

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ



Μάθημα Ειδίκευσης-Επιλογής

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ

ΕΝΟΤΗΤΑ
ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ & ΝΑΝΟΤΡΙΒΟΛΟΓΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Κ.Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Αναπλ. Καθηγητής
Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ 2007

Οι εργαστηριακές ασκήσεις που περιλαμβάνονται στις σημειώσεις αυτές απευθύνεται στους φοιτητές του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ του Ε.Μ.Π..

Στόχος των ασκήσεων είναι να εξοικειώσει τους φοιτητές στις μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων στη νανοκλίμακα και μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων σε νανοϋλικά και νανοδιατάξεις.

Ευχαριστώ τους Φ.Χ. Χουλιάρη και Δ.Ε. Σκαράκη, Υποψηφίους διδάκτορες του Ε.Μ.Π., Διπλ. Μηχανολόγους Μηχανικούς Βιομηχανίας που ανταποκρίθηκαν συνέπεια και επίπονη προσπάθεια επιμέλειας του κειμένου και των σχημάτων.

Κ.Α. Χαριτίδης

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ	3
---	----------

2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ	17
---	-----------

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

ΑΣΚΗΣΗ 1	71
-----------------	-----------

ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ (NANOINDENTATION): ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (SILICON)

ΑΣΚΗΣΗ 2	74
-----------------	-----------

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΑΣ ΚΑΜΠΥΛΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΑΚΙΑΔΑΣ ΤΟΥ ΕΓΧΑΡΑΚΤΗ

ΑΣΚΗΣΗ 3	78
-----------------	-----------

ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (MULTI-PHASE MATERIALS). ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

ΑΣΚΗΣΗ 4	81
-----------------	-----------

ΕΠΙΛΟΓΗ ΑΚΙΑΔΑΣ ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

ΑΣΚΗΣΗ 5	85
-----------------	-----------

ΕΛΕΓΧΟΙ ΦΘΟΡΑΣ ΜΕ ΣΑΡΩΣΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΚΑΙΜΑΚΑ

ΑΣΚΗΣΗ 6	87
-----------------	-----------

ΔΥΣΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑ (FRACTURE TOUGHNESS) του SiC ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	91
---------------------	-----------

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΜΕΤΡΗΣΗ ΝΑΝΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Νανοσκληρομέτρηση (Nanoindentation) Επιφανειών & Λεπτών Υμενίων. Ανάλυση δεδομένων νανοσκληρομέτρησης

Η εγχάραξη/σκληρομέτρηση (indentation) αποτελεί την δημοφιλέστερη και πλέον εύχρηστη τεχνική προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Τα πρώτα πειράματα εγχάραξης πραγματοποιήθηκαν από τον Brinell [1] στις αρχές του προηγούμενου αιώνα. Σαν εγχάρακτες χρησιμοποιήθηκαν λείες σφαίρες από ρουλεμάν (ball bearing) και μέσω οπτικής παρατήρησης του αποτυπώματος του εγχάρακτη στο υλικό υπολογίζονταν οι μηχανικές ιδιότητες. Το γεγονός αυτό έθετε και το κατώτερο όριο στο προσδιορισμό του βάθους εγχάραξης. Τις δύο τελευταίες δεκαετίες η ανάπτυξη τεχνολογίας καταγραφής φορτίων και μετατοπίσεων καθ' όλη την διάρκεια της εγχάραξης οδήγησε στη χρήση πειραμάτων εγχάραξης στη νανοκλίμακα. Συγκεκριμένα στις μέρες μας έχει επιτευχθεί χρήση φορτίων nN και ανίχνευση μετατοπίσεων του εγχάρακτη περίπου 0,1 nm, καθιστώντας τη νανοσκληρομέτρηση κυρίαρχη μέθοδο προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων υλικών, όπως λεπτά υμένια και επικαλύψεις, και διατάξεων με πάχος μερικές δεκάδες nm. Με τη χρήση νανοσκληρομέτρων είναι δυνατός, μέσω των λαμβανόμενων καμπύλων φόρτισης-αποφόρτισης (φόρτισης-μετατόπισης), ο προσδιορισμός της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας υλικών. Επίσης με την χρήση αισθητήρα εφαπτομενικής δύναμης διενεργούνται πειράματα εγχάραξης κατά μήκος της επιφάνειας των δοκιμίων με αποτέλεσμα τον προσδιορισμό των τριβολογικών τους ιδιοτήτων.

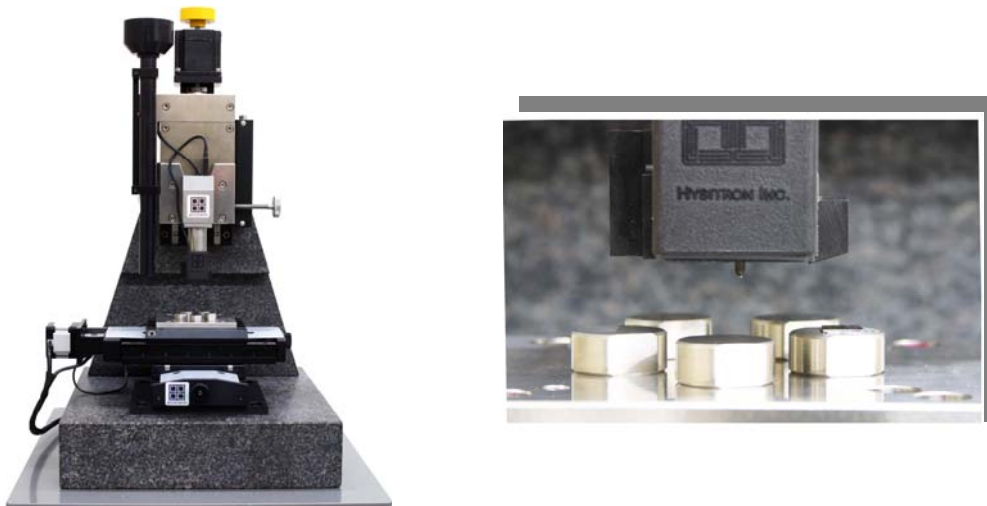
Πειραματική Διάταξη Νανοεγχάραξης.

Η διάταξη Hysitron (Σχήμα 1) είναι ένα σύγχρονο όργανο εκτέλεσης πειραμάτων εγχάραξης. Βασικά χαρακτηριστικά του είναι η υψηλή διακριτική του ικανότητα στη μετατόπιση της ακίδας του εγχάρακτη (0.04nm), ενώ το μέγιστο βάθος διείσδυσης είναι 5 μ m, και στο εφαρμοζόμενο φορτίο (1nN) με μέγιστη τιμή φορτίου 10mN.



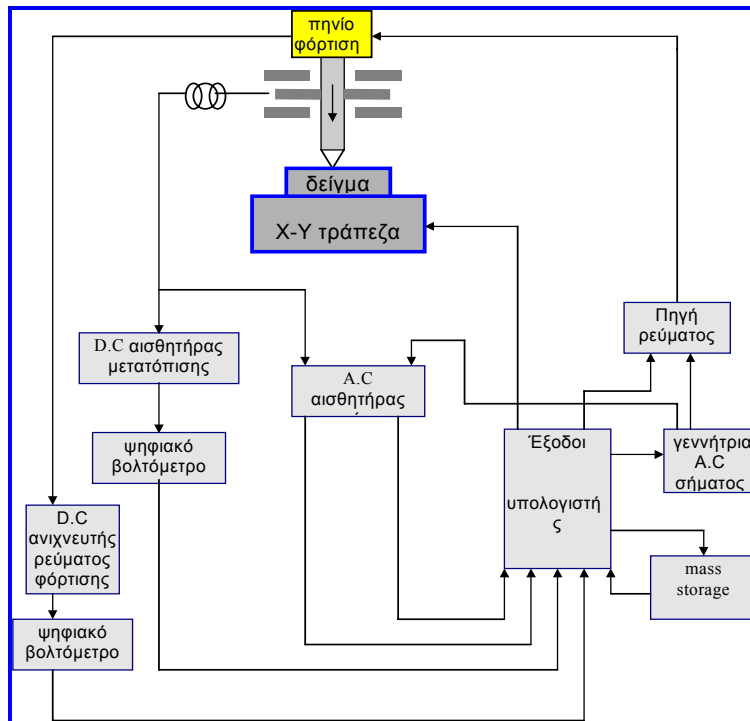
Σχήμα 1: Νανοεγχαράκτης.

Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδικές θέσεις (Σχήμα 2) πάνω στην X-Y τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται από υπολογιστή.



Σχήμα 2: Η διάταξη και ο δειγματοφορέας της διάταξης.

Μετακινώντας το δειγματοφορέα φέρεται η στήλη, στην οποία στηρίζεται ο εγχαράκτης, επάνω από το δείγμα. Εποπτεύεται η επιφάνεια του υλικού με Scanning Probe Microscopy (scan size 10-20 μm , scan rate 1-2 Hz) και επιλέγουμε τις θέσεις στις οποίες θα πραγματοποιηθεί η εγχάραξη. Οι επιμέρους μονάδες της διάταξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.

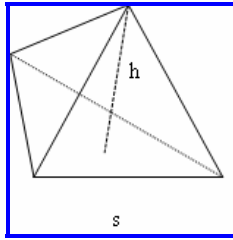


Σχήμα 3: Διάγραμμα του συστήματος εγχάραξης.

Η κίνηση του εγχάρακτη ελέγχεται από πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται μέσω μεταβλητής πηγής ρεύματος. Όταν η ακίδα εγχάραξης έρθει πάνω από την προεπιλεγμένη περιοχή του δείγματος, τότε εφαρμόζεται φορτίο στην ακίδα, το οποίο μεταβάλλεται σύμφωνα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, ακολουθώντας τις προεπιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Το βάθος διείδυσης της ακίδας εγχάραξης προσδιορίζεται από χωρητικό αισθητήρα μετατόπισης, η έξοδος του οποίου συνδέεται με DC αισθητήρα μετατόπισης, ο οποίος ψηφιοποιεί το DC σήμα μετατόπισης, και το οδηγεί σε ψηφιακό βολτόμετρο συνδεδεμένο με τον υπολογιστή.

Το φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα εγχάραξης καταγράφεται από DC ανιχνευτή ρεύματος, ο οποίος «διαβάζει» το DC ρεύμα φόρτισης στο πηνίο. Το DC ρεύμα φόρτισης ψηφιοποιείται από ανιχνευτή συνδεδεμένο με ψηφιακό βολτόμετρο, το οποίο με την σειρά του συνδέεται σε είσοδο του υπολογιστή. Τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω, μετρήσεις και συνθήκες πειράματος, εισέρχονται στο υπολογιστή και στην συσκευή mass storage. Τα στοιχεία αυτά είναι αξιοποιούνται στον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων [2].

Ο εγχάρακτης είναι μία στήλη τοποθετημένη στο σώμα της διάταξης. Η ακίδα εγχάραξης βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο του εγχάρακτη. Η ακίδα (Σχήμα 4) είναι ένα διαμάντι με γεωμετρία Berkovich (πυραμίδα τριών επιπέδων). Τα γεωμετρικά της χαρακτηριστικά είναι τα ακόλουθα:



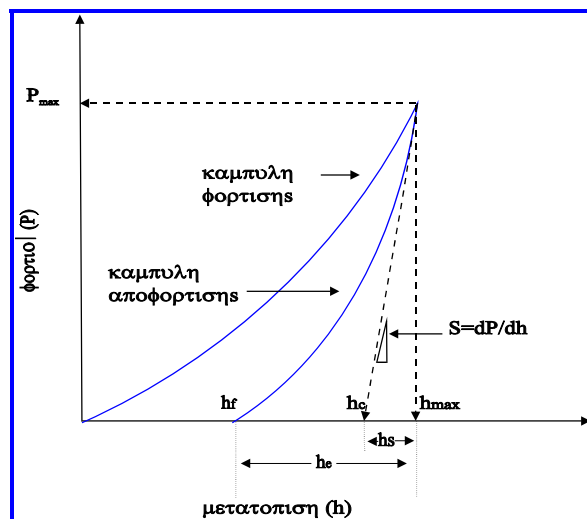
Σχήμα 4: Ακίδα εγχαράκτη γεωμετρίας Berkovich.

- $S/h = 7,5315$
- Προβαλλόμενη Επιφάνεια $A : A=f(h)$
- Γωνία Κεντρικού Άξονα $65,3^\circ$
- Ισοδύναμη Κωνική Γωνία $70,32^\circ$
- Ακτίνα Επαφής N/A

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι στη στήλη του εγχαράκτη είναι δυνατή η τοποθέτηση ακίδας διαφορετικής γεωμετρίας από εκείνη του Berkovich, όπως Vickers, cube corner κ.α., ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού.

Μέτρο ελαστικότητας, καθορισμός της επιφάνειας επαφής ακίδας-δείγματος

Κατά την εκτέλεση συμβατικού πειράματος νανοσκληρομέτρησης λαμβάνουμε καμπύλες (Σχήμα 5) φόρτισης – αποφόρτισης P συναρτήσεως του βάθους διεσόδου h της ακίδας του εγχαράκτη στο δείγμα. Με ακόλουθη επεξεργασία αυτών, προσδιορίζουμε την ακαμψία S (Stiffness) των δειγμάτων και στην συνέχεια τις μηχανικές ιδιότητες τους.



Σχήμα 5: Καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης σε συμβατικό πείραμα νανοσκληρομέτρησης.

Στις καμπύλες φόρτισης–αποφόρτισης διακρίνουμε τα ακόλουθα κρίσιμα μεγέθη:

h_{max} : Μέγιστο βάθος διείσδυσης της ακίδας του εγχαράκτη

P_{max} : Μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο

h_f : Τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση

h_c : Βάθος επαφής υλικού και ακίδας εγχαράξης μετά την αποφόρτιση

h_e : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση

h_s : Ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος δίχως επαφή με την ακίδα

Αρχικά υπολογίζεται η ποσότητα Stiffness από την γραμμική περιοχή της καμπύλης αποφόρτισης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5, σύμφωνα με την σχέση (1) [2-3].

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (1)$$

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω η ακαμψία είναι η κρίσιμη ποσότητα, μέσω της οποίας υπολογίζεται τόσο το μέτρο της ελαστικότητας E όσο και την σκληρότητα H των υλικών.

Ακολουθεί ανάλυση πώς από την ακαμψία S των υλικών προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας E και η σκληρότητά τους H .

Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή για το μέτρο της ελαστικότητας E του δείγματος δίνεται από τη σχέση [4-5]:

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (2)$$

όπου S είναι η ακαμψία (Stiffness), A είναι η επιφάνεια επαφής, η οποία είναι συνάρτηση της μορφής $A=f(h_c)$ όπου h_c είναι το βάθος επαφής. Η σχέση αυτή προέκυψε από θεώρηση κυλινδρικής ακίδας και εφαρμόζεται σε περιπτώσεις που το αρχικό τμήμα (10%) της αποφόρτισης είναι γραμμικό. Το βάθος επαφής h_c υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (3)$$

Η ελαστική μετατόπιση h_s του δείγματος, χωρίς να είναι σε επαφή το υλικό με την ακίδα του εγχαράκτη, προκύπτει από τη σχετική θεώρηση του Sneddon [6]. Έτσι έχουμε:

$$\left. \begin{aligned} h_s &= \frac{\pi - 2}{\pi} (h_{max} - h_f) \\ 2\varepsilon &= \frac{\pi - 2}{\pi} \\ h_{max} - h_f &= \frac{2P}{S} \end{aligned} \right\} h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (4)$$

όπου ε συντελεστής εξαρτώμενος από την γεωμετρία της ακίδας (για την Berkovich $\varepsilon=0,75$). Επομένως από τη σχέση (4) είναι δυνατός ο υπολογισμός της επιφάνειας επαφής A και ακολούθως του μέτρου ελαστικότητας E_r .

Η τιμή της ελαστικότητας ενός δείγματος E , λαμβάνοντας υπόψη και τις ελαστικές ιδιότητες τη ακίδας, E_i και ν_i , δίνεται από τη σχέση (5):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (5)$$

όπου ν και ν_i είναι ο λόγος του Poisson για το δείγμα και την ακίδα, αντίστοιχα. Το μέτρο της ελαστικότητας E του δείγματος, όπως δίνεται στην σχέση (5), αντιστοιχεί στην ελαστικότητα του συστήματος λεπτό υμένιο / υπόστρωμα. Για τον υπολογισμό της πραγματικής τιμής του μέτρου της ελαστικότητας του λεπτού υμενίου E_f θα χρησιμοποιήσουμε εξισώσεις προσαρμογής με στόχο να προβλεφθεί η επίδραση του υποστρώματος στις πειραματικές τιμές.

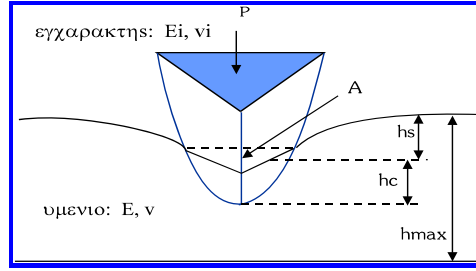
Η σκληρότητα H ενός λεπτού υμενίου υπολογίζεται από την σχέση :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (6)$$

όπου P_{max} είναι το μέγιστο φορτίο που εφαρμόζεται στην ακίδα εγχάραξης και A είναι η προκύπτουσα επιφάνεια επαφής. Όπως η τιμή του μέτρου της ελαστικότητας, έτσι και εκείνη της σκληρότητας H που δίνεται από την παραπάνω σχέση, περιλαμβάνει και την επίδραση του υποστρώματος στο λεπτό υμένιο, για την οποία γίνεται λόγος σε επόμενο κεφάλαιο.

Αναλυτικοί υπολογισμοί

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται σχηματικά το πείραμα νανοσκληρομέτρησης.



Σχήμα 6: Σχηματική παράσταση πειράματος νανοσκληρομέτρησης.

Τα μεγέθη που μετρούνται σε ένα πείραμα εγχάραξης είναι τα h_{max} , h_f , h_e , h_s . Το μέγεθος h_c δεν είναι μετρήσιμο αλλά είναι απαραίτητο για τον υπολογισμό της σκληρότητας και μπορεί να υπολογιστεί. Η ποσότητα stiffness της επαφής δείγματος-ακίδας ορίζεται από την σχέση:

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (7)$$

και είναι η κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης αποφόρτισης.

Η σκληρότητα υπολογίζεται από την σχέση:

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad (8)$$

όπου A είναι η επιφάνεια επαφής.

Η επιφάνεια επαφής A είναι μια συνάρτηση της μορφής: $A \approx f(h_c)$.

Το βάθος επαφής προκύπτει από τη σχέση:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (9)$$

Με βάση τις σχέσεις:

$$h_s = \frac{(\pi - 2)}{\pi} (h - h_f), \quad (10)$$

$$\varepsilon = 2(\pi - 2)/\pi \quad (11)$$

$$(h_{max} - h_f) = \frac{2P}{S} \quad (12)$$

προκύπτει η σχέση:

$$h_s = \varepsilon(P_{\max}/S) \quad (13)$$

Με αντικατάσταση της σχέσης (13) στην σχέση (10) προκύπτει η σχέση:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (14)$$

όπου ε είναι ένας γεωμετρικός παράγοντας της ακίδας εγχάραξης (για ακίδα τύπου Berkovich: $\varepsilon=0.75$).

Υπολογίζοντας λοιπόν, το βάθος επαφής h_c μπορεί να υπολογιστεί η επιφάνεια επαφής και με βάση την σχέση (3) η σκληρότητα του δείγματος.

Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας του Young γίνεται με βάση τη σχέση:

$$S = \beta \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (15)$$

όπου E_r το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας του συστήματος ακίδας – δείγματος και β μια σταθερά που καθορίζεται από τη γεωμετρία της επιφάνειας επαφής (βλ. κατωτέρω).

Η σχέση (15) συνδέει το “contact stiffness” με το E_r . Η βασική υπόθεση πάνω στην οποία βασίζεται η εξαγωγή της σχέσης (15) είναι ότι κατά την έξοδο του εγχαράκτη από το δείγμα η επιφάνεια επαφής ανάμεσα στον εγχαράκτη και το δείγμα παραμένει σταθερή και επομένως η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να προσεγγισθεί με την ανάλυση του Sneddon για εγχαράξεις σε ελαστικό δείγμα (elastic half space) από ένα κυλινδρικό εγχαράκτη.

Η ανάλυση του Sneddon οδηγεί στην εξαγωγή μιας απλής σχέσης ανάμεσα στη φόρτιση P και την μετατόπιση h , τη σχέση:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1 - \nu} \cdot h \quad (16)$$

όπου α : ακτίνα του κυλινδρικού εγχαράκτη
 μ : το μέτρο διάτμησης (shear modulus)
 ν : ο λόγος του Poisson

Δεδομένου ότι η επιφάνεια του κύκλου επαφής είναι πa^2 και ότι το μέτρο διάτμησης συνδέεται με το μέτρο ελαστικότητας μέσω της σχέσης:

$$E = 2\mu(1+\nu), \quad (17)$$

διαφορίζοντας τη φόρτιση P ως προς τη μετατόπιση h προκύπτει η σχέση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)}. \quad (18)$$

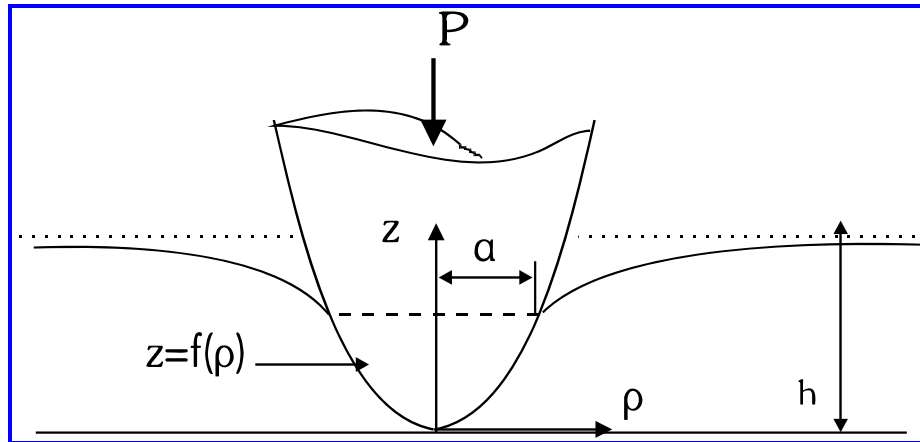
Δεδομένου όμως ότι ο εγχαράκτης έχει τις δικές του σταθερές E_i και ν_i και επομένως η παραμόρφωση του εγχαράκτη συνεισφέρει στη μετρούμενη μετατόπιση, πρέπει να οριστεί το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας E_r σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}. \quad (19)$$

Στην εξίσωση (19) E , ν και E_i , ν_i είναι τα μέτρα ελαστικότητας και οι λόγοι Poisson του δείγματος και της ακίδας εγχάραξης αντίστοιχα. Από τις σχέσεις (18) και (19) προκύπτει η σχέση (20)

$$S = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \right) \cdot \sqrt{A} \cdot E_r \quad (20)$$

Το επόμενο βήμα είναι να αποδειχθεί ότι η σχέση (20) που προέκυψε θεωρώντας ένα κυλινδρικό εγχαράκτη ισχύει γενικότερα για εγχαράκτες με αξονική συμμετρία. Η απόδειξη έγινε από τους G. M. Pharr, W.C. Oliver και F.R. Brotzen και προκύπτει άμεσα (Sneddon) από την ανάλυση των εγχαράξεων σε “linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile”. Η γεωμετρία της διαδικασίας εγχάραξης για την παραπάνω απόδειξη δίνεται στο Σχήμα 7.



Σχήμα 7: Ανάλυση των εγχαραξέων σε “linear elastic half spaces by rigid punches of arbitrary profile”.

Ο εγχαρακτής περιγράφεται με μια αυθαίρετη συνάρτηση $z=f(\rho)$ που περιστρέφεται γύρω από το άξονα z για την παραγωγή του στερεού. Η συνάρτηση επιλέγεται έτσι ώστε $f(0)=0$ και με μόνο περιορισμό η συνάρτηση να είναι ομαλή.

Με την εφαρμογή μιας φόρτισης P στον εγχαρακτή αυτός μετατοπίζεται ελαστικά στο δείγμα κατά h ενώ η επιφάνεια επαφής στην επιφάνεια του δείγματος είναι ένας κύκλος ακτίνας a . Ορίζεται μια αδιάστατη μεταβλητή $x=\rho/a$ ώστε στη περιοχή επαφής $0<x<1$ η μορφή του εγχαρακτή περιγράφεται από τη συνάρτηση $z=f(x)$. Βάση των μετασχηματισμών Hankel ο Sneddon εξήγαγε εκφράσεις για τα μεγέθη P και h σε όρους ακεραίων της συνάρτησης μορφής του εγχαρακτή.

Η μετατόπιση δίνεται από την εξίσωση:

$$h = \int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (21)$$

και η φόρτιση από την εξίσωση:

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \int_{x=0}^{x=1} \frac{x^2 \cdot f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} \quad (22)$$

όπου $f'(x)$ είναι η παράγωγος του $f(x)$ ως προς x . Για να αποδειχθεί ότι το “contact stiffness” είναι ανεξάρτητο του γεωμετρικού σχήματος του εγχαρακτή η εξίσωση (22) γράφεται

$$P = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{(1-\nu)} \cdot \left[\int_{x=0}^{x=1} \frac{f'(x) \cdot dx}{\sqrt{1-x^2}} - \int_{x=0}^{x=1} \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \right]. \quad (23)$$

Δεδομένου ότι ο πρώτος όρος στην παρένθεση είναι η μετατόπιση h η εξίσωση (23) μπορεί να γραφεί (με διαφόριση ως προς α):

$$\frac{dP}{d\alpha} = \frac{4 \cdot \alpha \cdot \mu}{1-\nu} \cdot \frac{dh}{d\alpha} + \frac{P}{\alpha} - \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu} \cdot \frac{d}{d\alpha} \int \sqrt{1-x^2} \cdot f'(x) \cdot dx \Rightarrow \quad (24)$$

$$\frac{dP}{dh} = \frac{dP/d\alpha}{dh/d\alpha} = \frac{4 \cdot \mu \cdot \alpha}{1-\nu}$$

Θέτοντας $A=\pi\alpha^2$ και $\mu=E/[2(1-\nu)]$ στην εξίσωση (24) προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot \frac{E}{(1-\nu^2)}. \quad (25)$$

Βάσει του τρόπου απόδειξης της εξίσωσης (25), αυτή ισχύει για τους εγγαράκτες των οποίων το σχήμα μπορεί να ταυτιστεί με το σχήμα ενός στερεού εκ περιστροφής. Το τελευταίο βήμα λοιπόν είναι η απόδειξη της δυνατότητας χρησιμοποίησης της εξίσωσης (25) σε εγγαράκτες διαφορετικής γεωμετρίας. Ο King έχει αποδείξει τη σχέση (15):

$$\frac{dP}{dh} = \beta \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{A} \cdot E_r,$$

όπου β είναι μια σταθερά η τιμή της οποίας είναι:

$\beta=1.000$ για κυκλική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.034$ για τριγωνική επιφάνεια επαφής

$\beta=1.012$ για τετραγωνική επιφάνεια επαφής

Επομένως στη περίπτωση του Nanoindenter (εγχαράκτης Berkovich, τριγωνική επιφάνεια επαφής) το E_r υπολογίζεται από την σχέση (15) και στη συνέχεια από τη σχέση (19) υπολογίζεται το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος (E).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] X. Li, B. Bushan, *Materials Characterization*, 48 (2002) 11
- [2] G.M. Pharr, W.C. Oliver, *MRSBull.*, XVII (1992) 28
- [3] T.Y. Tsui, W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J.Mater. Res.* 11 (1996) 752
- [4] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brontzen, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 613
- [5] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564
- [6] I.N. Sneddon, *Int.J.eng.Sci.* 3 (1965) 47

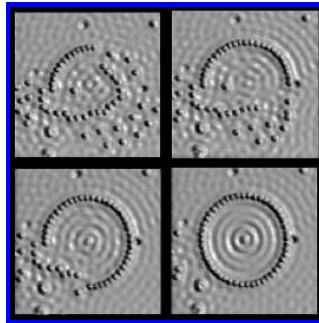
2. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ

2.1 Σαρωτική Μικροσκοπία Ανίχνευσης (Scanning Probe Microscopy-SPM) / Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy-STM)

Με την Σαρωτική Μικροσκοπία Ανίχνευσης μπορεί να μελετηθεί η μορφολογία υλικού ή διατάξεων σε μακροσκοπική, μικροσκοπική ή ατομική κλίμακα. Η εφεύρεση του συμβατικού μικροσκοπίου αντιπροσώπευσε ένα μεγάλο βήμα για την επιστήμη, ιδιαίτερα για τη Βιολογία και Ιατρική. Η εξέλιξη των μικροσκοπίων περιορίζεται από τη Φυσική. Χρησιμοποιώντας τα φωτεινά κύματα, είναι αδύνατο να διακριθούν λεπτομέρειες μικρότερες από το μήκος κύματος του φωτός. Ο όρος "διάκριση" αναφέρεται στην απόσταση μεταξύ δύο λεπτομερειών μιας εικόνας που μπορεί, με ακρίβεια να μετρηθεί. Για ένα συμβατικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί το ορατό φως, η ανάλυση είναι περίπου 4.000 \AA ($1\text{nm}=10 \text{ \AA}$).

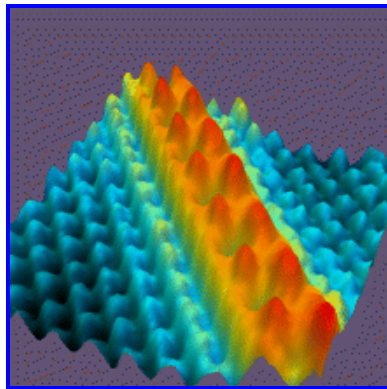
Στη δεκαετία του '20, ο Ernst Ruska, στο Τεχνικό Πανεπιστήμιο του Βερολίνου, διαπίστωσε ότι ένα μαγνητικό πηνίο θα μπορούσε να λειτουργήσει σα φακός για τα ηλεκτρόνια, και ένας τέτοιος φακός ηλεκτρονίων θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να ληφθεί μια εικόνα αντικειμένου που ακτινοβολήθηκε με ηλεκτρόνια. Με το συνδυασμό δύο ηλεκτρονικών φακών, παρήγαγε ένα πρωτόγονο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Πολύ γρήγορα το βελτίωσε και το 1933 κατασκεύασε το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με απόδοση σαφώς ανώτερη από αυτή του συμβατικού μικροσκοπίου ορατού φωτός. Εκ των υστέρων βρέθηκε πως η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μεταβάλλεται με την αύξηση της ταχύτητας των ηλεκτρονίων. Ο Ruska συνέβαλε ενεργά στην ανάπτυξη των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων που βρήκαν γρήγορα εφαρμογές σε πολλούς τομείς της επιστήμης. Η σημασία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε διαφορετικά πεδία της επιστήμης όπως Βιολογία και Ιατρική το έχει καθιερώσει σαν μια από τις σημαντικότερες εφευρέσεις του εικοστού αιώνα.

Το 1981, οι G. Binnig και H. Rohrer ανακάλυψαν στα εργαστήρια της IBM της Ζυρίχης, ένα νέο μικροσκόπιο, το Μικροσκόπιο Σάρωσης, που βασίζεται στο φαινόμενο σήραγγας, με μεγέθυνση πάνω από 100 εκατομμύρια φορές.

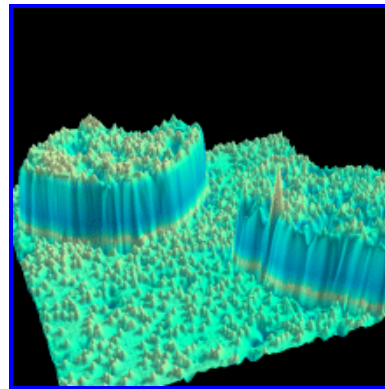


Σχήμα 2.1: Fe σε Cu(111). Κατασκευή ενός κβαντικού corrugal και η απεικόνιση των ηλεκτρονικών στάσιμων κυμάτων στο εσωτερικό του corrugal [1].

Οι Binnig και Rohrer αλλά και ο E. Ruska, μοιράστηκαν το βραβείο Nobel στη Φυσική το 1986. Το μικροσκόπιο σάρωσης μέσω του φαινομένου σήραγγας, βασίζεται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγας. Αν δύο άτομα, π.χ. υδρογόνου, βρεθούν κοντά το ένα με το άλλο, τότε είναι πιθανόν το ένα ηλεκτρόνιο του A να βρεθεί σύμφωνα με τις αρχές της κβαντομηχανικής, στο άλλο άτομο B. Δηλαδή να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα που χωρίζει τα άτομα και να "ανοίξει μια σήραγγα" για να βρεθεί στο άλλο άτομο. Στο όργανο αυτό, υπάρχει μια ακίδα από βολφράμιο, που βρίσκεται εξαιρετικά κοντά στο δείγμα, για να μπορούν τα ηλεκτρόνια να "ρέουν" από την ακίδα προς το δείγμα αλλά και αντίστροφα.



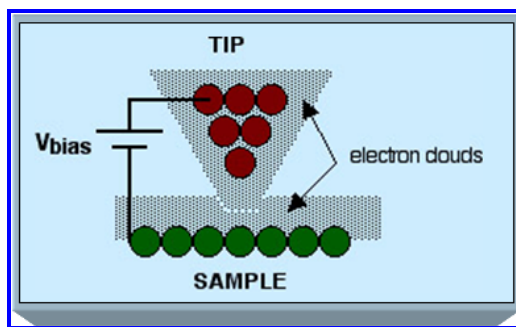
Σχήμα 2.2: Εικόνα 7X7nm, απλής αλυσίδας ατόμων Cs (κόκκινο χρώμα) πάνω σε επιφάνεια GaAs (μπλε χρώμα).



Σχήμα 2.3: Εικόνα 35nmX35 nm, ακαθαρσίες Cr (μικρά εξογκώματα) πάνω σε επιφάνεια Fe.

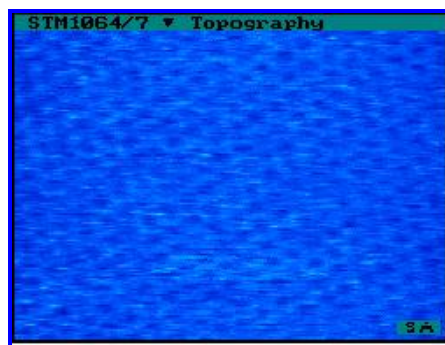
Όταν η ακίδα, με υψηλό θετικό δυναμικό, βρεθεί πάνω από το υλικό που εξετάζεται, τότε το ενεργειακό φράγμα που χωρίζει τα ηλεκτρόνια του υλικού από την ακίδα γίνεται κβαντομηχανικά προσπελάσιμο και κάνει την εμφάνισή του ένα ασθενές ηλεκτρικό ρεύμα. Αντίθετα, όταν η ακίδα βρίσκεται πάνω από μια εσοχή της επιφάνειας, το ενεργειακό φράγμα

γίνεται απαγορευτικά μεγάλο και το ηλεκτρικό ρεύμα μειώνεται δραστικά ή σταματάει τελείως. Οι διακυμάνσεις αυτού του ρεύματος "ψυχρής εκπομπής" καταγράφουν με εκπληκτική ακρίβεια τις ανωμαλίες της παρατηρούμενης επιφάνειας. Με υψηλής ποιότητας ακίδα είναι δυνατό να δούμε όχι πλέον τις κοινές ανωμαλίες μιας επιφάνειας αλλά τις "ανωμαλίες" που προέρχονται από την ατομική υφή της.



Σχήμα 2.4: Σχηματική παράσταση μικροσκοπίου σήραγγας.

Η κάθετη ρύθμιση της ακίδας (η απόστασή της από το δείγμα), ελέγχεται με τη βοήθεια του κβαντικού φαινομένου που αναφέραμε πριν, του φαινομένου σήραγγας, από όπου προήλθε η ονομασία του οργάνου (Σχήμα 2.4). Ένα ηλεκτρικό δυναμικό μεταξύ της άκρης της ακίδας και της επιφάνειας αναγκάζει ένα ηλεκτρικό ρεύμα να ρέει μεταξύ τους παρά το γεγονός ότι δεν βρίσκονται σε επαφή. Η ένταση του ρεύματος εξαρτάται από την απόστασή τους, και διατηρεί την απόσταση ανάμεσα στην ακίδα και το δείγμα σταθερή, περίπου 10^{-7} cm (δηλ. περίπου δύο ατομικές διαμέτρους). Η ακίδα είναι εξαιρετικά αιχμηρή, η άκρη της σχηματίζεται από ένα και μοναδικό άτομο που της επιτρέπει να ακολουθήσει ακόμη και τις μικρότερες λεπτομέρειες της επιφάνειας που ανιχνεύει. Καταγράφοντας την κάθετη μετακίνηση της ακίδας, μελετάται η δομή της επιφάνειας άτομο με άτομο. Για τον έλεγχο της οριζόντιας μετακίνησης της ακίδας, σε δύο ξεχωριστές κάθετες κατευθύνσεις, χρησιμοποιούνται πιεζοηλεκτρικά στοιχεία. Αυτό γίνεται για να ανιχνεύεται η επιφάνεια σε δύο παράλληλες γραμμές, σαν να σαρώνεται ταυτόχρονα. Γι' αυτό και στο όνομα του οργάνου περιέχεται η λέξη σάρωση.



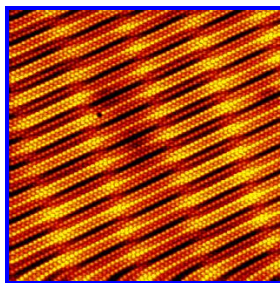
Σχήμα 2.5: Εικόνα STM Au (111) 100 x 100 Å [1].

Η ακρίβεια της εικόνας είναι ιδιαίτερα μεγάλη, αν σκεφθούμε ότι η ακίδα αποτελείται από 1 έως 2 άτομα. Η οριζόντια ανάλυση είναι $\sim 2 \text{ \AA}$ και η κάθετη ανάλυση $\sim 0.18 \text{ \AA}$. Έχει τη δυνατότητα να απεικονίζει μεμονωμένα άτομα, δηλαδή να έχουμε τη μέγιστη δυνατή λεπτομέρεια στην ατομική δομή της επιφάνειας του υπό εξέταση υλικού. Οι ενοχλητικές δονήσεις από το περιβάλλον απομονώνονται με την τοποθέτηση του μικροσκοπίου επάνω σε έναν μόνιμο μαγνήτη στην επιφάνεια υπεραγωγικού μολύβδου. Η τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές στη μικροηλεκτρονική ημιαγωγών, στη χημεία, για τη μελέτη των αντιδράσεων επιφάνειας και το ρόλο της κατάλυσης, στη σταθεροποίηση οργανικών μορίων σε μια επιφάνεια και στη μελέτη δομών τους. Επίσης χρησιμοποιείται στην μελέτη του DNA [2].

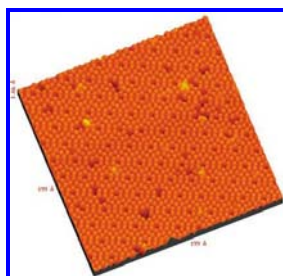
2.1.1 Νανολιθογραφικές μέθοδοι βασισμένες σε μικροσκόπια σάρωσης

Από το 1982 που οι Binning και Rohrer επινόησαν τη μέθοδο Σαρωτικής Μικροσκοπίας Σήραγγας (Scanning Tunneling Microscopy, STM), διάφορες άλλες μέθοδοι SPM (Scanning Probe Microscopy) έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη ιδιοτήτων δειγμάτων με την ελάχιστη δυνατή (σε ειδικές περιπτώσεις ατομική) διακριτική ικανότητα [3].

Η επίτευξη διατάξεων ολοένα και μικρότερων διαστάσεων έχει εξελιχθεί ταχύτατα τις τελευταίες δεκαετίες και η τάση θα συνεχιστεί και στο εγγύς μέλλον. Οι διαστάσεις φτάνουν σε μεγέθη, όπου η ηλεκτρική μεταφορά ακολουθεί διαφορετικούς νόμους και κυρίαρχα είναι τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια και διεπιφάνεια.



Σχήμα 2.6: Pt σε fcc μέταλλο [1].



Σχήμα 2.7: Επιφάνεια Si (111) $200 \times 200 \text{ \AA}$ [1].

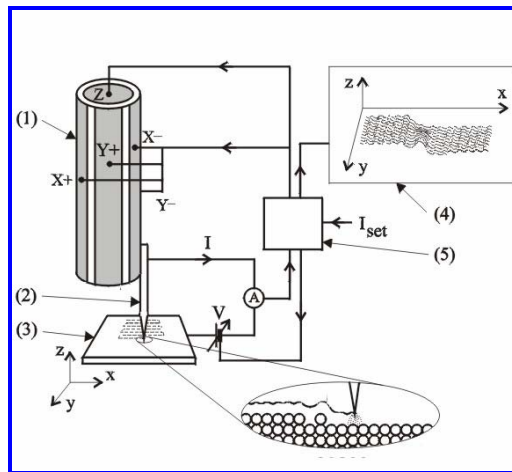
Για την κατασκευή νανοδομών η λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (electron-beam lithography) είναι η τεχνική που χρησιμοποιείται ευρέως. Η τυπική ενέργεια ηλεκτρονίων κυμαίνεται από 10-50 keV. Η διακριτική ικανότητα περιορίζεται από τα φαινόμενα γειννίας που προκαλούνται από τα διασκορπισμένα ηλεκτρόνια. Αυτή η έκθεση στη γειννίαση μπορεί να μειωθεί είτε με τη χρήση ηλεκτρονίων υψηλών ενεργειών σε λεπτές επιφάνειες (π.χ. μεμβράνες) είτε με τη σημαντική μείωση της ενέργειας των ηλεκτρονίων. Η τελευταία προσέγγιση υστερεί στο ότι ελαττώνεται η διάμετρος της δέσμης ηλεκτρονίων. Γι' αυτό ο σχεδιασμός νέων οπτικών συστημάτων που επιτρέπουν την εστίαση της δέσμης ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (≤ 1 keV) σε ένα σημείο διαστάσεων nm είναι αντικείμενο έρευνας στη λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Σε αναζήτηση πιθανών εναλλακτικών λύσεων διάφορες μέθοδοι SPM (π.χ. STM και SFM) εφαρμόστηκαν επιτυχώς για την τροποποίηση επιφανειών με διακριτική ικανότητα που μπορεί να φτάσει στην τάξη των ατομικών διαστάσεων. Στην περιοχή ανίχνευσης, π.χ. στο άκρο της ακίδας, μπορεί να εφαρμοσθούν ακραίες συνθήκες. Για παράδειγμα, είναι πιθανά ηλεκτρικά πεδία μέχρι και 10^9 V/m και πυκνότητες ηλεκτρικών ρευμάτων που ξεπερνούν τα 10^7 A/cm². Το πλήθος των ηλεκτρονίων ανάμεσα σε αγωγίμες ακίδες και επιφάνειες μπορεί να θεωρηθεί σαν η στενότερη δέσμη ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας. Η τεχνική SFM επιτρέπει τον έλεγχο των τοπικών δυνάμεων με πολύ μεγάλη ακρίβεια συνεπώς και το χειρισμό μεμονωμένων ατόμων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τεχνική STM έχει απλώς αντικαταστήσει τη δέσμη ηλεκτρονίων, ενώ η λιθογραφία παρέμεινε βασισμένη στις συμβατικές στρώσεις φωτοευαίσθητων πολυμερών (organic resist layers). Επειδή οι αλληλεπιδράσεις στην τεχνική SPM δεν συμβαίνουν μόνο οριζόντια, αλλά και κατακόρυφα, σε διαστάσεις nm, οι μονοστιβάδες φωτοευαίσθητων υλικών προτιμώνται έναντι των συνηθισμένων στιβάδων με μεγάλο πάχος [4].

2.1.2 Αρχές STM

Κατά την προσέγγιση μεταλλικής ακίδας σε αγώγιμη επιφάνεια, σε αποστάσεις λίγων δεκάτων του nm, αν εφαρμοσθεί μία διαφορά δυναμικού μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας, παρατηρείται ρεύμα σήραγγας ως αποτέλεσμα της επικάλυψης των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονίων. Η τιμή του ρεύματος εξαρτάται από τη φύση των δύο υλικών και την μεταξύ τους απόσταση. Συγκεκριμένα το ρεύμα δίνεται από τη σχέση:

$$I \sim (V/d) \exp(-A\Phi^{1/2}d) \quad (1)$$

όπου V η διαφορά δυναμικού, d η απόσταση ακίδας-επιφάνειας, A μία σταθερά και Φ το μέσο έργο εξόδου, το οποίο θεωρείται ίσο με το μέσο ύψος του φράγματος δυναμικού μεταξύ ακίδας-επιφάνειας.



Σχήμα 2.8: Σχηματική παράσταση σαρωτικού μικροσκοπίου σήραγγας.

Το STM μπορεί να λειτουργήσει με δύο τρόπους: α. με σταθερό ρεύμα, β. με σταθερό ύψος. Στον πρώτο τρόπο, το ρεύμα σήραγγας διατηρείται σταθερό σε προκαθορισμένη τιμή και μεταβάλλεται η θέση (ύψος) της ακίδας, μεταβάλλοντας την V μέσω του κυκλώματος ανάδρασης. Στο δεύτερο τρόπο η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια ενώ βρίσκεται σε σταθερό ύψος και σταθερή V , δηλαδή το ρεύμα σήραγγας είναι μεταβλητό ανάλογα με τη φύση της επιφάνειας. Με τη χρησιμοποίηση κατάλληλου ηλεκτρικού κυκλώματος μπορεί να μετρηθεί η τιμή της διαφοράς δυναμικού V ή το ρεύμα σήραγγας αντίστοιχα σε κάθε «σημείο» της επιφάνειας. Η καταγραφή αυτών των δεδομένων, σημείο προς σημείο, σαρώνοντας όλη την επιφάνεια, δίνει πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας και τη φύση της και συγκεκριμένα επιτρέπει στον H/Y την αναπαραγωγή μιας εικόνας της επιφάνειας.

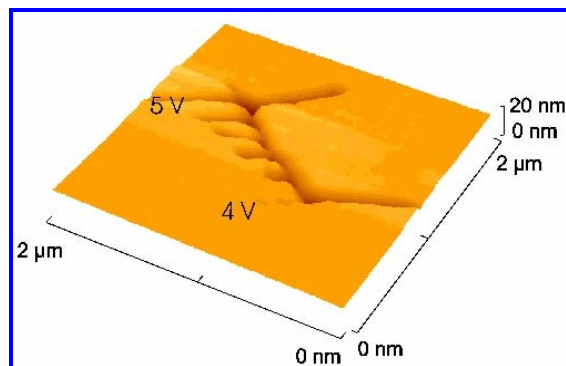
Το σύστημα λειτουργεί είτε υπό συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα είτε υπό υψηλό κενό. Η βέλτιστη οριζόντια διακριτική ικανότητα επιτυγχάνεται σε λειτουργία υπό κενό και πλησιάζει το 0,1 nm, είναι δε η καλύτερη από όλες τις SPM τεχνικές. Η STM τεχνική μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο σε αγωγίμες επιφάνειες.

Μια εφαρμογή του STM σχετίζεται με τη δυνατότητα που παρέχει για το χειρισμό και μετακίνηση μεμονωμένων ατόμων, που έχουν προσροφηθεί σε επιφάνεια άλλου υλικού. Αν η ακίδα πλησιάσει αρκετά την επιφάνεια, είναι δυνατόν – υπό αυστηρά καθορισμένες συνθήκες – να μετακινήσει ένα από τα προσροφηθέντα άτομα μέχρι μία επιθυμητή θέση, όπου μηδενίζοντας την εφαρμοζόμενη τάση η ακίδα «ελευθερώνει» το άτομο. Έτσι μπορεί να δημιουργηθεί μία επιθυμητή διάταξη των προσροφηθέντων ατόμων [5].

2.1.3 Η μέθοδος STM (Scanning Tunneling Microscopy) ως εργαλείο στη νανολιθογραφία

Έχουν μελετηθεί διάφορες λιθογραφικές τεχνικές, βασισμένες σε Σαρωτική Μικροσκοπία Σήραγγας (STM) και Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM), όπως οι άμεσες μηχανικές τροποποιήσεις, η έκθεση του φωτοευαίσθητου πολυμερούς (resist) σε χαμηλής ενέργειας δέσμη ηλεκτρονίων, η εντοπισμένη εγχάραξη (etching) ή η εντοπισμένη εναπόθεση με χρήση οργανομεταλλικών μορίων ή ηλεκτρολυτικό περιβάλλον και τροποποίηση των επιφανειών με εκρόφηση ή προσρόφηση ατόμων ή οξείδωση. Μια νέα τεχνική χρησιμοποιεί υψηλό ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ της ακίδας του STM (ή της ακίδας από αγωγίμο υλικό του AFM) και επιφάνειας υδρογονωμένου πυριτίου (hydrogen terminated), για να σπάσουν οι δεσμοί υδρογόνου και να αναπτυχθεί στρώμα οξειδίου [6].

Η διαδικασία έχει ως εξής: Καταρχήν το δισκίο πυριτίου καθαρίζεται με οργανικούς διαλύτες, κάποιες φορές οξειδώνεται επιπλέον, βυθίζεται σε υδροφθορικό οξύ (HF) και τελικά ξεπλένεται με απιονισμένο νερό ή με φύσημα με αέριο άζωτο. Με αυτό τον τρόπο η επιφάνεια του πυριτίου μετατρέπεται σε υδρογονωμένη και σχηματίζει μία παθητική αντίσταση (passivation) κατά της αυθόρμητης οξείδωσης. Η παθητική αντίσταση παραμένει σταθερή στον αέρα για μερικές ώρες τουλάχιστον. Το επόμενο βήμα είναι η εγχάραξη (writing) με τη χρήση STM (ή SFM) εφαρμόζοντας μία συγκεκριμένη τάση στην αγωγήμη ακίδα, η οποία μετακινείται πάνω στην επιφάνεια με ταχύτητα της τάξης του 1 μm/s. Αν στην ακίδα έχει εφαρμοστεί θετική τάση (πολωμένη θετικά) ανάλογα με το δείγμα (n-doped silicon), δημιουργούνται μερικές μονοστιβάδες οξειδίου. Αυτό πιθανό να οφείλεται στο σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου και την αποκάλυψη της επιφάνειας του πυριτίου. Η οξείδωση είναι πολύ πιο έντονη, όταν η ακίδα είναι πολωμένη αρνητικά σε αντιστοιχία με το δείγμα (p-doped silicon). Αυτό μπορεί να οφείλεται στις διαδικασίες ανοδίωσης (anodization) οι οποίες περιλαμβάνουν ιόντα οξυγόνου. Ο αρχικός ρυθμός αύξησης του οξειδίου αυξάνει εκθετικά με την τάση [6].



Σχήμα 2.9: Εικόνα STM υμενίου πάχους 250 nm a-C σε οξειδωμένο μονοκρυσταλλικό δισκίο Si (100). Η δομή επιτεύχθηκε με γραμμική σάρωση σε δείγμα θετικά πολωμένο, ταχύτητα 1 μm/s, ρεύμα 1 nA και διάφορες τιμές τάσεων: 5.0, 4.8, 4.6, 4.4, 4.2 και 4.0V, αρχίζοντας από το αριστερό τμήμα της περιοχής που φαίνεται. Το σημάδι που αντιστοιχεί στα 4.0V, είναι μόλις ορατό, γιατί το βάθος του είναι πολύ μικρό.

Οι Dagata et al. [7] έδειξαν ότι εγχάρασσοντας με STM σε τάση +3.5V στον αέρα, σε n-doped Si (111) προκαλούνται τροποποιήσεις που φαίνονται να είναι τοπογραφικά χαμηλότερα (depressed), όταν απεικονίζονται σε τάση +1.7V. Επειδή το οξυγόνο μπορεί να ανιχνευτεί σε τροποποιημένες περιοχές με φασματοσκοπία μάζας δευτερογενών ιόντων (secondary-ion mass spectroscopy) και λόγω απουσίας τροποποιήσεων κατά τη εγχάραξη (writing) σε περιβάλλον ξηρού αερίου αζώτου, προτάθηκε ότι η επιφάνεια πυριτίου μπορεί να οξειδώνεται τοπικά. Επίσης, οι Naghara et al. [8] τοποθέτησαν n-doped Si καθώς και την ακίδα του STM σε μία σταγόνα αραιωμένου HF και παρατήρησαν συνεχές τοπικό etching σε τάση +1.4V που φανερώνει ότι το οξείδιο του πυριτίου σχηματίζεται πρώτα κάτω από την ακίδα και μετά ξεπλένεται από το οξύ. Από ηλεκτροχημική άποψη, το οξείδιο σχηματίζεται υπό καθοδικές συνθήκες, δηλαδή το πυρίτιο είναι το αρνητικό ηλεκτρόδιο. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με την τυπική ηλεκτροχημική ανοδίωση, όπου το οξείδιο σχηματίζεται στο θετικά πολωμένο ηλεκτρόδιο. Ο καθοδικός σχηματισμός οξειδίου είναι γνωστό φαινόμενο, μολονότι δεν είναι πλήρως κατανοητό. Αργότερα οι Barniol et al [9] επανέλαβαν και επιβεβαίωσαν τα προηγούμενα αποτελέσματα σε n-doped Si (100), με τάση από +1 ως +3.5V.

Όσα αναφέρθηκαν ως εδώ αφορούσαν τη χρήση θετικής τάσης. Οι Day και Allee [10] χρησιμοποίησαν για πρώτη φορά αρνητική τάση από -2 ως -25 V σε p-doped δισκία Si. Η εγχάραξη έγινε με SFM. Οι Sugimura et al. [11] ήταν οι πρώτοι που συγκρίνανε τους δύο πιθανούς προσανατολισμούς. Το STM στην περίπτωση αυτή αποδείχθηκε ακατάλληλο για ποσοτική ανάλυση, γιατί η διαδικασία της απεικόνισης μπορεί να οδηγήσει σε ανεξέλεγκτη εγχάραξη. Πάντως, τα εγχαραγμένα σχέδια είναι αγνά για θετικές τάσεις στην ακίδα (καθοδικό

πυρίτιο) και πολύ πιο έντονα για αρνητικές τάσεις (ανοδικό πυρίτιο), όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

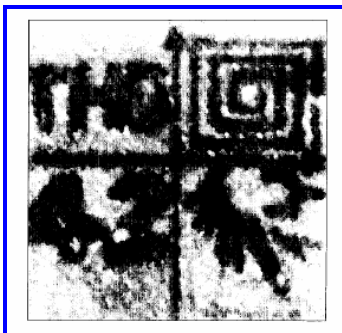
Οι Snow et al. [12] έδειξαν ότι οι γραμμές που σχηματίζονται από τη χάραξη με το STM σε τάση -4.0V πάνω σε Si(100) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μάσκα με υγρά διαλύματα etching, τα οποία δρουν επιλεκτικά για πυρίτιο σε σχέση με το οξείδιο του πυριτίου [4].

Η διαφορά που παρατηρήθηκε στα πειράματα λιθογραφίας σε επιφάνειες Si(110) σε σύγκριση με επιφάνειες Si(100) και (111) είναι ότι ο προσανατολισμός αυτός επιτρέπει το etching των νανοδομών με εξαιρετικά υψηλές αναλογίες ανά προσανατολισμό (aspect ratio), λόγω της κρυσταλλικής ανισotropίας. Μελέτες έδειξαν ότι ανάμεσα στους προσανατολισμούς $\langle 110 \rangle$ και $\langle 111 \rangle$ οι αναλογίες αυτές είναι μεγαλύτερες από 600:1 και υπάρχει επιλεκτικότητα μεταξύ πυριτίου και οξειδίου του πυριτίου περίπου 200:1.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9, οι δομές εγχάραξης των οξειδίων έχουν μαύρο χρώμα. Αυτό σημαίνει ότι είναι χαμηλότερα σε σχέση με την επιφάνεια. Η παρατήρηση αυτή έρχεται σε αντίθεση με την υπόθεση ότι οι δομές των οξειδίων θα έπρεπε να ήταν ψηλότερα από την επιφάνεια. Μία λογική εξήγηση γι' αυτό είναι ότι η αμετάβλητη τιμή του ρεύματος, όταν η ακίδα τοποθετείται πάνω σε μία στιβάδα οξειδίου, μπορεί να επιτευχθεί μόνο αν η ακίδα κατεβεί προς το μέρος της επιφάνειας, λόγω της αλλαγής της τοπικής αγωγιμότητας της επιφάνειας και του έργου εξόδου [6].

2.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την εγχάραξη

Στο πείραμα που αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο λογισμικό, ώστε να είναι δυνατή η εγχάραξη πολυγωνικών γραμμικών δομών και να υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης της τάσης για κάθε γραμμή ξεχωριστά (Σχήμα 2.10).

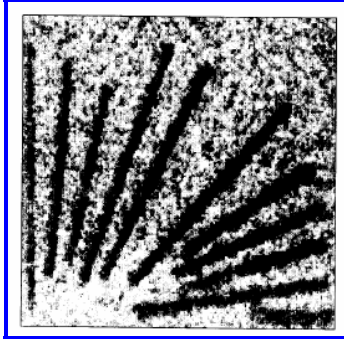


Σχήμα 2.10: Πρότυπα SiO από STM πάνω σε υδρογονωμένη επιφάνεια (hydrogen-terminated) Si(110). Μέγεθος Εικόνας $1.3\mu\text{m}^2$, διαβάθμιση: μαύρο χρώμα = 0, άσπρο χρώμα = 2.5 nm, τάση εγχάραξης 3.8 V, ρεύμα σήραγγας 250 pA, ταχύτητα σάρωσης 200 nm/s.

Εγχαράχτηκαν διάφορα πρότυπα στον ατμοσφαιρικό αέρα, με τιμές τάσης σήραγγας μεταξύ 2.8 και 4.3 V (ακίδα θετική σε σχέση με το δείγμα) και οι τιμές του ρεύματος σήραγγας κυμαίνονταν από 150 pA ως 1 nA, σύμφωνα με τις οποίες το STM λειτούργησε με σταθερό ρεύμα. Η ταχύτητα της σάρωσης κυμάνθηκε από 100 nm/s έως 400 nm/s και οι ακίδες ήταν κατασκευασμένες από (σύρμα) PtIr. Μετά τη διαδικασία της εγχάραξης, η επιφάνεια σαρώθηκε ξανά, με την ίδια ακίδα, ώστε να ληφθεί μία απεικόνιση των δομών εγχάραξης των οξειδίων. Η διαδικασία αυτή έγινε με μικρότερη τιμή τάσης (2.5 V), για να αποφευχθεί η περαιτέρω τροποποίηση.

Στο Σχήμα 2.11 φαίνεται το αποτέλεσμα μιας σειράς δοκιμών, στα οποία μελετήθηκε η επίδραση της τάσης εγχάραξης, της ταχύτητας σάρωσης και του ρεύματος σήραγγας στις σχηματιζόμενες δομές του οξειδίου. Το πλάτος της γραμμής βρέθηκε μεταξύ 20 και 40 nm, ενώ το βάθος τους ήταν περίπου 1 nm. Γενικά, βρέθηκε ότι για τιμές τάσης μεταξύ 3.6 και 4.3 V το πλάτος των πιο λεπτών γραμμών ήταν μεταξύ 20 και 30 nm και το βάθος τους από 0.5 ως 1 nm. Επίσης, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 2.6, το πλάτος των γραμμών εξαρτάται από τη γωνία κατά την οποία διαγράφονται. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε σε πειράματα στα οποία χρησιμοποιήθηκε η ίδια ακίδα. Σε πειράματα με διαφορετικές ακίδες προέκυψαν διαφορετικές γωνιακές εξαρτήσεις. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ασύμμετρο σχήμα της ακίδας και όχι σε κάποιο είδος κρυσταλλικής ανισοτροπίας, αφού οι ακίδες είναι κομμένες μηχανικά.

Επιπλέον, το ελάχιστο μέγεθος δομής (βρέθηκε <20 nm) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σχήμα της ακίδας. Οι ακίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλά πειράματα και δε φαίνεται να αλλάζουν από τις διαδικασίες εγχάραξης και απεικόνισης. Η τάση κατωφλίου για την τροποποίηση της επιφάνειας βρέθηκε 2.8 V.



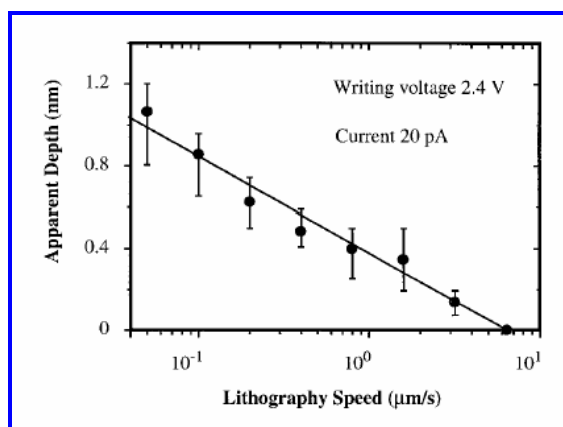
Σχήμα 2.11: Γραμμές οξειδίου σε Si(110). Το σύνολο των γραμμών που φαίνονται σχηματίστηκε χρησιμοποιώντας τάση σήραγγας 4.0 V, ρεύμα σήραγγας 250 pA και ταχύτητα σάρωσης 200 nm/s. Μέγεθος εικόνας $1.3 \mu\text{m}^2$, διαβάθμιση: μαύρο χρώμα=0, άσπρο χρώμα = 2.9 nm.

Επίσης μεγάλες τιμές έντασης ρεύματος (>1 nA) καταλήγουν σε ασταθή συμπεριφορά και σε συντριβή της ακίδας στην επιφάνεια, ειδικά κατά τη απεικόνιση της τροποποιημένης επιφάνειας. Παρόμοια ασταθής συμπεριφορά παρατηρήθηκε και σε μεγάλες τιμές τάσης (>4.3 V). Οι καλύτερες τιμές, ώστε να εξασφαλιστεί η επαναληψιμότητα των προτύπων που σχηματίζουν τα οξείδια, στο συγκεκριμένο πείραμα, βρέθηκε ότι είναι: τάση σήραγγας = 3.8 V, ρεύμα σήραγγας = 250 pA και ταχύτητα σάρωσης = 240 nm/s. Οι τιμές αυτές είναι πιθανό να εξαρτώνται από το σχήμα της ακίδας [6].

Σε πειράματα που έγιναν σε γραφίτη (highly orientated pyrolytical graphite, HOPG) με σταθερή απόσταση ακίδας επιφάνειας, η τάση κατωφλίου φαίνεται να ποικίλει ανάλογα με το σχήμα της ακίδας (3-8 V), και δε φαίνεται να εξαρτάται από την πολικότητα. Αυτή η διακύμανση αποδόθηκε στην αλλαγή της υγρασίας (ένα σαφώς καθορισμένο όριο 4.0 ± 0.2 V επιτεύχθηκε σε υδατικά διαλύματα). Η παρουσία μορίων νερού φανερώνει τη συμμετοχή χημικών αντιδράσεων στη διαδικασία etching [13].

Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει το κατώτατο όριο της τιμής τάσης εγχάραξης είναι ο τύπος ντοπαρίσματος του υποστρώματος. Έτσι, σε n-doped Si, με εφαρμογή αρνητικής τάσης στην ακίδα, αναμένεται η τάση κατωφλίου για την οξείδωση να είναι μεγαλύτερη. Αυτό συμβαίνει, γιατί η εφαρμογή αρνητικής τάσης στην ακίδα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του υποστρώματος (σχηματίζεται μία αντίστροφα πολωμένη δίοδος Schottky). Έτσι, ένα μεγάλο μέρος της εφαρμοζόμενης τάσης μπορεί να αντιστοιχεί περισσότερο στη μειωμένη στιβάδα από ότι στο διάστημα μεταξύ ακίδας-επιφάνειας. Δηλαδή, το ηλεκτρικό πεδίο έχει μικρότερη τιμή στην απόσταση μεταξύ ακίδας-επιφάνειας και η τάση κατωφλίου, για να συμβεί η οξείδωση,

αναμένεται να είναι μεγαλύτερη. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώθηκε και πειραματικά (για ρεύμα σήραγγας 40 pA, υγρασία 40% και ταχύτητα σάρωσης 1 μm/s, και με απόκλιση ±0.2 V, οι τιμές που μετρήθηκαν είναι 1.2 V για όλα τα p-doped δείγματα, 3.4 V για τα n και n⁺ δείγματα και 2.1 V για το n⁺⁺ υπόστρωμα. Όπου n, n⁺ και n⁺⁺ είναι δείγματα με ειδική αντίσταση 1000, 1 και 0.01 Ωcm, αντίστοιχα). Η διαφορά μεταξύ n και p-doped δειγμάτων εξαρτάται και από το ποσοστό πρόσμιξης. Είναι μικρότερη για υψηλότερα ποσοστά προσμίξεων [4]. Όσον αφορά την ταχύτητα σάρωσης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.12, όσο μικρότερη είναι αυτή τόσο μεγαλύτερο είναι το βάθος της δομής. Η μικρή ταχύτητα σάρωσης είναι απαραίτητη για τη σταθερότητα της ακίδας στα πειράματα που γίνονται στον ατμοσφαιρικό αέρα ενώ παράλληλα αποτελεί σημαντικό περιορισμό της χρήσης του STM στη νανολιθογραφία [14].

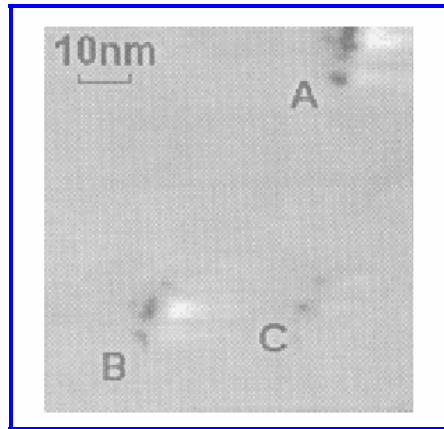


Σχήμα 2.12: Βάθος δομών οξειδίου με χρήση STM σε Si(100):H, p-doped (B), ρ=14-21 Ω cm σε διαφορετικές ταχύτητες (τάση = 1,5 V, ένταση ρεύματος = 20 pA).

Εκτός από το σχήμα της ακίδας, το ρεύμα σήραγγας, την ταχύτητα σάρωσης και την τάση σήραγγας, η οποία έχει διαφορετική τιμή κατά την εγχάραξη και διαφορετική τιμή κατά τη απεικόνιση (η τιμή της κατά την εγχάραξη είναι μεγαλύτερη από αυτήν κατά την απεικόνιση) και φαίνεται να επηρεάζεται από την υγρασία και το είδος και ποσοστό πρόσμιξης, σημαντικό ρόλο παίζει η διάρκεια του παλμού δυναμικού που δίνεται για τη διαδικασία etching. Αυτή δεν μπορεί να προσδιορισθεί με ακρίβεια. Μπορεί να ποικίλει από 1 έως μερικές εκατοντάδες ms, για να επιτευχθεί εγχάραξη σε επιφάνεια HOPG. Η υπόθεση ότι εφόσον ο παλμός δυναμικού παρέχει την ενέργεια που απαιτείται για να συμβούν χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια τότε μεγαλύτερης διάρκειας παλμοί διεγείρουν περισσότερα άτομα να αντιδράσουν και οι εγχαραξίες (pits) είναι μεγαλύτερες, δεν ισχύει. Η ανεξαρτησία των προτύπων εγχάραξης από τη διάρκεια του παλμού μπορεί να οφείλεται στην κίνηση της ακίδας κατά τον παλμό δυναμικού. Αυτά συμβαίνουν στην περίπτωση που το STM λειτουργεί σε σταθερό ύψος.

Στην περίπτωση που το STM λειτουργεί σε σταθερό ρεύμα, εξαιτίας της απόκρισης του κυκλώματος ανάδρασης, το δείγμα μπορεί να κάνει την ακίδα να αποτραβηχτεί γρήγορα και έτσι

να μεγαλώσει η απόσταση ακίδας-δείγματος. Για το λόγο αυτό, η πραγματική διάρκεια του παλμού (effective pulsewidth) είναι πολύ μικρότερη από αυτή που εφαρμόζεται. Καθορίζεται κυρίως από τη διάρκεια απόκρισης του κυκλώματος και είναι ανεξάρτητη από την εφαρμοζόμενη διάρκεια του παλμού, για μεγάλο εύρος τιμών της. Έχει δειχθεί ότι το αποτέλεσμα του etching δεν εξαρτάται από τη διάρκεια του παλμού, αλλά από την κλίση του παλμού (pulse gradient). Στο πείραμα όμως που φαίνεται στο Σχήμα 2.13 [5] βρέθηκε ότι το μέγεθος του προτύπου εγχάραξης (pit size) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διάρκεια του παλμού.



Σχήμα 2.13: Επίδραση της διάρκειας του παλμού στη λιθογραφία επιφάνειας HOPG στον ατμοσφαιρικό αέρα. Η τιμή της τάσης είναι -5.5 V (ακίδα) και οι παλμοί διαρκούν 0.030 , 0.028 , 0.025 μs για τα σημεία A, B, C αντίστοιχα. Οι συνθήκες απεικόνισης του STM είναι τάση σήραγγας = -15 V, ρεύμα σήραγγας = 1 nA, ταχύτητα σάρωσης = 7 γραμμές/sec.

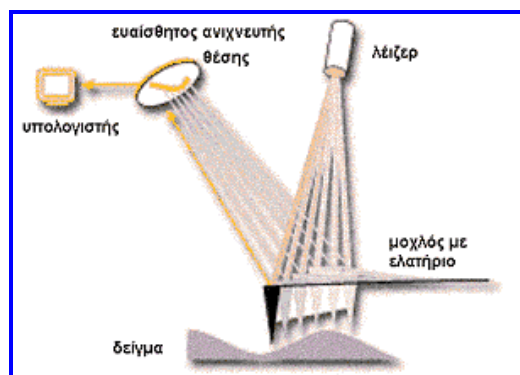
Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα πειράματα έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρικό αέρα, η διαφορά με τα πειράματα άλλων ερευνητών μπορεί να αποδοθεί στην καθημερινή αλλαγή της υγρασίας του αέρα, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση της διακύμανσης της τιμής της τάσης εγχάραξης. Άλλος ένας λόγος μπορεί να είναι η μεταβολή των συνθηκών που επικρατούν στην ακίδα. Στο συγκεκριμένο πείραμα, το όριο της διάρκειας του παλμού βρέθηκε να είναι (0.04 ± 0.01) μs .

Θα ήταν αναμενόμενο ότι ένας παλμός διάρκειας κάτω από το όριο θα είχε ως αποτέλεσμα ένα πολύ μικρότερο πρότυπο εγχάραξης. Όμως, πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι σε περίπτωση που η διάρκεια του παλμού είναι μικρότερη από το όριο, η πιθανότητα να εγχαραθούν επιτυχώς πρότυπα ελαττώνεται κατά πολύ. Μία εξήγηση είναι ότι για μικρές διάρκειες παλμών αρχίζει να παίζει ρόλο η χωρητικότητα της συνδεσμολογίας. Έτσι, η μέγιστη τιμή του παλμού πέφτει κάτω από το κατώτατο όριο και δεν μπορούν να επαχθούν οι φυσικές μεταβολές ή/και οι χημικές αντιδράσεις. Η αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης βελτίωσε την πιθανότητα εγχάραξης, αλλά αυξήθηκε επίσης το μέγεθος του προτύπου εγχάραξης, λόγω της αύξησης της συνολικής ενέργειας. Άλλη μία πιθανή εξήγηση είναι ότι τα πρότυπα που σχηματίζονται εξαιτίας ενός παλμού μικρότερης διάρκειας από το κατώτερο όριο είναι ασταθή

και «γεμίζουν» αμέσως λόγω διάχυσης των επιφανειακών ατόμων. Έτσι, δεν μπορούν να παρατηρηθούν στην απεικόνιση από το STM [13].

2.2 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy-AFM)

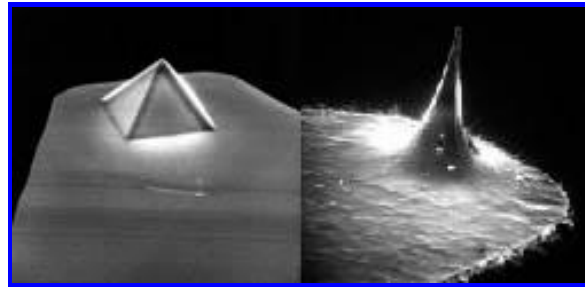
Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscope-AFM) αναπτύχθηκε από τους Binnig et al. το 1985 για τη μελέτη επιφανειών σε ατομική κλίμακα. Το AFM στηρίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών πολύ υψηλής ανάλυσης. Μετρά πολύ μικρές δυνάμεις (<1 nN) μεταξύ της επιφάνειας της ακίδας του AFM που βρίσκεται τοποθετημένη σε ένα εύκαμπτο βραχίονα (cantilever) και της μελετούμενης επιφάνειας δείγματος (Σχήμα 2.14).



Σχήμα 2.14: Αρχή λειτουργίας AFM.

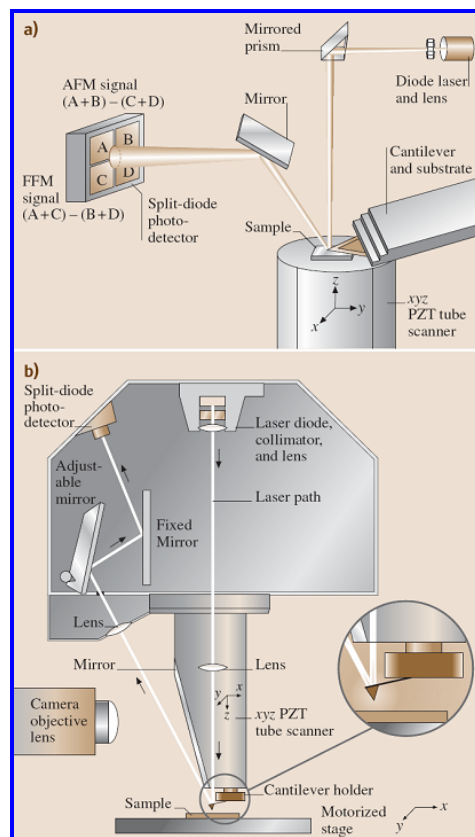
Αυτές οι μικρές δυνάμεις καθορίζονται με τη μέτρηση της κίνησης ενός πολύ εύκαμπτου βραχίονα με εξαιρετικά-μικρή μάζα, με διάφορες τεχνικές μέτρησης, όπως οπτική εκτροπή και φαινόμενο σύραγγας. Η εκτροπή μπορεί να μετρηθεί για 0.02 nm, έτσι για έναν βραχίονα με σταθερά ελατηρίου 10Nm^{-1} , μπορεί να ανιχνευθεί δύναμη 0.2 nN.

Στη διαδικασία μέτρησης με AFM, το δείγμα μελετάται με τέτοιο τρόπο ώστε οποιαδήποτε μετακίνηση του βραχίονα να μην προκαλεί δονήσεις. Με AFMs μπορούν να μελετηθούν μεγάλων διαστάσεων δείγματα, με την ακίδα να ανιχνεύει το δείγμα ενώ αυτό είναι ακίνητο. Για να επιτευχθεί ατομική ανάλυση με το AFM, το σταθερό ελατήριο του βραχίονα πρέπει να είναι πιο μαλακό από το 'ισοδύναμο ελατήριο' μεταξύ των ατόμων (δεσμοί ατόμων), δηλαδή απαιτείται ένας βραχίονας με ελατήριο σταθεράς $\leq 1\text{Nm}^{-1}$. Για υψηλή ανάλυση, οι άκρες των ακίδων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο αιχμηρές, γι' αυτό συνήθως χρησιμοποιούνται ακίδων με ακτίνα καμπυλότητας του άκρου τους 10–100nm (Σχήμα 2.15).



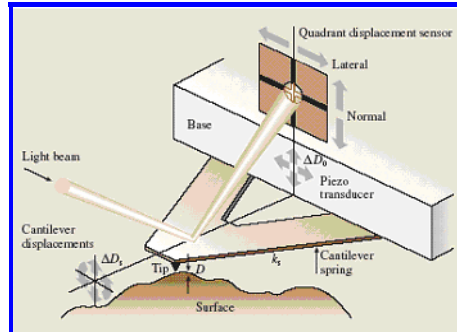
Σχήμα 2.15: Εικόνες SEM ακίδων AFM (με σχήμα πυραμίδων και κώνων) [1].

Με τη χρήση αιχμηρής άκρης ακίδας από διαμάντι που τοποθετείται σε ένα βραχίονα, το AFM μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για άλλες λειτουργίες, όπως εγχάραξη (scratch test). Η τραχύτητα επιφάνειας, συμπεριλαμβανομένης απεικόνισης ατομικής κλίμακας με AFM φαίνεται στο Σχήμα 2.16. Η θραύση, φθορά και η λίπανση των ορίων στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο στερεών είναι μεγέθη που επίσης μελετώνται με AFM.



Σχήμα 2.16: Σχηματική απεικόνιση α) συστήματος AFM μικρών δειγμάτων β) συστήματος AFM μεγάλων δειγμάτων.

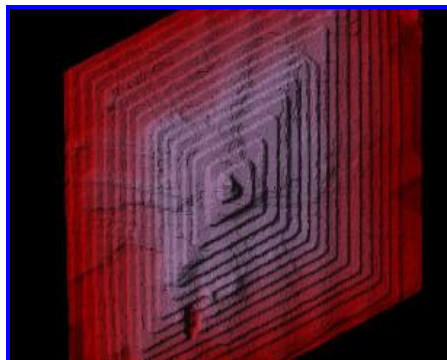
Το ατομικό μικροσκόπιο μπορεί, επίσης, να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις της τριβής (Lateral Force Microscopy-LFM), καταγράφοντας τη ροπή στρέψης του βραχίονα καθώς σαρώνεται το δείγμα κάθετα στον μεγάλο άξονα του βραχίονα (Σχήμα 2.17) [16,17-19].



Σχήμα 2.17: Σχηματική αναπαράσταση μιας ακίδας ατομικού μικροσκοπίου (AFM) που υποστηρίζεται από έναν τριγωνικό βραχίονα και αλληλεπιδρά με επίπεδη επιφάνεια.

Τυπικά, η ακαμψία του βραχίονα στην πλευρική κάμψη είναι πολύ μεγαλύτερη από την κάμψη στην κανονική (κάθετη) διεύθυνση, οπότε τα σήματα υποδιπλασιάζονται, έτσι ώστε να ανιχνεύονται ταυτόχρονα το ύψος και η τριβή. Η σταθερά κάμψης του ελατηρίου μπορεί να είναι το ελάχιστο 0.1Nm^{-1} , παρέχοντας στην πλευρική δύναμη (τριβή) ευαισθησία της τάξεως των 10^{-11}N .

Οι τεχνολογικές εξελίξεις διευκολύνουν τη βαθμονόμηση της κανονικής και της πλευρικής σταθεράς [13,20] του ελατηρίου, καθώς και τις *in situ* μετρήσεις της μακροσκοπικής ακτίνας της ακίδας [21]. Βραχίονες διαφόρων σχημάτων και με διάφορες σταθερές ελατηρίου, ακτίνες καμπυλότητας του άκρου της ακίδας και προετοιμασίες της επιφάνειας (οργανικές και ανόργανες επικαλύψεις) είναι διαθέσιμοι στην αγορά. Παρόλα αυτά, η απόσταση μεταξύ της ακίδας και του υποστρώματος, D , δημιουργεί κάποιες δυσκολίες με τη συγκεκριμένη τεχνική, με αποτέλεσμα να μη μετρούνται άμεσα οι παραμορφώσεις ακίδας – δείγματος.

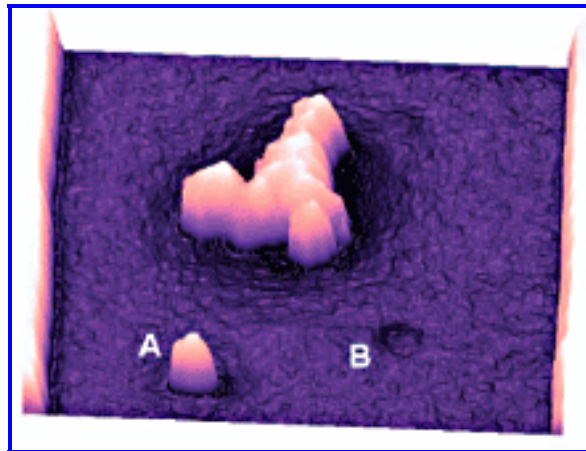


Σχήμα 2.18: Εικόνα 14 x 14 mm μη-επαφής (non-contact) AFM ενός dislocation σε κρύσταλλο C36H74[1].

Μια σημαντική διαφορά μεταξύ των τεχνικών AFM/LFM και SFA είναι το διαφορετικό μέγεθος της περιοχής επαφής, και ότι αν και στην AFM μπορεί να χρησιμοποιηθεί βραχίονας με πολύ μικρή σταθερά ελατηρίου, η πίεση στην περιοχή επαφής είναι συνήθως πολύ μεγαλύτερη από αυτή στην SFA τεχνική. Οι μετρήσεις των κανονικών δυνάμεων στα ρευστά επηρεάζονται από τα υδροδυναμικά φαινόμενα που εμφανίζονται σε αυτά [22-23].

Αν και η τοπογραφία μιας επιφάνειας είναι η κύρια εφαρμογή για συστήματα AFM, παρέχεται επίσης η δυνατότητα για εφαρμογή των ακόλουθων τεχνικών:

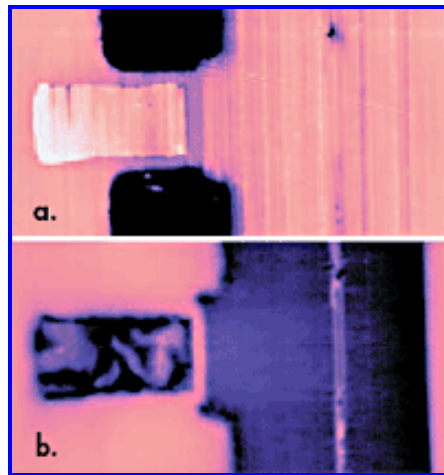
- STM (Scanning Tunneling Microscopy), με την οποία είναι δυνατή η μελέτη της τοπογραφίας μιας επιφάνειας χρησιμοποιώντας το φαινόμενο σήραγγας που δημιουργείται μεταξύ της ακίδας και του προς μελέτη δείγματος.



Σχήμα 2.19: Λεπτομερής τοπογραφία τριών ατελειών.

- Η μέθοδος επαφής (contact mode) AFM, κατά την οποία η ακίδα είναι σε επαφή με το δείγμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης.
- Η μέθοδος Tapping AFM, όπου η τοπογραφία της επιφάνειας επιτυγχάνεται προκαλώντας ελαφριές δονήσεις στην ακίδα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε υλικά με μαλακές επιφάνειες.
- Μέθοδος μη-επαφής (non-contact) AFM, όπου η ακίδα μετρά την τοπογραφία του δείγματος ανιχνεύοντας ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ επιφάνειας δείγματος και ακίδας.
- Μέθοδος Lift Mode, όπου γίνεται συνδυασμός της τοπογραφίας και μέτρησης μαγνητικών ή ηλεκτρικών δυνάμεων έτσι ώστε να γίνεται η μέτρηση αυτών των δυνάμεων σε συγκεκριμένη απόσταση από την επιφάνεια του δείγματος.

- Μέθοδος Απεικόνισης Φάσεων (Phase Imaging), με την οποία μπορεί να χαρτογραφηθεί η σύνθεση της επιφάνειας σύμφωνα με τις τοπικές μηχανικές και δομικές διαφοροποιήσεις του δείγματος.
- Μικροσκοπία πλευρικής δύναμης (LFM) με την οποία μπορούν να καταγραφούν οι δυνάμεις τριβής μεταξύ της ακίδας και επιφάνειας δειγμάτων.
- Μικροσκοπία μαγνητικών δυνάμεων (MFM) με την οποία μπορεί να χαρτογραφηθεί η κλίση και η κατανομή των μαγνητικών πεδίων πάνω στην επιφάνεια δειγμάτων χρησιμοποιώντας Lift Mode.



Σχήμα 2.20: Εικόνες (a) AFM και (b) Lift Mode MFM πολωμένης ακίδας τοποθετημένης κοντά σε κεφαλή ανάγνωσης-εγγραφής (MR) που χρησιμοποιείται στους σκληρούς δίσκους υπολογιστών. Η εικόνα MFM δίνει λεπτομέρειες που δεν μπορούν να φανούν στην τοπογραφία AFM.

- Μέθοδος διαμόρφωσης δύναμης με την οποία μπορεί να χαρτογραφηθεί η σχετική ακαμψία της επιφάνειας.
- Μικροσκοπία ηλεκτρικής δύναμης (EFM), όπου μπορεί να χαρτογραφηθεί η κλίση και η κατανομή ηλεκτρικών πεδίων επάνω στην επιφάνεια δειγμάτων χρησιμοποιώντας Lift Mode.
- Ηλεκτροχημικό SPM για in-situ καταγραφή τοπογραφικών αλλαγών που προκαλούνται από ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.
- Μικροσκοπία ανίχνευσης ηλεκτροχημικού δυναμικού (SECPM) για την in-situ απεικόνιση ή χαρτογράφηση δυναμικού της επιφάνειας ηλεκτροδίων με τη μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ της ποτενσιομετρικής ακίδας και του δείγματος.



Σχήμα 2.21: Σχήμα Μικροσκόπιο ανίχνευσης ηλεκτροχημικού δυναμικού (SECPM).

- Μικροσκοπία θερμικής ανίχνευσης κατά την οποία γίνεται καταγραφή της κατανομής θερμότητας στην επιφάνεια του δείγματος (SThM).
- Μέθοδος Tunneling AFM, όπου είναι δυνατό να γίνεται αξιολόγηση της ποιότητας λεπτών υμενίων (π.χ. ανίχνευση ρωγμών, επιφανειακών ατελειών κλπ σε υμένια).
- Μέθοδος TRmode για τον τρισδιάστατο χαρακτηρισμό της επιφάνειας του δείγματος.

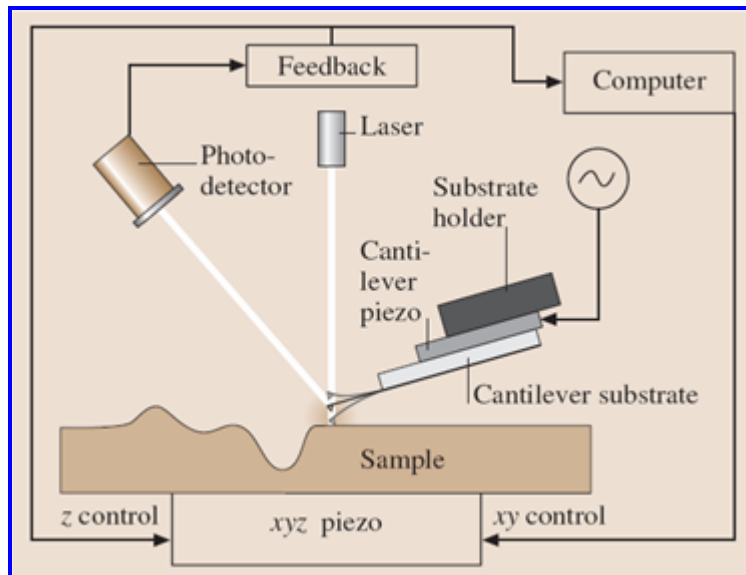


Σχήμα 2.22: Η TRmode τεχνική χρησιμοποιεί τις στρεπτικές ταλαντώσεις της ακίδας του συστήματος AFM για τη σάρωση του δείγματος.

Επιφανειακή Τραχύτητα και Μετρήσεις Δυνάμεων Τριβής

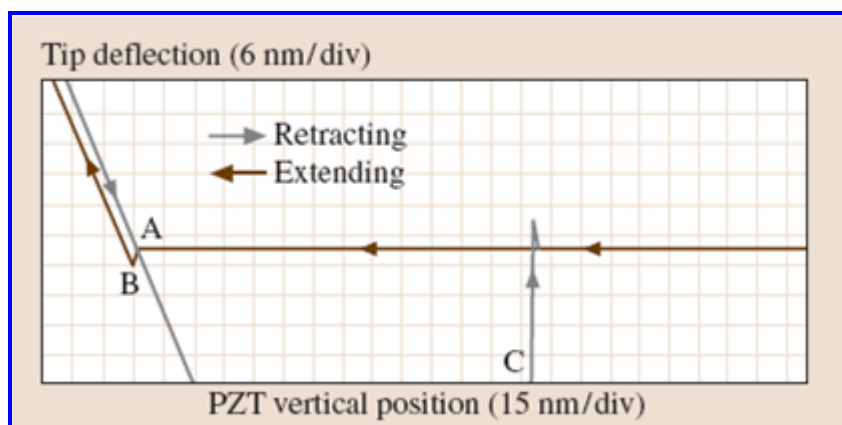
Οι μετρήσεις της τραχύτητας επιφάνειας και της δύναμης τριβής μπορεί να γίνουν ταυτόχρονα, σε ένα σύστημα AFM. Ένα μικρό δείγμα που παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16α, εμβαδού $\sim 10\text{mm}\times 10\text{mm}$, τοποθετείται σε έναν ανιχνευτή PZT ο οποίος αποτελείται από χωριστά ηλεκτρόδια για να ανιχνεύσει ακριβώς τη θέση του δείγματος στο x - y επίπεδο ενώ παράλληλα κινείται στην κάθετη κατεύθυνση (z). Μια αιχμηρή άκρη στο ελεύθερο άκρο του εύκαμπτου βραχίονα έρχεται σε επαφή με το δείγμα. Οι δυνάμεις που εμφανίζονται στη διεπιφάνεια ακίδας-δείγματος μετρούνται χρησιμοποιώντας μια ακτίνα λέιζερ με την τεχνική εκτροπής. Μια ακτίνα λέιζερ διόδων κατευθύνεται από ένα πρίσμα στο πίσω μέρος του βραχίονα κοντά στο ελεύθερο άκρο του, το οποίο είναι λυγισμένο προς τα κάτω $\sim 10^\circ$ σε σχέση με το οριζόντιο επίπεδο. Η ανακλώμενη ακτίνα από το βραχίονα κατευθύνεται μέσω ενός καθρέφτη επάνω σε έναν τετραπλό φωτοανιχνευτή. Το διαφορικό σήμα των πάνω και κάτω φωτοδίοδων παρέχει το σήμα του AFM, το οποίο είναι μια ευαίσθητη μέτρηση της κάθετης εκτροπής του βραχίονα. Τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά του δείγματος αναγκάζουν την ακίδα να εκτρέπεται στην κάθετη κατεύθυνση καθώς το δείγμα κινείται κάτω από αυτή.

Τα περισσότερα συστήματα AFM μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τοπογραφικές μετρήσεις μαλακών επιφανειών με τη μέθοδο tapping. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, κατά τη διάρκεια της σάρωσης της επιφάνειας από την ακίδα, αυτή χτυπά σχετικά απαλά την επιφάνεια μέσα από δονήσεις που προκαλεί ο βραχίονας, με συγκεκριμένη συχνότητα. Η διαδικασία ακολουθείται με σκοπό να μειωθούν στο ελάχιστο επιδράσεις από δυνάμεις τριβής και άλλες δυνάμεις που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της μέτρησης.



Σχήμα 2.23: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας tapping.

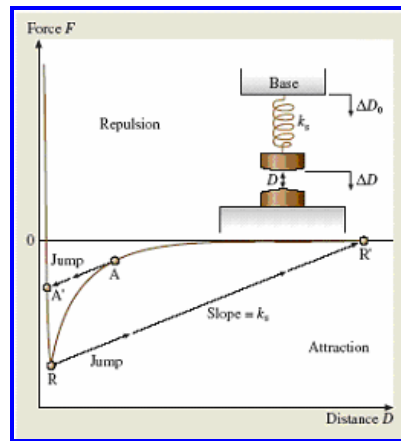
Για τη μέτρηση της δύναμης τριβής που εφαρμόζεται στην επιφάνεια της ακίδας κατά τη διάρκεια της ολίσθησης, χρησιμοποιούνται τα αριστερά και δεξιά τεταρτημόρια του φωτοανιχνευτή. Στη διαδικασία τριβής, όπως συνηθίζεται να λέγεται, το δοκίμιο σαρώνεται πίσω και μπροστά σε κατεύθυνση προς τον άξονα της δέσμης του βραχίονα. Η δύναμη τριβής που δημιουργείται μεταξύ της ακίδας και του δείγματος έχει σαν αποτέλεσμα τη δόνηση του βραχίονα. Οι μετρήσεις δυνάμεων προσκόλλησης γίνονται κατά τη διάρκεια της αποκαλούμενης διαδικασίας βαθμονόμησης. Σε αυτή τη διαδικασία λαμβάνονται καμπύλες δύναμης-απόστασης όπως αυτή του Σχήματος 2.24. Ο οριζόντιος άξονας δίνει πληροφορίες για την απόσταση που διαγράφει ο πιεζοηλεκτρικός αισθητήρας, και ο κάθετος άξονας δίνει πληροφορίες για την εκτροπή της ακίδας. Καθώς ο αισθητήρας εκτείνεται, πλησιάζει την ακίδα, η οποία σε αυτό το σημείο βρίσκεται ελεύθερη χωρίς να δέχεται καμία εκτροπή. Αυτό φαίνεται στην οριζόντια περιοχή της καμπύλης. Καθώς η ακίδα πλησιάζει κοντά στο δείγμα (σε απόσταση μερικών nm), μια ελκτική δύναμη εμφανίζεται μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος και των ατόμων της επιφάνειας της ακίδας. Η ακίδα ελκύεται προς το δείγμα και επέρχεται επαφή μεταξύ τους στο σημείο B του Σχήματος 2.24. Από το σημείο αυτό και μετά η ακίδα είναι σε επαφή με την επιφάνεια και καθώς ο αισθητήρας εκτείνεται περαιτέρω, η ακίδα εκτρέπεται περισσότερο. Αυτό φαίνεται στην κεκλιμένη περιοχή της καμπύλης δύναμης-απόστασης. Στο σημείο C της καμπύλης η ακίδα απελευθερώνεται από τις δυνάμεις και βρίσκεται ξανά ελεύθερη στον αέρα. Η οριζόντια απόσταση μεταξύ των σημείων B και C είναι η απόσταση που κινήθηκε η ακίδα. Η απόσταση αυτή πολλαπλασιαζόμενη με την σταθερά κάμψης του βραχίονα μας δίνει τη δύναμη προσκόλλησης.



Σχήμα 2.24: Τυπική καμπύλη Δύναμης-Απόστασης

2.2.1 Μέθοδοι Μελέτης Επιφανειακών Δυνάμεων - Νόμοι που διέπουν τις δυνάμεις και δυνάμεις πρόσφυσης

Η δύναμη (F) σε συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των επιφανειών D , μπορεί να μετρηθεί με πολλούς τρόπους [24-28]. Η απλούστερη μέθοδος (Σχήμα 2.22), είναι να μετακινήσουμε την βάση ενός ελατηρίου κατά γνωστή απόσταση, ΔD_0 . Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται τόσο σε μικροσκοπικό επίπεδο, όσο και σε μοριακό επίπεδο και αποτελεί τη βασική ιδέα όλων των συσκευών άμεσης μέτρησης δύναμης, όπως η συσκευή μέτρησης επιφανειακών δυνάμεων (Surface Forces Apparatus-SFA) [25,29] και το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων [16,30-31].



Σχήμα 2.25: Σχηματική παράσταση ελκτικής δύναμης μεταξύ δύο μακροσκοπικών αντικειμένων, όπως δύο μαγνήτες, ή μεταξύ δύο μικροσκοπικών αντικειμένων, όπως οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ μιας μεταλλικής ακίδας και μιας επιφάνειας.

Αν ανάμεσα στις επιφάνειες υπάρχει κάποια ανιχνεύσιμη δύναμη, αυτή προκαλεί την εκτροπή του ελάσματος κατά ΔD_s , ενώ η απόσταση των επιφανειών αλλάζει κατά ΔD . Οι τρεις μετατοπίσεις συνδέονται με τη σχέση:

$$\Delta D_s = \Delta D_0 - \Delta D \quad (1)$$

Η μεταβολή στη δύναμη, ΔF , μεταξύ της αρχικής και της τελικής απόστασης των επιφανειών, δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta F = k_s \cdot \Delta D_s \quad (2)$$

όπου k_s είναι η σταθερή του ελατηρίου. Οι παραπάνω σχέσεις αποτελούν τη βάση για μετρήσεις μεταβολής δύναμης ανάμεσα σε δύο οποιεσδήποτε επιφάνειες. Για παράδειγμα, αν μια συσκευή

μέτρησης επιφανειακών δυνάμεων με γνωστό k_s μπορεί να μετρήσει το D , και ως εκ τούτου και το ΔD , το ΔD_0 και το ΔD_s , η μεταβολή της δύναμης ΔF μπορεί να μετρηθεί μεταξύ μιας μεγάλης αρχικής απόστασης των επιφανειών D , όπου η δύναμη είναι μηδενική ($F=0$), και μιας άλλης απόστασης $D-\Delta D$. Η συνάρτηση $F(D)$ μπορεί να εφαρμοστεί για οποιαδήποτε απόσταση, αυξάνοντας την σταδιακά κατά $\Delta D = \Delta D_0 - \Delta D_s$.

Όταν μετρούνται οι μετατοπίσεις ενώ οι επιφάνειες κινούνται, καταγράφεται επίσης και η συνεισφορά των δυνάμεων τριβής και το ιξώδες. Τέτοιες δυναμικές μετρήσεις δυνάμεων έχουν επιτρέψει τον ακριβή προσδιορισμό του ιξώδους πολλών ρευστών κοντά σε επιφάνειες και σε λεπτά υμένα [32-34].

Στην πράξη, είναι δύσκολο να μετρηθούν οι δυνάμεις μεταξύ δύο τελείως επίπεδων επιφανειών, λόγω της αυστηρής απαίτησης για τέλεια ευθυγράμμιση, έτσι ώστε να έχουμε αξιόπιστες μετρήσεις σε αποστάσεις κάποιων nm. Είναι πολύ πιο εύκολο να μετρηθούν οι δυνάμεις μεταξύ καμπύλων επιφανειών, όπως π.χ. δύο σφαίρες, ή μια σφαίρα και μια επίπεδη επιφάνεια, ή δύο κύλινδροι. Η δύναμη $F(D)$ ανάμεσα σε δύο καμπύλες επιφάνειες μπορεί να σχετισθεί άμεσα με την ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας $E(D)$ μεταξύ δύο επίπεδων επιφανειών για την ίδια απόσταση D των επιφανειών, σύμφωνα με την προσέγγιση Derjaguin [15]:

$$E(D) = \frac{F(D)}{2\pi R} \quad (3),$$

όπου R είναι η ακτίνα της σφαίρας (στην περίπτωση της σφαίρας και της επίπεδης επιφάνειας) ή της ακτίνας του κυλίνδρου (στην περίπτωση κυλίνδρων).

Ο άμεσος τρόπος να μετρηθεί η πρόσφυση δύο στερεών επιφανειών είναι να αναρτηθεί μία από αυτές σε ένα ελατήριο και να μετρηθεί η δύναμη που απαιτείται για να επανέλθουν τα δύο σώματα μετά την εκτροπή τους. Αν k_s είναι η ακαμψία του ελατηρίου και ΔD η απόσταση των δύο επιφανειών όταν έχουν χωριστεί, τότε η δύναμη πρόσφυσης δίνεται από τη σχέση:

$$F_s = F_{\max} = k_s \cdot \Delta D \quad (4)$$

Στα ρευστά, το μέγιστο ή ελάχιστο στη δύναμη μπορεί να προκύψει σε μια μη μηδενική απόσταση επιφανειών. Από την F_s , για γνωστή γεωμετρία της επιφάνειας, και υποθέτοντας ότι οι επιφάνειες είναι παντού σε μοριακή επαφή, μπορεί να υπολογισθεί η επιφανειακή ενέργεια (ή ενέργεια σύνδεσης) γ . Στην περίπτωση μιας σφαίρας που μπορεί να παραμορφωθεί ελαστικά, με ακτίνα R σε μια επίπεδη επιφάνεια, και την περίπτωση δύο κυλίνδρων ακτίνας R [25,35], ισχύει η σχέση:

$$\gamma = \frac{F_s}{3\pi R} \quad (5)$$

ενώ στην περίπτωση των δύο σφαιρών ακτινών R_1 και R_2 ισχύει η σχέση:

$$\gamma = \frac{F_s}{3\pi} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

όπου γ είναι σε μονάδες Jm^{-2}

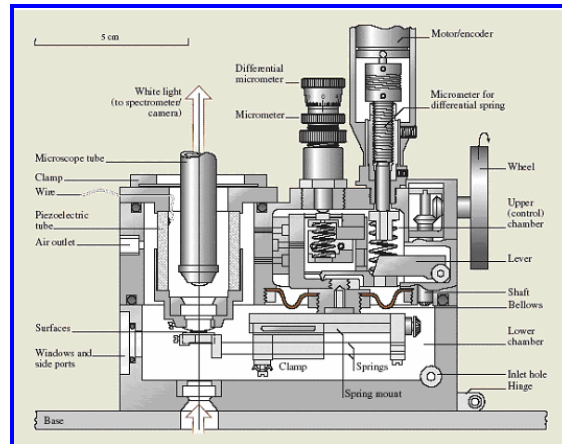
2.2.2 Μέθοδοι SFA/AFM

Σε ένα τυπικό πείραμα μέτρησης δυνάμεων, τουλάχιστον δύο από τις παραπάνω παραμέτρους – ΔD_0 , ΔD και ΔD_s – μετρούνται άμεσα ή έμμεσα, και μέσω αυτών μπορεί να υπολογιστεί τόσο η τρίτη παράμετρος, όσο και η δύναμη, που προκύπτει, μέσω των σχέσεων (1) και (2), γνωρίζοντας τη σταθερά k_s . Για παράδειγμα, στις συσκευές SFA, το ΔD_0 , μεταβάλλεται συστέλλοντας ή διαστέλλοντας, ελεγχόμενα, έναν πιεζοηλεκτρικό κρύσταλλο ή μετακινώντας τη βάση του ελατηρίου με αυτόματα μηχανικά βήματα. Η επακόλουθη αλλαγή στην απόσταση των επιφανειών ΔD μετράται οπτικά, και η παραμόρφωση του ελατηρίου μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση (1). Στα πειράματα AFM, οι ΔD_0 και ΔD_s μπορούν να μετρηθούν χρησιμοποιώντας ένα συνδυασμό πιεζοηλεκτρικών, οπτικών ή μαγνητικών τεχνικών. Γνωρίζοντας τις παραπάνω μεταβολές, υπολογίζεται η ΔD , μέσω της σχέσης (1).

Η μέθοδος SFA χρησιμοποιείται για μετρήσεις πρόσφυσης και δυνάμεων μεταξύ δύο καμπυλωμένων, μοριακά λείων επιφανειών, βυθισμένων σε κάποιο υγρό μέσο ή σε ελεγχόμενους ατμούς [25,29,36]. Η απόσταση των επιφανειών μετριέται με συμβολομετρία πολλαπλής δέσμης, με ακρίβεια $\pm 0.1\text{nm}$. Από το σχήμα των κροσσών συμβολής μπορεί κανείς να πάρει την ακτίνα, R , των επιφανειών και κάθε επιφανειακή παραμόρφωση που προκύπτει κατά τη διάρκεια μιας αλληλεπίδρασης [37,38]. Η ανάλυση στην παράλληλη διεύθυνση είναι περίπου $1\mu\text{m}$, η απόσταση των επιφανειών μπορεί να ρυθμιστεί ανεξάρτητα εντός των $0,1\text{nm}$ και η ευαισθησία ανίχνευσης δύναμης είναι περίπου 10^{-8}N . Για μια τυπική ακτίνα $R \approx 1\text{cm}$, η τιμή της ενέργειας μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια περίπου 10^{-3}Jm^{-1} .

Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά διαφορετικά υλικά για το σχηματισμό των επιφανειών στο SFA, όπως π.χ. η μίκα [39,40], το διοξείδιο του πυριτίου [41], το ζαφείρι [42] και φύλλα πολυμερών [43]. Αυτά τα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν υποστρώματα σε πειράματα σε δυνάμεις μεταξύ προσροφημένων ή χημικά συνδεδεμένων πολυμερών στρωμάτων [34,44-49], μονοστρωματικά και διστρωματικά υμένα λιπιδίων και απολυμαντικών [50-53] και υμένα μετάλλων και οξειδίων των μετάλλων [54-61]. Επίσης, τα είδη των υγρών μέσων και των ατμών που χρησιμοποιούνται είναι πάρα πολλά και συμπεριλαμβάνουν υδατικά διαλύματα, πολυμερή τήγματα, διάφορα πετρέλαια και λιπαντικά υγρά και υγρούς κρυστάλλους. Τα προσαρτήματα τριβής για SFA [62-65] επιτρέπουν στις δύο επιφάνειες να σύρονται η μια πάνω στην άλλη πλευρικά με διάφορες ταχύτητες ολίσθησης ή συχνότητες ταλάντωσης, ενώ ταυτόχρονα μετρούνται τόσο η κάθετη (της τριβής) δύναμη, όσο και κανονική δύναμη (βάρους) μεταξύ τους. Τα εύρη των δυνάμεων τριβής και των ταχυτήτων ολίσθησης, που μπορούν να μετρηθούν με αυτές τις μεθόδους, κυμαίνονται μεταξύ 10^{-7} - 10^{-1}N και 10^{-13} - 10^{-2}ms^{-1} αντίστοιχα [66].

Το εξωτερικώς επιβαλλόμενο φορτίο (load), L , μπορεί να μεταβάλλεται συνεχώς και μπορούν να εφαρμόζονται τόσο θετικά όσο και αρνητικά φορτία. Η απόσταση μεταξύ των επιφανειών, D , η πραγματική τους μοριακή επιφάνεια επαφής, η ελαστική παραμόρφωση και η κάθετη κίνηση μπορούν να ελέγχονται ταυτόχρονα καταγράφοντας κροσσούς συμβολής.



Σχήμα 2.26: Συσκευή μέτρησης επιφανειακών δυνάμεων (SFA), όπου οι ενδομοριακές δυνάμεις μεταξύ δύο μακροσκοπικών, κυλινδρικών επιφανειών μπορούν να μετρηθούν απ' ευθείας σε συνάρτηση της απόστασης μεταξύ των επιφανειών για ένα μεγάλο εύρος αποστάσεων, από δέκατα του nm ως μm .

2.2.3 Άλλες Τεχνικές Μέτρησης Δυνάμεων

Ένας μεγάλος αριθμός τεχνικών είναι διαθέσιμος για μετρήσεις των δυνάμεων μεταξύ στερεών και υγρών επιφανειών [27,67]. Οι τεχνικές που αναφέρονται στη συνέχεια δεν χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση των πλευρικών δυνάμεων (τριβή), αλλά χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μελέτη των επιφανειακών δυνάμεων, κυρίως σε βιολογικά συστήματα.

Η τεχνική της αναρρόφησης με μικροπροχοΐδα χρησιμοποιείται για τη μέτρηση δυνάμεων μεταξύ κυττάρων-κυστιδίων και άλλων επιφανειών [68-71]. Το κύτταρο ή το κυστίδιο συγκρατείται με αναρρόφηση στην κορυφή μιας γυάλινης προχοΐδας και παραμορφώνεται ελαστικά, αντιδρώντας στις αλληλεπιδράσεις με μια άλλη επιφάνεια και στην επιβαλλόμενη αναρρόφηση. Το σχήμα της παραμορφωμένης επιφάνειας (κυτταρική μεμβράνη) υπολογίζεται και χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί η δύναμη μεταξύ του κυττάρου και της μεμβράνης [69].

Με την τεχνική της οσμωτικής τάσης, μετρούνται οι πιέσεις μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων σε υδατικά διαλύματα, μεμβράνες ή διπλές στρώσεις (ιοί, DNA). Ο διαχωρισμός μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων και η μαγνήτιση των πτυχών των μεμβρανών μετρούνται με τεχνικές ακτινών-X ή σκέδασης νετρονίων [71-76].

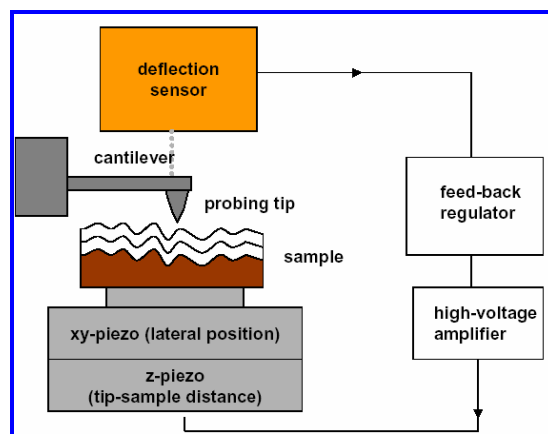
Κάθε τεχνική παρέχει συγκεκριμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα, γι' αυτό και επιλέγονται με βάση τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε πειράματος. Για παράδειγμα η μικροσκοπία ολικής εσωτερικής ανάκλασης είναι κατάλληλη για μετρήσεις ασθενών δυνάμεων (ευαισθησία 10^{-14}N).

2.3 Μικροσκοπία Μαγνητικών Δυνάμεων (Magnetic Force Microscopy-MFM)

Η Μικροσκοπία Μαγνητικής Ακίδας-Διεγέρτη ή Μικροσκοπία (Ανίχνευσης) Μαγνητικών Δυνάμεων (Magnetic Force Microscopy-MFM) ανήκει στη γενική κατηγορία των τεχνικών Μικροσκοπίας Σάρωσης Διεγέρτη (Scanning Probe Microscopy - SPM).

Ένα τυπικό SPM σύστημα περιλαμβάνει (Σχήμα 2.27):

1. Ανιχνευτή (βραχίονα και ακίδα)
2. Σύστημα καταγραφής των αποκλίσεων του ανιχνευτή
3. Πιεζοηλεκτρικό σαρωτή
4. Σύστημα ελέγχου του πιεζοηλεκτρικού σαρωτή.



Σχήμα 2.27 Βασικά μέρη SPM.

Η αρχή λειτουργίας έχει ως εξής: ο ανιχνευτής (1) αλληλεπιδρά με το δείγμα. Η αλληλεπίδραση αυτή προκαλεί μεταβολή στη μηχανική του κατάσταση. Ο ανιχνευτής δεν μένει σε ένα σημείο πάνω από το δείγμα, αλλά σαρώνει (3). Ο ρόλος του συστήματος καταγραφής (2) είναι να καταγράφει τις αποκλίσεις του ανιχνευτή από μια προκαθορισμένη τιμή και να στέλνει στο σύστημα ελέγχου (4) σήμα ανάλογο με τη διαφορά (ανιχνευόμενου–προκαθορισμένου). Το σύστημα ελέγχου (4), μετακινεί τον ανιχνευτή μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού σαρωτή (3) κάθετα προς την επιφάνεια ώστε να επαναφέρει τη μετρούμενη παράμετρο στην προκαθορισμένη της τιμή. Ταυτόχρονα, η μετατόπιση του ανιχνευτή αποθηκεύεται στη μνήμη του H/Y και μετατρέπεται σε πληροφορία θέσης (τοπογραφία).

Ο πιεζοηλεκτρικός σαρωτής εκτελεί δύο ανεξάρτητες κινήσεις: X-Y σάρωση και Z μετατόπιση. Το πιεζοηλεκτρικό υλικό συστέλλεται ή διαστέλλεται ανάλογα με το πρόσημο της τάσης που του εφαρμόζεται. Το πόσο, καθορίζεται από την τιμή της τάσης. Έτσι π.χ. με εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης $V=V_0\sin\omega t$ στον πιεζοηλεκτρικό σαρωτή, αυτός διαστέλλεται και συστέλλεται με την ίδια συχνότητα που έχει η V που εφαρμόζεται, ενώ το πόσο

διαστέλλεται/συστέλλεται καθορίζεται από το πλάτος της εναλλασσόμενης τάσης V_0 . Επειδή η παλλόμενη κίνηση του πιεζοκρυστάλλου έχει άμεσο αντίκτυπο στην κίνηση του ανιχνευτή, όταν αυτός εκτελεί ταλάντωση, το πλάτος καθορίζεται από την “ V ”. Επίσης ο σαρωτής καθορίζει την ελάχιστη περιοχή σάρωσης (30, 50, 90 μm). Υπάρχουν δύο κυλινδρικοί κρύσταλλοι, ο ένας μέσα στον άλλον. Ο κύλινδρος μικρότερης διαμέτρου ελέγχει την X-Y κίνηση, ενώ ο μεγαλύτερος την Z [77]. Από θεωρητικής πλευράς, η πλειοψηφία των Μικροσκοπίων Σάρωσης (SPM) έχουν ως βάση τους την ανίχνευση δύναμης ή κλίσης (παραγώγου ή βαθμίδας) δύναμης μεταξύ ακίδας/ανιχνευτή και δείγματος. Η δύναμη και η ενέργεια όμως συνδέονται με τη σχέση $\vec{F} = -\vec{\nabla}U_{tip-sample}$ όπου $U_{tip-sample}$ είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δείγματος και ακίδας. Στη συγκεκριμένη περίπτωση (MFM) η αλληλεπίδραση είναι μαγνητικής φύσεως, και αποδίδεται με το ολοκλήρωμα:

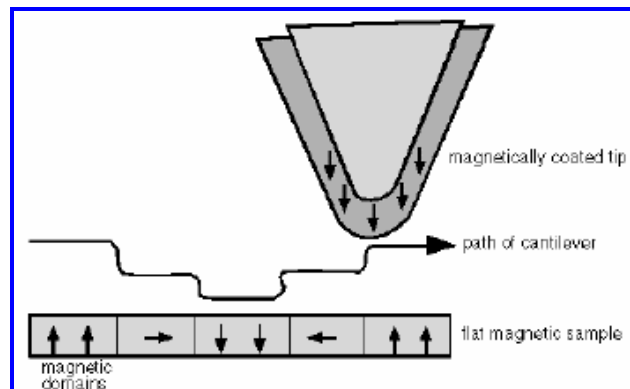
$$E_{tip-sample} \sim \int_{tip} M_{tip} H_{sample}$$

ή

$$E_{tip-sample} \sim \int_{sample} M_{sample} H_{tip}$$

Το νόημα των παραπάνω ολοκληρωμάτων είναι ότι το μαγνητικό πεδίο του δείγματος (H_{sample}) επιδρά πάνω στο δείγμα το οποίο χαρακτηρίζεται από μια μαγνήτιση M_{tip} της οποίας η κατανομή θεωρείται γνωστή (με άλλα λόγια είναι η σύζευξη του μαγνητικού πεδίου του δείγματος με τη μαγνήτιση της ακίδας).

Ακολουθούν κάποια στοιχεία για τα μαγνητικά υλικά απαραίτητα για την κατανόηση της σημειολογίας και της περιγραφής της λειτουργίας της διάταξης [78].



Σχήμα 2.28: Μαγνητική ακίδα «καταγράφει» τις μαγνητικές περιοχές μιας επιφάνειας.

Στο σιδηρομαγνητισμό μετέχουν τα μαγνητικά δίπολα που οφείλονται στο spin των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Η διαφορά παραμαγνητισμού–σιδηρομαγνητισμού είναι ότι στον δεύτερο οι

γειτονικές ατομικές μαγνητικές ροπές δεν είναι «αδιάφορες» η μια προς την άλλη, αλλά αλληλεπιδρούν. Αυτό σημαίνει ότι κάθε δίπολο επιδιώκει να προσανατολιστεί προς την ίδια κατεύθυνση με τα γειτονικά του. Καθώς συμβαίνει όμως αυτό στα σιδηρομαγνητικά υλικά, προκύπτει το ερώτημα: «δε θα έπρεπε όλα τα σιδηρομαγνητικά υλικά να είναι ισχυροί μαγνήτες?». Η απάντηση είναι η εξής: τα δίπολα προσανατολίζονται μόνο εντός μικρών σχετικά περιοχών του υλικού που ονομάζονται μαγνητικές περιοχές. Μέσα στις περιοχές, οι ατομικές μαγνητικές ροπές είναι προσανατολισμένες, όμως οι ίδιες οι περιοχές έχουν τυχαίους (σχετικά) προσανατολισμούς η μια σε σχέση με την άλλη (δηλαδή τα διανύσματα της μαγνήτισης των διαφόρων περιοχών δεν είναι ομόρροπα). Άρα σε μικροσκοπικό επίπεδο υπάρχει μαγνήτιση η οποία μάλιστα μπορεί και να καταγραφεί. Επειδή υπάρχει ένας τεράστιος αριθμός περιοχών σε κάθε υλικό, τελικά το σιδηρομαγνητικό υλικό σαν σύνολο εμφανίζεται μη μαγνητισμένο.

Ο προσανατολισμός των περιοχών δεν είναι εντελώς τυχαίος: υπάρχει μια προτίμηση προσανατολισμού μέσα στο υλικό κατά μήκος των κρυσταλλογραφικών αξόνων—άξονες εύκολης μαγνήτισης), μόνο που όσες περιοχές είναι προσανατολισμένες προς τη μια φορά της κατεύθυνσης άλλες τόσες είναι και προς την άλλη φορά, οπότε τελικά «διατηρείται» η μηδενική συνολική μαγνήτιση. Ένα ακόμα ερώτημα που προκύπτει είναι πως ένα σιδηρομαγνητικό υλικό γίνεται μόνιμος μαγνήτης? Για να γίνει αυτό πρέπει οι μαγνητικές περιοχές να προσανατολιστούν όλες (ή τουλάχιστον η συντριπτική πλειοψηφία τους) παράλληλα. Πιο αναλυτικά: όταν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό τοποθετηθεί μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, οι ατομικές μαγνητικές ροπές θα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα προς το μαγνητικό πεδίο (υπό την επίδραση της μαγνητικής ροπής $\vec{N} = \vec{m} \times \vec{H}$). Μέσα σε μια περιοχή όμως, η προσπάθεια αλλαγής της διεύθυνσης του διανύσματος της μαγνητικής ροπής ενός ατόμου θα συναντήσει «αντίσταση» από τα γειτονικά του (τα δίπολα σε μια περιοχή προτιμούν να είναι παραλληλισμένα). Ανάμεσα όμως σε δύο περιοχές (εκατέρωθεν του συνόρου υπάρχουν δύο περιοχές με διαφορετικούς προσανατολισμούς ατομικών μαγνητικών ροπών) τα γειτονικά μαγνητικά δίπολα ανταγωνίζονται. Αυτό που θα υπερισχύει είναι εκείνο του οποίου ο προσανατολισμός είναι περισσότερο ομόρροπος στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να αλλάξει ο προσανατολισμός μερικών ατομικών μαγνητικών ροπών που ανήκουν στη γειτονική περιοχή (της οποίας ο προσανατολισμός δεν ευνοείται από τη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου) και έτσι να ενσωματωθούν στην προσανατολισμένη περιοχή. Τότε λέμε ότι μετατοπίστηκε το σύνορο των περιοχών. Με την πάροδο του χρόνου θα διογκώνεται η περιοχή (οι περιοχές, γενικά) οι ομόρροπες προς το πεδίο ενώ παράλληλα θα συρρικνώνονται οι άλλες, μέχρι να επικρατήσει τελικά μια μόνο περιοχή, αν το πεδίο είναι αρκετά ισχυρό, οπότε το υλικό έχει φτάσει την «μαγνήτιση κόρου» [79].

$$U = \frac{\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r})}{r^3} \quad (4)$$

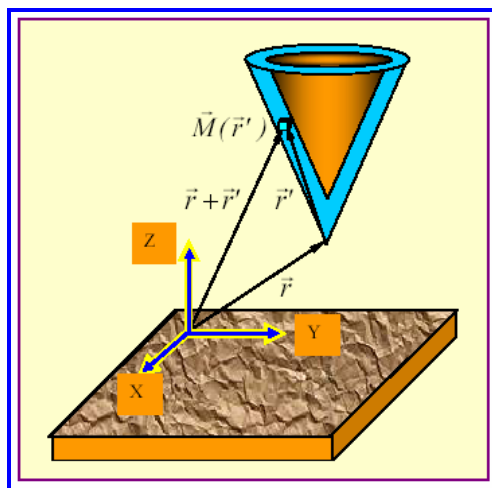
Αν θεωρήσουμε δύο στοιχειώδη μαγνητικά δίπολα \vec{m}_1 (στο δείγμα) και \vec{m}_2 (στην ακίδα), το μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται από τη \vec{m}_1 στην \vec{m}_2 δίδεται από τη σχέση (4). Κάνοντας την υπόθεση ότι τα μαγνητικά δίπολα βρίσκονται κατά μήκος του άξονα z η δύναμη αλληλεπίδρασης είναι: $F = -6 \frac{m_1 m_2}{z^4}$ (παραγωγή της ενέργειας). Η κλίση/βαθμίδα της δύναμης είναι:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = 24 \frac{m_1 m_2}{z^5}. \text{ Κάνοντας μια εκτίμηση αριθμών και μεγεθών, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε}$$

νανοσωματίδια σιδήρου διαμέτρου 100\AA , μαγνητισμένα έως το σημείο κορεσμού (10^{-16} emu) και διαχωριζόμενα σε απόσταση 100\AA . Έτσι, η υπολογιζόμενη δύναμη είναι περίπου 10^{-11} N και η βαθμίδα δύναμης (δηλαδή το πεδίο) είναι περίπου 10^{-2} N/m. Οπότε αν ένα βραχίονα λοιπόν έχει σταθερά ίση με $k = 0.1\text{N/m}$ τότε η απόκλιση που αντιστοιχεί στη δύναμη που βρήκαμε είναι περίπου $d = 0.1\text{nm}$ που είναι και η ελάχιστη απόκλιση που μπορεί να επιτευχθεί [80].

Η περιγραφή της αλληλεπίδρασης μιας μαγνητικής ακίδας με το μαγνητικό πεδίο $\vec{H}(\vec{r})$ ενός δείγματος είναι γενικά ένα πολύπλοκο πρόβλημα. Για απλούστευση χρησιμοποιείται η θεώρηση ότι η ακίδα είναι ένα μαγνητικό δίπολο που χαρακτηρίζεται από μαγνητική ροπή \vec{m} (απλούστερο μοντέλο). Η δυναμική ενέργεια ενός τέτοιου συστήματος είναι η δυναμική ενέργεια ενός διπόλου μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο, και σύμφωνα με την (2) ισούται με $U = -\vec{m} \cdot \vec{H}$ και η δύναμη που δέχεται η ακίδα (θεωρούμενη σα δίπολο) είναι: $\vec{F} = -\vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{H})$ ενώ η ροπή τέλος είναι $\vec{N} = \vec{m} \cdot \vec{H}$.

Η μαγνητική ροπή μαγνητικής ακίδας μπορεί να προσεγγιστεί ως μια υπέρθεση διπόλου της μορφής $\vec{M}(\vec{r})dV$ όπου $\vec{M}(\vec{r})$ είναι η συγκεκριμένη μαγνήτιση της μαγνητικής επικάλυψης της ακίδας και dV ο στοιχειώδης όγκος. Η ολική ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ ακίδας και δείγματος δίδεται από τη σχέση: $U_{mag} = -\int \vec{M}(\vec{r}') \cdot \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}')dV'$ (η ολοκλήρωση γίνεται στη μαγνητική επίστρωση της ακίδας, ενώ τα διανύσματα θέσης \vec{r}, \vec{r}' φαίνονται στο Σχήμα 2.30).



Σχήμα 2.30: Μαθηματική προσέγγιση της αλληλεπίδρασης μαγνητικής ακίδας – δείγματος.

Η έκφραση για τη δύναμη είναι:

$$\vec{F} = \int \vec{\nabla}(\vec{M} \cdot \vec{H}) dV' \quad (5)$$

Η z-συνιστώσα είναι:

$$F_z = -\frac{\partial U_{mag}}{\partial z} = \int \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV' \quad (6)$$

και η παράγωγος της δύναμης είναι:

$$F_z' = -\frac{\partial F_z}{\partial z} = \int \left(M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) dV' \quad (7)$$

Αναφέρουμε τις z-συνιστώσες διότι στις περισσότερες περιπτώσεις (και για την MFM) η αλληλεπίδραση ακίδας-δείγματος είναι στην ουσία μονοδιάστατη οπότε αν λαμβάνουμε υπόψη τις z-συνιστώσες μόνο της δύναμης και της παραγώγου της, τα αριθμητικά αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά [81].

Λόγω της πολυπλοκότητας των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων είναι αναγκαίες ορισμένες απλουστεύσεις-μοντέλα ανάλυσης. Τα δύο κυριότερα αναφέρονται παρακάτω:

Όσον αφορά την πραγματική μαγνήτιση εντός της ακίδας και την κατανομή της, μόνο υποθέσεις μπορεί να γίνουν (λόγω του σχήματός του και της μικρής συμμετρίας του). Γι' αυτό και έχουν εισαχθεί απλουστευμένα προσεγγιστικά μοντέλα:

- (α) μοντέλο σημειακού ανιχνευτή.
 (β) μοντέλο εκτεταμένου μαγνητικού φορτίου.

(α) Το μοντέλο σημειακού ανιχνευτή υποθέτει ότι ολόκληρη η μαγνητική ακίδα μπορεί να αντικατασταθεί από ένα σημειακό μαγνητικό δίπολο με μαγνητική διπολική ροπή ίση με:

$$\vec{F} = \nabla E_{tip-sample} = \nabla \left(\int_{tip} \vec{M}_{tip} \cdot \vec{H}_{sample} V_{tip} \right) = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{H}_{sample}$$

όπου $\vec{m} = \vec{M}_{eff} V_{eff}$ με \vec{M}_{eff} την ενεργό ομοιόμορφη μαγνήτιση της ακίδας, και V_{eff} τον ενεργό όγκο της ακίδας που «συμμετέχει» στην ανίχνευση. Συνδυάζοντας τις δύο συνεισφορές προκύπτει ότι η δύναμη στη μονοδιάστατη περίπτωση μπορεί να εκφραστεί ως:

$$F_z = m_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + m_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + m_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad (6')$$

και η παράγωγός της ως:

$$F_z' = \frac{\partial F_z}{\partial z} = m_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + m_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + m_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \quad (7')$$

Από τις σχέσεις (6) και (7) φαίνεται ότι η παράγωγος της δύναμης (κλίση/βαθμίδα δύναμης) εξαρτάται από τη δεύτερη παράγωγο του μαγνητικού πεδίου.

(β) Το μοντέλο του εκτεταμένου μαγνητικού πεδίου είναι πιο ρεαλιστικό μια που υποθέτει ότι τα «μαγνητικά φορτία» στον όγκο της ακίδας δεν είναι σημειακά, όμως η χρήση του είναι πιο πολύπλοκη και μόνο με Fourier ανάλυση μπορούν να απλοποιηθούν οι υπολογισμοί.

Η αδυναμία των μοντέλων είναι όταν μελετώνται δείγματα που οι χαρακτηριστικές διαστάσεις των χαρακτηριστικών που τα απαρτίζουν διαφέρουν από αυτές που χρησιμοποιούνται για της διαδικασία της βαθμονόμησης [2].

Στατική (DC) και Δυναμική (AC) MFM

Για την Μικροσκοπία Μαγνητικών Δυνάμεων και τη σάρωση επιφανειών για τη μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων έχουν αναπτυχθεί δύο μέθοδοι-τρόποι λειτουργίας του

μικροσκοπίου. Και οι δύο έχουν ως βάση ανίχνευσης την αλληλεπίδραση μεταξύ ανιχνευτή και δείγματος, όμως η διαφορά τους είναι ότι είναι ευαίσθητες σε διαφορετικές «μαθηματικές» εκφάνσεις της δύναμης αλληλεπίδρασης. Πιο συγκεκριμένα, υπάρχει η DC mode ή Static MFM mode (που στηρίζεται στην ανίχνευση της ίδιας της δύναμης) και η AC mode ή Dynamic MFM mode (που στηρίζεται στην ανίχνευση της κλίσης/βαθμίδας/παραγώγου της δύναμης)

Στατική MFM

Στην dc-MFM η δύναμη αλληλεπίδρασης, F , μέσω της απόκλισης (deflection) του βραχίονα – ανιχνευτή από μια θέση ισορροπίας. Από το νόμο του Hook $d = \frac{F}{k}$ είναι γνωστό ότι ένα ελαστικό σώμα (ή ένα σώμα στην ελαστική περιοχή του) παραμορφώνεται υπό την επίδραση δύναμης. Έστω η απόκλιση d (του βραχίονα, ή του ελατηρίου, ή οποιουδήποτε άλλου σώματος με παρόμοια, ελαστική συμπεριφορά) που προκαλείται από μια δύναμη F . Η σταθερά k είναι μια σταθερά αναλογίας (και υποδηλώνει την ευαισθησία του αισθητήρα δύναμης, δηλαδή όσο πιο μικρό το k τόσο μικρότερες δυνάμεις μπορεί να ανιχνεύσει ο βραχίονας). Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου, όμως, είναι η μεγάλη ευαισθησία στο θόρυβο. Ο θόρυβος είναι μια παράμετρος ανάλογη της ποσότητας $1/f$ (όπου f η συχνότητα συντονισμού του βραχίονα όπως προκύπτει από τα εγγενή μηχανικά χαρακτηριστικά του) και επειδή οι βραχίονες που χρησιμοποιούνται για dc-MFM έχουν μικρές συχνότητες συντονισμού σημαίνει ότι προκαλούν μεγάλο θόρυβο ο οποίος μειώνει την ποιότητα και την αξιοπιστία των εικόνων [82].

Δυναμική MFM

Η πρόκληση θορύβου από τη dc-MFM, αποτέλεσε την αιτία που εφαρμόστηκε μια εναλλακτική μέθοδος. Στην ac-MFM εφαρμόζεται εναλλασσόμενο ρεύμα για να προκληθεί η ταλάντωση του βραχίονα (οι βραχίονες που χρησιμοποιούνται στην ac-MFM έχουν μεγαλύτερη συχνότητα συντονισμού και επομένως προκαλούν λιγότερο θόρυβο). Εδώ πλέον καταγράφεται από τον ανιχνευτή όχι η απόκλιση του βραχίονα (που αντιπροσωπεύει την ασκούμενη σε αυτό δύναμη) αλλά η μεταβολή στις ιδιότητες συντονισμού του ταλαντούμενου συστήματος. Σε αυτή την περίπτωση ανιχνεύονται το πλάτος ταλάντωσης A , η φάση ϕ και η συχνότητα συντονισμού ω_0 . Εάν η δύναμη (με βαθμίδα ίση με $\partial F / \partial z$) ασκείται κατά τη διεύθυνση του z άξονα – άξονα ταλάντωσης, τότε η μεταβολές της εκάστοτε παραπάνω παραμέτρου είναι:

$$\text{Μεταβολή της φάσης: } \Delta\phi \approx \frac{Q}{k} \cdot \frac{\partial F}{\partial z} \quad (8)$$

$$\text{Μεταβολή του πλάτους ταλάντωσης: } \Delta A \approx \left(\frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \right) \cdot \frac{\partial F}{\partial z} \quad (9)$$

$$\text{Μεταβολή της συχνότητας συντονισμού: } \Delta \omega_0 \approx -\frac{1}{2k} \cdot \frac{\partial F}{\partial z} \cdot \omega_0 \quad (10)$$

όπου Q είναι ο παράγοντας ποιότητας, A_0 είναι το πλάτος ταλάντωσης στη συχνότητα συντονισμού ω_0 απουσία εξωτερικής βαθμίδας δύναμης.

Όπως φαίνεται από τις τρεις παραπάνω σχέσεις, οι μεταβολές των πειραματικών μεγεθών που περιγράφουν είναι γραμμικές συναρτήσεις της παραγώγου της δύναμης. Στην πράξη όμως, η παράγωγος της δύναμης στην κατεύθυνση ταλάντωσης, z, προσδιορίζεται από τη μέτρηση της μεταβολής της φάσης του βραχίονα [80].

Η εφαρμογή της μικροσκοπίας ταλαντούμενης μαγνητικής ακίδας επιτρέπει μεγαλύτερη ευαισθησία κατά τη λήψη των εικόνων με αποτέλεσμα και την καλύτερη ποιότητα.

Κατά τη μικροσκοπία σάρωσης χωρίς επαφή, η παρουσία κλίσης/βαθμίδας δύναμης έχει ως αποτέλεσμα μεταβολή στη συχνότητα συντονισμού και συνεπώς μεταβολές στη χαρακτηριστική καμπύλη πλάτους-συχνότητας (Amplitude-Frequency Characteristics) και στη φάση ταλάντωσης της ακίδας. Αυτές οι μεταβολές των ιδιοτήτων συντονισμού χρησιμοποιούνται για να εξαχθούν πληροφορίες σχετικά με τη μη ομοιόμορφη κατανομή της μαγνήτισης στην επιφάνεια του δείγματος.

Στην περίπτωση της μαγνητικής αλληλεπίδρασης μιας ακίδας με μια επιφάνεια (γενική περίπτωση), η μεταβολή στη συχνότητα συντονισμού ενός ταλαντούμενου βραχίονα προσδιορίζεται από τη μερική παράγωγο της z-συνιστώσας της δύναμης F ως προς την κατακόρυφη διεύθυνση, και είναι:

$$F'_z = \frac{\partial F_z}{\partial z} = \int \vec{M}(\vec{r}') \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{H}(\vec{r} + \vec{r}') dV' \quad (11)$$

ή διαφορετικά, με τη μορφή των συνιστωσών:

$$F'_z = \frac{\partial F_z}{\partial z} = \int_V \left(M_x \frac{\partial^2 H_x}{\partial z^2} + M_y \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + M_z \frac{\partial^2 H_z}{\partial z^2} \right) dV' \quad (12)$$

Χρησιμοποιείται η τεχνική 2-περασμάτων (αναφέρεται παρακάτω) για τη λήψη των εικόνων. Ο βραχίονας διεγείρεται προς ταλάντωση σε μια συχνότητα ω κοντά στη συχνότητα συντονισμού.

Η εικόνα MFM προκύπτει από την καταγραφή των αλλαγών στο πλάτος ή στη φάση της ταλάντωσης του βραχίονα [82].

Ο βραχίονα θεωρείται μονοδιάστατος ταλαντωτής που εκτελεί εξαναγκασμένη ταλάντωση. Η συχνότητα συντονισμού του μονοδιάστατου αυτού βραχίονα καθορίζεται από τα εγγενή χαρακτηριστικά του βραχίονα και είναι:

$$f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_c}{m^*}} \quad (13)$$

όπου m^* είναι η ενεργός μάζα του βραχίονα.

Αυτή η σχέση αφορά τη συχνότητα συντονισμού όταν ο βραχίονας ταλαντώνεται στον αέρα και βρίσκεται αρκετά μακριά από την υπό εξέταση επιφάνεια (αρκετά ώστε να μην δέχεται δυνάμεις από αυτήν). Στην περίπτωση τώρα δυνάμεων μακράς εμβέλειας (όπως είναι οι μαγνητικές δυνάμεις) και για μικρά πλάτη ταλάντωσης (μικρά σε σύγκριση με την απόσταση απόσβεσης της μαγνητικής αλληλεπίδρασης) η αλληλεπίδραση ακίδας-δείγματος μπορεί να παρασταθεί μαθηματικά ως ένα επιπλέον «ελατήριο» σε σειρά με το ήδη υπάρχον. Αυτό προκαλεί το βραχίονα να ταλαντώνεται σε μια νέα συχνότητα συντονισμού, στην οποία πλέον εκτός από τα εγγενή/κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του βραχίονα συμμετέχουν και τα χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης. Άρα λοιπόν τα χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης είναι ενδεικτικά της μεταβολής της συχνότητας συντονισμού, άρα (αναφέροντας τα αντιστρόφως) η μεταβολή στη συχνότητα συντονισμού (αλλά επίσης και όπως θα δούμε, η μεταβολή και σε άλλα «ταλαντωτικά μεγέθη») είναι ένα μέτρο της μαγνητικής αλληλεπίδρασης. Η νέα συχνότητα συντονισμού λοιπόν δίνεται από τη σχέση:

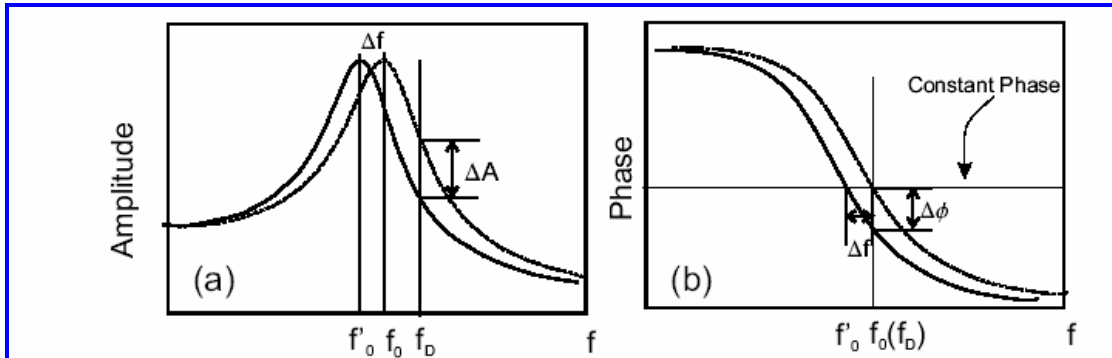
$$f_o' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_c + F_n'}{m^*}} \quad (14)$$

όπου η F_n' είναι η κλίση (ή παράγωγος) της δύναμης στη διεύθυνση κάθετη στον άξονα του βραχίονα (τώρα γίνεται αντιληπτό αυτό που είπαμε στην αρχή ότι η dc-MFM ανιχνεύει δυνάμεις και η ac-MFM ανιχνεύει παράγωγο δύναμης (στην κάθετη διεύθυνση), διότι όπως η F_n' είναι η παράγωγος της μαγνητικής αλληλεπίδρασης, ας μην ξεχνάμε ότι και η σταθερά ελατηρίου k_c δεν είναι τίποτα άλλο παρά η παράγωγος της δύναμης ελατηρίου $F = k_c x$.

Σε γραμμική προσέγγιση λοιπόν, η μεταβολή της συχνότητας συντονισμού (frequency shift)

$$\text{δίνεται από τη σχέση: } \Delta f = \frac{F_n'}{2k_c} f_o \quad (15).$$

Φυσικά δεν μετατοπίζεται μόνο η συχνότητα συντονισμού αλλά ολόκληρη η καμπύλη. Όμοια μετατόπιση εμφανίζεται και στην καμπύλη της φάσης της ταλάντωσης του βραχίονα. Οι μετατοπίσεις αυτές φαίνονται ενδεικτικά στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 2.31).



Σχήμα 2.31: Μεταβολή πλάτους και φάσης ταλάντωσης: Ανάλογα με τη μαγνητική δύναμη (εξαρτώμενη από τον προσανατολισμό των μαγνητικών περιοχών ή των μαγνητισμένων δομών της επιφάνειας ως προς τη μαγνήτιση της ακίδας) που θα δεχτεί η ακίδα, ο βραχίονας θα καμφθεί αναλόγως. Έτσι, όταν η μαγνητική δύναμη είναι ελκτική, αυξάνει η φυσική συχνότητα συντονισμού του. Αντίθετα, όταν η μαγνητική δύναμη είναι απωστική η φυσική συχνότητα συντονισμού θα μειωθεί [83].

Υπάρχουν δύο τρόποι ανίχνευσης της μετατόπισης της συχνότητας συντονισμού, η lock-in και η Frequency Modulation (FM) μέθοδοι.

- Στην lock-in τεχνική, ο βραχίονας τίθεται σε ταλάντωση σε μια συχνότητα, f_D , που ρυθμίζεται από έναν εξωτερικό παράγοντα. Ο βραχίονας μακριά από το δείγμα (άρα και μακριά από την αλληλεπίδραση με αυτό) χαρακτηρίζεται από πλάτος A_o . Όταν πλησιάσει το δείγμα τότε θα υποστεί μια βαθμίδα δύναμης, η οποία σύμφωνα με τις παραπάνω σχέσεις θα προκαλέσει μια μετατόπιση της καμπύλης πλάτους-συχνότητας. Η συχνότητα οδηγός (driving frequency) που χρησιμοποιούμε εμείς παραμένει ίδια, όμως καθώς η καμπύλη αλλάζει, στην ίδια f_D θα αντιστοιχεί διαφορετικό πλάτος ταλάντωσης (ή διαφορετική φάση). Αυτό θα συμβαίνει για κάθε σημείο, οι μεταβολές όλες αυτές καταγράφονται σαν ηλεκτρικό σήμα και είναι ενδεικτικές των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων, και τελικά θα πάρουμε την εικόνα που θα δείχνει την αλληλεπίδραση καθενός σημείου μεταξύ της επιφάνειας που σαρώθηκε και της ακίδας.

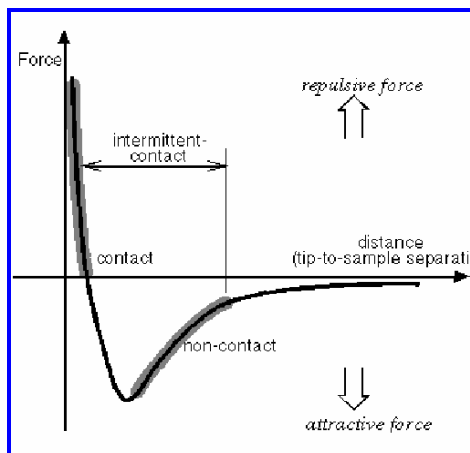
- Στην περίπτωση διαμόρφωσης συχνότητας (Force Modulation-FM) η σχέση μεταξύ της φάσης ταλάντωσης του βραχίονα και της φάσης του σήματος οδηγού (drive signal) μπορεί να κρατηθεί σταθερή με ένα κυκλωμα «κλειδώματος» φάσης [82].

Γενικά η dynamic-MFM μέθοδος είναι πιο ευαίσθητη και δίνει καλύτερες και ακριβέστερες εικόνες. Όμως δεν αρκεί η απόσβεση του θορύβου και η ευαισθησία μόνο για να είναι οι εικόνες καλής ποιότητας. Ακολουθεί μια αναφορά σε ένα θέμα που αποτελεί πρόβλημα για την MFM.

Περιοχή λειτουργίας – εμφανιζόμενες δυνάμεις

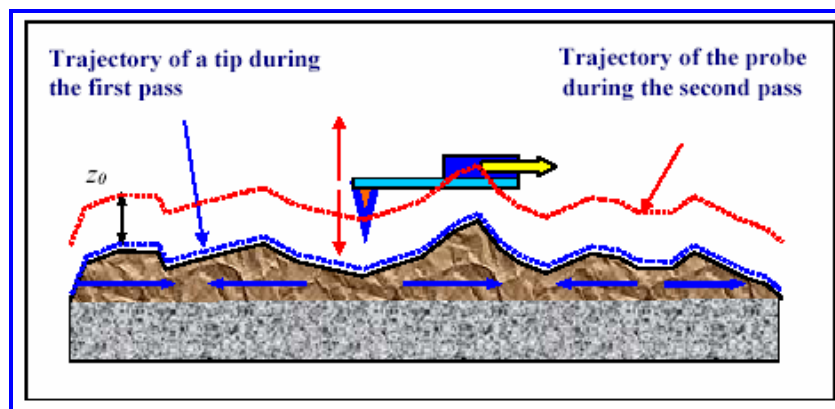
Σε τόσο μικρές αποστάσεις όπως είναι αυτές ανάμεσα στην ακίδα και την επιφάνεια του δείγματος, αναπτύσσονται και μη-μαγνητικές αλληλεπιδράσεις, όπως για παράδειγμα ηλεκτροστατικές, van der Waals, κλπ. Είναι λοιπόν σημαντικό να διαχωριστεί το σήμα των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων από το σήμα που προέρχεται από άλλες δυνάμεις, ένα θέμα πολύπλοκο όταν το δείγμα δεν είναι επίπεδο.

Μια εικόνα η οποία λαμβάνεται με μαγνητική ακίδα περιέχει πληροφορία που αφορά και τις μαγνητικές ιδιότητες αλλά και την τοπογραφία μιας επιφάνειας. Το ποιο φαινόμενο υπερισχύει εξαρτάται από την απόσταση ακίδας-δείγματος, διότι οι μαγνητικές δυνάμεις είναι ισχυρότερες σε μεγαλύτερες αποστάσεις, από ότι οι van der Waals. Αν η ακίδα είναι κοντά στην επιφάνεια στην περιοχή όπου λειτουργεί η standard non-contact επιλογή του AFM, η εικόνα που θα λάβουμε θα είναι κατά κύριο λόγο εικόνα τοπογραφίας. Όσο αυξάνουμε την απόσταση τα μαγνητικά φαινόμενα γίνονται πιο έντονα και γίνονται επομένως πιο εμφανή στην εικόνα από τα φαινόμενα επιφανειακής τραχύτητας και τοπογραφίας. Για το λόγο αυτό η σάρωση πάνω από μαγνητικά δείγματα είναι μια τεχνική διπλής σάρωσης (two-pass) ώστε κατά τη σάρωση για τις μαγνητικές ιδιότητες να έχουν εξαλειφθεί (όσο το δυνατόν περισσότερο βέβαια) οι συνεισφορές από άλλες, διαμοριακές και van der Waals δυνάμεις (οι συνεισφορές αυτές είναι ιδιαίτερα σημαντικές όταν το δείγμα δεν είναι επίπεδο) (Σχήμα 2.33).



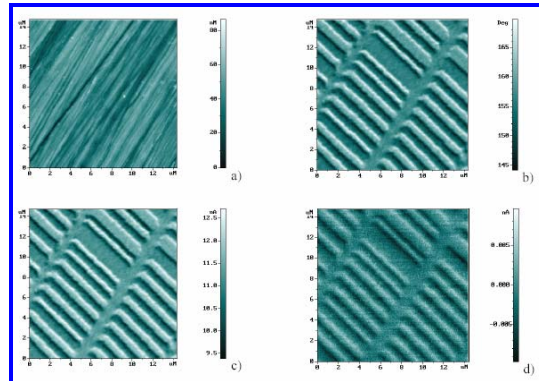
Σχήμα 2.32: Καμπύλη δύναμης – απόστασης μεταξύ ακίδας και δείγματος.

Αρχικά η ακίδα σαρώνει το δείγμα με contact ή semi-contact mode σε μια απόσταση πολύ κοντά σε αυτό (1^ο πέρασμα). Στη συνέχεια απομακρύνουμε την ακίδα από το δείγμα σε μια απόσταση z_0 (η οποία κρατείται σταθερή με το σύστημα ανάδρασης-τυπικές τιμές 20-200nm) και επαναλαμβάνεται η σάρωση (2^ο πέρασμα). Η απόσταση z_0 επιλέγεται να είναι τέτοια ώστε οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ ακίδας - δείγματος να είναι αμελητέες συγκριτικά με τη μαγνητική αλληλεπίδραση. Μετά το 1^ο πέρασμα, έχει αποθηκευθεί η «κορυφογραμμή» της επιφάνειας (trajectory) οπότε κατά το 2^ο πέρασμα η ακίδα τη χρησιμοποιεί σαν οδηγό και δεν αποκλίνει από αυτήν. Επομένως οποιαδήποτε αλλαγή στην κάμψη του βραχίονα προέρχεται από την ετερογένεια των μαγνητικών δυνάμεων που επηρεάζουν την ακίδα οι οποίες με τη σειρά τους προέρχονται από διαφοροποιήσεις στις μαγνητικές ιδιότητες του υποκείμενου δείγματος. Τελικά, για σωστή ανάλυση των εικόνων, ένας πρακτικός τρόπος είναι να λαμβάνονται εικόνες με μόνη διαφορά η μια από την άλλη την απόσταση ακίδας-δείγματος έτσι ώστε να γίνει εμφανές από ποιο σημείο και μετά η επίδραση των van der Waals δυνάμεων γίνεται αμελητέα [81].



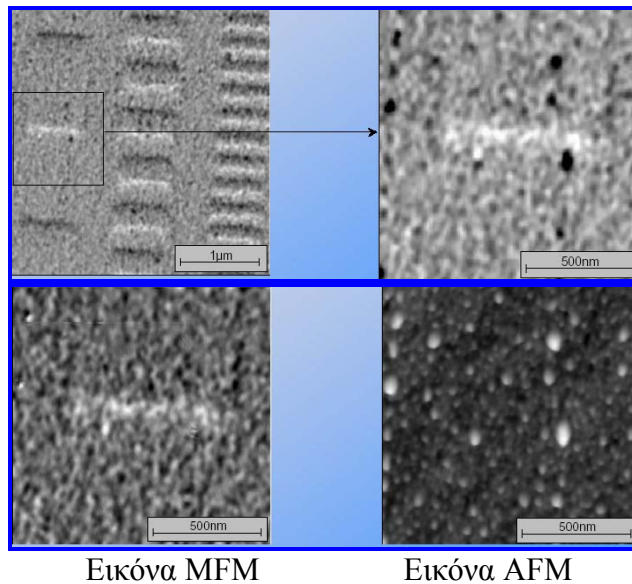
Σχήμα 2.33: Η two-pass τεχνική.

Ακολουθεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εικόνων AFM (για την τοπογραφία του δείγματος) και MFM σε ac και dc επιλογές χρήσης (Σχήμα 2.34).



Σχήμα 2.34: Εικόνα MFM από μαγνητικό σκληρό δίσκο: a) Εικόνα τοπογραφίας (όπως από ένα συμβατικό AFM, b) MFM εικόνα μεταβολής φάσης, c) MFM εικόνα μεταβολής πλάτους ταλάντωσης (AC mode, 2nd pass με $\Delta Z=50\text{nm}$), d) MFM εικόνα απόκλισης του βραχίονα, ενδεικτική της κατανομής της δύναμης που δέχεται ο βραχίονας (DC mode, 3^o πέρασμα).

Η επόμενη σειρά εικόνων είναι πάλι από σκληρό δίσκο. Γίνεται εστίαση σε μια περιοχή και κατόπιν στην ίδια περιοχή λαμβάνεται εικόνα τοπογραφίας ώστε να φανούν οι διαφορές και να γίνει κατάλληλη επεξεργασία για να αφαιρεθεί ό,τι πρέπει από την εικόνα για να παραχθεί μια ακριβής εικόνα MFM.



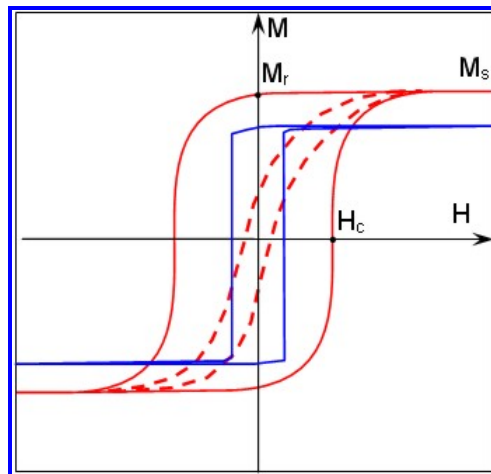
Σχήμα 2.35: Σύγκριση τοπογραφίας και μαγνητικών εικόνων σε σκληρό δίσκο. Image courtesy of Prof. Dr. Hans Hug, University of Basel, in collaboration with A. Moser, IBM Almaden, USA.

Μαγνητικός Ανιχνευτής – Ακίδα

Η ακίδα-ανιχνευτής για να λειτουργήσει ως «αισθητήρας δύναμης» χρειάζεται να αλληλεπιδράσει κατάλληλα με το δείγμα. Το δείγμα είναι μαγνητικό. Οι ακίδες είναι συνήθως Si ή Si_3N_4 , δηλαδή μη μαγνητικά υλικά. Έτσι, είναι αναγκαίο να «μετατραπεί» η ακίδα σε μαγνητική. Αυτό γίνεται με την επικάλυψή της με ένα λεπτό στρώμα από μαγνητικό υλικό.

Γενικά, οι μαγνητικές επικαλύψεις μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες: Επικαλύψεις υψηλού συνεκτικού πεδίου (High Coercivity) με υλικά όπως CoCr, CoCrPt, κ.λ.π. Επικαλύψεις χαμηλού συνεκτικού πεδίου (Low Coercivity) όπως FeNi, FeCoNi, κλπ.

Η επιλογή του υλικού που θα χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη της ακίδας εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Πειραματικά έχει προσδιοριστεί ότι τυπικές τιμές για το συνεκτικό πεδίο ακίδων επικαλυμμένων με CoCr είναι μεταξύ 300-400 Oe, ενώ για ακίδες από υλικό χαμηλού H_c οι τιμές κυμαίνονται στο 1-5 Oe ή και χαμηλότερα. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται μερικές χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης, αντιπροσωπευτικές διαφόρων μεταλλικών μαγνητικών επιστρώσεων των ακίδων.



Σχήμα 2.36: Βρόχος υστέρησης μιας μαγνητικής ακίδας.

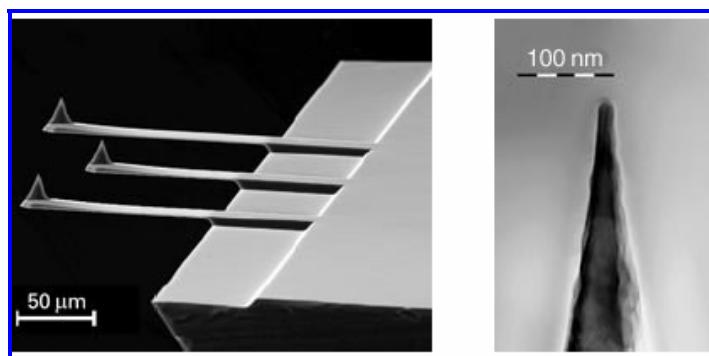
Στο βρόχο που φαίνεται στο Σχήμα 2.36, η παχιά κόκκινη γραμμή αντιστοιχεί σε επικάλυψη μεγάλου συνεκτικού πεδίου H_c και φαίνεται να έχει πιο ευρύ βρόχο υστέρησης. Η στικτή κόκκινη γραμμή είναι αντιπροσωπευτική επικάλυψη με μικρό H_c . Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί σε επικάλυψη σε λεπτή και επιμήκη ακίδα. Σε αυτήν την περίπτωση και υπό μεταβλητό μαγνητικό πεδίο, αλλάζει συμπεριφορά και μοιάζει με σωματίδιο με μια μόνο περιοχή και πλησιάζει τον σχεδόν ορθογώνιο βρόχο υστέρησης. Οι τιμές M_r και M_s είναι η παραμένουσα μαγνήτιση και η μαγνήτιση κόρου αντίστοιχα.

Στην επιλογή ενός υλικού για επίστρωση σε ακίδα και μετατροπή της έτσι σε μαγνητική, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και το γεγονός ότι μια ακίδα υψηλού συνεκτικού πεδίου H_c μπορεί να επηρεάσει τη μαγνητική δομή του δείγματος (ή και το αντίθετο). Τέτοιου είδους διαταραχή σημαίνει μετατόπιση των τοιχωμάτων των περιοχών, μη ικανότητα αναπαραγωγής των εικόνων και άλλες ανεπιθύμητες συνέπειες. Επίσης, όταν γίνονται μετρήσεις σε εξωτερικά μαγνητικά πεδία, πρέπει η ακίδα να έχει τέτοια τιμή συνεκτικού πεδίου H_c που να είναι είτε πολύ χαμηλότερη (έτσι ώστε η μαγνητική ροπή της ακίδας να είναι πάντοτε ευθυγραμμισμένη με το εφαρμοζόμενο πεδίο), είτε πολύ υψηλότερη (έτσι ώστε το εφαρμοζόμενο πεδίο να μην επηρεάζει την ακίδα) από την αντίστοιχη τιμή του πεδίου αυτού.

Επίσης, άλλα δομικά χαρακτηριστικά της ακίδας επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα των μετρήσεων. Έτσι, όσο μεγαλύτερο είναι το aspect ratio (είναι ο λόγος του ύψους της ακίδας προς το μήκος της βάσης της) τόσο πιο ομοιόμορφη και πιο εύκολα προσδιορίζεται η κατανομή της μαγνήτισης εντός της μαγνητικής επικάλυψης. Η βέλτιστη περίπτωση είναι αυτή της βελονοειδούς, πολύ αιχμηρής ακίδας, οπότε αποδεικνύεται ότι πρόκειται για περίπτωση μιας μόνο μαγνητικής περιοχής (monodomain) οπότε και ο βρόχος υστέρησης μιας τέτοιας ακίδας είναι σχεδόν τετραγωνικός.

Για να μελετηθούν οι ιδιότητες μιας μαγνητικής ακίδας πρέπει να τοποθετηθεί πάνω από ένα υπόστρωμα με ομοιόμορφο (ομογενές) μαγνητικό πεδίο. Αυτό επιτυγχάνεται με μια γραμμή ροής ρεύματος (current strip line), και έγινε από τον Babcock et al. [84]. Αποδείχθηκε ότι υπάρχουν δύο διαφορετικές αποκρίσεις για την κατακόρυφη και την πλευρική συνιστώσα της παραμένουσας μαγνήτισης, στις εικόνες φάσης. Η κάθετη συνιστώσα δίδει αντισυμμετρική απόκριση και η πλευρική συνιστώσα συμμετρική.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται μαγνητικές ακίδες με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Σχήμα 2.37).

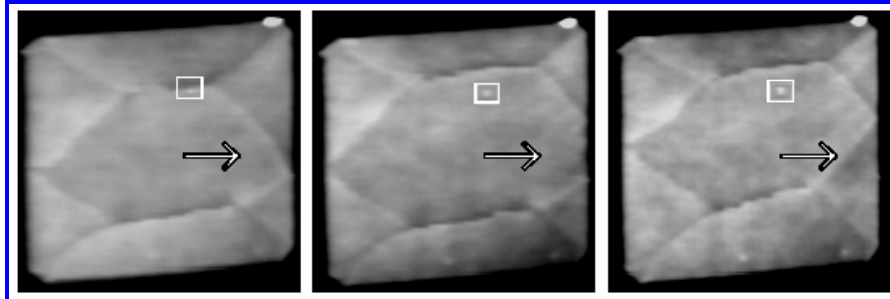


Σχήμα 2.37: Εικόνες ακίδων από Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

Γενικά, η επιλογή του βραχίονα και των ιδιοτήτων του είναι καθοριστική για την ποιότητα της εικόνας. Χρειάζεται προσοχή λοιπόν διότι αν χρησιμοποιηθεί σκληρό μαγνητικό υλικό για

επίστρωση της ακίδας μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση της μαγνητικής δομής του δείγματος. Αλλά και αντίστροφα, ένα δείγμα από σκληρό μαγνητικό υλικό μπορεί να προκαλέσει αναστροφή της μαγνήτισης της ακίδας αν αυτή είναι από μαλακό υλικό [78].

Χαρακτηριστικό είναι το παρακάτω παράδειγμα (Σχήμα 2.38):



Σχήμα 2.38: Διαδοχικές εικόνες που δείχνουν μετακίνηση των μαγνητικών τοιχωμάτων περιοχών [82].

Γενικά ένα τοίχωμα θα μετακινηθεί αν το πεδίο της ακίδας είναι μεγαλύτερο από το τοπικό «δυναμικό παγώματος περιοχής». Αν αυτή η μετακίνηση οδηγήσει την ακίδα σε μια νέα κατάσταση ελάχιστης ολικής ενέργειας τότε το τοίχωμα θα μείνει εκεί και δε θα επιστρέψει στην αρχική του θέση. Για παράδειγμα, οι προηγούμενες τρεις εικόνες λήφθηκαν διαδοχικά σε δείγμα Permalloy. Παρατηρείται ότι το μαγνητικό πεδίο της ακίδας μετακίνησε το τοίχωμα της περιοχής μη αντιστρεπτά. Αυτό γίνεται αντιληπτό από το ότι ναι μεν μετακινήθηκε στη δεύτερη σάρωση (κοντά) αλλά δεν επανήλθε στην αρχική του θέση όταν η ακίδα απομακρύνθηκε (τα βέλη υποδεικνύουν μια μεγάλη αλλαγή στη θέση των τοιχωμάτων).

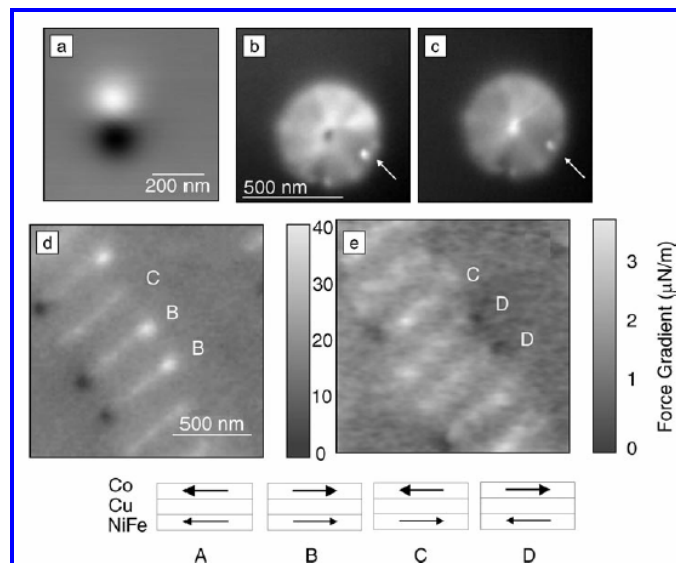
Χαρακτηριστικά της ακίδας σάρωσης: επικάλυψη με Fe πάχους 20nm, συχνότητα συντονισμού $f_0 = 67.78$ kHz, $k = 1.5$ N/m, (το τετράγωνο περικλείει έναν κόκκο σκόνης) [82].

Εφαρμογές

Η MFM είναι μια τεχνική με πολλές εφαρμογές. Μαγνητικά μέσα εγγραφής, δομές μαγνητικών περιοχών κλπ μπορούν να ανιχνευθούν με την MFM με διακριτική ικανότητα της τάξης των 50nm. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη του μηχανισμού αντιστροφής μαγνήτισης (magnetization switching) μαγνητικών σωματιδίων υπο-μικρομετρικού μεγέθους.

Απεικόνιση μαγνητικών περιοχών με MFM (MFM Imaging)

Η πιο συνήθης χρήση της MFM είναι ο χαρακτηρισμός της δομής μαγνητικών περιοχών. Συχνά έχει χρησιμοποιηθεί για τη λήψη εικόνων από μαγνητικές περιοχές σωματιδίων με μεθόδους λιθογραφίας. Παράμετροι όπως το μέγεθος του σωματιδίου, η μαγνητοκρυσταλλική ανισοτροπία και το σχήμα έχουν ισχυρή επίδραση στη μαγνητική δομή. Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνονται διάφορες περιπτώσεις μαγνητικών δομών (Σχήμα 2.39).



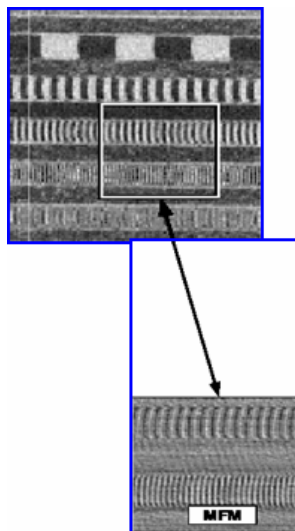
Σχήμα 2.39: MFM εικόνες μαγνητικών δομών.

Στην εικόνα a διακρίνεται η «δομή μιας περιοχής» (single domain structure) σωματιδίου Ni. Οι διαστάσεις της είναι οι εξής (μήκος : πλάτος : πάχος) = (200nm : 70nm : 15nm). Η αντίθεση είναι λευκό/μαύρο. Η μαύρη περιοχή αντιπροσωπεύει απωστικές αλληλεπιδράσεις, ενώ η λευκή περιοχή αντιστοιχεί σε ελκτικές αλληλεπιδράσεις. Αν τα μαγνητικά σωματίδια έχουν σχήμα δίσκου ή έλλειψης με μικρό λόγο του ενός ημιάξονα προς τον άλλο (aspect ratio) τότε σχηματίζεται μια κατάσταση μαγνητικού στροβίλου (εικ. b,c). Δύο διαφορετικές «καταστάσεις στροβιλισμού» (vortex states) του ίδιου δίσκου από Permalloy (Ni/Fe:80/20) και στην ίδια περιοχή σάρωσης. Η διάμετρος του δίσκου είναι 500nm και το πάχος τους 30nm.

Οι εικόνες είναι χαμηλής αντίθεσης λόγω του στροβιλισμού της μαγνητικής ροπής γύρω από το κέντρο του δίσκου (αν και ο ίδιος ο στροβιλισμός αυτός δεν είναι εφικτό να γίνει διακριτός) με αποτέλεσμα το πεδίο που «ξεφεύγει» από την επιφάνεια (stray field) που είναι η «πηγή» της φωτοαντίθεσης καθώς ανιχνεύεται από τη μαγνητική ακίδα, να είναι μικρό. Όμως διακρίνονται οι πολικότητες: το σκοτεινό σημείο στο κέντρο της εικόνας (b) δείχνει ότι η μαγνητική ροπή έχει διεύθυνση μέσα στο επίπεδο του δίσκου. Αντίθετα, το λευκό κέντρο στην εικόνα (c) είναι ενδεικτικό του ότι το διάνυσμα της μαγνητικής ροπής κατευθύνεται προς τα έξω από το επίπεδο του δίσκου. Τα βέλη δείχνουν ένα σημείο σφάλματος (artifact) του δείγματος λόγω τοπογραφίας. Επιπλέον, εκτός από προσδιορισμό των δομών των περιοχών μονοστρωματικών σωματιδίων, η MFM μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το διαχωρισμό διαφορετικών μαγνητικών διαμορφώσεων των μαγνητικών ροπών μεταξύ επάλληλων στρωμάτων (εικ. d,e). Μια ενδιαφέρουσα τέτοια κατηγορία πολυστρωματικών δομών είναι όσα αποτελούνται από δύο ασύμμετρου πάχους μαγνητικά στρώματα με ένα ενδιάμεσο στρώμα μη μαγνητικού υλικού. Πολύ περισσότερο ενδιαφέρουσα γίνεται αυτή η περίπτωση όταν το ένα μαγνητικό υλικό είναι μαλακό και το άλλο σκληρό. Οι πολυστρωματικές δομές στις εικόνες (d) και (e) είναι επιμήκεις δομές NiFe/Cu/Co μεγέθους 70nm x 550nm, με πάχη αντίστοιχα: NiFe 6nm, Cu 3nm, Co 4nm. Καταστάσεις παραλληλίας δίδουν ισχυρό contrast, ενώ αντιπαράλληλες καταστάσεις δίδουν αδύναμο contrast λόγω της σχεδόν απόλυτης ακύρωσης των αντιπαράλληλων μαγνητικών πεδίων. Το γεγονός ότι ακόμα και όταν οι μαγνητικές ροπές είναι αντιπαράλληλες συνεχίζει να διαφαίνεται έστω και λίγο contrast οφείλεται στη διαφορετικότητα του πάχους των μαγνητικών δομών, αλλά πιθανώς και σε επαγόμενα φαινόμενα από την ίδια την ακίδα. Τα γράμματα B, C, D στις εικόνες αναπαριστούν τις διαμορφώσεις της μαγνήτισης καθενός πολυστρωματικού υμενίου [85].

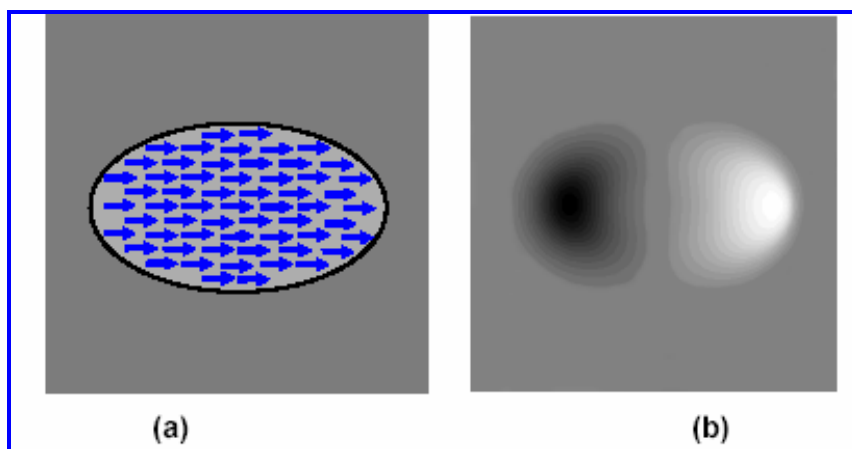
Στο Σχήμα 2.40 φαίνεται η εστίαση σε μια περιοχή ενός μαγνητικού μέσου εγγραφής, όπως ελήφθη από ένα MFM. Τα εγγεγραμμένα bits διακρίνονται καθαρά και συγκεκριμένα οι περιοχές όπου η μαγνήτιση αλλάζει από αριστερά προς δεξιά φαίνονται ως λευκές γραμμές, ενώ εκεί που η μαγνήτιση αλλάζει από δεξιά προς αριστερά εμφανίζονται ως σκοτεινές γραμμές. Αυτό το contrast ανάλογο με τη διεύθυνση της μαγνήτισης θα αντιστραφεί αν η μαγνήτιση της ακίδας αντιστραφεί.

Το δείγμα (πάνω εικόνα) αποτελείται από οροζόντια tracks, πλάτους περίπου 10 μ m το καθένα τα οποία περιλαμβάνουν αρκετά bits (ή αλλιώς «αλλαγές μαγνήτισης») Το μήκος των bits κυμαίνεται από 0.2 μ m ως 10 μ m [83].



Σχήμα 2.40: Εικόνες από μαγνητικό σκληρό δίσκο.

Μιλώντας για αντίθεση, η επόμενη εικόνα είναι κατατοπιστική για το πως προκύπτουν οι εικόνες MFM ανάλογα με τη μαγνήτιση των περιοχών του δείγματος:

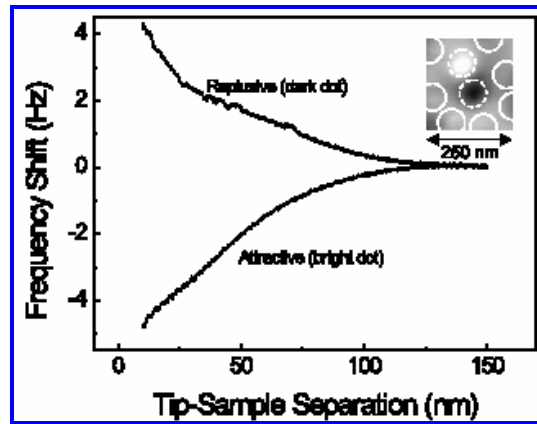


Σχήμα 2.41: Μοντελοποίηση της κατανομής μαγνήτισης σε ένα ομογενώς μαγνητισμένο σωματίδιο με τη μορφή ελλειπτικού κυλίνδρου. Έτσι, κατ' αντιστοιχία με την προηγούμενη εικόνα, πιο ανοιχτόχρωμη είναι η περιοχή προς την οποία δείχνει το διάνυσμα της μαγνήτισης. Μια παρόμοια μοντελοποίηση εφαρμόστηκε και στην παρακάτω πειραματική εικόνα MFM, η οποία είναι από μια διδιάστατη σειρά (array) μαγνητικών νανοσωματιδίων που σχηματίστηκαν από υμένα Fe-Cr τα οποία υπέστησαν annealing από laser που σε συμβολή (interferential laser annealing) [81].

Φασματική Απεικόνιση Δύναμης (Force Spectroscopy Imaging)

Η MFM δε χρησιμοποιείται μόνο σαν τεχνική για απεικόνιση των μαγνητικών περιοχών (ή έστω των τοιχωμάτων). Μια διαδεδομένη χρήση της είναι στη φασματική απεικόνιση τη δυνάμεων (ή

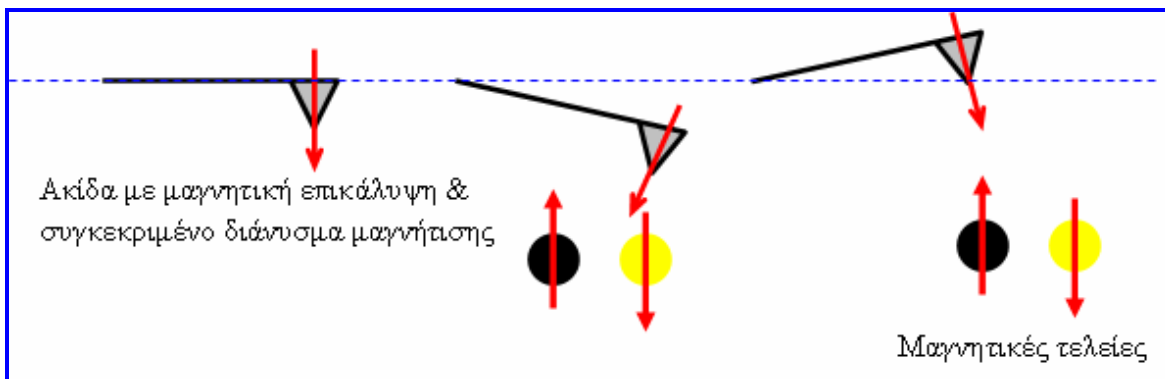
φασματοσκοπία δύναμης), μια τεχνική η οποία συμβάλλει στην αποσαφήνιση της φύσης των μαγνητικών αλληλεπιδράσεων. Η παρακάτω εικόνα παραθέτει ένα τέτοιο παράδειγμα



Σχήμα 2.42: Καμπύλες δύναμης-απόστασης (force-distance curves) σε δύο διαφορετικές «τελείες» (dots) Ni. Η μία έχει διεύθυνση μαγνητικής ροπής αντίθετη στο πεδίο (stray field) της ακίδας ενώ η άλλη έχει τη μαγνητική ροπή παράλληλη προς το πεδίο της ακίδας. Με τη φασματική απεικόνιση δυνάμεων αυτές οι διαφορετικές μαγνητικές καταστάσεις μπορούν να διαφανούν. Οι εικόνες MFM των δύο μαγνητικών «τελειών» φαίνονται στο ένθετο.

Σε αυτή τη λειτουργία του οργάνου, παρατηρείται η κατάσταση του βραχίονα ως συνάρτηση της απόστασης ακίδας-δείγματος. Η παραπάνω εικόνα είναι MFM απεικόνιση μαγνητικών τελειών (dots) Ni με διάμετρο 50nm και ύψος 30nm.

Η μια μαγνητική τελεία δείχνει σκοτεινό contrast ενώ η άλλη παρουσιάζει φωτεινό. Αυτό το σχετικό contrast δεν μπορεί να φανερώσει τις καταστάσεις των μαγνητικών ροπών των τελειών αυτών, μιας που η MFM είναι μια διδιάστατη παρουσίαση των κλίσεων παραγώγων των δυνάμεων. Όμως, η φασματοσκοπία δύναμης και οι καμπύλες δύναμης-απομάκρυνσης δείχνουν ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ της τελείας που σημειώνεται ως μαύρη και της ακίδας είναι απωστική. Αντιθέτως, μεταξύ της ανοιχτόχρωμης τελείας και της ακίδας η αλληλεπίδραση αυτή είναι ελκτική. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ενδεικτικό του ότι η μια τελεία έχει το διάνυσμα της μαγνητικής ροπής της παράλληλο προς το μαγνητικό πεδίο της ακίδας (περίπτωση έλξης) ενώ στην άλλη το διάνυσμα αυτό είναι αντιπαράλληλο (περίπτωση άπωσης). Έτσι, ο συνδυασμός της MFM απεικόνισης με την MFM φασματοσκοπία δυνάμεων δρα ενισχυτικά και μπορεί να δώσει πιο αξιόπιστα και ελεγμένα συμπεράσματα για μαγνητικές ιδιότητες των δειγμάτων [82,85].

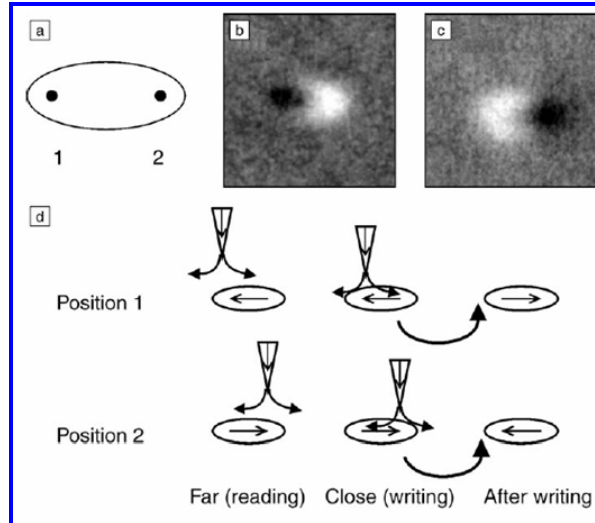


Σχήμα 2.43: Ακίδα με μαγνητική επικάλυψη και μαγνητικές τελείες.

«Χειραγώγηση» με την MFM (MFM Manipulation)

Όπως έχει ειπωθεί και προηγουμένως, το πεδίο της μαγνητικής ακίδας μπορεί να επάγει αλλοιώσεις στο δείγμα, ιδιαίτερα όταν το δείγμα είναι υπομικρομετρικού μεγέθους μαγνητικό σωματίδιο μαλακού μαγνητικού υλικού. Όμως αυτό το χαρακτηριστικό των ακίδων που πολλές φορές είναι μειονέκτημα και τροχοπέδη, μπορεί να γίνει εκμεταλλεύσιμο. Μια διαταραχή για παράδειγμα που μπορεί να προκαλέσει είναι μια άμεση μεταστροφή της μαγνητικής κατάστασης ενός σωματιδίου.

Έχει προταθεί λοιπόν αυτή η ικανότητα της ακίδας να χρησιμοποιηθεί για να αποτυπωθεί ένα “bit” σε patterned μαγνητικό δίσκο. Προϋπόθεση βέβαια είναι ότι το ενεργό πεδίο της ακίδας να είναι ισχυρότερο από το πεδίο που απαιτείται για την αναστροφή του σωματιδίου (switching field). Οι διαδικασίες εγγραφής και ανάγνωσης μπορούν να επιτελεστούν χρησιμοποιώντας δύο ακίδες MFM. Η ακίδα εγγραφής θα πρέπει να έχει μεγάλη μαγνητική ροπή ενώ η ακίδα ανάγνωσης μικρές τιμές μαγνητικής ροπής. Εναλλακτικά, αντί για δύο ακίδες μπορεί να χρησιμοποιείται μια μόνο, της οποίας η μαγνητική ροπή (για την εγγραφή και ανάγνωση) θα μεταβάλλεται με εξωτερικό, μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Στη δεύτερη περίπτωση (της ύπαρξης μιας μόνο ακίδας σε συνδυασμό με μεταβαλλόμενο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο), η εγγραφή επιτελείται με επαφή της ακίδας στο δείγμα με παράλληλη εφαρμογή του εξωτερικού πεδίου παράλληλου προς το πεδίο (stray field) της ακίδας. Η διαγραφή επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις ακίδας-δείγματος με εφαρμογή εξωτερικού πεδίου αντιπαράλληλου προς το πεδίο της ακίδας.



Σχήμα 2.44: Διαχείριση της κατάστασης μαγνήτισης ενός μαγνητικού σωματιδίου με MFM. Χαρακτηριστικά ακίδας: 50nm CoPtCr. Χαρακτηριστικά σωματιδίου: ελλειπτικό σωματίδιο NiFe με διαστάσεις: 600nm μήκος, 150nm πλάτος, 30nm πάχος.

Στο Σχήμα 2.44 φαίνεται ένα μαγνητικό σωματίδιο (a). Η μαγνητική ακίδα μπορεί να βρίσκεται στις θέσεις 1 ή 2. Στην περίπτωση μεγάλης απόστασης ακίδας-δείγματος (120nm) το σωματίδιο αποτελεί μια μονοπεριοχή (single domain state) και η μαγνητική κατάσταση του σωματιδίου μπορεί να ανιχνευθεί (να «διαβαστεί», μια που το παράδειγμα αυτό αφορά μαγνητική εγγραφή και ανάγνωση), εικόνες (b) και (c). Στην εικόνα (d) πάνω από τον υπότιτλο «Far (reading)» βλέπουμε ότι η ανάγνωση γίνεται σε μια τέτοια απόσταση «ασφαλείας» ώστε δεν επηρεάζεται η μαγνητική κατάσταση του σωματιδίου.

Στην περίπτωση όμως μικρής απόστασης ακίδας-δείγματος (60nm) η μαγνητική ροπή του σωματιδίου μπορεί να μεταβληθεί υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου της ακίδας. Αυτή η διαδικασία φαίνεται σχηματικά στην εικόνα (d). Πιο αναλυτικά: αν η ακίδα βρίσκεται στην αριστερή πλευρά του σωματιδίου (σημείο 1) και η αρχική μαγνητική ροπή του σωματιδίου είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα (b) - και σχηματικά και στην d, προς τα αριστερά - τότε κίνηση της ακίδας προς τα δεξιά επιφέρει αλλαγή της διεύθυνσης της μαγνητικής ροπής.

Με αυξανόμενο ρυθμό έρευνας, αποδεικνύεται ολοένα και περισσότερο ότι αυτή η λειτουργία τοπικής διαχείρισης (χειραγώγησης) της μαγνητικής κατάστασης (μαγνητικής ροπής) των σωματιδίων είναι πολύ χρήσιμη για την καταγραφή δεδομένων σε μαγνητικές λογικές συσκευές, και μάλιστα πρόσφατες δημοσιεύσεις μιλούν και για πιο μεγάλης κλίμακας εφαρμογές, με πολλαπλές ακίδες [85].

Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της MFM τεχνικής είναι:.

1. Η MFM τεχνική δεν επηρεάζεται από «επιφανειακές μολύνσεις» του δείγματος, επειδή οι μαγνητοστατικές αλληλεπιδράσεις είναι μακράς εμβέλειας. Αυτό επιτρέπει την ανίχνευση μαγνητικών ιδιοτήτων ακόμα κι αν το δείγμα έχει επικαλυφθεί με κάποιο προστατευτικό στρώμα και επιπλέον δίνει αναλύσεις (διακριτική ικανότητα) κάτω από 100nm που επιτυγχάνεται χωρίς να χρειάζεται ιδιαίτερη προετοιμασία ή προκατεργασία του δείγματος για καθαρισμό του κλπ. Η τεχνική είναι μη-καταστρεπτική όσον αφορά την κρυσταλλογραφική δομή του δείγματος (δεν αλλοιώνει τη δομή του)
2. Είναι δυνατόν μεταβάλλοντας την απόσταση ακίδας-δείγματος να πάρουμε εικόνες και για την τοπογραφία και για τις μαγνητικές του ιδιότητες, ιδιαίτερα σημαντικό για το συσχετισμό δομικών σφαλμάτων και μαγνητικών διαφοροποιήσεων.
3. Οι μετρήσεις με MFM μπορούν να λάβουν χώρα κάτω από διάφορες συνθήκες: αέρα, κενό, υγρό, σε υψηλές ή χαμηλές θερμοκρασίες κλπ.
4. Τα δείγματα δε χρειάζεται να είναι αγωγίμα και τέλος, μπορεί να συνδυαστεί και με άλλες τεχνικές (π.χ. τη μαγνητο-οπτική μικροσκοπία) δίνοντας έτσι πιο αξιόπιστα και ακριβή συμπεράσματα.

Τα μειονεκτήματα είναι:

1. Σύζευξη τοπογραφίας-μαγνήτισης
2. Διαταραχή των μαγνητικών ιδιοτήτων εξαιτίας της ακίδας και ίσως και αλλοίωση των μαγνητικών ιδιοτήτων του δείγματος
3. Ο μηχανισμός που δίνει την αντίθεση δεν είναι πλήρως γνωστός

Παρόλα τα μειονεκτήματα όμως, δεν παύει να είναι μια ιδιαίτερα ισχυρή τεχνική για μελέτη ποικίλων μαγνητικών δομών όπως είδαμε σε νανοκλίμακα, αλλά και ως «επεμβατική» τεχνική με εφαρμογές στη μαγνητική εγγραφή, ανάγνωση και διαγραφή σε μαγνητικά μέσα.

Αναφορές

- [1-2] www.physics.4u.gr
- [3] E. Oesterschulze, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 694-706.
- [4,5] C. Schonenberger, N. Kramer, *Microelectronic Engineering* 32 (1996) 203-217.
- [6] E. Dubois, J.L. Bubbendorff, *Solid State Electronics* 43 (1999) 1085-1089.
- [7] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Posteck and J. Bennet, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 2001.
- [8] L.A. Nagahara, T. Thundat and S.M. Lindsay, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 270.
- [9] N. Barniol, F. Perez-Murano and X. Aymerich, *Appl. Phys. Lett.* 61 (1992) 462, F. Perez-Murano, N. Barniol and X. Aymerich, *J. Vac. Sci. Technol. B*11 (1993) 651.
- [10] H.C. Day and D.R. Allee, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2691.
- [11] H. Sugimura, N. Kitamura and H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 1143.
- [12] E.S. Snow, P.M. Campbell and P.J. McMarr, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 749.
- [13] C.Z. Cai et al. *Mater. Phys. Mech.* 41 (2001) 111-115.
- [14] J. Urban et al. *Microelectronic Engineering* 27 (1995) 113-116.
- [15] B. V. Derjaguin: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen, *Kolloid Z.* 69 (1934) 155-164
- [16] E. Meyer, R. M. Overney, K. Dransfeld, T. Gyalog: *Nanoscience: Friction and Rheology on the Nanometer Scale* (World Scientific, Singapore 1998)
- [17] G. Meyer, N. M. Amer: Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beamdeflection atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2089-2091
- [18] C. M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang: Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface, *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987) 1942-1945
- [19] R. W. Carpick, M. Salmeron: Scratching the surface: Fundamental investigations of tribology with atomic forcemicroscopy, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1163-1194
- [20] Y. Liu, T. Wu, D. F. Evans: Lateral force microscopy study on the shear properties of self-assembled monolayers of dialkylammonium surfactant on mica, *Langmuir* 10 (1994) 2241-2245
- [21] C. Neto, V. S. J. Craig: Colloid probe characterization: Radius and roughness determination, *Langmuir* 17 (2001) 2097-2099
- [22] R. G. Horn, J. N. Israelachvili: Molecular organization and viscosity of a thin film of molten polymer between two surfaces as probed by force measurements, *Macromolecules* 21 (1988) 2836-2841
- [23] O. I. Vinogradova, H.-J. Butt, G. E. Yakubov, F. Feuillebois: Dynamic effects on force measurements. I. Viscous drag on the atomic force microscope cantilever, *Rev. Sci. Instrum.* 72 (2001) 2330-2339
- [24] K. B. Lodge: Techniques for the measurement of forces between solids, *Adv. Colloid Interface Sci.* 19 (1983) 27-73
- [25] J. N. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces*, 2nd edn. (Academic Press, London 1991)
- [26] P. F. Luckham, B. A. de L. Costello: Recent developments in the measurement of interparticle forces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 44 (1993) 183-240
- [27] P. M. Claesson, T. Ederth, V. Bergeron, M. W. Rutland: Techniques formeasuring surface forces, *Adv. Colloid Interface Sci.* 67 (1996) 119-183
- [28] V. S. J. Craig: An historical review of surface force measurement techniques, *Colloids Surf. A* 129-130 (1997) 75-94
- [29] J. N. Israelachvili, G. E. Adams: Measurements of forces between two mica surfaces in aqueous electrolyte solutions in the range 0-100 nm, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 74 (1978) 975-1001
- [30] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber: Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930-933
- [31] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley: Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope, *Nature* 353 (1991) 239-241
- [32] J. N. Israelachvili: Measurements of the viscosity of thin fluid films between two surfaces with and without adsorbed polymers, *Colloid Polym. Sci.* 264 (1986) 1060-1065
- [33] J. P. Montfort, G. Hadziioannou: Equilibrium and dynamic behavior of thin films of a perfluorinated polyether, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 7187-7196
- [34] A. Dhinojwala, S. Granick: Surface forces in the tapping mode: Solvent permeability and hydrodynamic thickness of adsorbed polymer brushes, *Macromolecules* 30 (1997) 1079-1085

- [35] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts: Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. London A* 324 (1971) 301–313
- [36] J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan: Adhesion and short-range forces between surfaces. Part 1: New apparatus for surface force measurements, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2223–2231
- [37] Y. L. Chen, T. Kuhl, J. Israelachvili: Mechanism of cavitation damage in thin liquid films: Collapse damage vs. inception damage, *Wear* 153 (1992) 31–51
- [38] Heuberger, G. Luengo, J. Israelachvili: Topographic information from multiple beam interferometry in the surface forces apparatus, *Langmuir* 13 (1997) 3839–3848
- [39] R. M. Pashley: DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺ electrolyte solutions: A correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties, *J. Colloid Interface Sci.* 83 (1981) 531–546
- [40] R. M. Pashley: Hydration forces between mica surfaces in electrolyte solution, *Adv. Colloid Interface Sci.* 16 (1982) 57–62
- [41] R. G. Horn, D. T. Smith, W. Haller: Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 404–408
- [42] R. G. Horn, D. R. Clarke, M. T. Clarkson: Direct measurements of surface forces between sapphire crystals in aqueous solutions, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 413–416
- [43] W. W. Merrill, A. V. Pocius, B. V. Thakker, M. Tirrell: Direct measurement of molecular level adhesion forces between biaxially oriented solid polymer films, *Langmuir* 7 (1991) 1975–1980
- [44] J. Klein: Forces between mica surfaces bearing adsorbed macromolecules in liquid media, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 79 (1983) 99–118
- [45] S. S. Patel, M. Tirrell: Measurement of forces between surfaces in polymer fluids, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989) 597–635
- [46] H. Watanabe, M. Tirrell: Measurements of forces in symmetric and asymmetric interactions between diblock copolymer layers adsorbed on mica, *Macromolecules* 26 (1993) 6455–6466
- [47] T. L. Kuhl, D. E. Leckband, D. D. Lasic, J. N. Israelachvili: Modulation and modeling of interaction forces between lipid bilayers exposing terminally grafted polymer chains. In: *Stealth Liposomes*, ed. by D. Lasic, F. Martin (CRC Press, Boca Raton 1995) pp. 73–91
- [48] J. Klein: Shear, friction, and lubrication forces between polymer-bearing surfaces, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26 (1996) 581–612
- [49] M. Ruths, D. Johannsmann, J. R  he, W. Knoll: Repulsive forces and relaxation on compression of entangled, polydisperse polystyrene brushes, *Macromolecules* 33 (2000) 3860–3870
- [50] C. A. Helm, J. N. Israelachvili, P. M. McGuiggan: Molecular mechanisms and forces involved in the adhesion and fusion of amphiphilic bilayers, *Science* 246 (1989) 919–922
- [51] Y. L. Chen, C. A. Helm, J. N. Israelachvili: Molecular mechanisms associated with adhesion and contact angle hysteresis of monolayer surfaces, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 10736–10747
- [52] D. E. Leckband, J. N. Israelachvili, F.-J. Schmitt, W. Knoll: Long-range attraction and molecular rearrangements in receptor-ligand interactions, *Science* 255 (1992) 1419–1421
- [53] J. Peanasky, H. M. Schneider, S. Granick, C. R. Kessel: Self-assembled monolayers on mica for experiments utilizing the surface forces apparatus, *Langmuir* 11 (1995) 953–962
- [54] C. J. Coakley, D. Tabor: Direct measurement of van der Waals forces between solids in air, *J. Phys. D* 11 (1978) L77–L82
- [55] J. L. Parker, H. K. Christenson: Measurements of the forces between a metal surface and mica across liquids, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 8013–8014
- [56] C. P. Smith, M. Maeda, L. Atanasoska, H. S. White, D. J. McClure: Ultrathin platinum films on mica and the measurement of forces at the platinum/water interface, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 199–205
- [57] S. J. Hirz, A. M. Homola, G. Hadziioannou, C. W. Frank: Effect of substrate on shearing properties of ultrathin polymer films, *Langmuir* 8 (1992) 328–333
- [58] J. M. Levins, T. K. Vanderlick: Reduction of the roughness of silver films by the controlled application of surface forces, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10405–10411
- [59] S. Steinberg, W. Ducker, G. Vigil, C. Hyukjin, C. Frank, M. Z. Tseng, D. R. Clarke, J. N. Israelachvili: Van der Waals epitaxial growth of α -alumina nanocrystals on mica, *Science* 260 (1993) 656–659
- [60] G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, J. Israelachvili: Interactions of silica surfaces, *J. Colloid Interface Sci.* 165 (1994) 367–385
- [61] M. Ruths, M. Heuberger, V. Scheumann, J. Hu, W. Knoll: Confinement-induced film thickness transitions in liquid crystals between two alkanethiol monolayers on gold, *Langmuir* 17 (2001) 6213–6219

- [62] J. Van Alsten, S. Granick: Molecular tribometry of ultrathin liquid films, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2570–2573
- [63] J. Van Alsten, S. Granick: Shear rheology in a confined geometry: Polysiloxane melts, *Macromolecules* 23 (1990) 4856–4862
- [64] J. Klein, E. Kumacheva: Simple liquids confined to molecularly thin layers. I. Confinement-induced liquid-to-solid phase transitions, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 6996–7009
- [65] G. Luengo, F.-J. Schmitt, R. Hill, J. Israelachvili: Thin film rheology and tribology of confined polymer melts: Contrasts with bulk properties, *Macromolecules* 30 (1997) 2482–2494
- [66] E. Kumacheva: Interfacial friction measurements in surface force apparatus, *Prog. Surf. Sci.* 58 (1998) 75–120
- [67] D. Leckband, J. Israelachvili: Intermolecular forces in biology, *Quart. Rev. Biophys.* 34 (2001) 105–267
- [68] E. Evans, D. Needham: Physical properties of surfactant bilayer membranes: Thermal transitions, elasticity, rigidity, cohesion, and colloidal interactions, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4219–4228
- [69] E. Evans, D. Needham: Attraction between lipid bilayer membranes in concentrated solutions of nonadsorbing polymers: Comparison of mean-field theory with measurements of adhesion energy, *Macromolecules* 21 (1988) 1822–1831
- [70] S. E. Chesla, P. Selvaraj, C. Zhu: Measuring twodimensional receptor-ligand binding kinetics by micropipette, *Biophys. J.* 75 (1998) 1553–1572
- [71] E. Evans, K. Ritchie, R. Merkel: Sensitive force technique to probe molecular adhesion and structural linkages at biological interfaces, *Biophys. J.* 68 (1995) 2580–2587
- [72] D. M. LeNeveu, R. P. Rand, V. A. Parsegian: Measurements of forces between lecithin bilayers, *Nature* 259 (1976) 601–603
- [73] A. Homola, A. A. Robertson: A compression method for measuring forces between colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* 54 (1976) 286–297
- [74] V. A. Parsegian, N. Fuller, R. P. Rand: Measured work of deformation and repulsion of lecithin bilayers, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 76 (1979) 2750–2754
- [75] R. P. Rand, V. A. Parsegian: Hydration forces between phospholipid bilayers, *Biochim. Biophys. Acta* 988 (1989) 351–376
- [76] S. Leikin, V. A. Parsegian, D. C. Rau, R. P. Rand: Hydration forces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 44 (1993) 369–395
- [77] Solver P47H Instruction Manual, NT-MDT (Molecular Devices and Tools for Nanotechnology)
- [78] “Characterization and calibration of MFM tip. Quantitative measurements in Magnetic Force Microscopy”, Theory basics, www.spmtips.com
- [79] «Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική», David J. Griffiths, τόμος I, έκδοση 3η, 1999, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
- [80] Ιστοσελίδα της εταιρείας NT-MDT, www.ntmdt.com
- [81] “Fundamentals of the Scanning Probe Microscopy”, V.L. Mironov, The textbook for students of the senior courses of higher educational institutions, THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES, INSTITUTE OF PHYSICS OF MICROSTRUCTURES Nizhniy Novgorod, 2004
- [82] “Magnetic Force Microscopy Studies of Submicron and Nanoscale Magnet Arrays”, Xiaobin Zhu, PhD Thesis, Centre for the Physics of Materials, Department of Physics, McGill University, Montreal, Canada, September 2002
- [83] “Techniques to Measure Magnetic Domain Structures”, R. J. Celotta, J. Unguris, M. H. Kelley, and D. T. Pierce, *Methods in Materials Research: A Current Protocols Publication*. June 1999
- [84] Babcock, K. L.; Prater, C. B. *Am. Lab.* 1996, 28, 28, 30.
- [85] “Imaging, Manipulation and Spectroscopic Measurements of Nanomagnets by Magnetic Force Microscopy”, Xiaobin Zhu, Peter Grütter, *MRS Bulletin*, pg. 457-462, July 2004

ΑΣΚΗΣΗ 1

ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗ (NANOINDENTATION): ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΠΥΡΙΤΙΟΥ (SILICON)

Εισαγωγή - Σκοπός

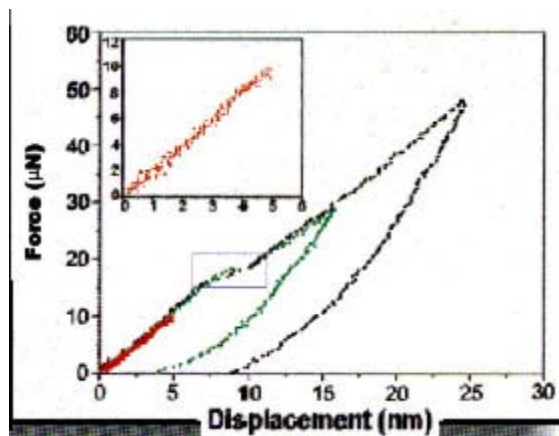
Το πυρίτιο χρησιμοποιείται ευρύτατα σε μορφή υλικού όγκου (bulk) και λεπτού υμενίου (thin film) σε μαγνητικά συστήματα αποθήκευσης, μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) και άλλες βιομηχανικές εφαρμογές. Ο χαρακτηρισμός των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων του Si είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον για την λειτουργία και αξιοπιστία της διάταξης που βασίζεται σε Si.

Καμπύλες Δύναμης-μετατόπισης που λαμβάνονται από συστήματα νανοσκληρομέτρησης παρέχουν ένα μηχανικό αποτύπωμα της απόκρισης του υλικού σε παραμόρφωση, από τις οποίες μπορούν να προσδιοριστούν παράμετροι όπως η σκληρότητα (hardness) και μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus of elasticity).

Σκοπός της άσκησης είναι η ανάδειξη του ρόλου του λεπτού στρώματος φυσικού οξειδίου (native oxide) στις μηχανικές ιδιότητες του Si.

Πειραματικό μέρος

Μετρήσεις σκληρότητας με εφαρμογή μικρών δυνάμεων (φορτίων) (1μN έως 10mN) που επιτρέπουν την διείσδυση του εγχαράκτη (tip) σε πολύ μικρά βάθη στο υλικό (π.χ. μερικά nm). Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται καμπύλες δύναμης-μετατόπισης σε κρυσταλλικό Si (100) για διαφορετικά μέγιστα φορτία 10, 30 και 50 μN.

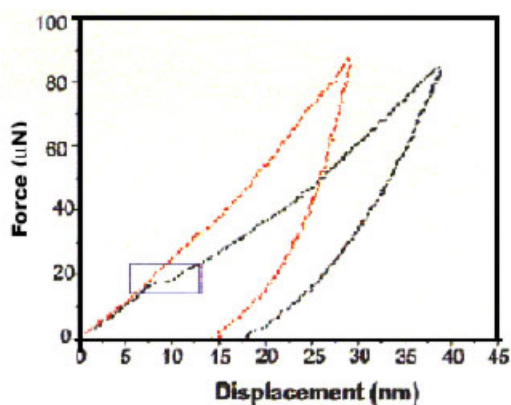


Σχήμα 1: Καμπύλες δύναμης-μετατόπισης ελέγχου νανοσκληρομέτρησης σε Si (100)

Για μέγιστο φορτίο 10μN, η καμπύλες φόρτισης/αποφόρτισης συμπίπτουν (ένθετο σχήμα στο Σχήμα 1) φανερώνοντας την πλήρη ελαστική απόκριση του Si για φορτίο 10μN.

Ωστόσο, για μεγαλύτερα μέγιστα φορτία παρατηρούμε μια χαρακτηριστική ‘ασυνέχεια’ στην καμπύλη φόρτισης, για φορτίο λίγο πριν τα 20μN. Αυτή η ασυνέχεια καταδεικνύει την ύπαρξη μιας τέλει πλαστικής απόκρισης (έναρξη πλαστικής παραμόρφωσης), που επιτρέπει στον εγχαράκτη να μετατοπιστεί περίπου 2nm με σταθερό φορτίο. Είναι γνωστό ότι το Si έχει λίγα μονοστρώματα (1.5–2nm) φυσικού οξειδίου (native oxide) που σχηματίζεται σχεδόν πάντα στα δείγματα Si, το οποίο σταδιακά μεγαλώνει σε πάχος περίπου 4nm [1].

Η μετατόπιση του εγχαράκτη στην καμπύλη φόρτισης του Σχήματος 1 μπορεί να αποδοθεί στο ‘σπάσιμο’ του στρώματος του οξειδίου. Για την επιβεβαίωση αυτής της υπόθεσης καθαρίζουμε επιμελώς το δείγμα Si σε διάλυμα HF οξέος (hydrofluoric acid) προκειμένου να απομακρυνθεί το οξείδιο.



Σχήμα 2: Σύγκριση καμπυλών δύναμης-μετατόπισης “as-received” (μαύρη γραμμή) και “HF-cleaned” (κόκκινη γραμμή)

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η καμπύλη δύναμης-μετατόπισης του Si που καθαρίσαμε με HF οξύ. Η ασυνέχεια στην καμπύλη φόρτισης δεν υπάρχει στην περίπτωση του καθαρισμένου δείγματος, που καταδεικνύει με σαφήνεια ότι η ασυνέχεια οφείλεται στην παρουσία του οξειδίου.

Συμπέρασμα:

Δεδομένα Δύναμης-μετατόπισης κατέγραψαν την επίδραση του λεπτού στρώματος φυσικού οξειδίου (native oxide) στις μηχανικές ιδιότητες του Si.

Αναφορές

- [1] Jager, R.C., (1990) “Introduction to Microelectronic Fabrication” vol. 5, Addison-Wesley Reading, Mass.

ΑΝΑΦΟΡΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Τίτλος άσκησης:

Επώνυμο/Όνομα φοιτητή:

Ημερομηνία:

Απαιτήσεις	
Υλικά:	Si
	Διάλυμα HF οξέος

Λαμβάνονται καμπύλες δύναμης-μετατόπισης σε κρυσταλλικό Si (100) για διαφορετικά μέγιστα φορτία 10, 30, 50 και 85 μN (όπως αυτές του Σχήματος 1).

Καθαρίζουμε το Si σε διάλυμα HF οξέος (hydrofluoric acid) προκειμένου να απομακρυνθεί το οξείδιο και λαμβάνονται καμπύλες δύναμης-μετατόπισης για μέγιστο φορτίο 85 μN . Συγκρίνεται με την αντίστοιχη καμπύλη του ‘as received’ Si,

ΑΣΚΗΣΗ 2

ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΑΣ ΚΑΜΠΥΛΟΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΑΚΙΔΑΣ ΤΟΥ ΕΓΧΑΡΑΚΤΗ

Εισαγωγή

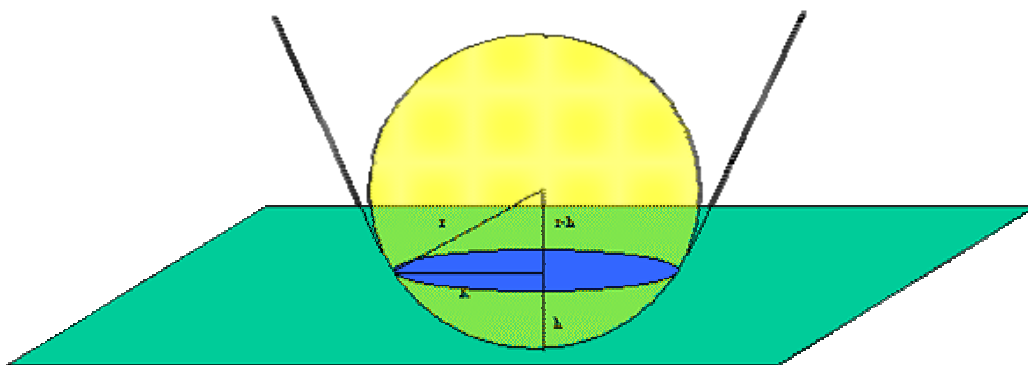
Η ακτίνα καμπυλότητας της ακίδας διαμαντιού είναι σημαντική ώστε να επιλέγεται πάντα η κατάλληλη ακίδα ανάλογα με την εφαρμογή. Σε πιο μαλακά δείγματα δεν απαιτείται χρήση αιχμηρής ακίδας. Οι αιχμηρότερες ακίδες μπορούν ευκολότερα να υποστούν θραύση ή να αμβλυνθούν. Αντίθετα πολύ λεπτά υμένια (πάχους <200 nm) απαιτούν τη χρήση αιχμηρών ακίδων, έτσι ώστε να μπορούν να εξαχθούν τιμές σκληρότητας πολύ καλής ακρίβειας. Οι αιχμηρότερες ακίδες μπορούν να προκαλέσουν μεγαλύτερη πλαστική παραμόρφωση ενώ παράλληλα να διατηρήσουν την ελαστική περιοχή στο ελάχιστο. Επίσης μια σωστή εκτίμηση ακτίνας καμπυλότητας της ακίδας, επιτρέπει στον χρήστη να διατηρήσει την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων του όταν αλλάζει ακίδες.

Μέθοδος:

Η ακίδα βαθμονομείται με τον ίδιο τρόπο που βαθμονομείται μία τυπική ακίδα. Η μόνη διαφορά είναι ότι τα δεδομένα Επιφάνειας προς Βάθος Διείσδυσης προσαρμόζονται σε μια συνάρτηση σφαιρικής επιφάνειας αντί για τη διαδικασία πολυώνυμης προσαρμογής Fit που προτείνεται στη συγκεκριμένη διαδικασία.

Συνάρτηση σφαιρικής επιφάνειας

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται μια σφαίρα που τέμνει ένα επίπεδο. Η προβαλλόμενη περιοχή της σφαίρας σε ένα βάθος "h" αντιπροσωπεύεται από την 'μπλε' σκιασμένη περιοχή.



Σχήμα 1: Επιφάνεια επαφής για σφαίρα

Η επιφάνεια επαφής δίνεται από την εξίσωση:

$$A = \pi R^2 \quad (1)$$

Η ακτίνα της επιφάνειας είναι:

$$R^2 = r^2 - (r-h)^2 \quad (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) λαμβάνουμε την εξίσωση (3) που περιγράφει την επιφάνεια επαφής σε συνάρτηση με το βάθος διείσδυσης:

$$A = \pi r(2r - h) \quad (3)$$

Για τον προσδιορισμό της συνάρτησης της επιφάνειας, πραγματοποιείτε μια σειρά μετρήσεων σε υλικό αναφοράς (π.χ. fused quartz). Η επιφάνεια επαφής για αυτές τις μετρήσεις υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση του μέτρου ελαστικότητας:

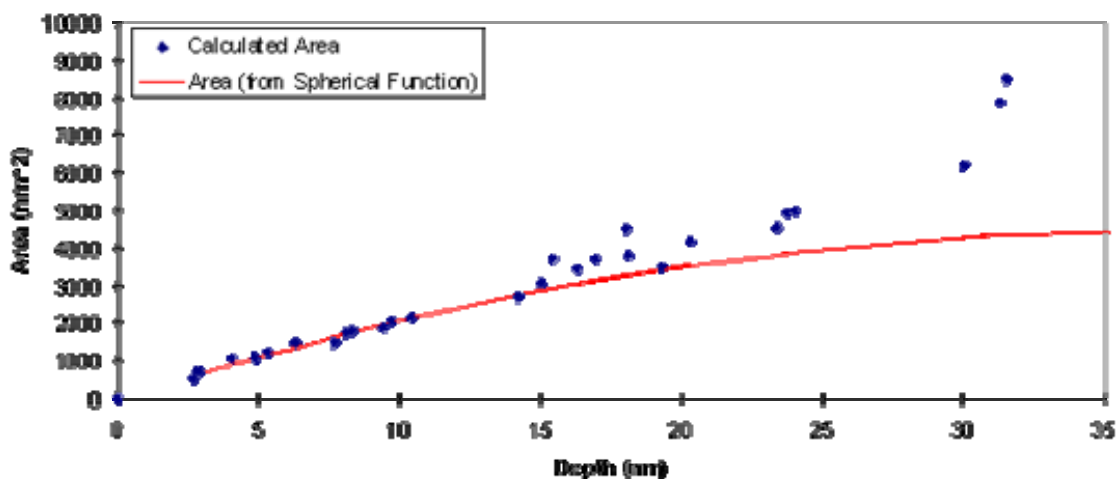
$$A = \frac{4S^2}{\pi E_y^2} \quad (4)$$

Στη συνέχεια κατασκευάζουμε το διάγραμμα της επιφάνειας επαφής με το βάθος διείσδυσης. Με χρήση της κατάλληλης ρουτίνας προσαρμογής, τα δεδομένα πρέπει να προσαρμόζονται στην εξίσωση (3).

Η επιφάνεια επαφής έχει σφαιρικό σχήμα για ένα μικρό χρονικό διάστημα πριν η επιφάνεια επαφής βρεθεί σε επαφή με τη κωνική ή πυραμιδική επιφάνεια της ακίδας (ανάλογα τη γεωμετρία της ακίδας). Συνήθως αυτό συμβαίνει σε βάθος διείσδυσης ίσο με R/3.

Επομένως, σκληρομετρήσεις οι οποίες γίνονται σε βάθος διείσδυσης μεγαλύτερο από R/3 δεν θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο fitting. Παράδειγμα δεδομένων από ακίδα με ακτίνα καμπυλότητας 38nm φαίνονται στο Σχήμα 2.

Spherical Area Function Overlaid on Calculated Areas

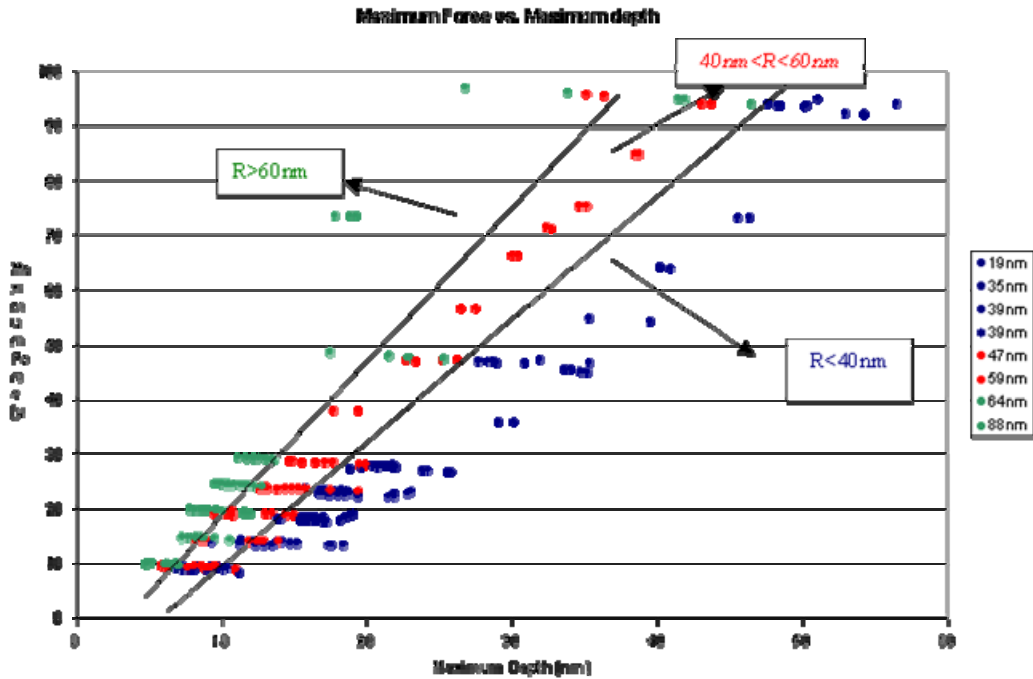


Σχήμα 2: Συνάρτηση επιφάνειας (σφαιρικής) επαφής ακίδας-δείγματος σε συνάρτηση του βάθους διείσδυσης.

Όπως φαίνεται τα δεδομένα, για βάθη διείσδυσης μικρότερα από 15nm δηλαδή περίπου $R/3$, τα δεδομένα προσαρμόζονται αρκετά καλά πάνω στη καμπύλη σφαιρικής επιφάνειας. Πάνω από αυτή τη τιμή τα δεδομένα διαφοροποιούνται αρκετά από τις τιμές της καμπύλης σφαιρικής επιφάνειας, κι αυτό συμβαίνει γιατί η ακίδα σκληρομέτρησης σε τέτοια βάθη διείσδυσης έχει ξεπεράσει κατά πολύ τη στρογγυλευμένη άκρη της.

Μέθοδος προσδιορισμού της ακτίνας καμπυλότητας της ακίδας.

Εξαιτίας της γεωμετρίας τους, ακίδες με μικρή ακτίνα καμπυλότητας (αιχμηρότερες ακίδες) βυθίζονται πιο βαθιά στο δείγμα για συγκεκριμένο φορτίο. Ένα πείραμα έγινε με 8 διαφορετικές ακίδες των 90° με διαφορετικές ακτίνες καμπυλότητας. Η ακτίνα κάθε ακίδας μετρήθηκε με τη χρήση της παραπάνω διαδικασίας. Ακολουθούν σκληρομετρήσεις με καθεμιά ακίδα για φορτία μεταξύ 10 και 100 μN , και καταγράφηκε το μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης. Το μέγιστο βάθος διείσδυσης των σκληρομετρήσεων θα πρέπει να είναι ανάλογο με την ακτίνα καμπυλότητας των ακίδων. Ένα διάγραμμα των δεδομένων που πάρθηκαν με χρήση ακίδων γωνίας-κύβου φαίνεται στο Σχήμα 3. Υπάρχει ισχυρή σχέση μεταξύ της ακτίνας καμπυλότητας και του μέγιστου βάθους διείσδυσης για διάφορα εφαρμοζόμενα φορτία. Έτσι μπορεί να προσεγγιστεί η ακτίνα καμπυλότητας από το μέγιστο βάθος διείσδυσης μετρήσεων σκληρότητας σε διάφορα φορτία



Σχήμα 3: Μέγιστες δυνάμεις φορτίου σε συνάρτηση του μέγιστου βάθους διείσδυσης για 8 διαφορετικές ακίδες (γωνίας 90°).

ΑΝΑΦΟΡΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Τίτλος άσκησης:

Επώνυμο/Όνομα φοιτητή:

Ημερομηνία:

Λαμβάνεται διάγραμμα της επιφάνειας επαφής με το βάθος διείσδυσης για ακίδα τύπου Berkovich (ή άλλου τύπου, όπως θα καθοριστεί από τον υπεύθυνο της άσκησης, ο οποίος θα παρέχει και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ακίδας).

Με χρήση της κατάλληλης ρουτίνας προσαρμογής, τα δεδομένα προσαρμόζονται στην εξίσωση (3).

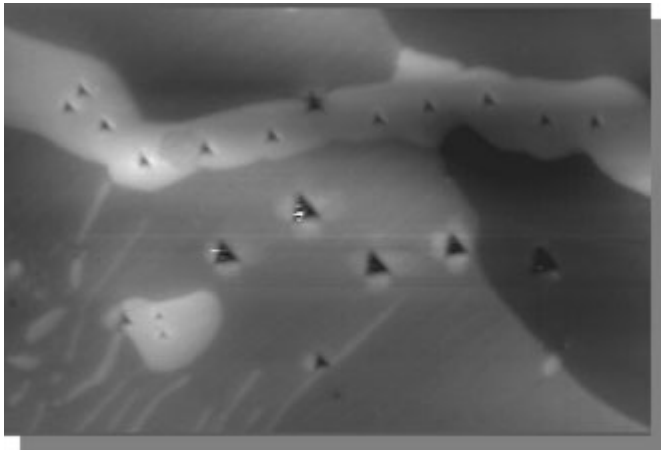
Κατασκευάζεται διάγραμμα αντίστοιχο του Σχήματος 2, και σχολιάζονται οι διαφορές, εφόσον υπάρχουν.

ΑΣΚΗΣΗ 3

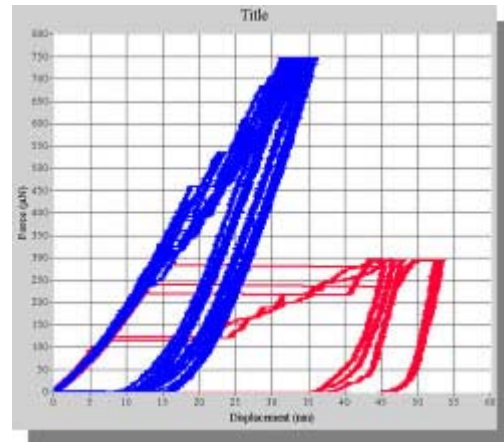
ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΛΑΠΛΩΝ ΦΑΣΕΩΝ (MULTI-PHASE MATERIALS). ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ

Σκοπός

Οι μηχανικές ιδιότητες ενός πολυφασικού υλικού όγκου προέρχονται από τις μηχανικές ιδιότητες όλων των συστατικών φάσεων που εμπεριέχονται στο υλικό, της κατανομής αλλά και των αλληλεπιδράσεών τους. Επομένως, η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων κάθε μιας φάσης είναι σημαντική για την αξιολόγηση της μηχανικής συμπεριφοράς του πολυφασικού υλικού όγκου. Λόγω του μικρού μεγέθους, κάθε μια φάση δεν μπορούσε να εξεταστεί εύκολα, μέχρι πρόσφατα. Η κλασική μεταλλογραφία καθορίζει την τοπογραφία των φάσεων, ενώ οι μηχανικές ιδιότητες δεν μπορεί να προσδιοριστούν.



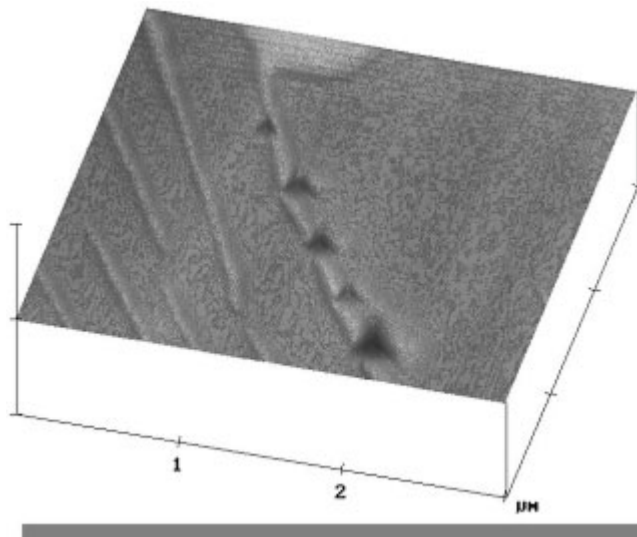
Σχήμα 1: Νανοσκληρομετρήσεις σε ferrite (α-Fe) (σκοτεινές περιοχές) και cementite (φωτεινές περιοχές).



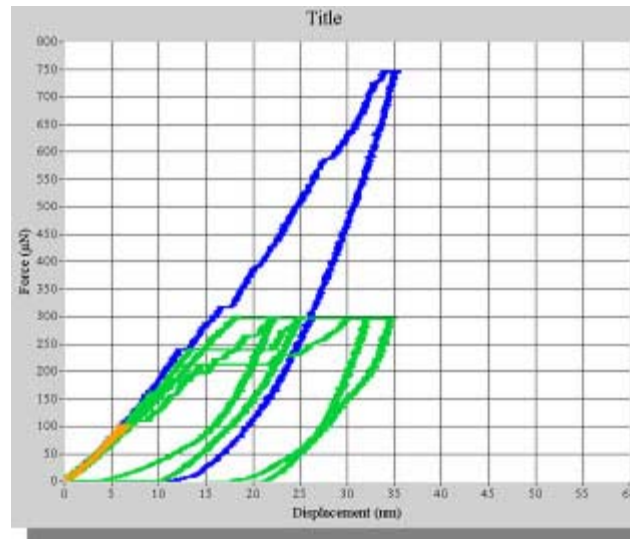
Σχήμα 2: Καμπύλες δύναμης-μετατόπισης σε ferrite (κόκκινες καμπύλες) και cementite (μπλέ καμπύλες).

Είναι εξαιρετικά δύσκολο να παραχθεί ένα δείγμα υλικού όγκου μιας ενιαίας φάσης. Σε αυτήν την άσκηση, οι μηχανικές ιδιότητες των πολυφασικών υλικών μετρώνται με in-situ νανοσκληρομέτρηση χρησιμοποιώντας το λογισμικό TriboScope® της Hysitron. Στα Σχήματα 1-5 παρουσιάζονται αποτελέσματα από μετρήσεις σκληρότητας χάλυβα που έχει υποστεί ανόπτηση. Είναι εμφανές ότι η μηχανική συμπεριφορά του σεμεντίτη και του φερρίτη διαφέρουν. Ο σεμεντίτης έχει σκληρότητα 13.4 ± 2.4 GPa ενώ ο φερρίτης 2.4 ± 0.3 GPa. Στο Σχήμα 2 παρατηρούνται ασυνεχείς καμπύλες τάσης παραμόρφωσης. Η ασυνέχεια του

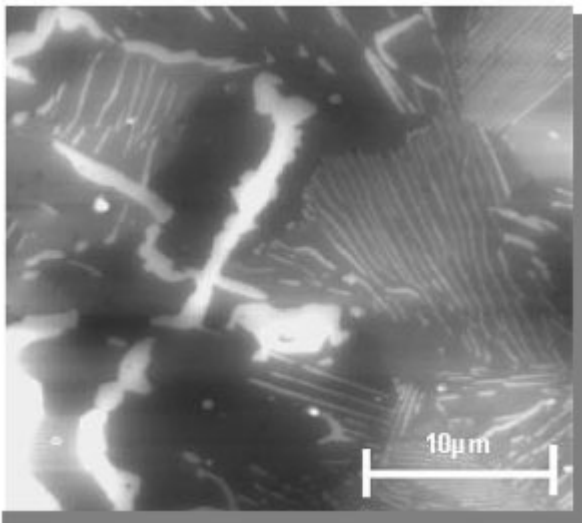
επιφανειακού λεπτού υμενίου οξειδίου οδηγεί σε υψηλές τιμές τάσης που προκαλούν “σκαλοπάτια” πλαστικότητας.



Σχήμα 3: Ίχνη νανοσκληρομέτρησης σε cementite lamella. Η εικόνα λήφθηκε με TriboScope.



Σχήμα 4: Καμπύλες δύναμης-μετατόπισης cementite lamella (πράσινες καμπύλες) 200nm; Ελαστική παραμόρφωση παρατηρείται για μικρά φορτία (πορτοκαλί καμπύλες); Καμπύλες δύναμης-μετατόπισης για μεγάλο πάχους lamella (μπλε καμπύλες).



Σχήμα 5: Scanning Force Microscopy (SFM) ανοπτημένου ασαλιού. Ferrite ή α -Fe (C = 1.18%) (σκοτεινές περιοχές), cementite (φωτεινές περιοχές)

Μετρήσεις σκληρότητας έγιναν και σε πολύ λεπτά lamella. Σε αυτή την άσκηση χρησιμοποιείται ακίδα τύπου Berkovich.

Θα μελετηθεί η ελαστική συμπεριφορά σε μικρά φορτία (δυνάμεις) (Σχήμα 4, πορτοκαλί καμπύλες). Επίσης η πλαστική παραμόρφωση σε μεγάλα φορτία όπου οι σκληρομετρήσεις γίνονται σε βάθη της ίδιας τάξης μεγέθους με το μέγεθος του lamella. Οι φάσεις του σεμεντίτη και φερρίτη μετρούνται συγχρόνως. Αναμένεται ότι η σκληρότητα του λεπτού υμενίου lamella (πράσινες καμπύλες) είναι μικρότερη από τη σκληρότητα του παχύτερου υμενίου lamella (μπλε καμπύλες). Για να μετρηθούν μόνο λεπτά υμένια lamella, θα πρέπει να γίνουν σκληρομετρήσεις με μικρότερη εφαρμοζόμενη δύναμη και σε μικρότερα βάθη διείσδυσης χρησιμοποιώντας αιχμηρότερες ακίδες.

ΑΝΑΦΟΡΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Τίτλος άσκησης:

Επώνυμο/Όνομα φοιτητή:

Ημερομηνία:

Υλικό: Χάλυβας ανοπτημένος.

Ακίδα: Τύπου Berkovich.

1. Με τη διάταξη να λειτουργεί σαν SPM, εντοπίζονται οι περιοχές των δύο φάσεων του υλικού.
2. Στις δύο περιοχές πραγματοποιούνται μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης για δυνάμεις 0.1, 0.3, 0.9 mN.
3. Σχολιάστε τις τιμές H&E που προέκυψαν και τη μορφή των καμπυλών δύναμης-μετατόπισης (ελαστική, πλαστική παραμόρφωση, ασυνέχειες στις καμπύλες δύναμης-μετατόπισης).

ΕΠΙΛΟΓΗ ΑΚΙΔΑΣ ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

ΠΥΡΑΜΙΔΙΚΕΣ ΑΚΙΔΕΣ ΤΡΙΩΝ ΠΛΕΥΡΩΝ:

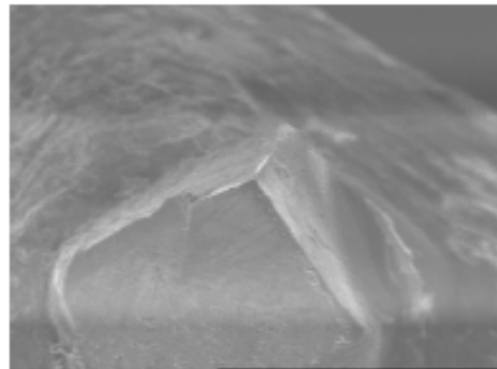
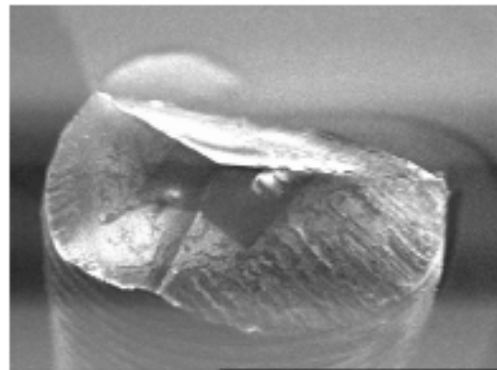
Οι πυραμιδικές ακίδες τριών πλευρών είναι οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ακίδες για σκληρά δείγματα και μέταλλα.

Berkovich: Η ολική περιεχόμενη ακτίνα σε αυτή την ακίδα είναι 142.3° , με τη μισή γωνία ίση με 65.35° . Οι γωνίες αυτές περιορίζουν την αιχμηρότητα αυτού του τύπου ακίδας. Είναι ιδανική για μετρήσεις σε υλικά-όγκου και σε λεπτά υμένια πάχους μεγαλύτερου από 100 nm. Η μέση ακτίνα καμπυλότητας για μια ακίδα Berkovich είναι μεταξύ 100nm και 200nm.

90° (Γωνίας κύβου):

Η ολική περιεχόμενη γωνία της συγκεκριμένης ακίδας είναι 90° , και έχει το ίδιο σχήμα με μια γωνία κύβου. Επειδή έχει αιχμηρότερες γωνίες, η ακτίνα καμπυλότητας μπορεί να είναι πολύ μικρότερη από την ακίδα τύπου Berkovich. Χρησιμοποιούνται σε μετρήσεις πολύ λεπτών υμενίων όπου η πλαστική παραμόρφωση πρέπει να διατηρείται σε περιορισμένο όγκο.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές κατηγορίες αυτών των ακίδων, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από τη ακτίνα καμπυλότητας. Ακίδες με ακτίνα καμπυλότητας: <40nm, 40-60nm και τέλος 60-100nm. Για πολύ λεπτά υμένια και σκληρές επικαλύψεις επιλέγονται ακίδες από τις παραπάνω κατηγορίες. Οι αιχμηρότερες ακίδες χρησιμοποιούνται και για λεπτά υμένια αλλά είναι ευκολότερο να αμβλυνθούν οι γωνίες τους ή να θραυτούν, με τη χρήση. Τέτοιου είδους ακίδες μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε χαμηλού φορτίου μετρήσεις τριβής σε πολύ λεπτά υμένια άνθρακα.

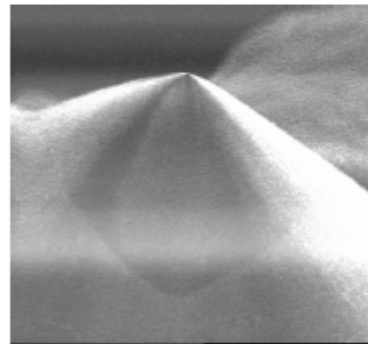
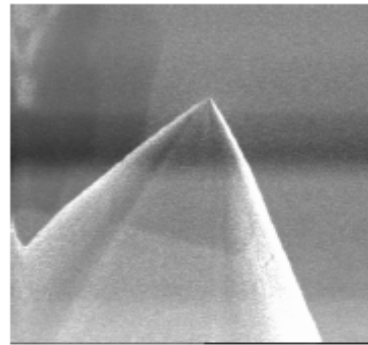


ΚΩΝΙΚΕΣ-ΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΑΚΙΔΕΣ

Οι κωνικές-σφαιρικές ακίδες είναι ακίδες κωνικού σχήματος με σφαιρικό άκρο. Εξαιτίας της γεωμετρίας τους είναι αδύνατο να επιτευχθεί ακτίνα καμπυλότητας τόσο μικρή όσο στις πυραμιδικές ακίδες τριών πλευρών. Οι ακίδες αυτές είναι ίδιες και διαφέρουν μόνο στην ακτίνα καμπυλότητας.

Κωνικές (ακτίνα καμπυλότητας <math><3\mu\text{m}</math>):

Αυτές οι ακίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο σε σκληρομέτρηση όσο και σε εγχάραξη (scratch test). Τα υπό μελέτη δείγματα θα μπορούσαν να είναι πολυμερή, πολύ μαλακά για να μετρηθούν με ακίδες τύπου Berkovich. Εξαιτίας της γεωμετρίας τους είναι ιδανικές για μετρήσεις εγχάραξης σε σκληρά υλικά, όπου είναι επιθυμητή η πλαστική παραμόρφωση. Για μετρήσεις εγχάραξης πολύ λεπτών υμενίων είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται ακίδα γωνίας-κύβου.



Κωνικές (ακτίνα καμπυλότητας >math>>3\mu\text{m}</math>):

Αυτές οι ακίδες χρησιμοποιούνται για σκληρομετρήσεις σε πολύ μαλακά υλικά. Δείγματα τέτοια είναι πολύ μαλακά πολυμερή και βιολογικά δείγματα. Επίσης είναι ιδανικά για εγχάραξη σε πολύ σκληρά υλικά όταν δεν είναι επιθυμητή η πλαστική παραμόρφωση.

ΕΙΔΙΚΕΣ ΑΚΙΔΕΣ

Τέτοιου είδους ακίδες χρησιμοποιούνται σε πολύ ειδικευμένες εφαρμογές.

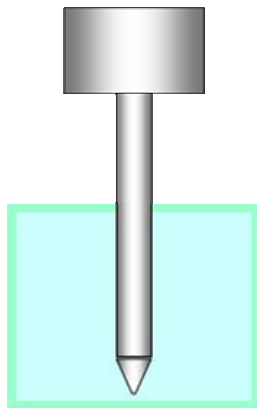
Vickers: Η ακίδα τύπου Vickers είναι πυραμιδική ακίδα τεσσάρων πλευρών. Η καμπύλη της προβαλλόμενης επιφάνειας συναρτήσει του βάθους διείδυσης είναι περίπου ίδια με αυτή που παράγεται από τη χρήση ακίδας τύπου Berkovich. Το παραγόμενο αποτύπωμα είναι τετραγωνικού σχήματος. Τέτοιου τύπου ακίδες είναι ιδανικές για εφαρμογές με πολύ μεγάλο φορτίο.

Knoop: Η ακίδα τύπου Knoop είναι πυραμιδική ακίδα με τις απέναντι πλευρές παράλληλες. Οι γωνίες μεταξύ των πλευρών δεν είναι 90° , οπότε η ακίδα έχει σχήμα παραλληλογράμμου.

Τέτοιου τύπου ακίδες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για κατευθυντικούς ελέγχους υλικών ως προς τη δομή τους.

ΑΚΙΔΕΣ ΥΓΡΟΥ ΚΕΛΙΟΥ

Οι ακίδες υγρού κελιού είναι ίδιες με τις τυπικές ακίδες με τη μόνη διαφορά ότι είναι τοποθετημένες σε μια προεξοχή έτσι ώστε να μπορούν να βρίσκονται μέσα σε οποιοδήποτε υγρό κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τέτοιες ακίδες χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικά πειράματα.



Σχηματική παρουσίαση ακίδας υγρού κελιού

⇒ *Liquid Cell Tip*

ΑΝΑΦΟΡΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Τίτλος άσκησης:

Επώνυμο/Όνομα φοιτητή:

Ημερομηνία:

Δίνονται τρεις διαφορετικοί τύποι υλικών, π.χ. Λεπτό υμένιο σκληρού υλικού (π.χ. ta-C, d~100 nm), Υμένιο σκληρού υλικού (π.χ. ta-C, d~500 nm), Πολυμερικό υλικό (π.χ. PET, d~10 μm), βιολογικό υλικό κλπ.

Ο υπεύθυνος της άσκησης προτείνει 3 τύπων ακίδες (Berkovich ακτίνας καμπυλότητας ~40 nm, Berkovich ακτίνας καμπυλότητας ~150 nm, North Star ακτίνας καμπυλότητας <40 nm (ή άλλου

τύπου, όπως θα καθοριστεί από τον υπεύθυνο της άσκησης, ο οποίος θα παρέχει και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ακίδας).

Πραγματοποιούνται:

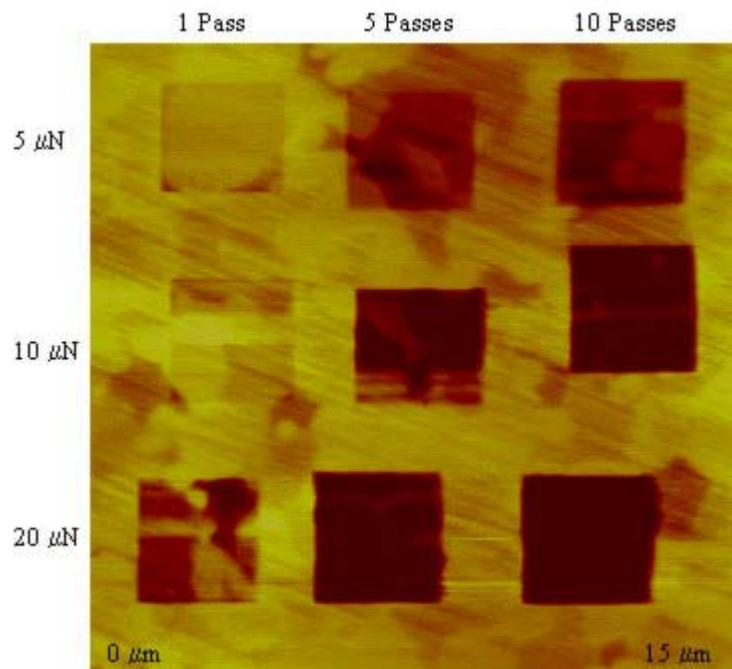
1. Μετρήσεις δύναμης-μετατόπισης για 10 και 50 mN. Σχολιάζονται οι διαφορές.
2. Μετρήσεις εγχάραξης (scratch test) για το ίδιο κάθετο φορτίο. Σχολιάζονται οι διαφορές.

ΑΣΚΗΣΗ 5

ΕΛΕΓΧΟΙ ΦΘΟΡΑΣ ΜΕ ΣΑΡΩΣΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑ

Εισαγωγή

Ο έλεγχος της φθοράς με σάρωση (Scanning Wear) είναι μία διαδικασία κατά την οποία με την εφαρμογή φορτίων παράγεται τριβή για την αφαίρεση ή τη μετακίνηση υλικού. Με την εφαρμογή μεγαλύτερων φορτίων και την παράλληλη μείωση του μεγέθους ανίχνευσης (σάρωσης), φθείρεται το υλικό. Η απεικόνιση αυτής της περιοχής ολοκληρώνεται με την αύξηση του μεγέθους ανίχνευσης, μεγαλύτερο από τη μελετώμενη περιοχή και τη σάρωση στη χαμηλότερη δύναμη, από 1mN έως 1.5mN. Παράδειγμα δίνεται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1: Έλεγχος φθοράς με σάρωση σε υμένιο DLC (Diamond Like Carbon) με φορτία 5, 10 και 20μN και 1, 5 και 10 περάσματα, αντίστοιχα.

Εφαρμογές

Λίπανση: Απόδοση επιφάνειας δείγματος με την προσθήκη λιπαντικού και σύγκριση με αυτή χωρίς λιπαντικό.

Επίδραση οξειδίων: Τα περισσότερα υλικά οξειδώνονται παράγοντας ένα στρώμα οξειδίων που μπορεί να έχει επιπτώσεις στην αλληλεπίδραση της επιφάνειας (σε λειτουργίες με επαφή).

Επαφή κύλισης: Καθορισμός (ποσοτικά) της επίδρασης των υμενίων (επικαλύψεων) σε μια διεύθυνση στις επιφάνειες κατά την κύλιση.

Προστατευτικά επιστρώματα: Μελέτη αντοχής σε μηχανική, χημική και ηλεκτρική καταπόνηση στη νανοκλίμακα. Προστατευτικών υμενίων.

ΑΝΑΦΟΡΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Τίτλος άσκησης:

Επώνυμο/Όνομα φοιτητή:

Ημερομηνία:

Δίνονται τρεις διαφορετικοί τύποι υλικών, π.χ. Λεπτό υμένιο σκληρού υλικού (π.χ. ta-C, d~100 nm), Υμένιο σκληρού υλικού (π.χ. ta-C, d~500 nm), Πολυμερικό υλικό (π.χ. PET, d~10 μm).

Γίνεται έλεγχος φθοράς με σάρωση με φορτία 5, 10 και 20μN και 1, 5 και 10 περάσματα, αντίστοιχα.

Σχολιάζονται οι διαφορές.

ΑΣΚΗΣΗ 6

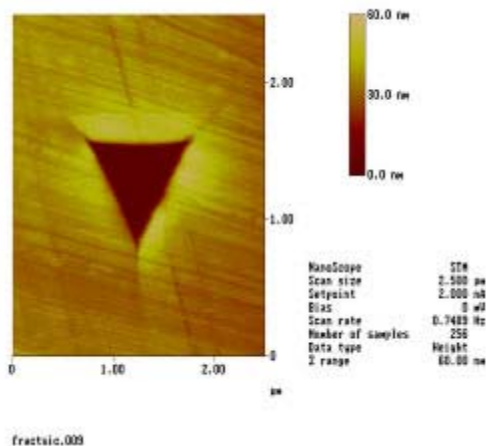
ΔΥΣΘΡΑΥΣΤΟΤΗΤΑ (FRACTURE TOUGHNESS) του SiC ΜΕ ΤΗΝ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ

Οι εφαρμογές των λεπτών υμενίων και η τάση ελαχιστοποίησης των διαστάσεων συσκευών και των συστατικών τους, απαιτούν τον ακριβή προσδιορισμό των ελαστικών και πλαστικών ιδιοτήτων τους. Η τεχνική της νανοσκληρομέτρησης συγκεντρώνει το επιστημονικό, τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον για την αξιολόγηση της μηχανικής απόκρισης υλικών και διατάξεων πολύ μικρού όγκου.

Η δυσθραυστότητα εύθραυστων υλικών-όγκου, ως σημαντικό μέτρο της αντίστασης των υλικών στη διάδοση ρωγμών και στη θραύση, μπορεί να αξιολογηθεί μέσω συμβατικής μικροσκληρομέτρησης χρησιμοποιώντας ένα μικροσκληρόμετρο. Ωστόσο, λόγω της αμβλείας γωνίας της ακίδας του μικροσκληρόμετρου, είναι απαραίτητες μεγάλες δυνάμεις για να παραχθούν ρωγμές στα υλικά. Εφόσον η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας των λεπτών υμενίων μπορούν να μετρηθούν με μικροσκληρομέτρηση χωρίς μεταγενέστερη επεξεργασία, ώστε να απομονωθεί η επίδραση του υποστρώματος στα αποτελέσματα, η δυσθραυστότητα των λεπτών υμενίων δεν μπορεί να ανιχνευθεί εύκολα με τη μέθοδο της μικροσκληρότητας.

Σκοπός

Διερεύνηση της δυνατότητας εφαρμογής της νανοσκληρομέτρησης στη μέτρηση της δυσθραυστότητας των λεπτών υμενίων και πολύ μικρού όγκου υλικών. Λόγω της σημαντικής βελτίωσης στην αιχμηρότητα της ακίδας του νανοσκληρόμετρου, σε σύγκριση με την άκρη της ακίδας του μικροσκληρόμετρου, τα χαμηλά φορτία της νανοσκληρομέτρησης μπορούν να είναι αρκετά υψηλά ώστε να υπερνικήσουν το κατώτατο όριο δημιουργίας ρωγμής. Ακολουθούν πειραματικά αποτελέσματα, για τη δυσθραυστότητα ενός δείγματος SiC.



Σχήμα 1: Εικόνα ίχνους νανοσκληρομέτρησης με ακτινικές ρωγμές.

Οι νανοσκληρομετρήσεις έγιναν με Hysitron TriboScope του ΕΜΠ, με ακίδα τύπου NorthStar® από διαμάντι κάτω από διάφορες φορτίσεις σε δείγμα SiC που έχει υποστεί λείανση.

Οι καμπύλες δύναμης-παραμόρφωσης για τις σκληρομετρήσεις χωρίς ρωγμές έγιναν ώστε να εξαχθούν τιμές για τη νανοσκληρότητα του υλικού και την ελαστική του σταθερά.

Αμέσως μετά τη δοκιμή λαμβάνονται εικόνες *in-situ* της σκληρομέτρησης. Στη συνέχεια μετρώνται απευθείας πάνω στις εικόνες αυτές το μήκος των ρωγμών, αν υπάρχουν.

Η τιμή της δυσθραυστότητας του υλικού υπολογίζεται από τη παρακάτω εξίσωση [1]:

$$K_c = \alpha \left[\frac{E}{H} \right]^{\frac{1}{2}} \left[\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right]$$

όπου, K_c είναι ο συντελεστής της δυσθραυστότητας,

E είναι το μέτρο ελαστικότητας,

H η σκληρότητα,

P η εφαρμοζόμενη δύναμη,

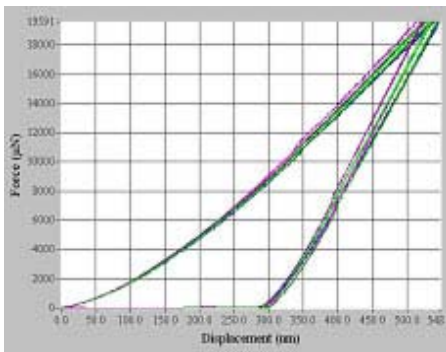
C το μήκος των ακτινικών ρωγμών, και

α είναι μια εμπειρική σταθερά ίση με 0.032 για ακίδες τύπου γωνίας-κύβου.

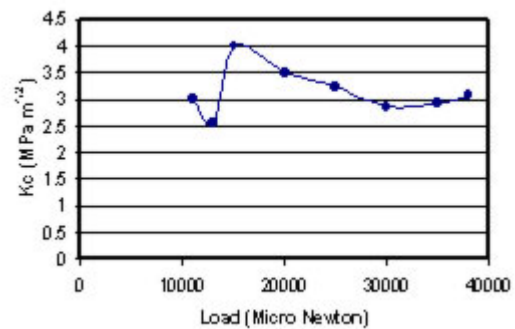
Στο Σχήμα 1 φαίνεται τυπική εικόνα ίχνους νανοσκληρομέτρησης με χρήση ακίδας γεωμετρίας γωνίας-κύβου σε αρκετά μεγάλες τιμές φορτίου. Διακρίνονται οι τρεις ακτινικές ρωγμές στις γωνίες του ίχνους.

Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται καμπύλες δύναμης-μετατόπισης για νανοσκληρομετρήσεις που παρήγαγαν ρωγμές στην επιφάνεια του SiC κατά τη διάρκεια νανοσκληρομέτρησης με το ίδιο φορτίο, σε διαφορετικά σημεία της επιφάνειας του δείγματος.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται αποτελέσματα υπολογισμού της δυσθραυστότητας σε διάφορα φορτία. Σε φορτία μικρότερα από 10 mN, δεν δημιουργήθηκαν ορατές ρωγμές. Το φορτίο 10 mN μπορεί να χαρακτηριστεί ως το κατώτατο όριο δημιουργίας ρωγμών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3 η δυσθραυστότητα φαίνεται να είναι ανεξάρτητη του φορτίου που εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια της νανοσκληρομέτρησης, γεγονός που παρέχει τη δυνατότητα εφαρμογής της τεχνικής ώστε να βρεθεί η δυσθραυστότητα σε οποιοδήποτε επιλεγμένο φορτίο πάνω από το κατώτατο όριο δημιουργίας ρωγμής.



Σχήμα 2: Καμπύλες δύναμης-μετατόπισης με ίχνη της δημιουργίας ρωγμών κατά την νανοσκληρομέτρηση.



Σχήμα 3: Δυσθραυστότητα σε συνάρτηση του φορτίου (δύναμης) νανοσκληρομέτρησης.

Συμπεράσματα:

Η δυσθραυστότητα του SiC αξιολογήθηκε με τη μέθοδο νανοσκληρομέτρησης και τα αποτελέσματα είναι σχεδόν ίδια με αυτά που λήφθηκαν μέσω της συμβατικής μεθόδου με τη χρήση ακίδας τύπου Vickers (2,18 MPa $m^{1/2}$). Ως κατώτατο όριο θραύσης προέκυψαν τα 10 mN υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες και χρήση ακίδας NorthStar. Παρατηρήθηκε πως η δυσθραυστότητα δεν εξαρτάται από το εφαρμοσμένο φορτίο. Η επιτόπια ικανότητα απεικόνισης του TriboScore είναι πολύ χρήσιμη και κατάλληλη όχι μόνο για απεικόνιση της μορφολογίας της επιφάνειας αλλά και για τη σωστή τοποθέτηση της ακίδας, η οποία αναγνωρίζει τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, όπως ρωγμές επιφάνειας, κ.λπ.

Αναφορές

[1] L. Riestler, R. J. Bridge, and K. Breder, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 522, p. 45-50, 1998.

ΑΝΑΦΟΡΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ

Τίτλος άσκησης:

Επώνυμο/Όνομα φοιτητή:

Ημερομηνία:

Υλικό: SiC (το δείγμα έχει υποστεί λείανση).

Ακίδα: Τύπου NorthStar

1. Λαμβάνονται καμπύλες δύναμης μετατόπισης για δύναμη 5 mN (για τον υπολογισμό των H&E για φορτίο που δεν προκαλεί ρωγμές).
2. Λαμβάνονται καμπύλες δύναμης-μετατόπισης για δυνάμεις (P) 10, 20, 30 mN (για τον υπολογισμό των H&E).
3. Λαμβάνονται οι εικόνες των ιχνών κάθε μέτρησης και υπολογίζεται το μήκος (C) των ακτινικών ρωγμών.
4. Υπολογίζεται για το κάθε φορτίο η δυσθραυστότητα (K_{IC}) του SiC, μέσω της εξίσωσης (1).
5. Κατασκευάζεται διάγραμμα της δυσθραυστότητας (K_{IC}) με το φορτίο (όπως στο Σχήμα 3).

Σχολιάζονται τα αποτελέσματα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

CREEP

Cheng, L., X. Xia, W. Yu, L.E. Scriven, W.W. Gerberich, **Flat-punch Indentation of Viscoelastic Material**, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, vol.38, no.1, 1 Jan. 2000, pp.10-22. Publisher: Wiley, USA.

Feng, G. and A.H.W. Ngan, **Creep and Strain Burst in Indium and Aluminium During Nanoindentation**, Scripta Materialia, Vol. 45, Issue 8, 29 October 2001, Pages 971-976.

Ngan, A.H.W., H.T. Wang, B. Tang, and K.Y. Sze, **Correcting Power-law Viscoelastic Effects in Elastic Modulus Measurement Using Depth-sensing Indentation**, Int. J. of Solids and Struct., Vol. 42, 2005, Pages 1831-1847.

ELECTROCHEMISTRY & CORROSION

Seo, M., M. Chiba and K. Suzuki, **Nano-mechano-electrochemistry of the Iron (100) Surface in Solution**, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 473, Issues 1-2, 8 September 1999, Pages 49-53

Zhang, T. and D.Y. Li, **An Experimental Study on the Erosion Behavior of Pseudoelastic TiNi Alloy in Dry Sand and in Aggressive Media**, Materials Science and Engineering A, Volume 293, Issues 1-2, 30 November 2000, Pages 208-214

Seo, M. and M. Chiba, **Nano-mechano-electrochemistry of Passive Metal Surfaces**, Electrochimica Acta, Volume 47, Issues 1-2, 1 September 2001, Pages 319-325.

Xu, J.J. and S.Q. Shi, **Investigation of Mechanical Properties of ϵ -Zirconium hydride using micro- and nano-indentation techniques**, Journal of Nuclear Materials, Volume 327, 2004, Pages 165-170.

MULTIPHASE MATERIALS

Göken, M., and M. Kempf, **Microstructural Properties of Superalloys Investigated by Nanoindentations in an Atomic Force Microscope**, Acta Materialia, Volume 47, Issue 3, 5 February 1999, Pages 1043-1052 .

Richter, A., R. Ries, R. Smith, M. Henkel and B. Wolf, **Nanoindentation of Diamond, Graphite and Fullerene Films**, Diamond and Related Materials, Volume 9, Issue 2, 1 March 2000, Pages 170-184

Göken, M., M. Kempf and W. D. Nix, **Hardness and Modulus of the Lamellar Microstructure in PST-TiAl Studied by Nanoindentations and AFM**, Acta Materialia, Volume 49, Issue 5, 14 March 2001, Pages 903-911

Kunert, M., B. Baretzky, S.P. Baker, and E. J. Mittemeijer, **Sub-micrometer Spatially Resolved Measurements of Mechanical Properties and Correlation to Microstructure and Composition**, Mat. Res. Soc. Symp, Vol. 649, 2001.

Asif, S.A.S., K.J. Wahl, R.J. Colton, O.L. Warren, **Quantitative Imaging of Nanoscale Mechanical Properties Using Hybrid Nanoindentation and Force Modulation**, J. Appl. Phys., v 90, pp. 1192-1200 (2001).

Ohmura, T., K. Tsuzaki and S. Matsuoka **Nanohardness Measurement of High-purity Fe-C martensite**, Scripta Materialia, Volume 45, Issue 8, 29 October 2001, Pages 889-894.

Maier, P., A. Richter, R. G. Faulkner and R. Ries, **Application of Nanoindentation Technique for Structural Characterization of Weld Materials**, Materials Characterization, Vol. 48, 2002, pp. 329-339

Bahr, D.F., D.E. Kramer, and W.W. Gerberich, **Non-linear Deformation Mechanisms During Nanoindentation**, Acta Materialia, Volume 46, Issue 10, 12 June 1998, Pages 3605-3617