axis:

Mean	SD	Max	Min
10,35456	5,79538	44,16	1,75

Рис. 12. Гистограммы распределения размеров зерен по осям X и Y, определенные по рис. 9б, а так же вероятностные параметры распределения.

^{*} Для построения гистограммы данных и определения среднего размера зерна возможно использование программы Microsoft Excel.

Влияние радиуса закругления зонда на результаты АСМ измерений

Несмотря на возможность достижения методом АСМ высокого пространственного разрешения, информация о рельефе исследуемой поверхности может неадекватно отображать реальные особенности поверхности вследствие эффекта конволюции или эффекта "уширения профиля". Любое АСМ изображение является комбинацией поверхности образца и зонда, который используется для отображения поверхности. Этот артефакт, как правило, легко учитывается на качественном уровне при интерпретации результатов (особенно если размеры поверхностных особенностей намного превышают радиус кончика зонда), однако для количественных оценок важно знание методов восстановления реальной геометрии объектов.

Применительно к результатам АСМ исследований зеренной структуры НМК металлов и сплавов важным является вопрос о способности прибора разрешить два соседних зерна, т.е. о разрешающей способности метода АСМ.

Эффект "уширения профиля".

Рассмотрим случай взаимодействия исследуемого объекта и АСМ зонда (рис. 13) в случае, когда кончик зонда характеризуется радиусом R , приблизительно равным радиусу закругления r поверхностных особенностей – $R \approx r$. В данном случае движение зонда по поверхности объекта можно рассматривать как движение шара радиуса R по поверхности шара радиуса r , то есть зонд будет описывать дугу радиусом $R+r$.

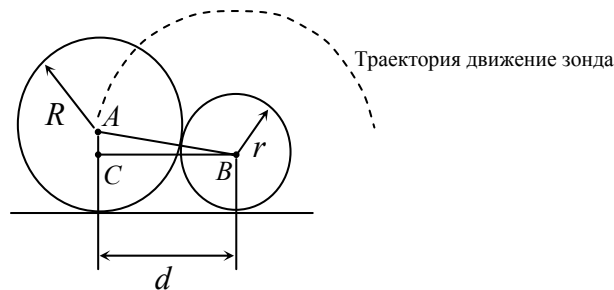


Рис. 13. Схема профиля поверхности и зонда, а так же профиль поверхности, описываемый кончиком зонда.

Рассматривая прямоугольный треугольник ABC на рис. 13 для его сторон по теореме Пифагора можно записать соотношение $AB^2 = AC^2 + BC^2$. Длина стороны $AB = (R+r)$, стороны $AC = (R-r)$, стороны $BC = d$. Тогда для ширины продольного размера поверхностных особенностей d можно получить соотношение:

$$d = 2\sqrt{Rr}.$$

Расчеты показывают, что при отображении поверхностных особенностей размером $r=20$ нм зондом с радиусом $R=20$ нм, размер особенностей на топографии поверхности составит 40 нм, т.е. в два раза превысит истинный размер. Таким образом, для правильной количественной интерпретации полученных АСМ результатов учет влияния формы зонда

необходим, особенно когда размеры поверхностных особенностей (размеры зерен) примерно совпадают с радиусом зонда.

Латеральная разрешающая способность.

Критерием разрешающей способности по нормали Δh может служить минимальное изменение Z-координаты при сканировании, детектируемое на уровне шумов. Предел разрешения по нормали является характеристикой прибора и обычно составляет доли или единицы ангстрем.

Однозначной процедуры определения латеральной разрешающей способности метода АСМ нет. Однако для примера рассмотрим рис. 14. Пусть кончик зонда характеризуется радиусом кривизны R , а разрешаемые особенности поверхности (зерна) – радиусом r . Тогда возможность латерального разрешения поверхностных особенностей (минимальное расстояние между объектами d) будет связана с пределом разрешения по нормали Δh . Критерием разрешения двух зерен является условие возможности детектирования разницы в значениях вертикальной координаты иглы над зерном и между двумя зернами.

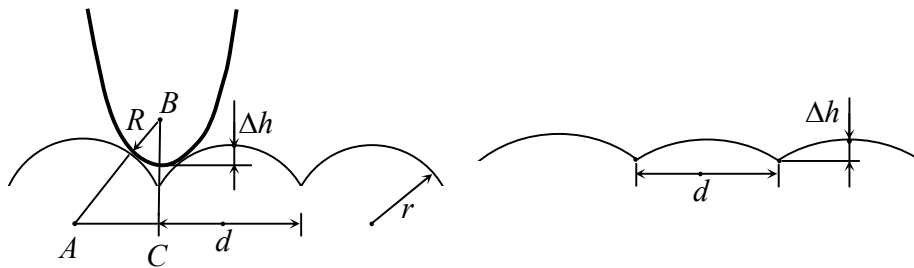


Рис. 14. Схема профиля поверхности и зонда (слева) и профиль поверхности, описываемый кончиком зонда (справа).

Рассматривая прямоугольный треугольник ABC на рис. 14 для его сторон по теореме Пифагора можно записать соотношение $AB^2 = AC^2 + BC^2$. Длина стороны $AB = (R+r)$, стороны $AC = d/2$, стороны $BC = (R+r) - \Delta h$. Тогда для минимального расстояния между двумя зернами, при котором граница между ними на АСМ изображении еще может быть зарегистрирована (когда ее глубина равна минимальной разрешающей способности по вертикали Δh), можно записать:

$$d = 2\sqrt{2(R+r)\Delta h - \Delta h^2} \quad (2)$$

Поскольку, как было сказано выше, предел разрешения по нормали Δh очень мал, и много меньше радиуса зонда, то квадратом этой величины можно пренебречь. Кроме того, достижимое пространственное разрешение должно являться инвариантной характеристикой прибора (не зависящей от объекта исследования), то его следует определить, рассматривая условие детектирования двух точечных объектов ($r=0$). Тогда соотношение (2) примет вид:

$$d \approx 2\sqrt{2R\Delta h}$$

связывая предел разрешения в латеральном направлении d с пределом разрешения по нормали Δh и радиусом кривизны зондирующего острия R . Расчеты показывают, что при $\Delta h = 0.1$ нм, радиусе зонда $R = 20$ нм, разрешение в латеральной плоскости составляет 4 нм.

Методические указания

Прежде чем приступить к работе на сканирующем зондовом микроскопе следует изучить руководство пользователя прибора.

Техника безопасности

Прибор управляется напряжением 220В. Эксплуатацию сканирующего зондового микроскопа следует производить в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжением до 220 В.

Задание

1. Изучите влияние размеров зерен НМК металлов и сплавов на их механические свойства.
2. Изучите методики выявления зеренной структуры НМК металлов для последующих АСМ исследований.
3. Получите АСМ изображения НМК металлов (Cu, Al или др.) в исходном нанокристаллическом состоянии и после рекристаллизации.
4. Определите размеры зерен НМК металлов из полученных АСМ изображений. Постройте гистограмму распределения размеров зерен, определите среднее значение размера зерна и вероятностные параметры распределения.

Контрольные вопросы

1. Расскажите о применении методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлов и сплавов.
2. Назовите основные особенности структуры ультрамелкозернистых металлов после РКУ прессования.
3. Расскажите о необычных механических свойствах нанокристаллических металлов по сравнению с крупнокристаллическими материалами.

4. Справедлив ли закон Холла-Петча при уменьшение размера зерен до ультрамелкозернистого состояния?
5. Назовите основные методики выявления зеренной структуры нано- и микрокристаллических металлов и сплавов.
6. Опишите основы метода атомно-силовой микроскопии и его основные типы.
7. Опишите методику определения размеров зерен из результатов АСМ измерений.
8. Расскажите о влиянии радиуса закругления зонда на результаты АСМ измерений.

Литература

1. Р.З. Валиев, И.В. Александров. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. 272 с.
2. В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, О.Э. Пирожникова и др. Стабильность структуры нано- и микрокристаллических материалов, полученных методами интенсивного пластического деформирования. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. 189 с.
3. А.В. Нохрин, В.Н. Чувильдеев, Е.С. Смирнова и др. Механические свойства нано- и микрокристаллических металлов. – Н.Новгород: Изд-во ННГУ, 2007. 46 с.
4. В.Л. Миронов. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. ИФМ РАН – г. Н. Новгород, 2004 г. - 110 с.
5. Х. Вашуль. Практическая металлография. Методы изготовления образцов. – М.: Металлургия, 1988. 320 с.

Александр Валерьевич Круглов

**АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ
НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Описания лабораторной работы

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского».

603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать .2010. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.

Усл.печ.л. 1,2 . Уч.-изд.л. .

Заказ № . Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Нижегородского госуниверситета
им. Н.И. Лобачевского

603600, г. Нижний Новгород, ул. Большая Покровская, 37

Лицензия ПД № 18-0099 от 14.05.01